



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



PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
CIENCIAS
MÉDICAS, ODONTOLÓGICAS Y DE LA SALUD

**Influencia del ZrO_2 y SiO_2 en las propiedades
mecánicas de un ionómero vítreo experimental,
modificado con resina.**

Tesis que presenta

C.D. Miriam Marín Miranda

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias

Tutor

Dr. Federico Humberto Barceló Santana

México D.F. 2011



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.

Agradecimientos

Quisiera antes que el tema propio de ésta tesis, hacer saber a cualquiera que se interese en el mismo, que éste fue producto del trabajo conjunto de muchas personas cada uno tan importante como el otro, por ello es trascendental mencionarlos.

Mi primer reconocimiento es a mi familia, especialmente a mi esposo, mis padres y hermanos, quienes siempre han estado conmigo apoyando en todos los sentidos, que requirieron haber cursado la maestría.

El más sincero agradecimiento a todos los que a continuación menciono, por su importante participación. Ya que todos han aportado valiosos recursos, conocimientos y experiencia, pues sin ellos este trabajo literalmente no habría llegado a buen fin. Gracias por siempre estar dispuestos a ayudar:

- Dr. Federico Humberto Barceló Santana, Facultad de Odontología. Tutor
- Dr. Jorge Guerrero Ibarra, Facultad de Odontología. Pruebas Mecánicas
- Dra. Norma Angélica Sánchez, CCADET. Asesoría
- Dr. José Ocotlán Flores, CCADET. Espectroscopia Infrarroja y Asesoría
- Dra. América Vázquez, CCADET. Asesoría
- Dr. Roberto Sato, CCADET. Asesoría
- Dr. José Saniger Blesa, CCADET. Asesoría
- Dra. Mirna Estrada, Instituto de Investigación en Materiales. Sinodal
- Dr. Jesús Ángel Arenas Alatorre, Instituto de Física. Microscopía y Sinodal
- M. en C. Rebeca Trejo, Instituto de Física. Microdureza
- Tec. Admvo. Melitón Galindo González. Microdureza
- M. en C. Jaqueline Cañetas Ortega, Instituto de Física. Microscopía
- Ing. Mario Monroy Escamilla, Instituto de Física. Microscopía
- Dr. Antonio Gómez Cortez, Instituto de Física. Fisisorción
- M. en C. Manuel Aguilar, Instituto de Física. Difracción de RX
- C. Diego Quiterio, Instituto de Física. Microscopía
- Química. Patricia Girón, Instituto de Geología. Fluorescencia y Difracción de RX
- Dr. Miguel Ángel Araiza Téllez, Facultad de Odontología. Sinodal
- Dr. Carlos Álvarez Galloso, Facultad de Odontología. Asesoría y Pruebas mecánicas
- Biólogo. Edgar Morales Ríos, Instituto de química. Asesoría
- Dr. Lauro Bucio, Instituto de Física. Sinodal

También un especial agradecimiento por el apoyo y orientación a la Dra. Elba Leyva Coordinadora del Programa. A las secretarías del programa Vicky, Anita, Gaby, Martita, Laurita y Ale.

Y no podía faltar mi compañera inseparable C.D. Yoshamin Moreno, gracias amiga por siempre estar ahí en las buenas y las malas. Aprender juntas ha sido una gran experiencia.

Finalmente gracias a CONACYT y al proyecto PAPIIT No. IN 226608, para el desarrollo de polimetilmetacrilato de uso protésico, que proporciono el apoyo presupuestal para la realización de la presente investigación; resaltando que este tipo de programas son de suma importancia, ya que estos recursos facilitan la labor de todos los que estamos interesados en aportar conocimientos al avance científico y tecnológico.

*“En los momentos de crisis, sólo la imaginación
es más importante que el conocimiento”.*

Albert Einstein

“Existen diferentes tipos de personas:

*Las que pasan la vida soñando
y las que dan la vida por sus sueños.*

*Las que siguen las huellas
y las que las dejan.*

*Las que ven para poder creer
y quienes creen antes de ver.*

*Las que te pisan para subir
y las que suben a ayudar.*

*Las que te dan confianza
y las que te la quitan.*

*Las que dan sin pedir nada a cambio
y las que te piden el cambio.*

*Las que se asoman por la ventana
y las que salen por ella.*

*Las que nacen se reproducen y mueren
y las que nacen se reproducen y nunca mueren”.*

Marco Tulio

Índice General

Abreviaturas _____	vi
Índice de Tablas _____	vii
Índice de Figura _____	vii
Índice de Gráficas _____	vii
Resumen _____	1
Abstract _____	1
Introducción _____	2
<i>Capítulo 1: Antecedentes y Generalidades</i> _____	4
<i>Marco Teórico</i> _____	4
Ionómeros vítreos convencionales _____	4
Resinas compuestas _____	7
Ionómeros vítreos modificados con resina _____	8
Ionómeros vítreos modificados con resina experimental (IVMR exp) _____	9
Generalidades de los materiales usados como aditivos _____	10
Óxido de Zirconio _____	11
Dióxido de Silicio _____	11
Sílice obtenido a partir de cáscara de arroz _____	12
Efectos del Silicio sobre la salud _____	13
Técnicas de caracterización _____	13
Importancia de las propiedades de las partículas. _____	15
<i>Capítulo 2: Metodología</i> _____	18
<i>Planteamiento del Problema</i> _____	18
<i>Justificación</i> _____	18
<i>Hipótesis</i> _____	19
<i>Objetivo General</i> _____	19
Objetivos Específicos _____	19
Tipo de Estudio _____	19
Operacionalización de Variables _____	20
Criterios de Inclusión _____	20
Criterios de Exclusión _____	20
Criterios de Eliminación _____	20

<i>Capítulo 3: Material y Método</i> _____	21
<i>Recursos</i> _____	21
Químicos _____	21
Materiales _____	21
Equipo _____	21
Instrumentos _____	22
<i>Método</i> _____	21
 <i>Capítulo 4: Parte experimental</i> _____	 26
<i>Resultados</i> _____	26
<i>Discusión</i> _____	49
<i>Conclusiones</i> _____	56
<i>Referencias</i> _____	57
 ANEXOS	 62
Descripción de las técnicas de caracterización	62
Pruebas físico- químicas	62
Fluorescencia de RX	62
Espectroscopía infrarroja	62
Difracción de RX	64
Propiedades de superficie	64
Adsorción Física de Nitrógeno	64
Microscopía	65
Microscopía Electrónica de barrido MEB	66
Microscopía electrónica de transmisión MET	67
Pruebas Mecánicas	
Resistencia a la flexión	67
Dureza	69
Resistencia a la compresión	71

Abreviaturas

IVMR – Ionómero Vítreo Modificado con Resina
IVMR exp- Ionómero Vítreo Modificado con Resina experimental
SiO₂ RH- Silicio obtenido a partir de la cáscara de arroz (por sus siglas en ingles Rice Husk)
Zr Nano- óxido de Zirconio tamaño 100 nanometros
Zr 5µm- óxido de Zirconio tamaño 5 micras
IV- Ionómero Vítreo
ADA- American Dental Association
ASPA- Alúmino Silicato Poliácido Acrílico
LIMD- Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales
Bis GMA- Bis fenol diglicidil dimetacrilato
HEMA- Hidroxi- etilmetacrilato
E- Módulo elástico
TEGDMA- Trietilen glicol diglicidil dimetacrilato
ASTM- American Society for Testing and Materials
ZrO₂ -óxido de zirconio
SiO₂ –dióxido de silicio
SAGARPA- Secretaria de agricultura, ganadería, desarrollo rural, pesca y alimentación
ppm- partes por millón
ppb- partes por billón
d- diámetro
CCADET -Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico
IIM- Instituto de Investigación en Materiales
IF -Instituto de Física
MET- Microscopía Electrónica de Transmisión
MEB – Microscopía Electrónica de Barrido
DRX- Difracción de RX
FRX- Fluorescencia de RX
gf- gramos fuerza
HV- Número de dureza Vickers
N- Newtons
BET- Adsorción Física de Nitrógeno o fisisorción
EDS- spectroscopy dispersion electrons (Espectroscopía de dispersión de electrones)
Ds- Desviación estándar
FTIR- Espectroscopía Infrarroja por transformada de fourier
IR- Infrarred (Espectroscopía Infrarroja)
MPa- Mega Pascales
GPa- Giga Pascales
r- resolución microscópica

Índice de Tablas

Tabla 1	Fluorescencia de RX de los SiO ₂ obtenido de la cáscara de arroz	26
Tabla 2	Resultados de la prueba de fisisorción de la Zr 5µm	30
Tabla 3	Resultados de la prueba de fisisorción de la Zr Nano	30
Tabla 4	Resultados de la prueba de fisisorción del R 972	30
Tabla 5	Resultados de la prueba de fisisorción de la SiO ₂ RH	31
Tabla 6	Comparación de los resultados de BET	31

Índice de Figuras

Figuras 1	Espectro FTIR del SiO ₂ RH	27
Figuras 2	Patrón de difracción del sílice de cáscara de arroz	28
Figuras 3	Patrón de difracción del aerosil R972	28
Figuras 4	Patrón de difracción de la Zr 5 µm	28
Figuras 5	Patrón de difracción de la Zr Nano	29
Figuras 6	Patrón de difracción del IVMR exp mezclado con Zr Nano en 1 y 3%	29
Figuras 7	Patrón de difracción del IVMR exp mezclado con Zr 5µm en 1 y 3%	29
Figuras 8	Micrografía obtenida por MEB de partículas SiO ₂ RH	32
Figuras 9	Micrografía obtenida por MEB de partículas SiO ₂ RH	32
Figuras 10	Partículas de sílice R 972 DEGUSA	33
Figuras 11	Micrografía obtenida por MEB de partículas de Zr 5	33
Figuras 12	Micrografía obtenida por MEB de partículas de Zr Nano	34
Figuras 13	Micrografía obtenida por MEB de IVMR exp	34
Figuras 14	Micrografía obtenida por MEB de la mezcla del IVMR exp con 3%Zr5µm	35
Figuras 15	Micrografía obtenida por MEB de la mezcla con 3%Zr5 µm	35
Figuras 16	Micrografía obtenida por MEB de la mezcla con 3% Zr 5µm	36
Figuras 17	Análisis EDS de una partícula de Zr encontrada en la mezcla	36
Figuras 18	Micrografía obtenida de la mezcla de IVMR exp con 3% SiO ₂ RH.	37
Figuras 19	Micrografía obtenida por MEB de la mezcla de IVMR exp con 3% SiO ₂ RH	38
Figuras 20	Micrografía obtenida por MEB de la mezcla de IVMR exp con 3% SiO ₂ RH	38
Figuras 21	Micrografía obtenida por MEB de la mezcla de IVMR exp con 3% SiO ₂ RH	39
Figuras 22	EDS análisis elemental de la mezcla 3% SiO ₂ RH.	39
Figuras 23	EDS análisis elemental de la mezcla de IVMR exp sin aditivos.	40
Figuras 24	Micrografía, muestra de SiO ₂ RH obtenida por TEM	41
Figuras 25	Micrografía, obtenida por TEM del SiO ₂ RH	41
Figuras 26	Micrografía, muestra de SiO ₂ DEGUSA obtenida por TEM	41
Figuras 27	Esquema de la prueba de flexión	67
Figuras 28	Esquema del indentador de microdureza	70
Figuras 29	Esquema de aplicación de cargas en compresión	72

Índice de Gráficas

Gráfica 1 a 6	Promedios de la prueba de flexión	44
Gráfica 7 a 12	Promedios de la prueba de módulo de flexión	45
Gráfica 13 a 18	Promedios de la prueba de microdureza	46
Gráfica 19 a 24	Promedios de la prueba de resistencia a la compresión	47
Gráfica 25 a 30	Promedios de la prueba de módulo elástico en compresión	48

Resumen

En el presente trabajo se investigó la influencia del SiO₂ en dos concentraciones y ZrO₂ en 2 concentraciones y tamaños sobre el IVMR experimental (IVMR exp) en las propiedades mecánicas. Las concentraciones usadas de los aditivos fueron 1 y 3% y los tamaños Zr Nano (100nm) y Zr 5µm (5 micras). El SiO₂ empleado se obtuvo a partir de cáscara de arroz (SiO₂ RH). Se valoró el IVMR exp con los aditivos determinando su resistencia a la flexión, su microdureza y su resistencia a la compresión. Los resultados fueron analizados por la prueba estadística ANOVA de una vía y pruebas post hoc. Resultados: la prueba de resistencia a la flexión no arrojó diferencias estadísticamente significativas (p=0.157). En módulo elástico de la prueba de flexión reportó diferencias estadísticas (p=0.009) entre el grupo control y los grupos de 1% Zr Nano, 3% Zr Nano y 3% Zr 5 µm. Los valores de microdureza reportaron aumento con diferencia estadísticamente significativa (p=0.0002) entre el grupo control y los grupos con 1% de SiO₂ RH, Zr Nano y Zr 5 µm. En resistencia a la compresión el análisis no arrojó diferencia (p=0.85) entre el grupo control y los grupos Zr Nano, siendo los valores de los grupos experimentales menores al control. Los aditivos al 1% agregados al IVMR exp modifican el comportamiento aumentando la microdureza, lo que tendrá repercusión en una mayor resistencia al desgaste.

Abstract

In this study the influence of two concentrations of SiO₂ and two concentrations and sizes of ZrO₂ on the mechanical properties of an experimental glass ionomer (IVMR exp) was investigated. The additive concentrations used were 1 and 3%, sizes were Zr Nano (100nm) and Zr 5µm (5 microns). The SiO₂ used was obtained from rice husk (RH SiO₂). The IVMR exp with additives was assessed to determine flexural strength, hardness and resistance to compression. The results were analyzed by one-way ANOVAs and post hoc tests. Results: The test of resistance to bending showed no statistically significant differences (p = 0.157). Significant differences (p = 0.009) in modulus of elasticity (bending test) between the control group and the 1% Zr Nano, 3% Zr Nano and 3% Zr 5 µm groups were found. Reported microhardness values were higher in the groups with 1% RH SiO₂, Zr Nano and Zr 5 µm than in the control group (statistical significance p = 0.0002). No difference (p = 0.85) in compressive strength was found between control and Nano Zr groups; the values of the experimental groups were lower than those of the controls. The 1% additives modify the mechanical properties of glass ionomer increasing hardness, which will impact on a greater resistance to wear.

Introducción

Los avances e innovaciones que se hacen a los materiales dentales son el resultado de corregir las limitantes de los productos que existen en el mercado, con el objeto de mejorar la eficiencia y eficacia de los materiales de uso odontológico. Los cementos de Ionómero Vítreo (IV) son una propuesta, que en base a lo polifacético de sus aplicaciones en odontología y propiedades tan favorables como su estabilidad volumétrica, liberación de fluoruro y adhesión específica a los tejidos dentarios, ha despertado el interés por mejorar aquellas características que intervienen desfavorablemente como lo son su corto tiempo de trabajo, baja resistencia y dureza. Siendo un material que promete en un futuro ser un sustituto de los tejidos dentarios con ventajas sobre otros que actualmente se utilizan. Las modificaciones que se han dado históricamente, se ven reflejadas en la gran variedad de presentaciones de los ionómeros.

El ionómero vítreo de reacción única, ácido-base, es un grupo de cementos que tiene diferentes usos, ya sea como medio cementante, base o forro y como material de restauración, la norma No.96 de la Asociación Dental Americana (ADA)¹, menciona una clasificación de acuerdo a estos usos.

La composición está basada en ácido polialquénico y polvo de flúor-alúmino-silicato de calcio. A partir del primer cemento de Ionómero Vítreo convencional que apareció en el mercado, llamado Alúmino Silicato de Poliácido Acrílico (ASPA)², se han dado varios cambios en este material con el objetivo de superar y corregir las limitaciones en sus características iniciales.

En la clasificación de la norma No. 96 de la ADA para el IV como material de restauración, se incluyen aquellos con agregados de polvo de plata, que fue el primer cambio hecho para aumentar principalmente su dureza³, con el mismo objetivo se crearon los IV con oro o plata agregados por sinterizado llamados Cermet, cuya utilidad está limitada a la reconstrucción de muñones y en odontopediatría, debido a que por el contenido de partículas metálicas tiene una coloración gris. Actualmente no se justifica su uso en el consultorio dental, pues nuevas propuestas de ionómero vítreo modificado con resina (IVMR) o híbridos ofrecen mejores resultados y más variados usos.⁴ Los IVMR se lograron con el descubrimiento de moléculas diacrílicas e hidrofílicas, componentes de las resinas compuestas. Los IVMR se formularon con un porcentaje bajo de resina, menor a 10 %. La mayoría son fotopolimerizables y conservan sus

características de adhesión específica, liberación de fluoruro y estabilidad dimensional, además de lograr mayor estética, resistencia y tiempo de trabajo.⁵ Este grupo de ionómeros tienen, en odontopediatría su más amplio campo de uso, cumpliendo con las necesidades clínicas para restaurar dientes temporales en cualquiera de las cavidades clasificada por el Dr. Black⁶, sin dejar de mencionar que por las características referidas de este grupo de ionómeros, se asegura una adecuada permanencia aún en cavidades conservadoras.

Ho-Nam y cols. 2009⁷ expone las 2 vertientes en la modificación de los ionómeros, las que se hacen a la matriz y las de la fase inorgánica. También describe la relación que hay entre esas modificaciones y las propiedades del material.

Lo que define cuál de estos dos tipos de modificación se selecciona es la aplicación clínica y las propiedades que se quieren modificar.

Desde su creación han existido propuestas con diversos fines algunos ejemplos son: agregar vidrios bio-activos o hidroxiapatita con la finalidad de dotarlo de características bio-mineralizantes.⁸⁻¹² Otra propuesta fue la adición de el ZrO_2 para aumentar las propiedades físicas y mecánicas del cemento,^{13, 14} así como monómeros de otros ácidos para mejorar sus características de trabajo y adhesión química a las estructuras dentales.¹⁵

El Laboratorio de Investigación de Materiales Dentales (LIMD) de la Facultad de Odontología de la UNAM, ha participado en la ejecución de pruebas de control de calidad de materiales dentales y dentro de éstos los ionómeros vítreos.¹⁶ También en este laboratorio se han desarrollado materiales como: el ionómero vítreo de reacción ácido base,¹⁷ una resina compuesta fotopolimerizable¹⁸ y se ha participado en la propuesta de una alternativa de compómero¹⁹(una mezcla de resina compuesta con ionómero vítreo).

Basados en las experiencias de este laboratorio se propone una mezcla experimental de ionómero vítreo de reacción ácido base con moléculas acrílicas, más nuevos compuestos, con para valorar la influencia de estos últimos en el comportamiento mecánico del ionómero vítreo experimental, y saber si contribuyen a mejorar propiedades como la resistencia o dureza del material conveniente para su uso clínico.

Capítulo 1: Antecedentes y Generalidades

Marco Teórico

Ionómeros vítreos convencionales

Creados en Inglaterra por Alan D. Wilson y Brian E. Kent en 1969, estos autores comenzaron a publicar sus trabajos en 1971²⁰. En la literatura se encuentran definidos con varios nombres. En inglés Glass Inomer Cement, y la traducción al español es ionómero de vidrio, ionómero vítreo, vidrio Ionómero o alquenoatos vítreos. Algunos autores usan indistintamente estos nombres, ya que no existe diferencia en el concepto del material.²¹⁻²⁵ ²⁴ La acepción más común es quizás la de ionómero de vidrio pero según Kittel²⁶ “En general se está de acuerdo en que los términos sólido amorfo, sólido no cristalino, sólido desordenado, vidrio o líquido no tienen ningún significado estructural preciso más allá de la estructura no cristalina a cualquier escala significativa”. En la nomenclatura de materiales es claro que el término “vítreo” se asocia a la estructura de manera general, sin embargo cuando se quiere emplear el término “vidrio” ha de aclararse la naturaleza del mismo, por ejemplo: “SiO₂ vítreo” o bien “vidrio de SiO₂“. En el caso de nuestro estudio consideramos pertinente usar el término “ionómero vítreo” por obtener una estructura vítrea en el material final, además de que consideramos que el término “ionómero de vidrio” se encuentra incompleto al no mencionar de qué es el vidrio.

El cemento de ionómero vítreo es una combinación del líquido del cemento de carboxilato de zinc (poliácido acrílico) con el polvo de flúor-alúmino-silicato del cemento de silicato, con lo que se aprovechan las propiedades de adhesión química del poliácido acrílico, así como la liberación de fluoruro y estabilidad dimensional del flúor-alúmino-silicato.

El IV se basa en una reacción ácido-base con la formación de una sal, su estructura es nucleada. Los ionómeros vítreos convencionales o de reacción ácido-base presentan dos componentes: la **fase líquida** la que a menudo contiene los ácidos, se constituye por una suspensión acuosa de ácidos carboxílicos o polialquenoicos (poliácido acrílico, maléico, itacónico, entre otros). Algunas formulaciones incorporan a la solución ácido tartárico, éste evita que la formación de las sales sea demasiado rápida, ya que este toma con facilidad los iones metálicos del flúor-alúmino-silicato de calcio, lo que permite un tiempo de trabajo más adecuado.²⁷⁻²⁹

El otro componente es una **fase en polvo** de alúmino-silicato de calcio fluorado. Está compuesto por Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 , AlF_3 , AlPO_4 , NaAlF_6 , estos son sinterizados para formar el vidrio.³⁰

Los fluoruros en los IV se utilizan para lograr la fusión del sílice y alúmina durante el sinterizado, en una temperatura no mayor a 1150°C . Sin embargo su presencia adquiere importancia en la clínica odontológica por su acción anticariogénica, que es consecuencia de la interacción con la hidroxiapatita.

Propiamente en el cemento, la mayoría de los fluoruros presentes no intervienen en la reacción ni en la estructura, quedan relativamente libres y pueden salir al medio. Una vez que cierta cantidad se ha perdido puede reincorporarse, por ejemplo con una aplicación tópica de fluoruro.³¹ Algunas formulaciones son llamadas anhidros porque los ácidos carboxílicos son liofilizados, pulverizados e incorporados al polvo; y para su uso se mezcla el polvo con agua destilada.²⁴

Polvo y líquido se combinan formando una estructura amorfa, esta estructura vítrea puede ser transparente o translúcida, lo que le otorga propiedades ópticas favorables para utilizarse como restaurador estético.

La reacción química del ionómero vítreo se da inicialmente entre los ácidos carboxílicos (COOH) que al atacar la superficie del alúmino-silicato, se sustituye el hidrógeno por los iones Ca^{2+} y Al^{3+} , carboxilato de calcio y aluminio.³² Para comenzar propiamente el fraguado y por tanto la formación de la estructura tridimensional del cemento, dicho fraguado se presenta esencialmente en dos etapas. Una es la formación de sales de calcio, es decir que los carboxilatos comienzan uniéndose al calcio, lo que proporciona el fraguado inicial. En esta etapa el IV tiene la apariencia de haber endurecido, pero aún es altamente soluble. En la segunda etapa la reacción continúa al integrar a la estructura los iones Al^{3+} , en lo que se conoce como la formación de sales de aluminio, esto sucede en este orden por diferencia de valencias entre el calcio y el aluminio. En este momento está completa la estructura del cemento, y el silicio que inicialmente contiene el alúmino-silicato forma núcleos dentro de esta estructura.^{33, 34} Hasta después de la formación de las sales de aluminio que el cemento de IV es más rígido, menos vulnerable a la deformación elástica y alcanza valores más bajos de solubilidad. El proceso de formación de sales no se completa hasta después de 24 horas, aunque la mezcla adquiere aspecto de endurecida unos minutos después de que se mezcló. El proceso ya mencionado exige que debe protegerse de la humedad del medio bucal en las primeras 24 horas, en caso contrario no se completa la formación de sales de

aluminio, se altera el equilibrio hídrico y el material se deteriora en poco tiempo.^{27, 35, 36}

La reacción de este cemento requiere de la presencia de agua para llevarse a cabo, es decir es hidrofílica, por lo que si se expone durante la reacción inicial a un exceso de humedad, tomará el agua disponible del medio o superficie en que se le coloque y esta quedará atrapada en la estructura alterando el equilibrio hídrico, si esto sucede antes de la formación de sales de aluminio se verán afectadas las propiedades del material.

³⁷⁻³⁹ Cuando se dice que el ionómero se adhiere específicamente al diente debe entenderse que se trata de una unión química de naturaleza iónica entre los carboxilatos y el calcio de la hidroxiapatita del esmalte y/o la dentina. Por unirse de esta manera a la estructura dental tiene la capacidad de reducir la infiltración de los líquidos bucales en la interfase cemento-diente.^{40, 41}

Existen varios factores que contribuyen a la capacidad de irritación pulpar, en el caso del contacto con los IV, uno de ellos es el pH ácido y el tiempo en que persiste la acidez⁴², sin embargo en raras ocasiones se observa sensibilidad postoperatoria. De cualquier manera, todas las áreas profundas de la preparación donde se utilicen estos cementos, deben protegerse con una capa de hidróxido de calcio. Para su manipulación es necesario limpiar enjuagar y secar pero no deshidratar el tejido dentario. La desecación indebida abre los túbulos dentinarios facilitando la penetración del cemento ácido.⁴³

En general las propiedades distintivas de los ionómeros vítreos son su aceptable compatibilidad biológica, liberación de fluoruros y su adhesión específica a los tejidos dentales. Enfocados en las propiedades físicas, aquellas que los distinguen de otros cementos son su menor solubilidad y mayor rigidez.⁴⁴

Conviene destacar que la mayor parte de los fluoruros se liberan en las primeras horas y días, los valores decrecen a medida que transcurre el tiempo; a diferencia de otros cementos que liberan fluoruro, los ionómeros no experimentan degradación, desintegración o pérdida de masa por esta propiedad.

Para definir la concentración de Fluoruro en la mezcla sinterizada es necesario conocer el porcentaje de los compuestos que contienen este elemento. Sin embargo, no se conoce la concentración de los ionómeros comerciales por lo que no se puede calcular. En el caso de este estudio el contenido de Fluoruros es del 23%, calculado de acuerdo al peso molecular y porcentajes usados en el material experimental.

El tiempo de mezcla y de contacto con los tejidos dentales, resultan cruciales en el éxito de la adhesión, pues se necesita disponer de carboxilatos libres al momento de

tener contacto con el calcio del tejido dental, entonces debe disponerse de aproximadamente de 20 a 30 segundos de mezclado y colocarse inmediatamente para que se logre la mayor capacidad adhesiva, en caso contrario se comenzará la reacción entre el polvo y el líquido disminuyendo dicha propiedad. También se recomienda acondicionar la cavidad en el diente con poliácido acrílico a bajo porcentaje (10%), este procedimiento elimina el lodo o barro dentinario aumentando la energía superficial en las paredes de la cavidad, con la finalidad de contribuir a una mejor adhesión.

Este cemento presenta características ópticas (estética), más favorable que otros cementos por tener mayor traslucidez, sin embargo no iguala a la de las resinas. Así mismo adquiere estabilidad química (valores bajos de desintegración y solubilidad), además buena estabilidad dimensional y alcanza sus más altos valores mecánicos. ^{6,}

45, 46

Resinas compuestas

En 1962 Ray Bowen, desarrolló el Bis fenol A diglicidimetacrilato (BisGMA), un polímero que comparado con el polimetilmetacrilato, usado en odontología, tiene menor contracción de polimerización y mejores propiedades mecánicas. El BisGMA al mezclarse con partículas inorgánicas y otros componentes dieron lugar a las resinas compuestas. A partir del desarrollo de las resinas dentales con BisGMA se han propuesto otras formulaciones, para mejorar sus propiedades físicas y consecuentemente sus aplicaciones clínicas.

Hay tres componentes estructurales de las resinas compuestas dentales:

1. **Matriz:** material de resina plástica que forma la fase continua y que contiene el relleno
2. **Relleno:** fibras y/o partículas inorgánicas que se dispersan en la matriz
3. **Agente de conexión:** adhesivo que favorece la unión entre la matriz y el relleno

47, 48

Otros componentes en las formulaciones son activadores e iniciadores (en resinas auto-curables, además de una amina terciaria, el peróxido de benzoílo y en resinas fotocurables canforoquinona o dicetonas) e inhibidores de la polimerización. ^{48,49}

En las normas No. 27 de la ADA⁵⁰ y 4049 de ISO⁵¹, se menciona una clasificación por su tipo de curado, en Tipo I autocurado y tipo II de fotocurado o activado por energía externa.

Al polimerizar forma un sólido amorfo, que al variar la temperatura provoca cambios volumétricos y absorbe líquidos (sorción), entre más relleno tenga aumenta la resistencia a las cargas y a la abrasión, disminuye la contracción de polimerización, los cambios volumétricos por temperatura y la absorción de líquido. Los cambios dimensionales son directamente proporcionales al volumen del material utilizado. El oxígeno inhibe la polimerización en la capa más externa, por ello se permite la adherencia capa con capa en las técnicas de restauración. Después del polimerizado no existe respuesta biológica, pero es muy irritante si quedan moléculas sin polimerizar.⁴⁸ El grado de conversión reportado en resinas compuestas fluctúa entre 60 y 75%.⁵²

Ionómeros vítreos modificados con resina

Los ionómeros vítreos modificados con resina (IVMR) surgen de la necesidad de lograr en estos un tiempo de trabajo adecuado y mejorar sus propiedades mecánicas, lo que se logra, al hacer más lenta la reacción ácido base por medio de un mecanismo de polimerización, el que se da por la disolución acuosa de las moléculas de un ácido polialquenoico, que además de tener grupos carboxilo, tiene grupos adicionales con dobles ligaduras y por lo tanto tiene la capacidad de polimerizar por adición. La formulación incluye otras moléculas solubles en agua con capacidad de polimerizarse, como el hidroxietilmetacrilato (HEMA),⁷ que se mezcla con el polvo de aluminosilicato de calcio fluorado, usado en los ionómeros convencionales. El IVMR está adicionado con iniciadores capaces de promover la polimerización.

El módulo elástico y coeficiente de expansión térmica de estos materiales son muy similares a los de la dentina y tienen menos contracción que las resinas compuestas. Químicamente la mezcla fragua mediante una reacción ácido base formando una sal, por ello conserva su adhesión específica y liberación de fluoruro y de forma secundaria se da la reacción de polimerización.^{41, 53}

La manipulación del IVMR es más sencilla y su tiempo de trabajo mayor que el de los ionómeros convencionales. Otras ventajas que presenta el IVMR con respecto a los convencionales, son menor solubilidad, menor potencial de contaminación con humedad y no se fracturan por secado y sí se le coloca en capas, estas se adhieren bien, lo que no sucede con el material convencional, sus propiedades mecánicas son superiores pero su módulo elástico (E) es menor, lo que disminuye la fragilidad en comparación del IV convencional.^{54, 55}

Desde el punto de vista estético, los ionómeros convencionales son más susceptibles al cambio de color que los modificados con resina. Los convencionales experimentan mayor solubilidad y desintegración en el medio bucal, en relación a los IVMR, en los que su solubilidad es más baja. Aunque algunos estudios demuestran que la presencia de resinas implica la posibilidad de experimentar contracción de polimerización y sorción acuosa,^{56, 57} se aconseja que al usarlos como material para restauración se realice la polimerización por capas, tal como se hace en las resinas compuestas.

Los IVMR al incluir monómeros funcionales como centros reactivos dentro del material, además de los grupos carboxilo que tienen dobles ligaduras que al romperse por efecto de algún iniciador promueve la formación de las cadenas poliméricas, mismo proceso de las resinas fotopolimerizables para endurecer, aún después de la fotopolimerización estos materiales continúan con la reacción ácido-base característica de los ionómeros.⁴¹ Uno de los puntos fuertes del IV es su adhesión química, numerosos estudios se han realizado a los IVMR con el afán de comprobar si después de la modificación con resina se conserva esta característica, se han investigado la interacción a los tejidos dentarios⁵³ y se ha evidenciado por diversas técnicas y pruebas que se conserva la adhesión⁵⁸ sin embargo también se han estudiado la degradación de esta unión y la efectividad de agentes que promueven mayor adhesión.⁵⁹⁻⁶¹

Ionómero vítreo modificado con resina experimental (IVMR exp)

La base para la fabricación de este material fue la formulación dada en el traslado de tecnología que se realizó a la compañía Viarden S.A.⁶², en el año 2006, la cual básicamente está conformada por una base inorgánica compuesta de Al_2O_3 , SiO_2 , CaF_2 , AlF_3 , $AlPO_4$, $NaAlF_6$ y una fase ácida compuesta de poliácido acrílico, itacónico, maléico y tartárico.

Esta formulación por ser de carácter confidencial no puede mencionarse detalladamente en cuanto a porcentajes y método de obtención.

En el LIMD al material descrito anteriormente se agregó un componente de resina que fue hidroxietilmetacrilato (HEMA) y trietilenglicoldimetacrilato (TEGDMA) en un porcentaje menor al 10%, e iniciadores de la fotopolimerización.

Es este último material el ionómero vítreo modificado con resina es al que me refiero en el presente trabajo como *ionómero experimental* o *IVMR experimental (IVMR exp)*.

Generalidades de los materiales usados como aditivos

La norma ASTM D 883⁶³ indica de manera indistinta los términos relleno y refuerzo, como aquel material inerte que se incorpora a otro para modificar la resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de uso, reducción de costo entre otras características, sin embargo Leblanc y cols⁶⁴ marcan una diferencia en la que el relleno es aquel material inerte que solo modifica el volumen sin influir en otras propiedades de manera significativa, no así los refuerzos mismos que sí tienen una influencia importante al modificar las propiedades físicas como la resistencia entre otras.

Con la finalidad de que los materiales cumplan con el objetivo para el cual fueron creados o para mejorar o variar sus propiedades, existen una serie de materiales llamados de forma general aditivos, que son aquellos materiales que se agregan con diversas finalidades como colorantes, pigmentos, plastificantes, antioxidantes, ignífugos, acoplantes, refuerzos, lubricantes, rellenos, antiestáticos, etc.⁶⁵

En este estudio se adoptará el término general aditivo para referirse tanto al ZrO_2 y SiO_2 RH (sílice obtenido de la cáscara de arroz), con la finalidad de no entrar en conflicto con los conceptos anteriormente mencionados.

La proporción polvo líquido (P/L) 2.5/1 del *IVMR exp* fue definida con una prueba piloto por las características de manipulación que se necesitan en el material. En ella no se consideraron las partículas adicionadas. Denisova 2004⁶⁶ y Prentice 2006⁶⁷ hacen referencia a la relación P/L, la porosidad y el tamaño de las partículas y como estos factores afectan en las propiedades de los materiales. Estos estudios generaron la pregunta de si el hecho de que el material SiO_2 RH al tener valores muy altos de área específica y porosidad afectaría en la relación de agua necesaria para que se llevase a cabo la reacción ácido-base con que endurece el cemento y con el objeto de corroborar si la proporción P/L del *IVMR exp* fue afectada por la absorción de los materiales aditivos hacia el componente líquido, se realizó la prueba de absorción de aceite a los materiales usados como aditivos SiO_2 RH, Zr 5 μm y Zr Nano, la prueba fue realizada bajo los lineamientos de la ASTM D1483⁶⁸ se realizó por triplicado y los resultados fueron confrontados con los de las pruebas mecánicas, **NO** habiendo relación que probara que la absorción de los materiales aditivos hacia el líquido del *IVMR exp* afectara el resultado del estudio. Considerando que los porcentajes 1% y

3% usados en este estudio no fueron cantidades suficientes para afectar dicho resultado.

Óxido de Zirconio

El Zirconio (Zr), cuyo número atómico es 40 y peso atómico 91.22 gr/mol, es uno de los elementos más abundantes y está ampliamente distribuido en la corteza terrestre. Por su reactividad solo se le encuentra combinado. En la mayor parte de las reacciones se enlaza con oxígeno en preferencia sobre otros elementos, **encontrándose en la corteza terrestre sólo como óxido (ZrO₂)** o baddeleyita, o como parte de los complejos de óxido, como el zircón, la elpidita y la eudialita. El mayor empleo del zirconio corresponde a sus compuestos para la industria cerámica como refractarios, vidriados, barnizados, moldes fundidos y arenas abrasivas, componentes de cerámica eléctrica. La incorporación del óxido de zirconio al vidrio incrementa significativamente su resistencia a los álcalis. El zirconio es un metal lustroso y plateado, con una densidad de 6.49 g/cm³ a 20°C. Se funde cerca de los 1852°C. La literatura reporta un punto de ebullición cerca de los 3580°C. La energía libre de formación de sus compuestos, indica que el zirconio puede reaccionar a temperatura ambiente con los no metales, pero en la práctica se ha comprobado que solo es reactivo a temperatura ambiente si se presentan condiciones específicas como la acidez del ambiente, de otra manera no reacciona porque se forma una capa de óxido en la superficie. Esta capa hace que el metal sea pasivo y permanece con brillo al aire indefinidamente. Posee un estado de oxidación 4 en casi todos sus compuestos. Las pruebas de manejo del zirconio, muestran que su toxicidad es muy baja y que es improbable que el zirconio represente un peligro para el medio ambiente.⁶⁹

Dióxido de Silicio

El silicio de símbolo Si con número atómico 14 su peso atómico 28.086 gr/mol, es el elemento electropositivo más abundante de la corteza terrestre después del oxígeno, constituye el 27.72% de la corteza sólida de la tierra. Es un metaloide con marcado lustre metálico y sumamente quebradizo. Por lo regular, es tetravalente en sus compuestos. El silicio elemental crudo y sus compuestos intermetálicos se emplean como integrantes de aleaciones para dar mayor resistencia. Se utiliza como materia prima en la manufactura de compuestos órgano silícicos y resinas de silicona, elastómeros, aceites y en materiales de uso odontológico como resinas y materiales de

impresión. El **dióxido de silicio (SiO₂)** se emplea como materia prima para producir silicio elemental y carburo de silicio. Las arenas de cuarzo fundido se transforman en vidrios de silicio que se usan en los laboratorios y plantas químicas, así como en aislantes eléctricos, agentes de recubrimiento y como ingrediente de ciertos esmaltes. El SiO₂ es frecuentemente usado como material de relleno para dar volumen a los materiales, sin embargo por sus características morfológicas en algunas ocasiones funciona como material de refuerzo, mejorando las propiedades físicas del material al que se adiciona. En su forma más pura el silicio es un semiconductor intrínseco. Es casi tan electropositivo como el estaño y mucho más electropositivo que el germanio o el plomo; de acuerdo con este carácter más bien metálico, forma iones tetra positivos y diversos compuestos covalentes. Muchas series de sus compuestos que contienen oxígeno, pueden tener propiedades iónicas o covalentes. El silicio se encuentra en muchas formas de dióxidos y en innumerables variaciones de los silicatos naturales.⁷⁰

Sílice obtenido a partir de cáscara de arroz

La cáscara de arroz es un desecho industrial, que en México se produce en aprox. 44 mil toneladas anuales (SAGARPA 2008), su baja densidad crea dificultades para su almacenaje, la cascarilla se incinera para reducir su volumen generando humos contaminantes, además de la creciente demanda de tierra de uso agrícola, dichos problemas hacen de la utilización más eficiente de este desecho, una necesidad.^{71, 72}

Se ha intentado darle uso en la industria de alimentos, con poco éxito por sus características abrasivas, como combustible su valor calorífico es aproximadamente de 16720 kJ/kg, y la ceniza resultante contiene un porcentaje en SiO₂ entre 87 y 98%, lo cual la hace una potencial fuente de obtención de este material. Las principales impurezas que contiene esta sílice son: calcio, potasio, magnesio, manganeso, y como secundarias aluminio, hierro en 10-20 partes por millón (ppm), boro y fósforo 1-40 ppm. Se genera una sílice de alta reactividad por su alto valor de superficie específica y tamaño fino, ya ha sido usada con éxito para producir silicatos de calcio, entre los que se propone la wollastonita, nitruro de silicio, sialones y zeolitas; también se ha empleado en la producción de sílice activada, silicato de sodio, silicato de potasio, formación de carburo de silicio y silicio para la fabricación de celdas fotovoltaicas, en la producción de carbón activado como material de carga de materiales poliméricos y para fabricar madera conglomerada.⁷³⁻⁷⁵

En la construcción es considerada puzolana artificial, es usada en estos materiales para mejorar la estabilidad del concreto; sustituyendo al cemento portland, ofrece ventajas como: mayor durabilidad del cemento, mejora la resistencia frente al agua de mar, mejora la defensa ante los sulfatos y cloruros, aumenta la resistencia a la compresión, incrementa la impermeabilidad por la reducción de grietas en el fraguado, disminución del calor de hidratación, mejora la resistencia a la abrasión y aumenta la resistencia del acero a la corrosión.⁷⁶⁻⁸⁰

Efectos del Silicio sobre la salud

El silicio elemental es un material inerte, se han documentado lesiones pulmonares leves en animales de laboratorio sometidos a inyecciones intra-traqueales de polvo de silicio, este tiene pocos efectos adversos y no parece producir enfermedades orgánicas significativas o efectos tóxicos; *cuando las exposiciones se mantienen por debajo de los límites de exposición recomendados*, sin embargo la exposición constante al SiO_2 puede tener efectos crónicos en la respiración, derivando en silicosis pulmonar, la dosis letal es de 50 mg/kg de peso. El silicio **crystalino** irrita la piel y los ojos por contacto. Su inhalación causa irritación en los pulmones y de la membrana mucosa.⁸¹

Técnicas de caracterización

En la búsqueda de la explicación de los fenómenos fisicoquímicos de los materiales, se emplean técnicas que nos permiten conocer a fondo los materiales usados. La composición química, propiedades físicas, microestructura, forma y tamaño, son algunas de las características que podemos conocer mediante las técnicas que se tratan en este trabajo.

Los objetivos perseguidos al emplear las técnicas de caracterización de materiales son:

- * Con el análisis elemental cuantitativo, fluorescencia de RX, se pretende evaluar la pureza y materiales traza presentes. En este estudio esta técnica se utilizó para detectar los materiales traza presentes en el SiO_2 que fue obtenido de la cáscara de arroz (SiO_2RH) y se comparó con uno de la casa comercial DEGUSA Aerosil R-972.
- * Con la espectroscopía infrarroja, saber sobre las bandas de absorción de los grupos funcionales presentes en los materiales analizados. En nuestro caso la aplicación de esta técnica fue en la detección de bandas características del SiO_2 en el material obtenido de la cáscara de arroz.

- * Por medio de la difracción de RX, conocer las fases cristalinas presentes en las muestras. En este estudio se utilizó en la detección del ZrO_2 y observar que estas fases no existen en el SiO_2RH obtenido y que es un material amorfo, así también se observó al analizar el polvo de *IVMR exp* mezclado con Zr, que en materiales donde se combinan fases amorfas con cristalinas puede detectarse la presencia de ambas fases.
- * Por medio de la técnica de absorción de nitrógeno (BET), saber el área específica y porosidad de las partículas. En nuestro estudio adquirió importancia analizar por esta técnica los materiales aditivos por la influencia que podría tener en las pruebas mecánicas el uso de materiales con más o menos superficie de contacto, definido por su área específica y porosidad.
- * A través de microscopía electrónica de transmisión y de barrido, en este estudio se observaron a detalle la morfología y tamaño de las partículas aditivas y posteriormente el material mezclado, así como la interfase de la unión entre el material de base *IVMR exp* y los distintos aditivos y también se pudo observar la integración de estos últimos.
- * Con las pruebas físicas de resistencia a la flexión, microdureza y resistencia a la compresión, se definieron características del comportamiento del material. (llámese así a la respuesta de este ante fuerzas externas en diferentes direcciones y ejes) De esta forma con las pruebas de flexión y compresión, el material responde ante las fuerzas hasta su falla, esta información se cuantificó y a partir de estos datos pudimos realizar los análisis, de resistencia y módulo elástico. Otra forma de respuesta del material ante las fuerzas aplicadas, fue la analizada por la prueba de microdureza, en ella el material opone resistencia a la penetración durante un tiempo y fuerza determinada, y la forma de cuantificar la dureza o resistencia a la penetración del material es por medio de la marca creada por el penetrador. De la misma manera que con las otras pruebas mecánicas, pudimos comparar con el grupo control, el efecto que tiene agregar los diferentes aditivos. Al mismo tiempo con los valores obtenidos de las gráficas esfuerzo / deformación, se pudo realizar el análisis de módulo de flexión y con

estos valores pudimos inferir el comportamiento que estas mezclas podrían tener ante las cargas que se recibirían durante su uso clínico.

En este estudio relacionamos la información de las pruebas de caracterización con los resultados de las pruebas mecánicas. Se obtuvieron bases para conocer la influencia que tiene agregar los diferentes aditivos al *IVMR exp* y poder relacionar esta información con el comportamiento del material.

(Descripción de técnicas ver anexos)

Importancia de las propiedades de las partículas.

El progreso industrial y comercial depende cada día más de la comprensión y aplicación del complejo mundo de las pequeñas partículas. Sabemos ahora que el comportamiento de una partícula pequeña está más frecuentemente relacionado con el estado de subdivisión, forma, la superficie expuesta, el tamaño y la estructura de sus poros, además de la composición química, y pueden ser causa de profundos cambios en los productos finales de los distintos procesos. Cambiando las características de las partículas se pueden hacer más fuertes los plásticos armados, más dulces los chocolates, más brillantes las pinturas, menos caros los cosméticos, más efectivas las medicinas, los microcircuitos electrónicos más durables, etc.

Es necesario describir las propiedades de estas partículas que provocan tales cambios en los materiales, de ahí la importancia de conocer el tamaño, la forma, la porosidad, dureza, módulo elástico, etc. y analizar cómo influyen en las propiedades de un material para darle una aplicación apropiada.

En relación al tamaño de una partícula, suele ser conveniente expresar por medio de una sola dimensión lineal, por ejemplo $d = 50$ micras. Pero una sola dimensión resulta insuficiente para describir objetos irregulares a menos que sea acompañada por otra información. Las esferas, cubos y otras formas regulares se describen por medio de una sola dimensión siempre que se especifique la forma. Las partículas de polvo raramente exhiben una geometría uniforme, si bien en algunas ocasiones pueden encontrarse formas esféricas y cúbicas, la descripción del comportamiento real de una partícula irregular, además de su forma involucra su masa, volumen y el área específica, pero estos parámetros no son fácilmente medibles individualmente, especialmente en partículas de tamaño más pequeño.

El tamaño de la partícula se puede establecer de una manera mucho más útil midiendo una propiedad característica de una partícula irregular que pueda ser relacionada con la misma propiedad de la partícula con forma regular; se elige una esfera como forma de referencia. Los tamaños, tanto de partículas regulares como irregulares, pueden ser entonces descritos confiablemente como “*equivalentes a una esfera de diámetro d* ”, combinando de esta manera los parámetros de tamaño y forma e incorporando las variaciones de tamaño aparente. Por lo tanto, se establece con esta definición un tamaño de partícula reproducible e inequívoca que tiene una sola dimensión.⁸²

Por lo general, se encuentra que la distribución de los tamaños de partículas de polvo se extiende sobre varios órdenes de magnitud. Esta dispersión o frecuencia relativa de ocurrencia de tamaños individuales tiene enormes consecuencias. La dispersión puede ser caracterizada en términos de un único diámetro medio, presentada como un listado de valores en una tabla, representada como un gráfico, o descrita matemáticamente. Son muchos los métodos desarrollados para la medición de las propiedades de una partícula y esto se debe a la casi infinita variedad de necesidades. Sólo unos pocos gozan de una aplicación generalizada **y ninguno de ellos satisface todos los requerimientos**. Para la medición de tamaño de partícula están el examen microscópico, el tamizado, la dispersión de luz o Láser, que es más rápido pero en consecuencia, más complejo y sujeto a interpretaciones equívocas dependiendo del fabricante, otras técnicas como adsorción de gases nos refieren a otras propiedades, área específica y porosidad.

El área específica de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de la velocidad de interacción entre sólidos, gases y líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán rápido se quema un sólido, cuán pronto se disuelve un polvo dentro de un solvente, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un absorbedor elimina un contaminante.⁸² Las partículas que se obtienen normalmente mediante rotura o trituración pueden producir una gran diferencia de tamaños y formas, algunos trozos relativamente grandes y muchos otros minúsculos. Las partículas diminutas, exhiben la mayor parte del área superficial y son por lo tanto mucho más reactivas. Estas suelen ser pasadas por alto, sí sólo se mide el tamaño de la partícula, pero su contribución debe ser tomada muy en cuenta cuando se considera el área de contacto. La mayoría de estas partículas, además de tener superficies bastante irregulares, sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de

dimensiones lineales comparables. Estas irregularidades pueden ir desde escala atómica hasta grietas, rendijas o poros relativamente grandes.⁸²⁻⁸⁴

Al trabajar con materiales compuestos otras propiedades de las partículas adquieren importancia, es el caso del módulo elástico. La regla de las mezclas hace posible dar un acercamiento de esta propiedad en el material final si se conocen los módulos de los materiales que se mezclan, de tal forma que puede saberse el porcentaje necesario de cada material para llegar al resultado de módulo elástico (E) esperado.⁸⁵

Capítulo 2: Metodología

Planteamiento del Problema

Las propiedades de estabilidad dimensional, adhesión específica a los tejidos dentarios y liberación de fluoruros, hacen del ionómero vítreo un material de alto valor en la odontología lo que despierta el interés por mejorarlo y explotar dichas características en la búsqueda de un material ideal, de forma particular el presente trabajo se interesa por conocer la eficiencia de los aditivos de ZrO_2 y SiO_2 RH, además de la posibilidad de contribuir con el mercado nacional al proporcionar bases para el desarrollo de mejores materiales. Así surge la siguiente pregunta de investigación:

¿Cuál es la influencia del óxido de zirconio (Aldrich) y el dióxido de silicio obtenido a partir de cáscara de arroz, en las propiedades mecánicas de un ionómero vítreo modificado con resina experimental, en las pruebas de resistencia a la flexión, microdureza y resistencia a la compresión?

Justificación

Propiedades como la estabilidad dimensional, la adhesión específica a los tejidos dentarios y liberación de fluoruro hacen del ionómero vítreo un material de alto valor clínico para la odontología. Por otro lado, tener módulo elástico alto, baja resistencia compresiva y baja resistencia a la flexión, son características que requieren mejorarse. Este proyecto persigue obtener un mejor material a partir de un IVMR que recientemente fue desarrollado en nuestro laboratorio. En el LIMD se han desarrollado los procesos y se cuenta con la tecnología para el desarrollo de ionómeros vítreos de reacción ácido-base y resinas compuestas fotopolimerizables, así como experiencia en la ejecución de pruebas de control de calidad a cementos dentales fijados con agua, resinas compuestas, entre otros. También se cuenta con el apoyo de instituciones como el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico (CCADET), el Instituto de Investigación en Materiales (IIM) y el Instituto de Física (IF), para la obtención y caracterización de partículas de ZrO_2 y de SiO_2 RH obtenido a partir de cáscara de arroz. El apoyo presupuestal es proporcionado por del proyecto PAPIIT No. IN 226608 para el desarrollo de polimetilmetacrilato de uso protésico.

Hipótesis

Los aditivos de SiO₂ RH obtenido a partir de cáscara de arroz y ZrO₂, modifican las propiedades mecánicas del *IVMR experimental*, resistencia a la flexión, microdureza y resistencia a la compresión.

Objetivo General

Determinar cuál es la influencia de los aditivos ZrO₂ (Sigma Aldrich) y SiO₂ RH (obtenido de cáscara de arroz), en las propiedades de resistencia a la flexión, microdureza y resistencia a la compresión del *IVMR experimental*.

Objetivos Específicos

- Caracterizar las partículas de ZrO₂, para conocer su superficie de contacto, cristalinidad, microestructura y morfología con las técnicas: Adsorción física de nitrógeno, Difracción de RX, Microscopía de transmisión (MET) y de barrido (MEB).
- Obtención del SiO₂ RH de cáscara de arroz.
- Caracterizar las partículas de SiO₂ RH, para identificar los componentes traza, las bandas características del SiO₂ RH, determinar el área específica y volumen de poro, cristalinidad, microestructura y morfología con las técnicas: Fluorescencia de RX, Espectroscopía Infrarroja, Adsorción física de nitrógeno, Difracción de RX, Microscopía MET y MEB.
- Evaluar la resistencia a la compresión del *IVMR experimental* sin aditivo y con 1 y 3% de ZrO₂ en dos tamaños de partícula 5 micras (Zr5 μm) y 100 nm (Zr Nano).
- Evaluar la resistencia a la compresión del *IVMR experimental* con 1 y 3% de SiO₂ RH.
- Evaluar la microdureza del *IVMR experimental* sin aditivo y con 1 y 3% de ZrO₂ en dos tamaños de partícula 5 micras (Zr5 μm) y 100 nm (Zr Nano).
- Evaluar la microdureza del *IVMR experimental* con 1 y 3% de SiO₂ RH.
- Evaluar la resistencia a la flexión del *IVMR experimental* sin aditivo y con 1 y 3% de ZrO₂ en dos tamaños de partícula 5 micras (Zr5 μm) y 100 nm (Zr Nano).
- Evaluar la resistencia a la flexión del *IVMR experimental* con 1 y 3% de SiO₂ RH.

Tipo de Estudio

Experimental, transversal y comparativo.

Operacionalización de Variables

Variables dependientes	Variables independientes
Resistencia a la flexión	Tamaño y tipo de partícula
Microdureza	Porcentaje de ZrO ₂ y SiO ₂ RH
Resistencia a la compresión	<i>IVMR experimental</i> (IVMR exp)

Criterios de Inclusión

Muestras de la formulación del *IVMR experimental*, con partículas de ZrO₂ en dos tamaños 5 micras (Zr5 µm) y 100 nm (Zr Nano) y de SiO₂ obtenido a partir de la cáscara de arroz (SiO₂RH), en 1 y 3%.

Criterios de Exclusión

Muestras de la formulación diferentes a las de *IVMR experimental*, con porcentajes diferentes al 1 y 3 % de partículas de ZrO₂ y de SiO₂ RH obtenido a partir de cáscara de arroz.

Criterios de Eliminación

Muestras que no cumplan con las características de tamaño, forma e integridad requeridas por los estándares para las pruebas.

Capítulo 3: Material y Método

Recursos

Químicos

- Acrílico autopolimerizable Nic tone, mdc dental®, México.
- Bromuro de potasio Merk grado espectroscópico, Uvasol B00449570100
- Cáscara de arroz de la arrocería Covadonga S.A. de C.V, México.
- Dióxido de silicio (sílice SiO₂) de la casa comercial DEGUSA, Aerosil R927, CAS No 60842-32-2 Res 68611-44-9 Lot. 103641711, NJ,USA
- Ionómero vítreo experimental desarrollado en el LIMD-UNAM
- Solución de cera microcristalina en tolueno
- Vaselina
- ZrO₂ 100 nm CAS 1314-23-4 lote 5544760 SIGMA Aldrich USA
- ZrO₂ 5 micras CAS 1314-23-4, lote 230693 SIGMA Aldrich USA

Materiales

- Crisol de alúmina 50mL Coors Tek USA
- Espátula de plástico
- Espátula para cementos tipo Tarno
- Frascos de vidrio tipo Gerber
- Guantes de aislamiento térmico
- Guantes de látex
- Lija de agua grano 150, 320,500,600 y 1000, Fandely, Mex.
- Moldes de acero inoxidable para todas las técnicas (ver metodología)
- Mortero y pistilo de porcelana Coors Tek USA
- Mortero y pistilo de cuarzo Coors Tek USA
- Papel absorbente
- Papel encerado
- Papel parafilm "M" Pechiney plastic packaging, Chicago IL. 60631
- Pastilladora
- Pinza para cubilete
- Prensa hidráulica
- Probeta graduada de vidrio de 100mL.Pyrex, México
- Tamiz Montiel Inox Malla: 100, 200, 300, 325 y 400 México
- Taza de hule
- Vasos de precipitados 100mL, Pyrex, México
- Vasos de precipitados de boca ancha de 500mL, Pyrex, México

Equipo

- Cámara Ambientadora de 37°C 90% humedad Polyscience Mod. 106B 00351 USA
- Cámara Ambientadora en seco de 37°C Horno Felisa Fe-291d México
- Equipo de FTIR Nicolet Nexus FTIR 760 USA
- Estufa Hanau 115volts 1650Watts, mod. 143A e.035 225 Guadalajara, México
- Horno eléctrico, Lindberg SIB México

- Lámpara Elipar™ FreeLight™2 3M ESPE Fast-Curing Cordless LED Light, USA
- Máquina Universal de pruebas mecánicas INSTRON -5567 SER.5567P 7728 USA
- Microdurómetro MATZUSAHUA MTH2 1991 Japón
- Molino de bolas US Palestina OH 44413
- Pulidor metalográfico Buehler Ltd, Alemania

Instrumentos

- Balanza analítica Adventurer Ohaus Corp. Mod. 203797 China
- Cronómetro Sper Scientific Mod. 06099695-02 Hong Kong
- Radiómetro 1 Led Radiometer by Demetror Ser. 79302364 Kerr USA
- Radiómetro 2 optilux Radiometer Ser. 142393 USA
- Vernier de precisión $\pm 0.01\text{mm}$ Mitutoyo Cd-6 Csx 500-196-20 Ser. 07565848, Japón

Método

Obtención del dióxido de silicio a partir de la cáscara de arroz, (SiO_2 RH)

Se realizaron pruebas piloto para elegir el método para la obtención del SiO_2 RH, en ellas varió el tratamiento pre calcinación (temperatura del agua de lavado, número de lavados, etc.) y el tiempo de calcinación (24h, 48h, y 72h). El método para la obtención del material utilizado en la presente investigación fue definido por haber producido la mayor cantidad de silicio y la mínima cantidad de elementos traza encontrados por FRX. A continuación se describe el método elegido.

Se le da un primer lavado a la cáscara de arroz obtenida de la arrocería Covadonga S.A. de C.V. con agua corriente a temperatura ambiente. Se deja secar la cáscara al sol. Una vez seca se coloca en botellas de plástico para realizar un segundo lavado con agua corriente a 75°C . Después se realizan seis lavados adicionales alternando entre agua corriente a temperatura ambiente y a 75°C . Después se centrifuga con agua des-ionizada a 3000 revoluciones por minuto por 15 minutos a 25°C . Se repite el centrifugado con agua des-ionizada dos veces más. Posteriormente se pone en una coladera plástica (1mm apertura) y se lava con acetona. Se extiende la cáscara en una charola con papel absorbente para eliminar el agua y volatilizar la acetona restante. Luego se tuesta en un recipiente de teflón al fuego directo para facilitar la molienda. Posteriormente se muele en un molino de aspas y se selecciona la parte más fina en un colador de plástico. Por último la muestra se calcina a 500°C por 48 horas, se muele y se tamiza en malla 400.

Cálculo para determinar el tamaño de muestra

Para determinar el número de muestras necesarias para obtener un nivel estadístico confiable ($\beta = 0.04$) para las pruebas mecánicas se utilizó el método de Tang. El resultado para obtener un error tipo II (β) de 0.04, fue de un número de muestra (r) de 15 en cada prueba, el nivel de significancia (α) al que se calculó fue de 0.05.⁸⁶

Preparación de las muestras para las pruebas mecánicas

En todos los casos se usaron condiciones de humedad y temperatura controlada ($50\% \pm 5\%$, $23 \pm 1^\circ\text{C}$) a 24 horas como se describe en la metodología indicada en las normas No. 27 y 96 de la ADA para la preparación de las muestras. Se emplea una proporción Polvo/Líquido (P/L) de 2.5:1 en peso de los componentes del *IVMR exp* (definida por un estudio piloto). La cantidad usada depende del tamaño del molde para cada prueba. En todos los casos se usan moldes de acero inoxidable. Todas las muestras se realizan con un tiempo de mezclado de 30 segundos y 20 segundos de polimerización. Este procedimiento se realiza según la forma y tamaño de muestra para cada prueba; es decir: En el caso de las muestras de resistencia a la compresión y microdureza el diámetro de la punta de la lámpara cubre el de la muestra, así que sólo es necesario polimerizar por ambos lados de la muestra, a diferencia de las muestras de flexión, para las que es necesario polimerizar en tres puntos (en las dos orillas y el centro de la muestra) de cada lado, debido a la longitud de la muestra. La intensidad de la lámpara debe monitorearse, verificando 800 mW/cm^2 cada 3 muestras. Los moldes se lubrican con una solución de tolueno y cera microcristalina al 3%, para impedir la adhesión de la mezcla a los moldes. Después del fotocurado se coloca el sistema (prensa, molde y muestra) dentro de un ambientador a $37^\circ\text{C} \pm 1$ y $90\% \pm 5$ de humedad por una hora. Posteriormente se saca el molde de la prensa y se retiran los excedentes del material con una lija de grano 600 en una superficie plana. Después se retira la muestra del molde y se coloca 23h en agua a $37^\circ\text{C} \pm 1$. Las muestras se retiran del agua y se ambientan 5 minutos antes de cada prueba a $23 \pm 1^\circ\text{C}$.

Una vez obtenidos los resultados de cada prueba se les aplicó análisis estadístico ANOVA de una vía, con un nivel de significancia $\alpha=0.05$ y en su caso pruebas post-hoc, Dunnett y Tukey.

Resistencia a la flexión

Se usan moldes rectangulares de $25(\pm 2) \times 2(\pm 0.1) \times 2(\pm 0.1)$ mm indicados para la prueba de flexión, se colocan ambas partes del molde sobre una lámina de vidrio cubierta por una cinta de poliéster (mylar). Estos moldes se rellenan con el material inmediatamente después de la mezcla, sin dejar espacios o burbujas. Con el molde ligeramente sobre obturado se coloca otra cinta mylar y sobre ésta otra lámina de vidrio. Se ejerce presión y se elimina el material excedente, para después introducirlos en las prensas y fotocurar. A las 24 horas, se mide con el vernier la base y la altura de la muestra, por último se coloca cada muestra en la máquina universal de pruebas mecánicas INSTRON para la prueba de flexión en 3 puntos. La prueba se realiza a una velocidad de prueba de 0.75 ± 0.25 mm/min, con una proporción de carga de 50 ± 16 N/min (de acuerdo a la norma 27 de la ADA) hasta la falla de la muestra. Los datos se procesan primero realizando la conversión a unidades de esfuerzo - deflexión (las fórmulas para esta prueba se encuentran mencionadas en los anexos) para poder obtener posteriormente la resistencia a la flexión y el módulo elástico.

Prueba de Microdureza

Se coloca el material inmediatamente después de la mezcla en moldes cuadrados de 3 mm de profundidad y un área mínima de 12 mm^2 previamente lubricados. Se coloca cinta mylar por ambos lados de los moldes cubriendo con placas de vidrio. Se prensa y se fotocura. A las 24 horas del mezclado y fotocurado, se obtienen las muestras y se cubren con acrílico dejando una cara de la muestra a la vista, esta se pule con abrasivo grano 150, 320, 500, 600, 1000 y paño, al mismo tiempo que se verifica que queden paralelas las bases de acrílico. La medición de microdureza Vickers se lleva a cabo en un micro-durómetro, con una carga de 10 gramos fuerza (gf) por 10 segundos. Se realizan diez indentaciones por muestra. De cada indentación se obtiene la medida de las dos diagonales, misma que se promedia para obtener el número de dureza Vickers (HV).

Prueba de resistencia a la compresión

Se introduce el material inmediatamente después de la mezcla en moldes cilíndricos con dimensiones de 4 mm de diámetro y 6 mm de alto previamente lubricados. Ya empacado el material se colocan tiras de cinta mylar en los extremos superior e inferior del molde. Sobre la cinta se colocan dos placas metálicas a cada lado para

introducirlas en las prensas y eliminar el material excedente. Inmediatamente después se saca el molde de la prensa y se eliminaron las placas metálicas, para colocar las placas de vidrio sobre la cinta y fotocurar por ambos lados. Posteriormente se colocan las muestras en las condiciones de inmersión ya mencionadas. A las 24 horas se retira la muestra de estas condiciones y se le mide el largo y diámetro, luego se sitúa cada muestra en la máquina universal de pruebas mecánicas INSTRON. La prueba se realiza de acuerdo a la norma 96 ADA, a una velocidad de 0.75 mm/min. ± 0.30 mm/min, en un intervalo de carga de 50 N/min ± 16 N/min, aplicando la carga compresiva en el eje longitudinal de la muestra tomando la lectura registrada hasta la falla. Los datos se procesan realizando la conversión a unidades de esfuerzo-deformación para después obtener la resistencia a la compresión y el módulo elástico para esta prueba.

Capítulo 4: Parte experimental

Resultados

Caracterización por Fluorescencia de RX

Los resultados de la composición del dióxido de silicio, obtenidos por fluorescencia de RX de cada una de las calcinaciones realizadas, se muestran en la **Tabla 1**. Hasta arriba se da la referencia: DEGUSA Aerosil R-972, en el segundo renglón se muestra el SiO₂ RH obtenido según el procedimiento descrito en la metodología, este se eligió para ser utilizado como aditivo en el ionómero objeto de este estudio. Del tercer al sexto renglón se muestran los resultados de otros procedimientos de lavado y permanencia en la mufla, mismos que se desecharon ya que contienen menor cantidad de SiO₂ y más contenido de materiales traza

Tabla 1. Porcentajes obtenidos por Fluorescencia de RX de los SiO₂ provenientes de los cinco procedimientos con diferentes condiciones de preparación. Como referencia se utiliza el sílice comercial DEGUSA, Aerosil R-972.

Componente	SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe total	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
DEGUSA (R-972)	98.696	0.004	---	0.053	---	0.102	0.006	0.150	0.015	0.009
SiO ₂ RH	95.259	0.009	---	0.174	0.085	0.458	0.760	0.132	0.096	0.296
RHCOVA1	94.496	0.010	---	0.165	0.156	0.661	0.597	0.359	1.653	1.139
RHCOVA2	93.790	0.009	0.140	0.127	0.168	0.645	0.579	0.383	1.603	1.073
RHCOVA3	91.720	0.007	0.106	0.112	0.152	0.629	0.580	0.398	1.600	0.952
RHCOVA4	92.790	0.021	0.001	0.226	0.108	0.717	0.881	0.162	0.227	0.625

NOTA: los resultados de la suma no resultan en 100% debido a que existe una pérdida por calcinación en la preparación de las muestras. Los compuestos presentes son compatibles con la vida, adicionalmente la cantidad que se utiliza del material en ningún caso constituye un riesgo de toxicidad, pues en el caso de que se presentara difusión en el sólido en que se encuentran, la cantidad liberada estaría muy por debajo de la dosis letal media que es entre 30 y 50 mg/kg de peso.^{80, 87}

Caracterización por Espectroscopía Infrarroja

El espectro FTIR fue realizado al SiO₂ RH se compara con una base de datos ya reportada⁸⁷⁻⁹⁰ y presenta las bandas características del SiO₂.

El análisis infrarrojo del SiO₂ RH se presenta en la figura 1, este muestra las bandas características del silicio. Las bandas presentes y su asignación son: en 1634cm⁻¹: Si-OH, en 1113 cm⁻¹: Si-O, O-Si-O, Si-O-Si, para 823 cm⁻¹: Si-O-Si, en 466 cm⁻¹: Si-O, O-

Si-O, Si-O-Si y para 3747 cm^{-1} O-H.⁸⁷⁻⁹⁰

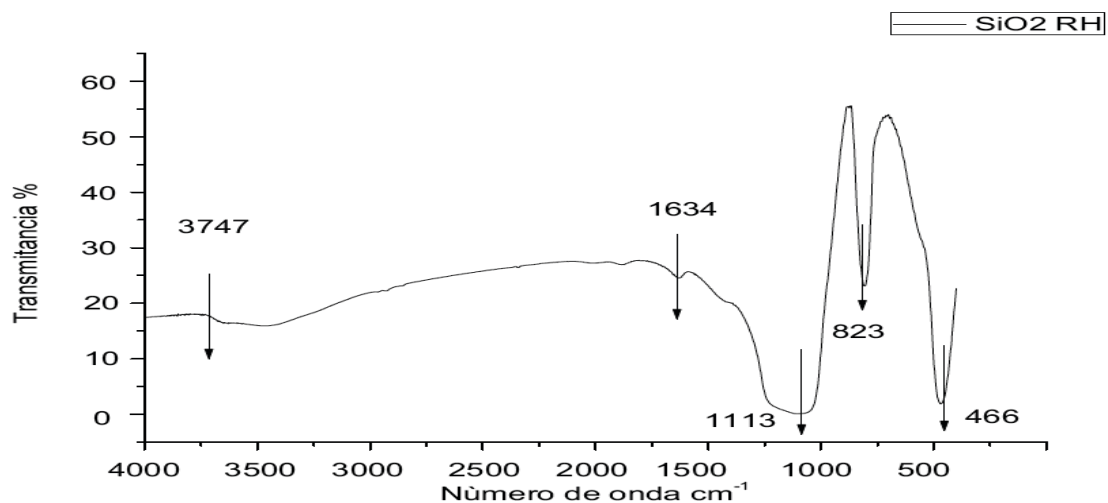


Figura 1. Espectro FTIR del SiO₂ RH.

Caracterización por Difracción de RX (DRX)

El Análisis de DRX que fue realizado al SiO₂ y al ZrO₂ usados como aditivos y al polvo del *IVMR exp* mezclado con ZrO₂ se presentan a continuación. El que corresponde al SiO₂ RH se presenta en la **Figura 2**; el difractograma de SiO₂ de la marca DEGUSA Aerosil R-972 en la **Figura 3**; en la **Figura 4** se muestra el DRX de ZrO₂ micrométrico (Zr 5 μm), en la **Figura 5** el correspondiente a ZrO₂ nanométrico (Zr Nano), el de polvo del *IVMR exp* mezclado con *Zr Nano* en la **Figura 6**, y el *IVMR exp* mezclado con *Zr 5 μm* en la **Figura 7**.

En este análisis se encontró que en ninguno de los SiO₂ hay presencia de fases cristalinas, todos son materiales amorfos ya que consisten solamente en una curva. Ésta es una característica de los materiales amorfos que a diferencia de los materiales cristalinos presentan un patrón definido. En nuestro caso el ZrO₂ muestra ser un material de tipo cristalino que corresponde al patrón de la baddeyelita (99-100-7931) y la única diferencia entre las dos muestras de ZrO₂ con distinto tamaño de partícula es el ancho de los picos, teniendo picos más anchos el del aditivo de partícula más pequeña: Zr Nano⁹²

El Análisis de DRX del *IVMR exp* mezclado con ZrO₂ en los dos porcentajes usados, así como en los dos tamaños de ZrO₂, se muestran en la **Figura 6** y **7**. Se observa, como se esperaba, una combinación de ambos comportamientos en todas las muestras. Se encuentra la curva característica de los materiales amorfos,

(correspondiente al *IVMR exp*), y se distingue el patrón de difracción de la baddeleyita (ZrO_2 cristalino).

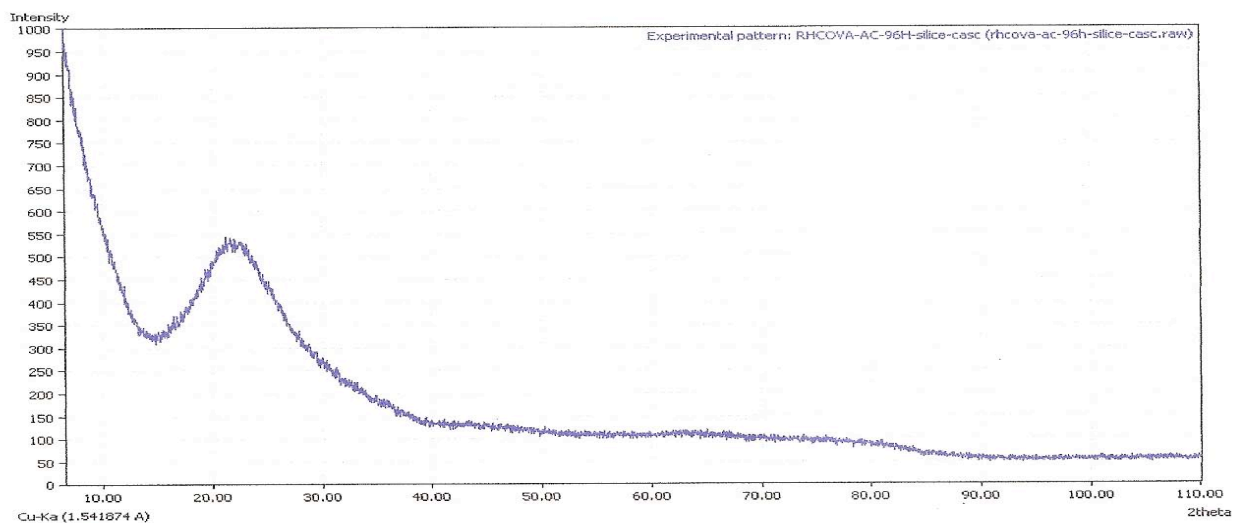


Figura 2. Patrón de difracción del sílice de cáscara de arroz

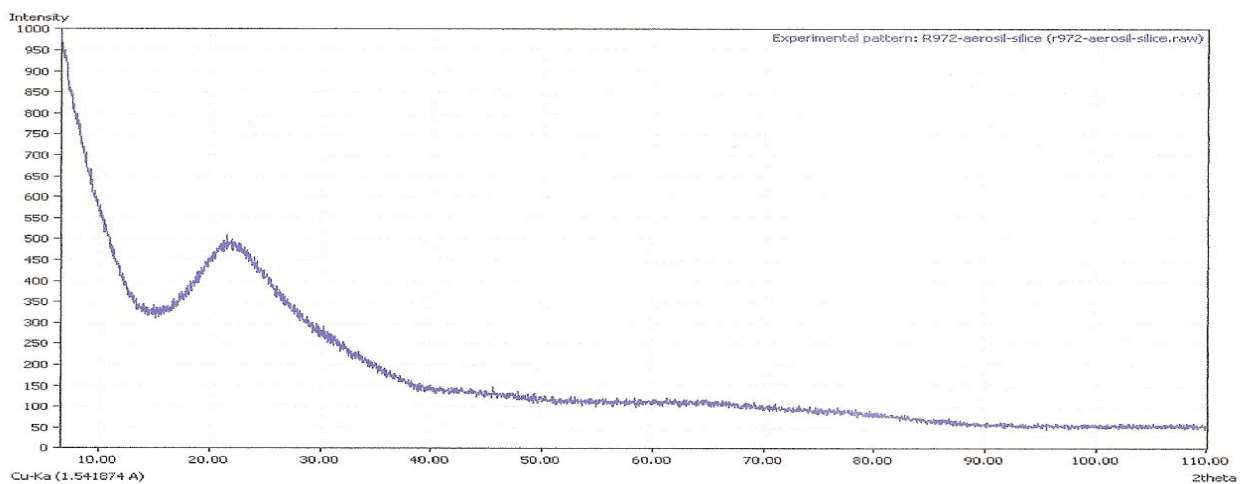


Figura 3. Patrón de difracción del aerosil R972

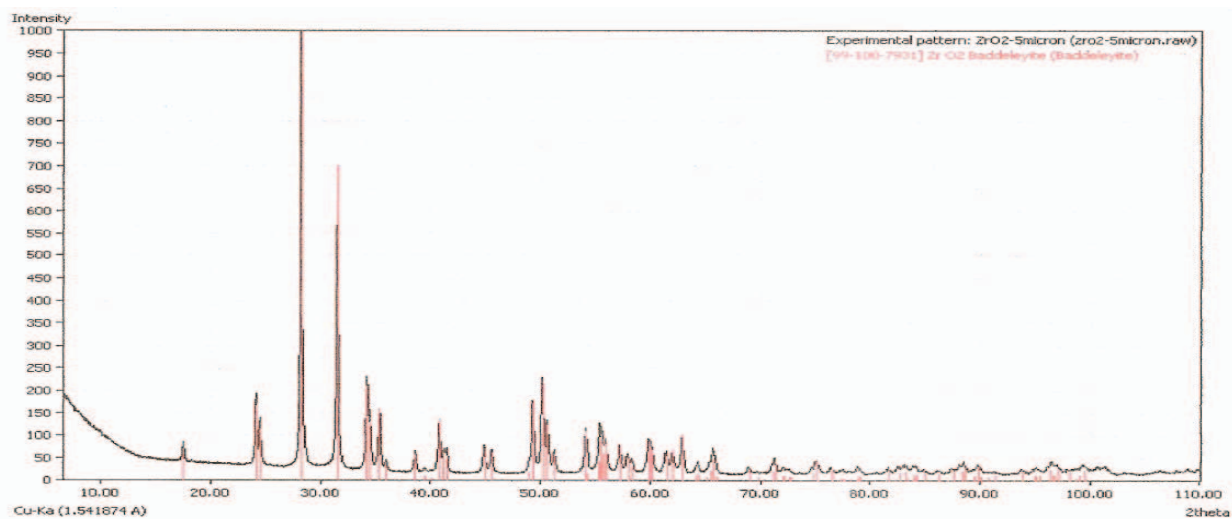


Figura 4. Patrón de difracción de la Zr 5 µm

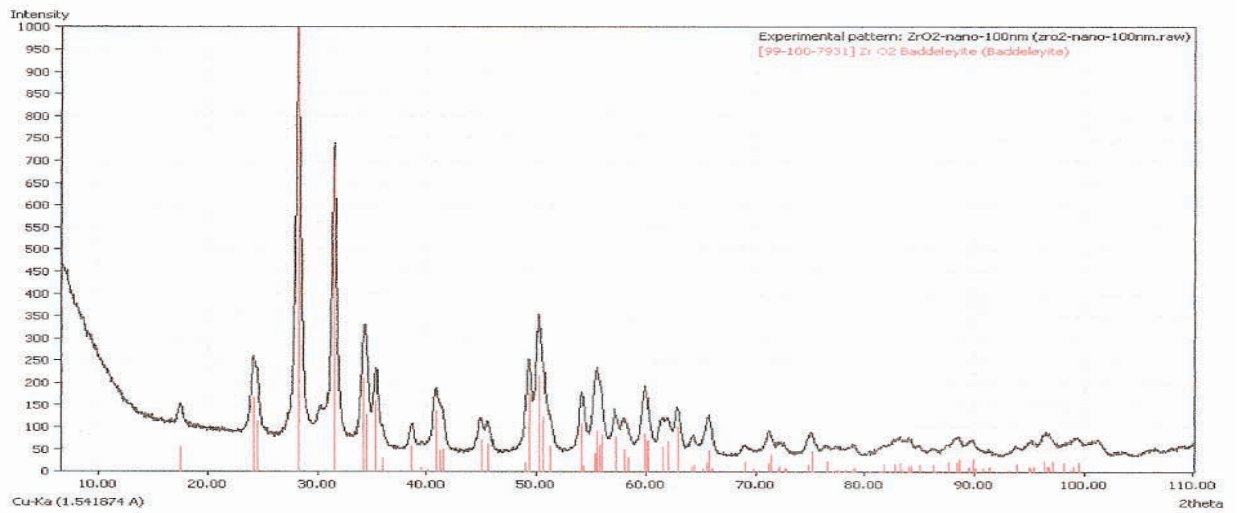


Figura 5. Patrón de difracción de la Zr Nano

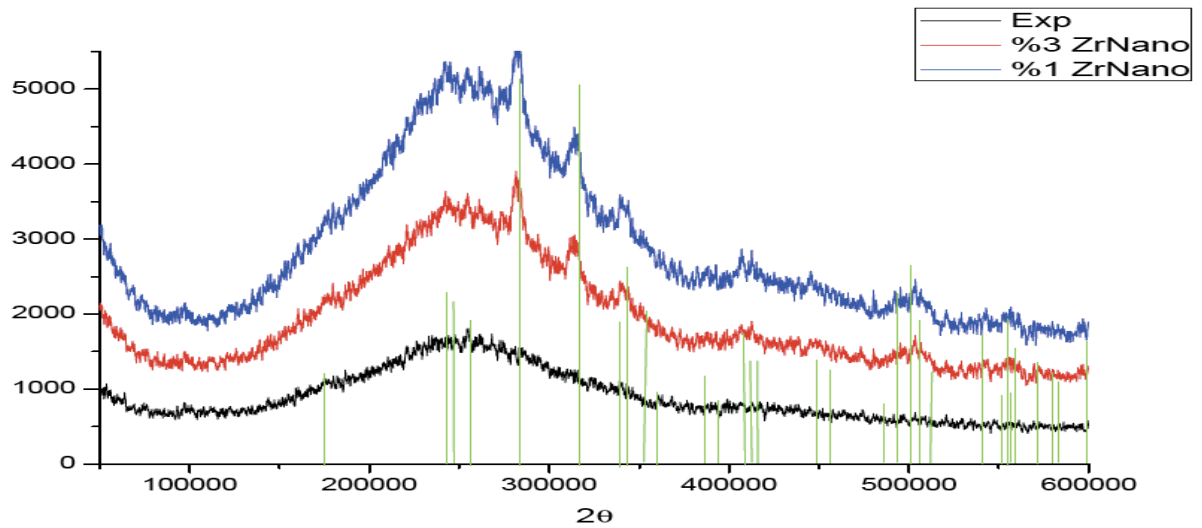


Figura 6. Patrón de difracción del IVMR exp mezclado con Zr Nano en 1 y 3%.

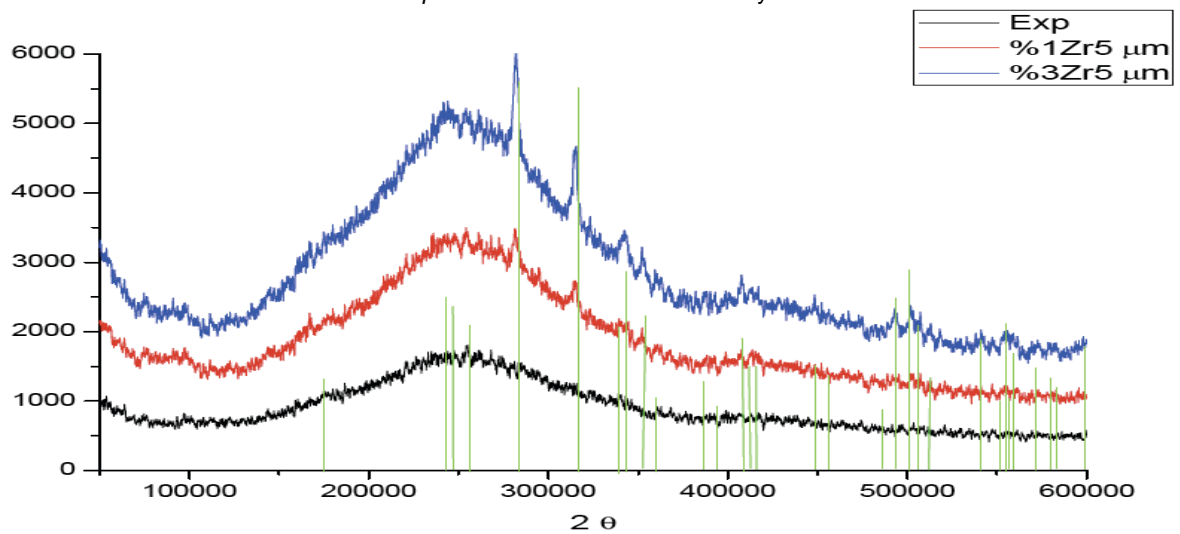


Figura 7. Patrón de difracción del IVMR exp mezclado con Zr 5µm en 1 y 3%.

Caracterización por Adsorción de Nitrógeno BET

Este análisis fue aplicado a las muestras de los materiales usados como aditivos y como referencia al aerosil R-972 DEGUSA. En éste se determina el volumen del poro y el área específica. Los resultados del ZrO_2 se presentan en la **Tabla 2** (5 μm) y 3 (Zr nano). Los resultados del SiO_2 RH se muestran en la **Tabla 4** y los del SiO_2 DEGUSA Aerosil R-972 en la **Tabla 5**. A la derecha de cada tabla se presentan las isotermas de cada análisis (gráficas volumen contra presión). En estas gráficas las líneas en rojo y azul refieren la entrada y salida del gas. A una misma presión, la separación entre dos puntos de dichas líneas, indica la irregularidad de las partículas. El volumen de la curva contribuye a la determinación del área específica. En la **Tabla 6** se concentran los valores de los materiales examinados. Se observa que el valor más alto de área específica lo obtuvo el SiO_2 RH.

Tabla 2. Resultados obtenidos de área específica y volumen de poro del aditivo Zr5 μm

Muestra	Área BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]
Zr5 μm	4.31	0.0246

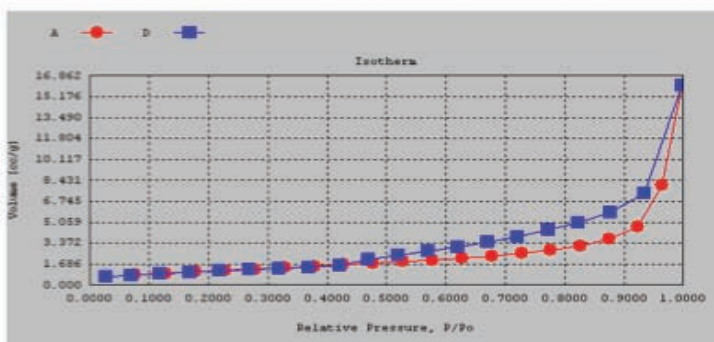


Tabla 3. Resultados obtenidos de área específica y volumen de poro del aditivo Zr Nano

Muestra	Área BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]
Zr Nano	47.16	0.2049

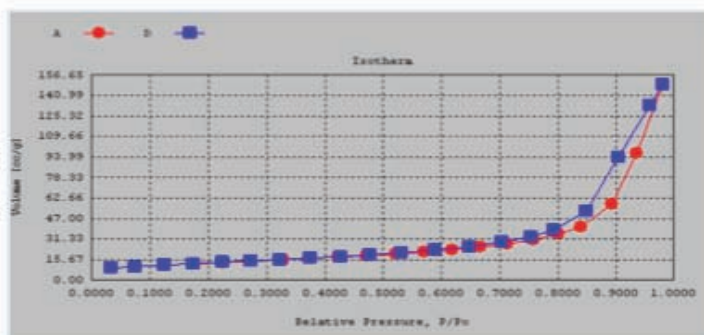


Tabla 4. Resultados obtenidos de área específica y volumen de poro del sílice aerosil R972

Muestra	Área BET [m ² /g]	Volumen de Poro [cm ³ /g]
R972	96.78	0.2232

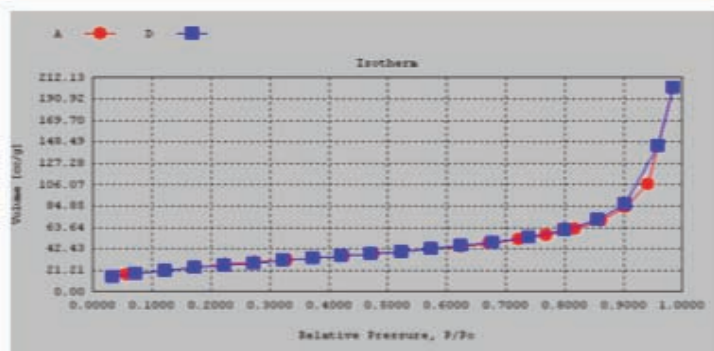


Tabla 5. Resultados obtenidos de área específica y volumen de poro del SiO₂ RH

Muestra	Área BET	Volumen de Poro
	[m ² /g]	[cm ³ /g]
SiO ₂ RH	243.21	0.3023

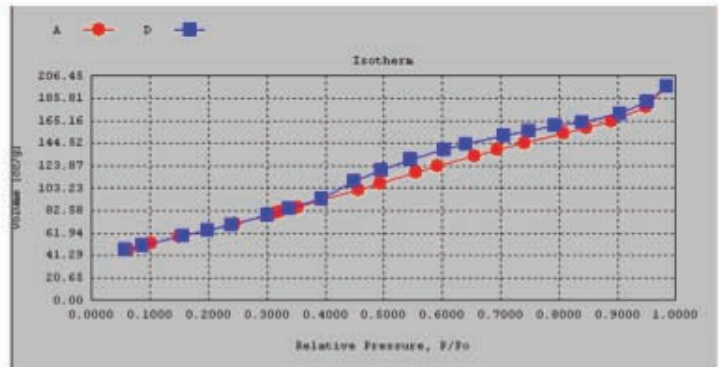


Tabla 6 . Comparación de los resultados de BET

Material	SiO ₂		ZrO ₂	
	R- 972	SiO ₂ RH	Zr5 μm	Zr Nano
Área específica m ² /g	96.78	243.21	4.31	47.16
Volumen de poro cm ³ /g	0.2232	0.3023	0.0246	0.2049

Caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Este estudio fue realizado tanto en los materiales aditivos como en la mezcla con el IVMR exp, a continuación se presentan las observaciones de las micrografías de los materiales aditivos.

En la **Figura 8** se muestra el SiO₂RH en amplificación 200x. Se observa que existen tamaños muy diversos y formas irregulares. Esta micrografía indicó la necesidad de moler y tamizar en malla 400 el material y sólo usar como material aditivo aquellas partículas menores a lo que corresponde esta malla, que son 35 micras. En la **Figura 9** se muestra el material ya molido y tamizado. En la **Figura 10** se observa el SiO₂ comercial de la casa comercial DEGUSA. En esta imagen se distingue la morfología regular y los aglomerados. Las partículas de Zr 5 μm a 3000x se exhiben en la **Figura 11**. En ésta se observa morfología regular y semiesférica, del Zr 5 μm. En la **Figura 12**, se presenta una micrografía de las partículas de Zr Nano a 3000x, que muestran una morfología similar a las Zr 5μm regular y semiesférica. La **Figura 13** muestra el material *IVMR exp* sin aditivos, donde puede observarse la integración de las partículas con la matriz y las diferentes morfologías existentes de las partículas del ionómero vítreo. Las **Figuras** de la 14 a la 16 son muestras del *IVMR exp* mezclado con 3% Zr 5 μm a diferentes aumentos. En ellas se buscaron las partículas de zirconia, las cuales se indican con una flecha (↑). Éstas, son de color más claro, de forma diferente y mismo tamaño de las partículas de Zr 5μm que se agregaron. Se realizaron

acercamientos donde se observa la integración a la matriz. El análisis elemental EDS (mostrado en la **Figura 17**), mismo que corroboró presencia de Zr.

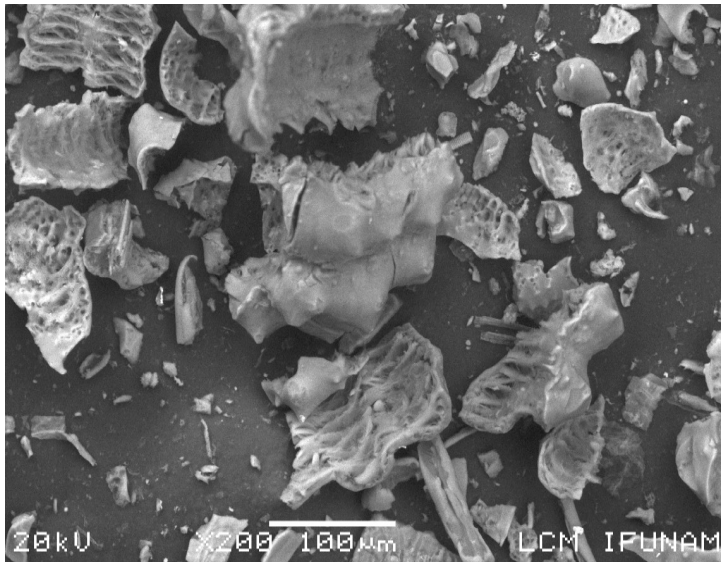


Figura 8.

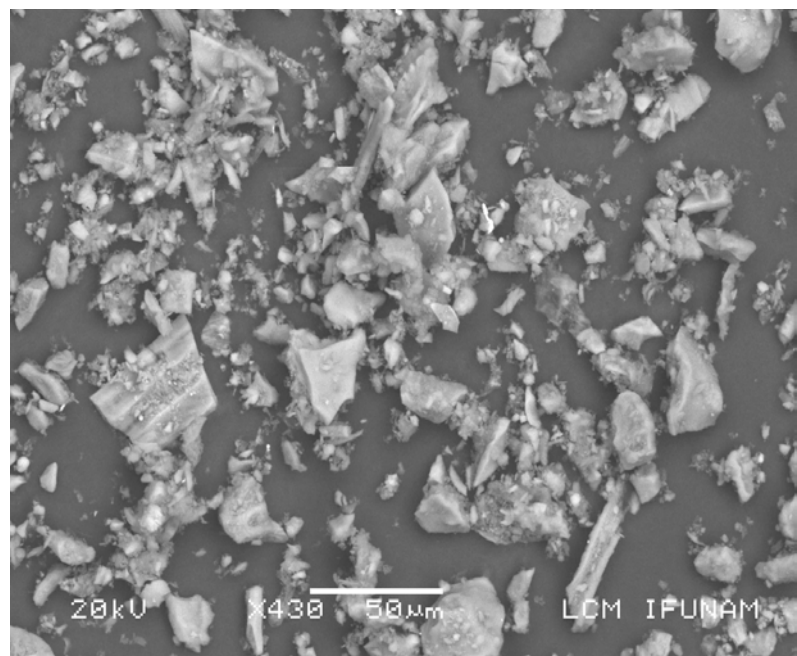
Micrografía obtenida por MEB de partículas SiO_2 RH antes del molido y tamizado (200x)

Fuente: Directa

Figura 9.

Micrografía obtenida por MEB de SiO_2 RH molido y tamizado

Fuente: Directa



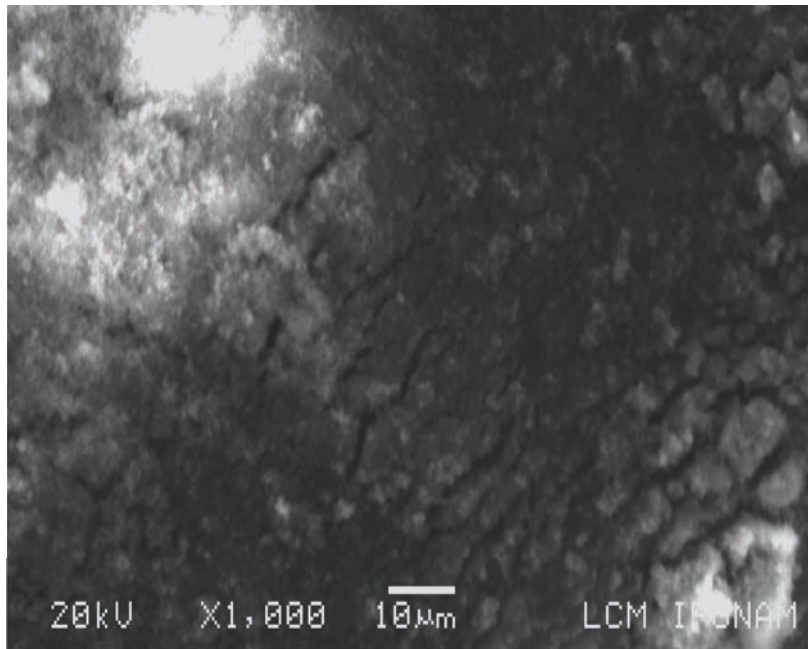


Figura 10.

Micrografía obtenida por MEB de partículas de sílice DEGUSA

Fuente: Directa

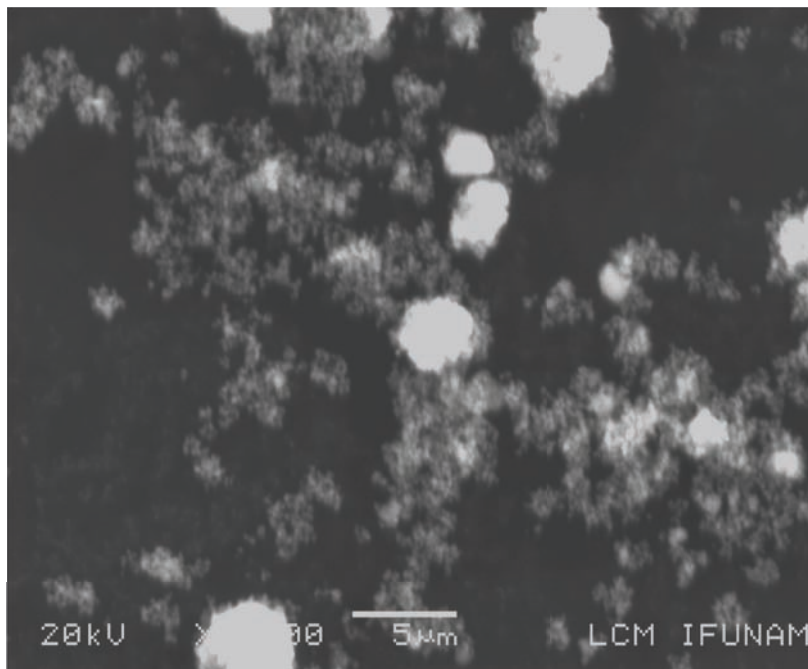


Figura 11.

Micrografía obtenida por MEB de partículas de Zr 5 µm a 3000x

Fuente: Directa

Figura 12.

Micrografía obtenida por MEB de partículas de Zr Nano a 3000x

Fuente: Directa

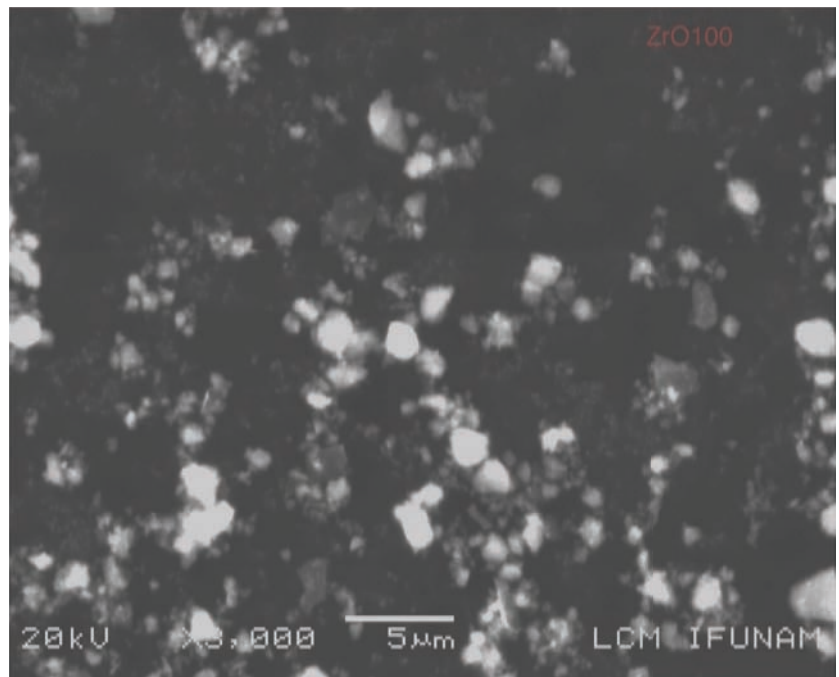
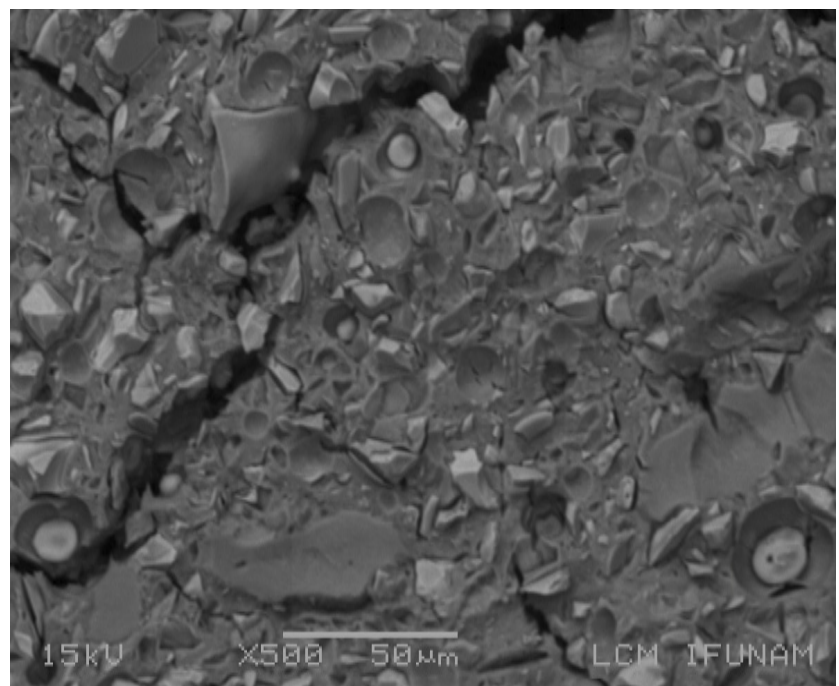


Figura 13.

Micrografía obtenida por MEB de IVMR exp sin aditivos

Fuente: Directa



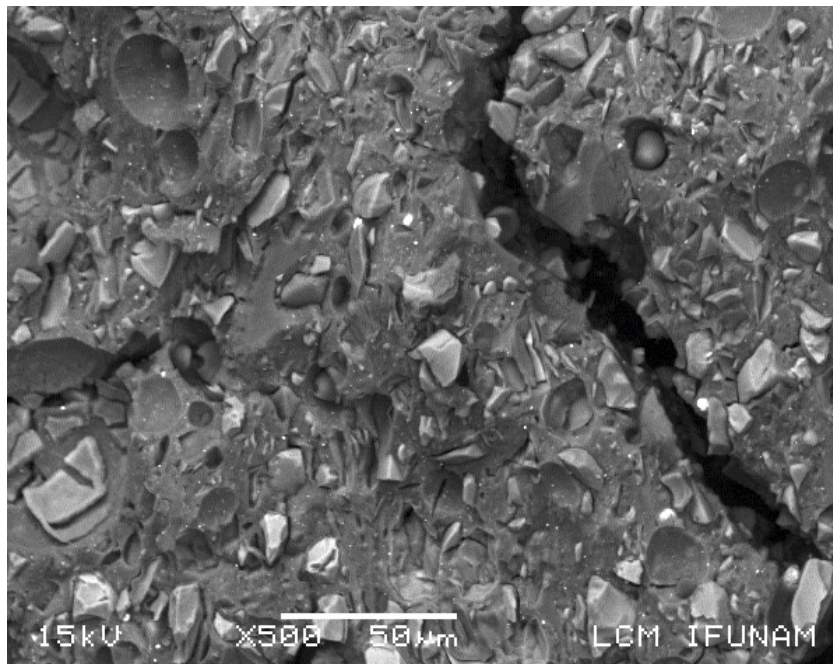


Figura 14.

Micrografía obtenida por MEB de la mezcla del IVMR exp con 3%Zr5µm

Fuente: Directa

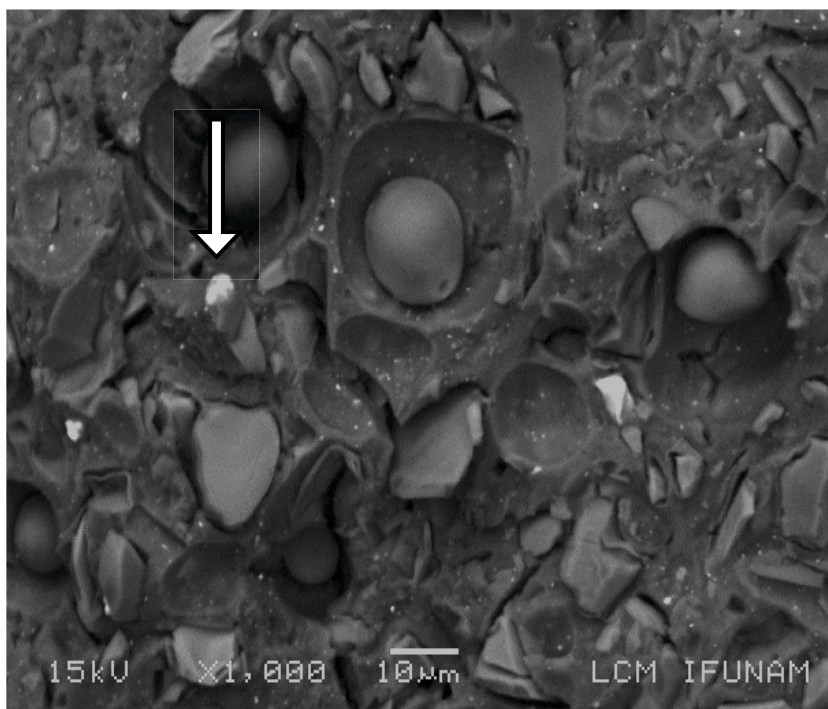


Figura 15.

Micrografía obtenida por MEB de la mezcla con 3%Zr5 µm, indicada una partícula de Zr

Fuente: Directa

Figura 16.

Micrografía obtenida por MEB de la mezcla con 3% Zr 5 μ m, a mayor aumento de la partícula Zr encontrada en la figura 15, se puede observar que esta partícula corresponde al tamaño 5 micras indicado por el fabricante.

Fuente: Directa

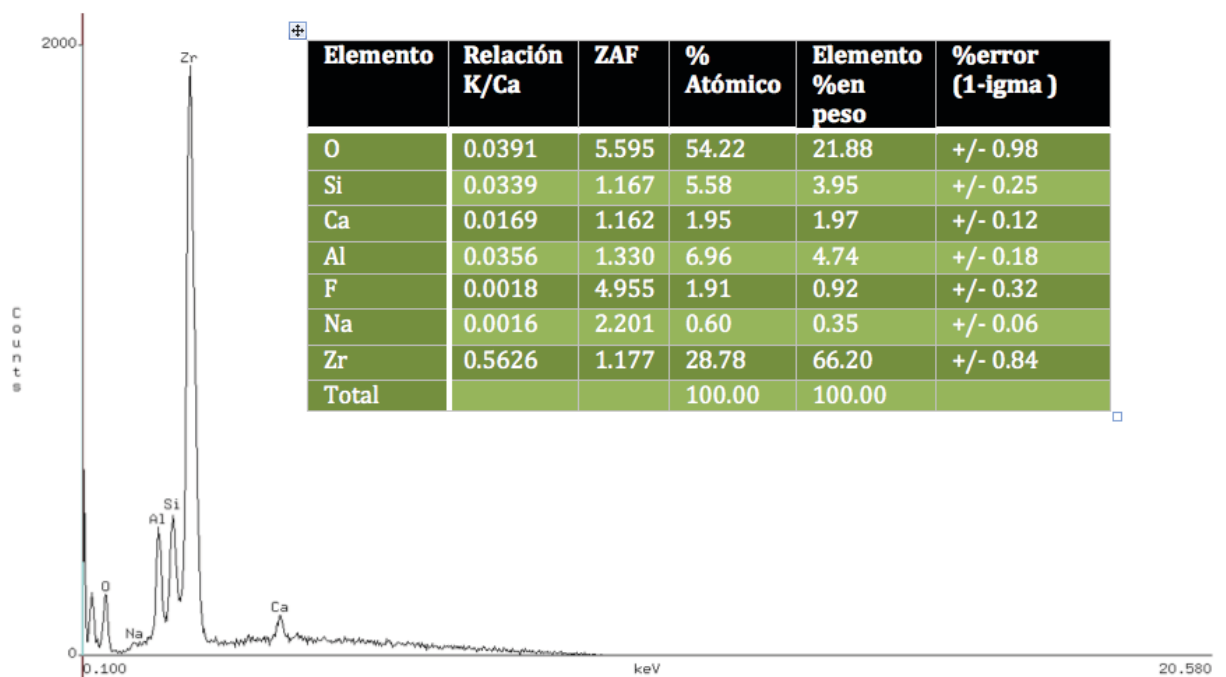
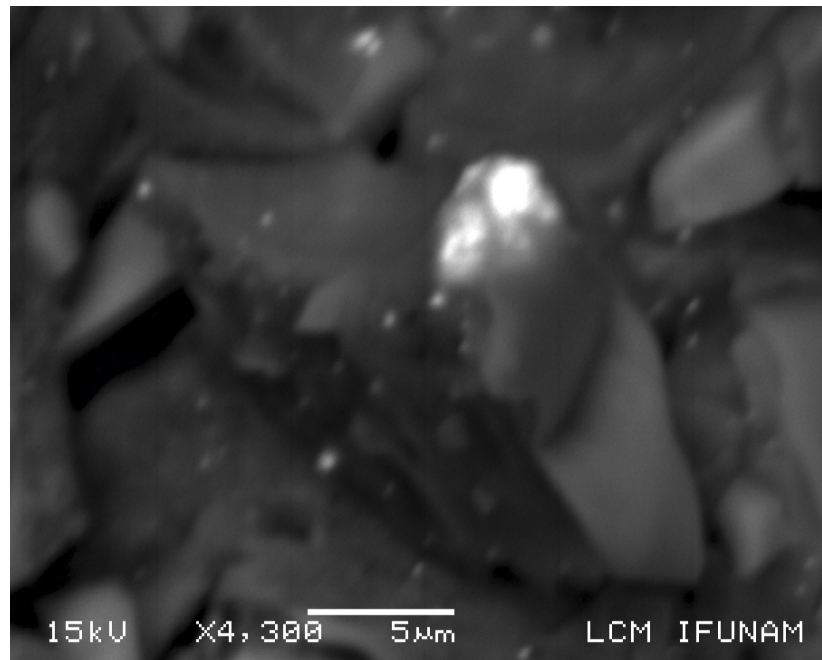


Figura 17. Análisis EDS, dirigido a la partícula más clara de la figura 15, el análisis elemental confirmó que es una partícula de Zr.

Las micrografías obtenidas por MEB de la mezcla del *IVMR exp* con 3% SiO_2RH se muestran de la **Figura 18 a la 21**. En ellas se buscaron las partículas de SiO_2RH . En la **Figura 22** se encuentran la gráfica y la tabla del análisis elemental EDS para un punto representativo de las partículas que se sospechaban fueran de SiO_2RH . El EDS logró evidenciar la presencia del elemento Si tanto en la mezcla sin agregado (**Figura 23**) como en la mezcla con el dióxido de silicio de cáscara de arroz (**Figura 22**). En la **Figura 20 y 21** se muestra el SiO_2RH con *IVMR exp* a 4300x y 8000x respectivamente. Las muestras fueron recubiertas con oro, con la finalidad de observar mejor la topografía que muestra el materia

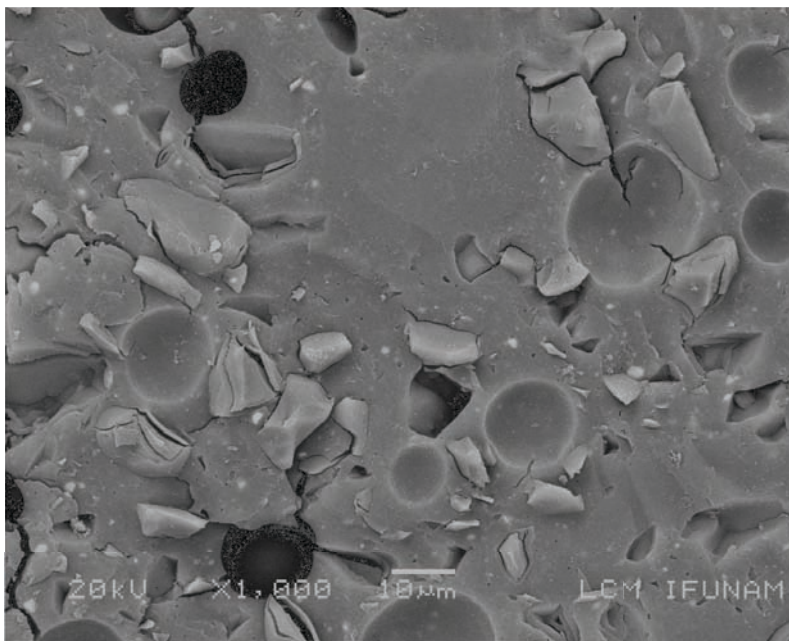


Figura 18.

Micrografía obtenida por MEB de la mezcla de *IVMR exp* con 3% SiO_2RH .

Fuente: Directa

Figura 19.

Micrografía obtenida por MEB de la mezcla de *IVMR exp* con 3% SiO_2RH a mayor aumento 4300x

Fuente: Directa

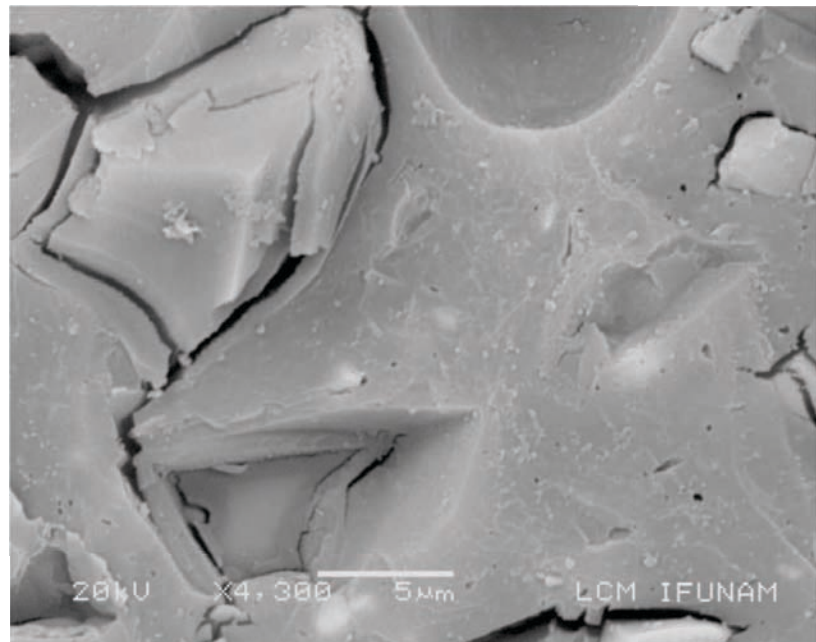
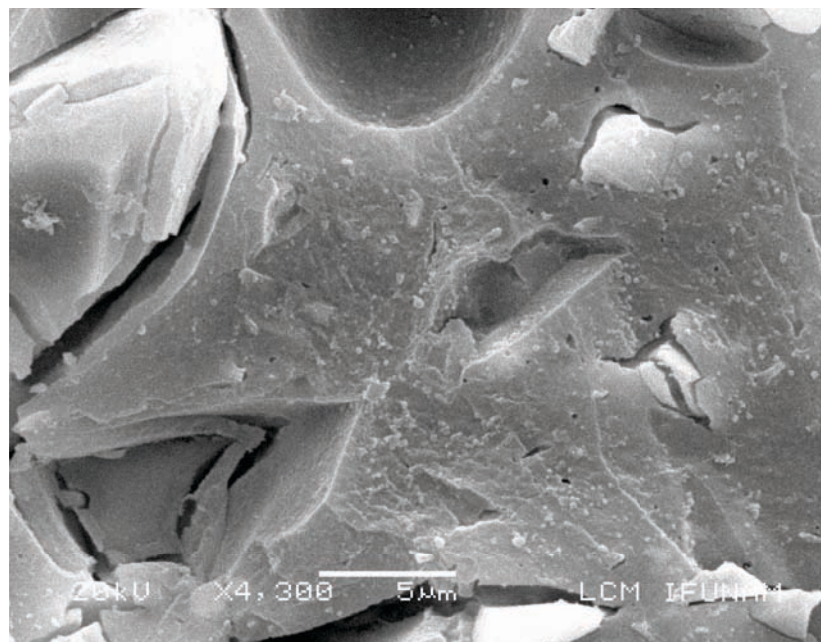


Figura 20.

Micrografía obtenida por MEB de la mezcla de *IVMR exp* con 3% SiO_2RH , recubiertas por oro.

Fuente: Directa



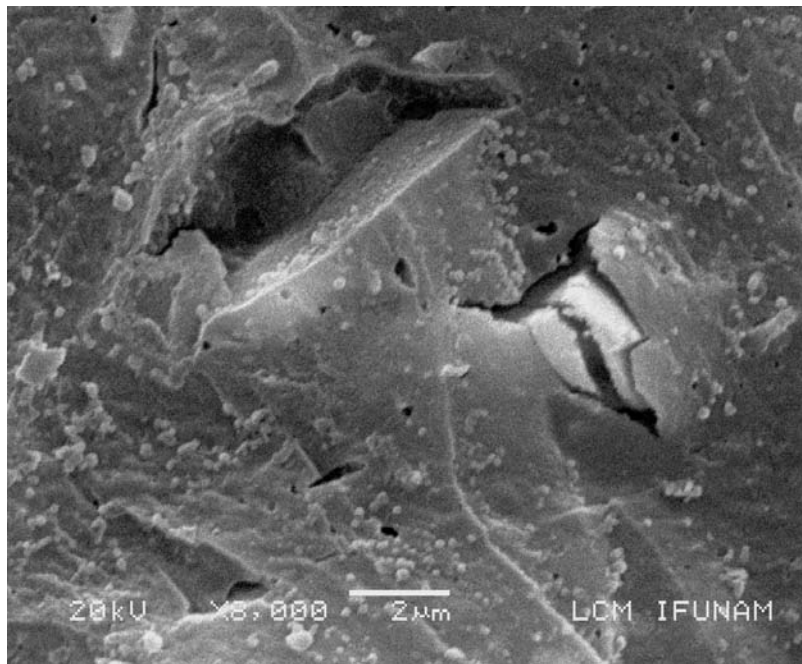


Figura 21.

Micrografía obtenida por MEB de la mezcla de IVMR exp con 3% SiO₂RH, recubiertas por oro.

Fuente: Directa

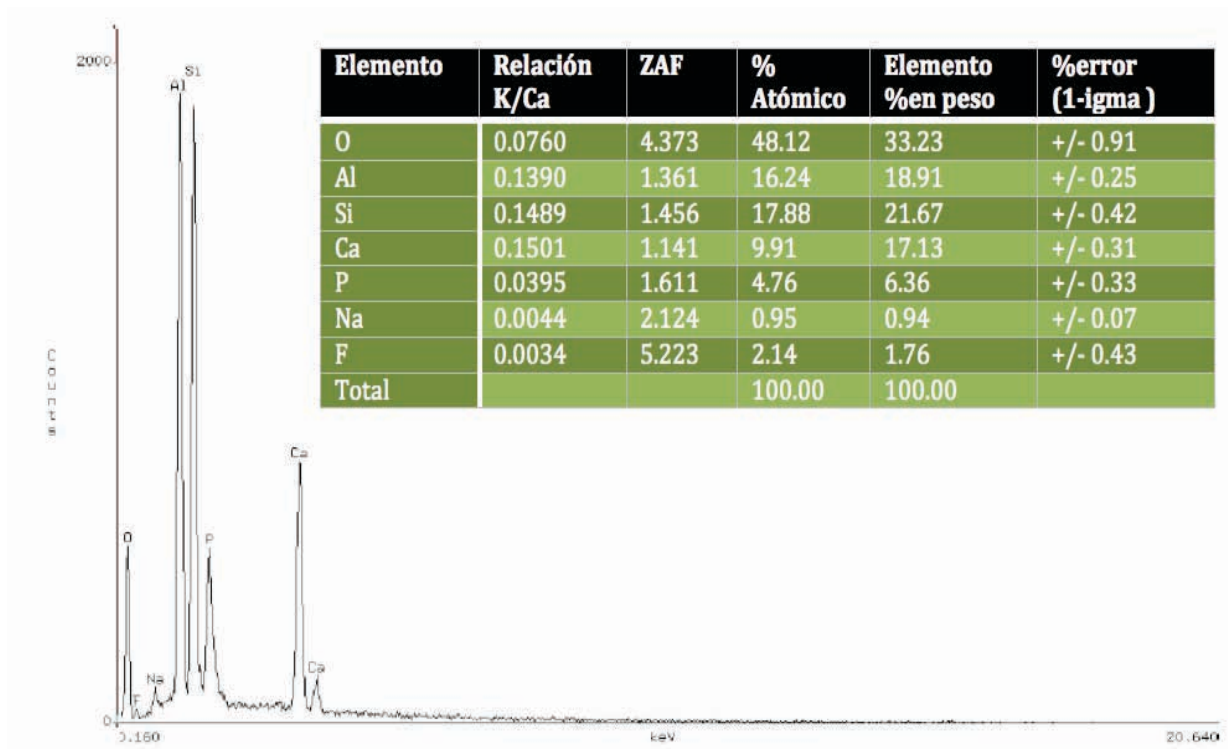


Figura 22. EDS análisis elemental de la mezcla 3% SiO₂ RH.

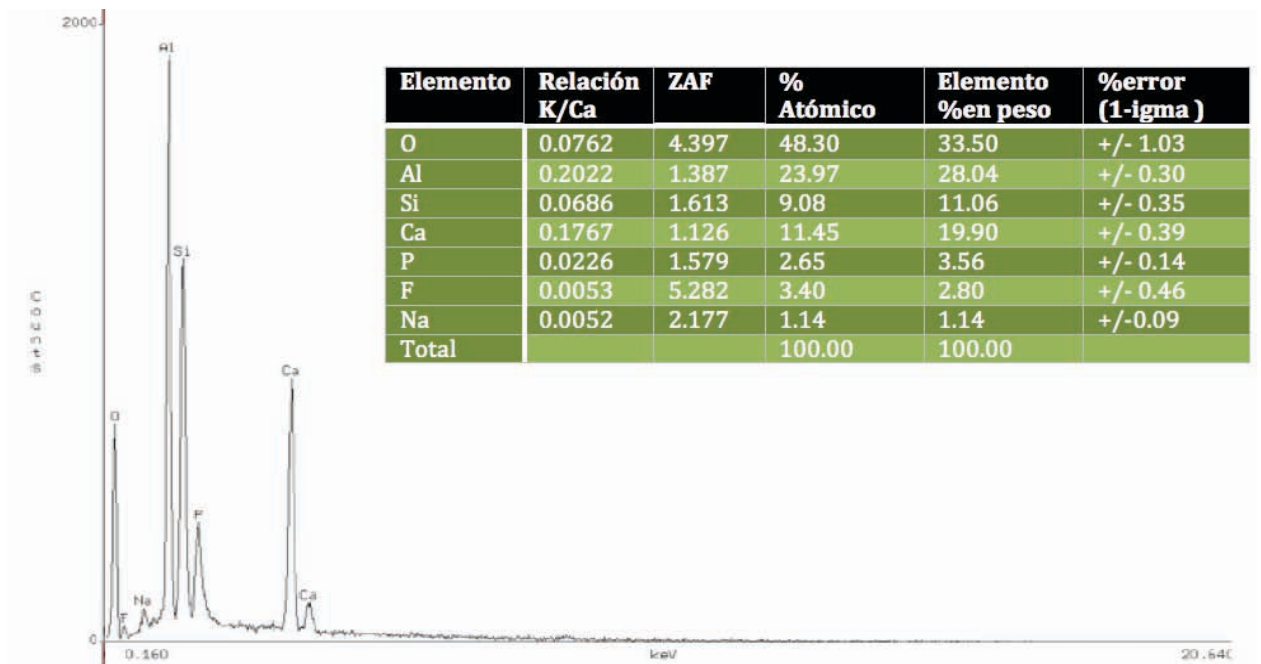


Figura 23. EDS análisis elemental de la mezcla de IVMR exp sin aditivos.

Caracterización por Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Este análisis fue aplicado al SiO₂RH y se presenta en las Figuras 24 y 25. En éstas se observa la morfología irregular de las partículas de SiO₂RH. Las imágenes de este material obtenidas por MET, también fueron utilizadas para realizar la curva de distribución de tamaño de partícula, donde se obtuvo un promedio de 102 nm. Este promedio es el obtenido después de haber molido y tamizado el material en la malla 400 y fue así como se agregó al IVMR exp. La Figura 25 muestra partículas más aisladas pero aun así su disposición es en aglomerados y su forma irregular. Con la finalidad de comparar la morfología y distribución se muestra la micrografía realizada al SiO₂ comercial en la Figura 26.

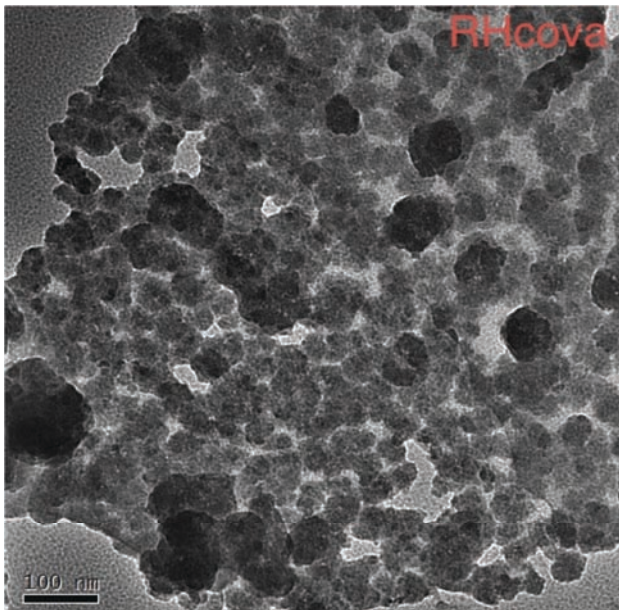


Figura 24.

Micrografía, muestra de SiO_2RH obtenida por TEM

Fuente: Directa

Figura 25.

Micrografía, obtenida por TEM del SiO_2RH

Fuente: Directa

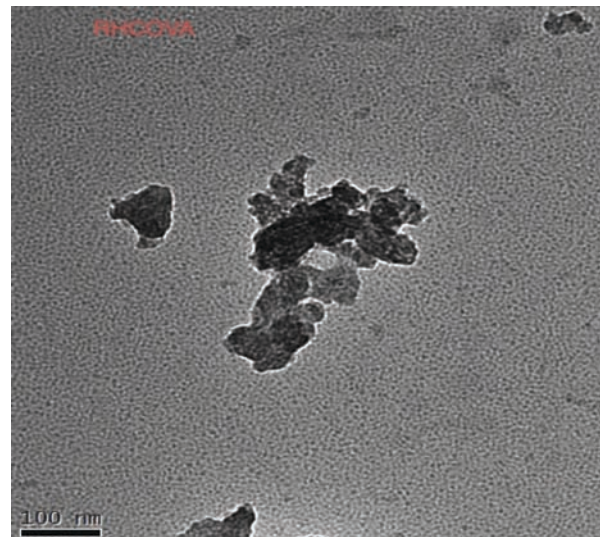
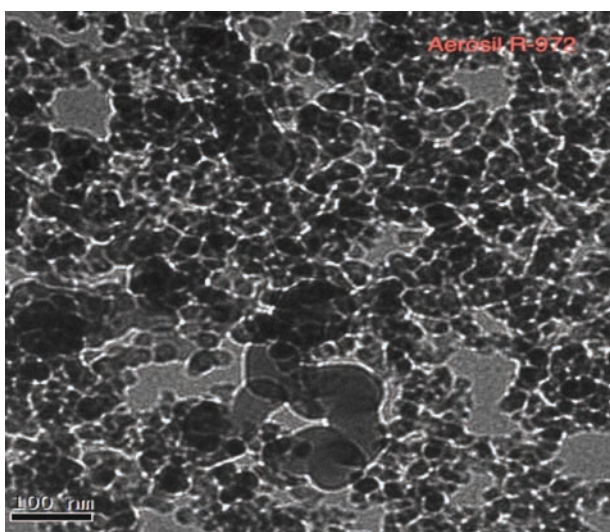


Figura 26.

Micrografía, Muestra de SiO_2 DEGUSA obtenida por TEM

Fuente: Directa



Pruebas mecánicas

Resistencia a la flexión

En la **Gráfica 1** se presentan los promedios de los resultados de la prueba de resistencia a la flexión realizada a todos los grupos valorados. Aunque existió ligero aumento en el valor de resistencia para los grupos 1% Zr 5 μm y para todos los grupos con 3% con respecto al control, el análisis estadístico ANOVA no arroja diferencias significativas ($p > 0.05$).

De la **Gráfica 2 a la 6** se comparan los promedios de resistencia a la flexión por separado de cada material: Zr Nano en la **Gráfica 2**, Zr 5 μm en la **Gráfica 3** y SiO₂RH en la **Gráfica 4**. También se comparan según el porcentaje: en la **Gráfica 5** el 1%, en la **Gráfica 6** el 3%.

Módulo elástico en la prueba de flexión

Los resultados de los promedios de todos los grupos valorados en este análisis se presentan en la **Gráfica 7**, para los que la prueba estadística ANOVA arrojó una $p < 0.05$ y la prueba Dunnett muestra que existe diferencia significativa del grupo *IVMR exp* tomado como control con los grupos de 1% Zr Nano, 3% Zr Nano y 3% Zr 5 μm . De la **Gráfica 8 a la 12** se hacen comparaciones por cada material (**Gráfica 8** Zr Nano, **Gráfica 9** Zr5 μm y **Gráfica 10** SiO₂ RH), por porcentaje en la **Gráfica 11** el 1% y en la **Gráfica 12** el 3%.

Microdureza Vickers

Los resultados de esta prueba realizada a todos los grupos valorados se presentan en la **Gráfica 13**. Se observa una variación en los resultados de los grupos experimentales, con diferencia estadística ($p < 0.05$) obtenida en ANOVA y en la prueba pos-hoc Dunnett. Hubo diferencia entre el grupo sin aditivo con todos los grupos del 1% y en la prueba Tukey hubo diferencia entre el grupo 3% Zr Nano y todos los grupos experimentales con aditivos.

De la **Gráfica 14 a la 18** se hacen comparaciones por cada material (**Gráfica 14** Zr Nano, **Gráfica 15** Zr 5 μm y **Gráfica 16** SiO₂ RH), por porcentaje en la **Gráfica 17** el 1% y en la **Gráfica 18** el 3%.

Resistencia a la compresión

Los resultados de esta prueba realizada a todos los grupos valorados se presentan en la **Gráfica 19**. El análisis de los resultados arrojó diferencia estadísticamente significativa ($p < 0.01$) en la prueba ANOVA de una vía. En la comparación múltiple de Dunnett existió diferencia ($p < 0.01$) entre el grupo experimental sin aditivos y Zr 5 μm 1 y 3% y los de SiO₂RH 1 y 3%, aunque todos los resultados son menores a los del grupo experimental sin aditivos, los grupos de valor más cercano y sin diferencia significativa a éste son los de Zr Nano en ambos porcentajes.

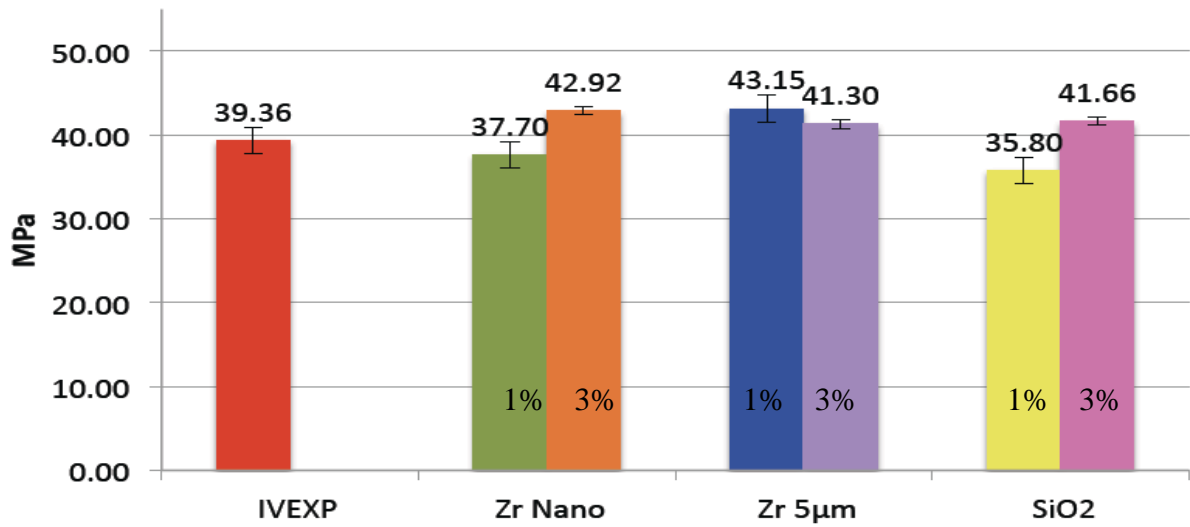
De la **Gráfica 20** a la **24** se hacen comparaciones por cada material (**Gráfica 20** Zr Nano, **Gráfica 21** Zr 5 μm y **Gráfica 22** SiO₂ RH), y por porcentaje en la **Gráfica 23** el 1% y en la **Gráfica 24** el 3%.

Módulo elástico en la prueba de compresión

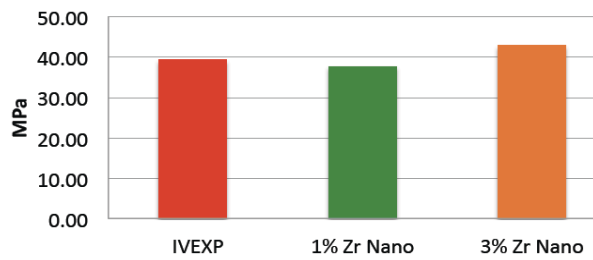
Los resultados del análisis de todos los grupos valorados se presentan en la **Gráfica 25**. Los resultados de la prueba estadística ANOVA arroja una $p < 0.05$ y las pruebas pos-hoc, en Dunnett no arrojó diferencia con el control, no así la prueba Tukey donde existió diferencia del grupo 3% Zr Nano con el 3% SiO₂RH y entre los dos porcentajes del Zr 5 μm .

De la **Gráfica 26** a la **30** se comparan los promedios del módulo elástico en la prueba de compresión por separado en cada material, Zr Nano en la **Gráfica 26**, Zr 5 μm en la **Gráfica 27** y SiO₂RH en la **Gráfica 28**, también se comparan por porcentaje en la **Gráfica 29** los grupos al 1%, en la **Gráfica 30** al 3%.

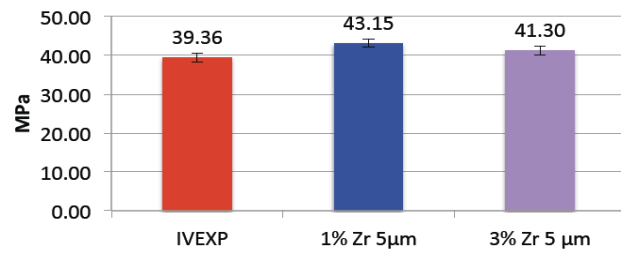
Gráfica 1. Promedios de resistencia a la Flexión, concentrado de todos los grupos



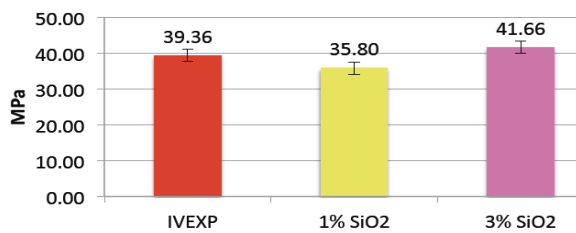
Gráfica 2. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr Nano, en resistencia a la flexión



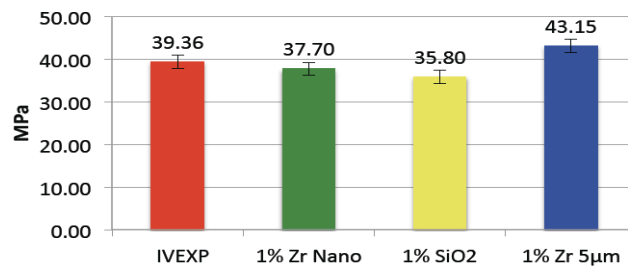
Gráfica 3. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr 5, en resistencia a la flexión



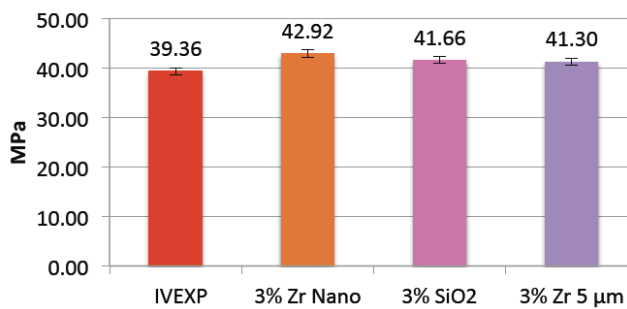
Gráfica 4. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de SiO₂, en resistencia a la flexión



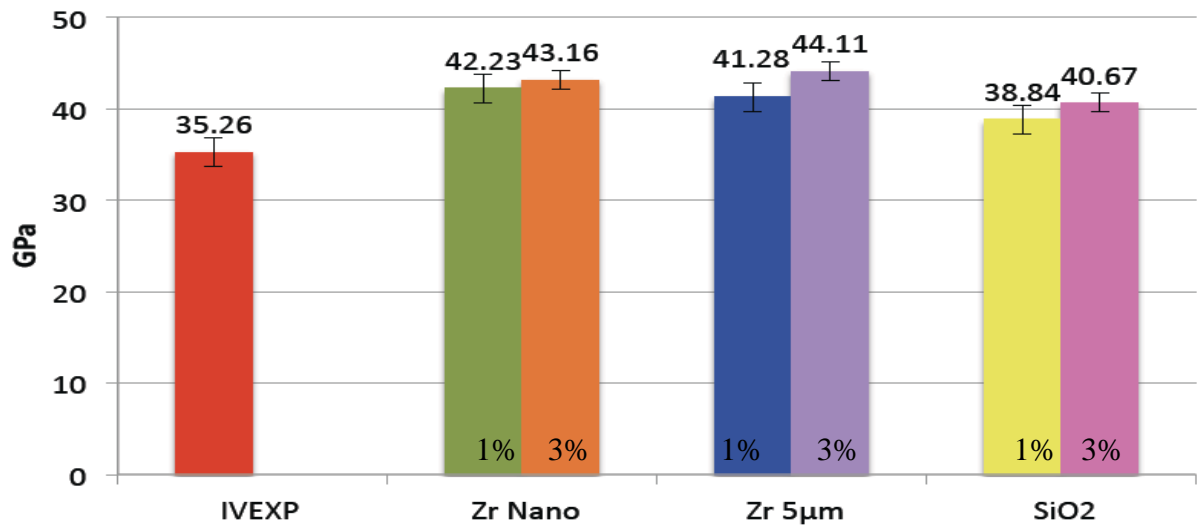
Gráfica 5. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1%, en resistencia a la flexión



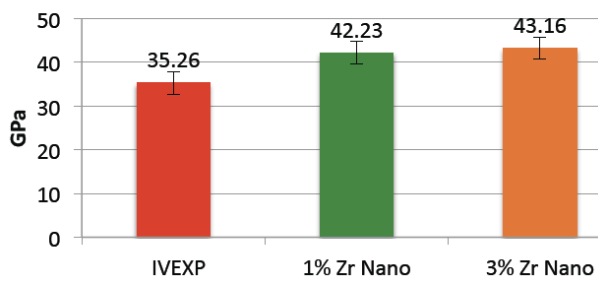
Gráfica 6. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 3%, en resistencia a la flexión



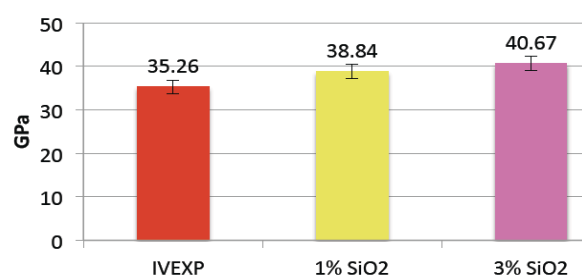
Gráfica 7. Promedios de Módulo de Flexión, concentrado de todos los grupos



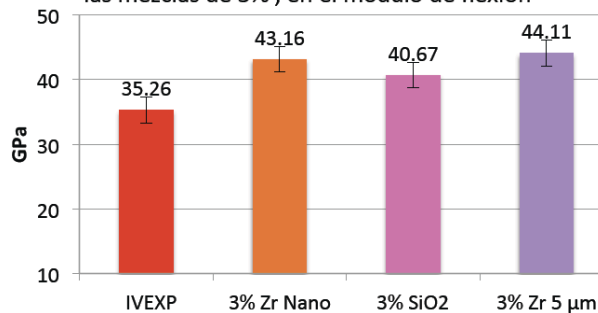
Gráfica 8. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr Nano, en el módulo de flexión



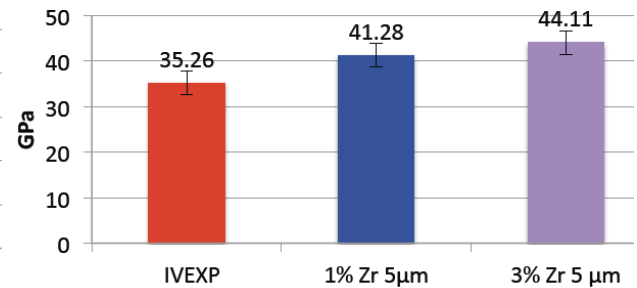
Gráfica 10. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de SiO₂, en el módulo de flexión



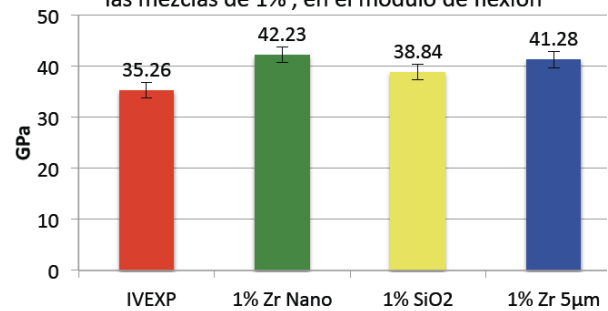
Gráfica 12. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 3%, en el módulo de flexión



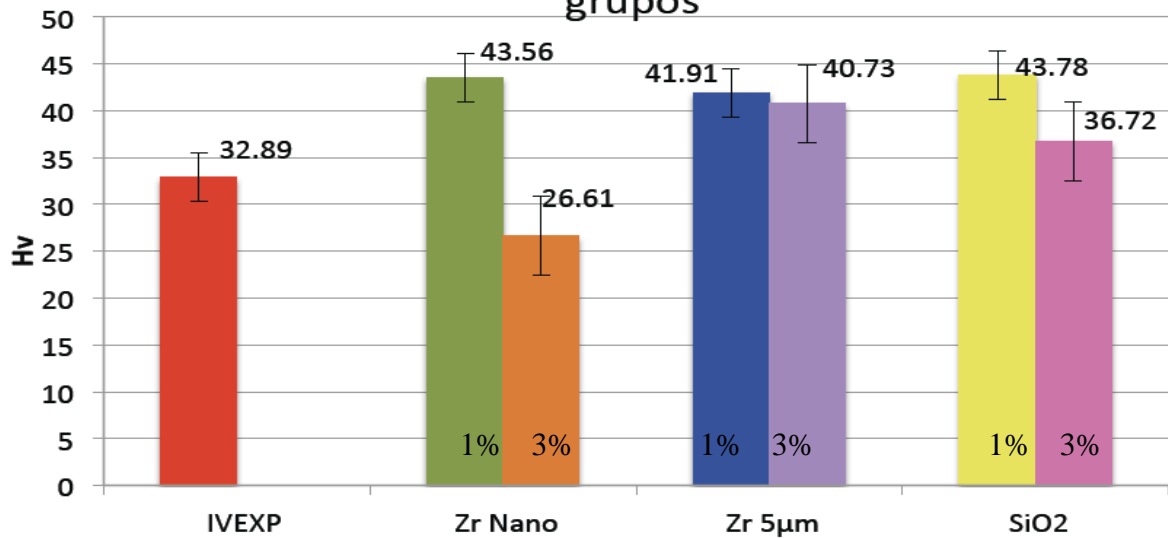
Gráfica 9. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr 5, en el módulo de flexión



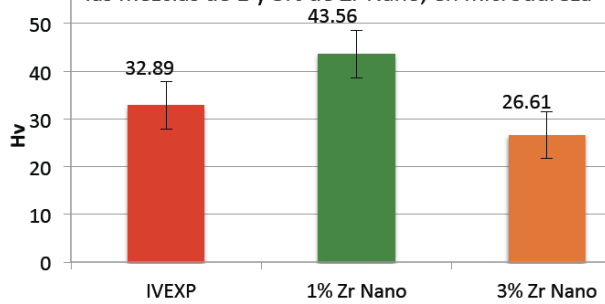
Gráfica 11. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1%, en el módulo de flexión



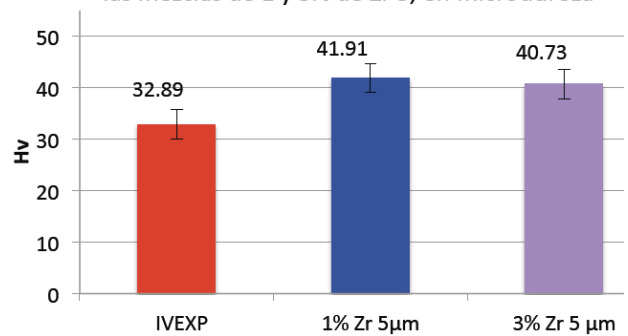
Gráfica 13. Promedios de resistencia a la Microdureza Vickers, concentrado de todos los grupos



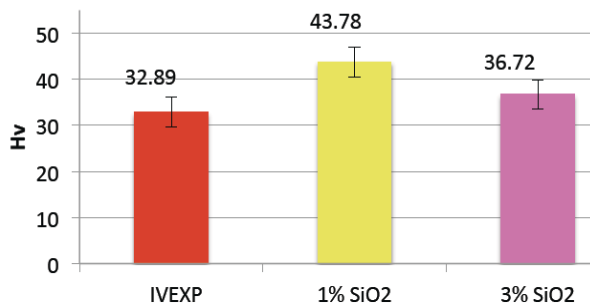
Gráfica 14. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr Nano, en microdureza



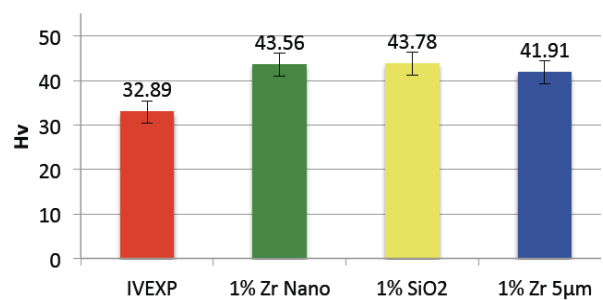
Gráfica 15. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr 5, en microdureza



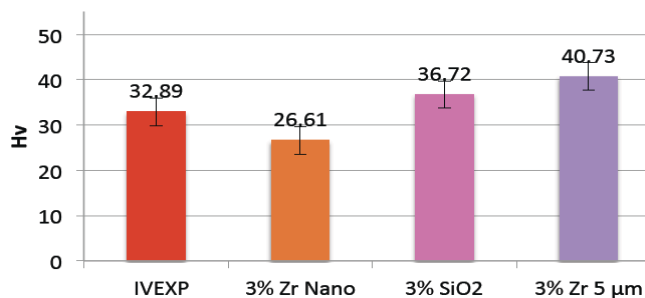
Gráfica 16. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de SiO2, en microdureza



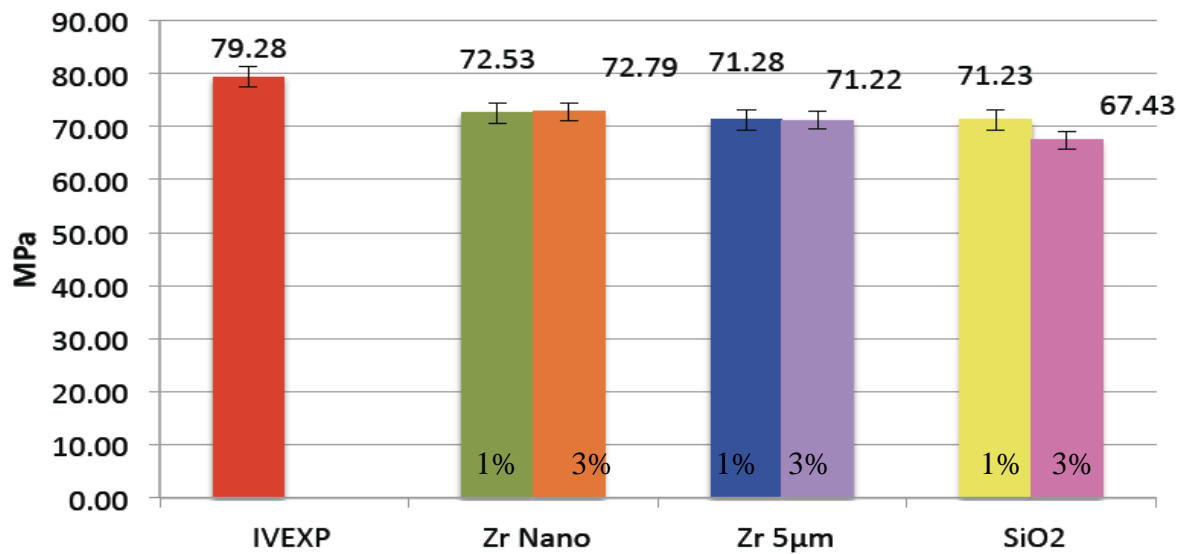
Gráfica 17. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1% , en microdureza



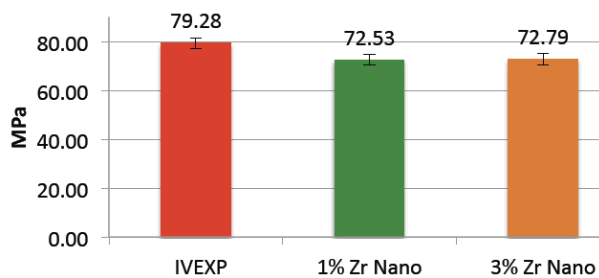
Gráfica 18. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 3% , en microdureza



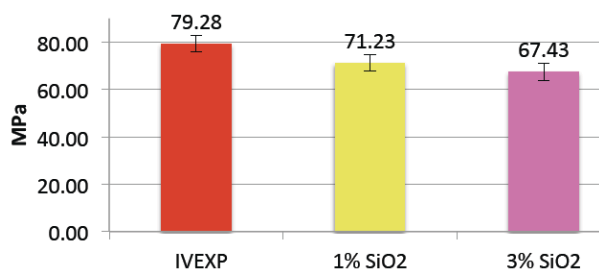
Gráfica 19. Promedios de resistencia a la compresión, concentrado de todos los grupos



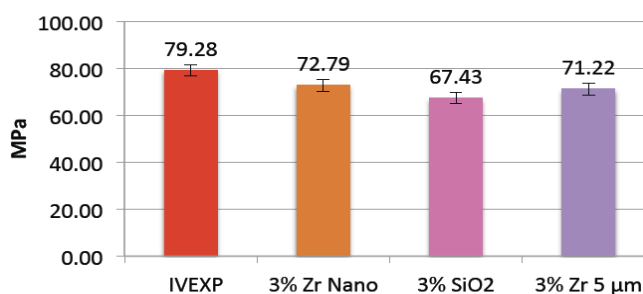
Gráfica 20. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr Nano, en resistencia a la compresión



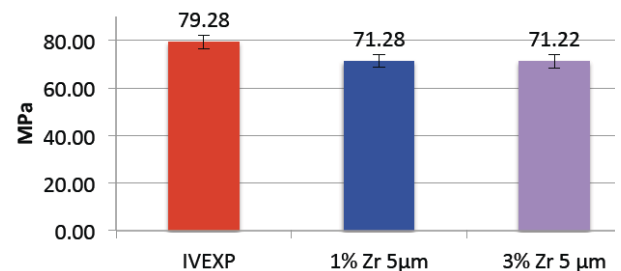
Gráfica 22. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de SiO₂, en resistencia a la compresión



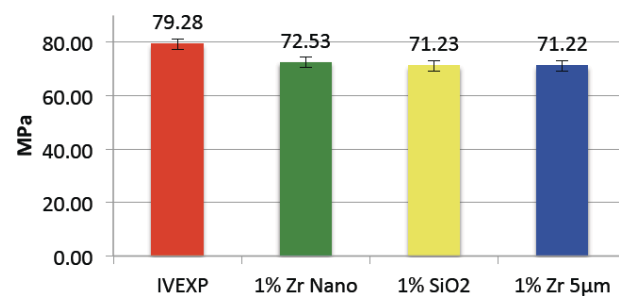
Gráfica 24. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 3%, en resistencia a la compresión



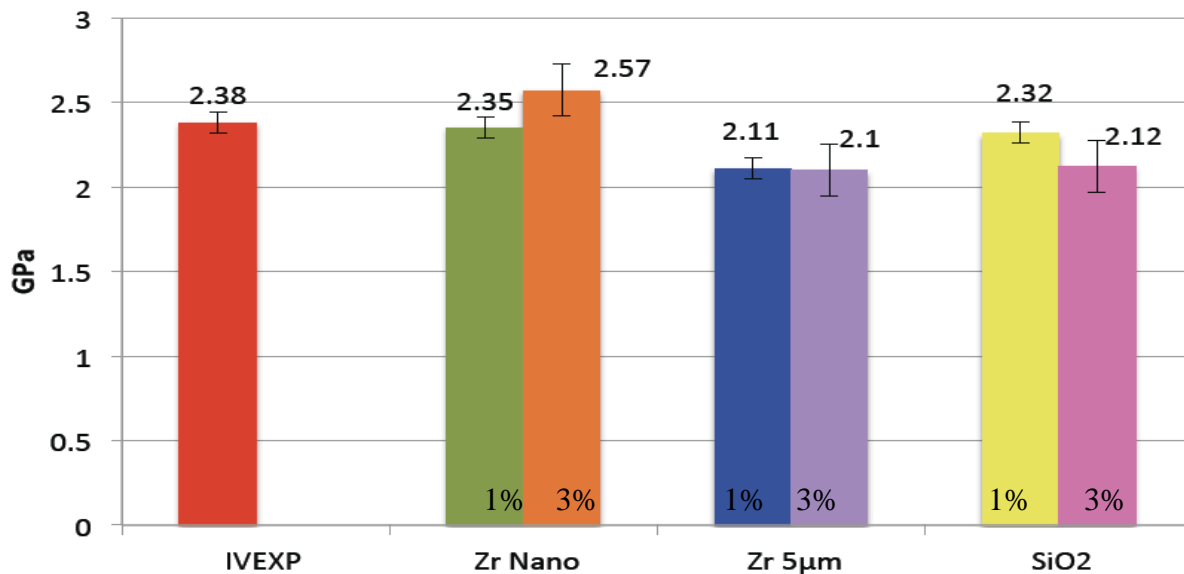
Gráfica 21. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr 5, en resistencia a la compresión



Gráfica 23. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1%, en resistencia a la compresión

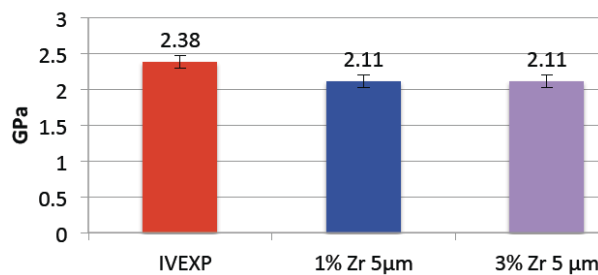
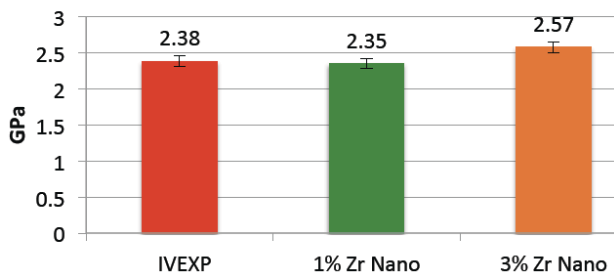


Gráfica 25. Promedios de los Módulos Elástico en la prueba de Compresión, concentrado de todos los grupos



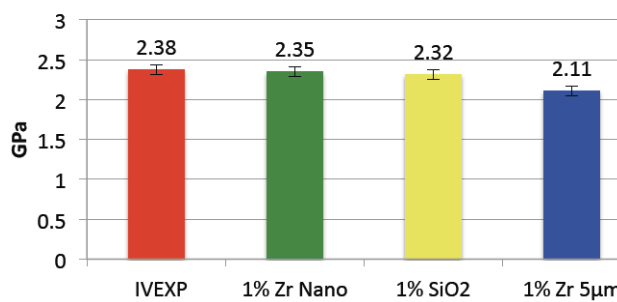
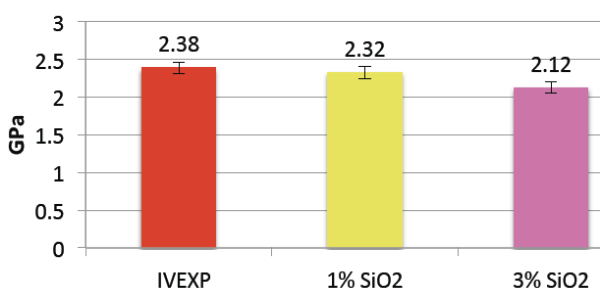
Gráfica 26. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr Nano, en el módulo elástico en la prueba de compresión

Gráfica 27. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de Zr 5, en el módulo elástico en la prueba de compresión

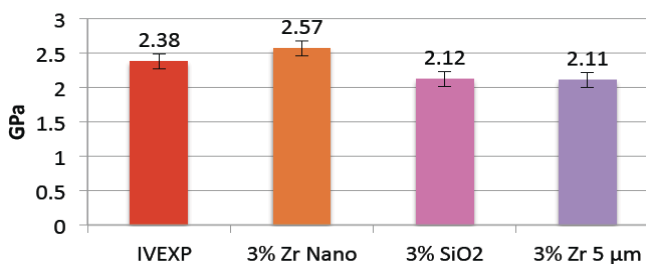


Gráfica 28. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1 y 3% de SiO₂, en el módulo elástico en la prueba de compresión

Gráfica 29. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 1%, en el módulo elástico en la prueba de compresión



Gráfica 30. Comparación del IV Experimental con las mezclas de 3%, en el módulo elástico en la prueba de compresión



Discusión

La metodología empleada en esta investigación para determinar la composición del aditivo empleado de SiO_2 obtenido a partir de cáscara de arroz, permitió caracterizarlo. El grado de pureza de las diferentes partidas obtenidas se determinó por fluorescencia de rayos X. Con dichos resultados se seleccionó aquella partida con el mayor contenido de SiO_2 y el mínimo de elementos traza y se denominó con el nombre de SiO_2RH . El SiO_2 comercial se usó para comparar nuestros resultados. La presencia de las bandas de absorción características del SiO_2 en el infrarrojo, corroboraron lo obtenido con FRX para este aditivo. La prueba FRX determinó una diferencia de 3.4% en el contenido de silicio con respecto al comercial, las bandas características de SiO_2 en FTIR fueron las mismas a las reportadas por los estándares.

Se realizó el análisis de la microestructura de los aditivos empleados usando la DRX. Éste permitió corroborar el carácter amorfo del SiO_2 RH y enfatizar el carácter cristalino del ZrO_2 tanto del tamaño nanométrico como del micrométrico. El patrón de difracción del ZrO_2 fue el característico de la baddeleyita. En la mezcla final de los aditivos con el *IVMR exp*, se observa la parte amorfa del *IVMR exp* y el ZrO_2 cristalino. La utilización en nuestro estudio de la técnica de absorción de gases para determinar el área específica y el volumen de poro de las partículas de los aditivos propuestos, nos permitió conocer que: el SiO_2RH ofrece mayor área específica; y que el ZrO_2 micrométrico ($\text{Zr } 5 \mu\text{m}$) es el que ofrece menor área específica de los analizados.

Los análisis por microscopía nos permitieron conocer la morfología de los aditivos usados, para el caso del SiO_2RH la microscopía de barrido fue de vital importancia para tomar la decisión de moler y tamizar previo a su utilización, y así tener la muestra más homogénea.

Con respecto al ZrO_2 en los dos tamaños usados pudimos observar morfologías semiesféricas y disposición en aglomerados. La información de las microscopías corroboró la proporcionada por la técnica BET, en relación a que las partículas de tamaño de orden nanométrico proporcionan áreas específicas más altas. Otra información importante con respecto a la técnica MEB fue que al observar la mezcla del *IVMR exp* con los diferentes aditivos, se observó la integración de éstos a la matriz.

Las pruebas mecánicas nos proporcionaron información sobre el comportamiento del material con y sin aditivos.

El ensayo en la prueba de resistencia a la compresión nos permitió saber que ninguno de los aditivos, ni porcentajes usados, aumentó el valor de resistencia a la compresión con respecto al grupo sin aditivo. Se observó un comportamiento parecido con los dos aditivos de Zr Nano y SiO₂ RH. Estos reducen menos la resistencia cuando se aumenta el porcentaje, independientemente de la forma y tamaño. Con el aditivo de tamaño 5 micras (Zr5), el comportamiento se invirtió, reportando una menor reducción en el valor de resistencia a la compresión con el porcentaje menor de este aditivo, a pesar de que la forma es la misma que el aditivo de Zr Nano. Por lo que podemos inferir que la diferencia se debió al tamaño y no al tipo de material aditivo.

En el análisis de la prueba de microdureza con el 1% SiO₂ RH se obtuvieron los valores más altos, lo que coincide con lo observado con MEB donde no se diferenció el aditivo, posiblemente por estar completamente integrado en la matriz. En esta prueba se obtuvo el mismo comportamiento con todos los grupos, aunque con diferente magnitud. Ya que aunque existió aumento de la microdureza, este es mayor en todos los grupos con el 1%. Dichos datos también tienen relación con los resultados de la resistencia a la compresión en donde también se puede observar cierta tendencia a dar valores más altos con porcentajes del 1% así como con el tamaño más pequeño. Para el caso del aditivo Zr Nano en resistencia a la compresión se observaron los resultados más altos, sin diferencia estadísticamente significativa con el grupo sin aditivos, siendo este aditivo de forma semiesférica, tamaño nanométrico y cristalino.

Otros autores han hecho estudios para relacionar la forma y el tamaño de las partículas que se adicionan a los materiales dentales de restauración, como Masouras en 2008⁹³ quien trabajo con resinas compuestas y en su estudio menciona que formas esféricas en los aditivos proporcionan módulos elásticos (E) más bajos y en cuanto al tamaño el E aumenta hasta un límite máximo y decrece; en nuestro estudio el E aumentó en todos los grupos independientemente de la forma. Otro estudio también en resinas compuestas es el de Kaleem en el 2009,⁸² este relaciona el tamaño y forma de las partículas de relleno con la interacción a la matriz, la mide por medio de la viscosidad y menciona que partículas irregulares dan valores más bajos y las formas esféricas más altos lo que indica una mayor interacción entre el material resinoso y las partículas, en relación al tamaño de las partículas, disminuyendo esta interacción conforme el tamaño de las partículas aumenta.

El valor de resistencia a la flexión en nuestro estudio conforme se aumentó el porcentaje de los aditivos de partículas de tamaño más pequeño, mostró una ligera

tendencia a aumentar esta resistencia, de forma contraria con el aditivo de las partículas de tamaño mayor.

En el caso de nuestro estudio se estudiaron tanto la forma como el tamaño de las partículas de los aditivos, así como el porcentaje que se usó de cada uno y se observó el efecto de aumento o disminución que existe en las pruebas mecánicas. Otra de las variables en este estudio fue el tipo de materiales usados: ZrO_2 y SiO_2 . En relación al ZrO_2 , Gu 2005 menciona en dos^{13,14} artículos en los que sustituye el volumen de las partículas de plata de la mezcla milagrosa (IV + partículas de plata), por Zirconia estabilizada con itrio en dos tamaños 5-15 nm y 2-10 micras, donde la proporción Polvo /Líquido (P/L) usada por este autor fue de tres partes de polvo por una de líquido, no encontrando diferencias significativas en las pruebas mecánicas al comparar la mezcla milagrosa y su material experimental, lo que valida esa sustitución. También observó que el tamaño micrométrico mejoró ligeramente los valores en su material experimental, aunque con el tamaño nanométrico la resistencia a la compresión decreció. En cuanto a microdureza los valores de su estudio coinciden con los nuestros, es decir aumentaron con el aditivo de zirconia. Sin embargo en nuestro caso la resistencia a la compresión disminuyó en tanto que el reporta un aumento.

Podemos atribuir esto último a que la relación P/L que usamos en este estudio fue de 2.5 partes de polvo por una de líquido, siendo ésta menor a la usada por Gu. Este autor también menciona una interacción iónica de la Zr y el Al al reaccionar con el poliácido acrílico, basados en esta premisa y en la descripción del zirconio de Kirck⁶⁹ quien menciona la atracción de este material por el Al en ambientes ácidos, se hace posible suponer que en nuestro estudio también exista la interacción de estos elementos, lo que pudo tener influencia en las propiedades mecánicas del cemento al agregar Zr como aditivo. Al hablar de la interacción de las partículas y la matriz, otros autores como Xie 2000⁹⁴ hablan de que la importancia de la interfase entre las partículas y la matriz es determinante para las propiedades mecánicas. Este fenómeno se observó en nuestro estudio al analizar las muestras de los IVMR mezclados con los aditivos de ZrO_2 por medio de MEB, donde pudimos observar la interfase de estas partículas.

Xie también menciona que, tamaños de partícula más grandes dan como resultado mayor resistencia al desgaste y que al obtener menor porosidad micro-estructural se aumenta la resistencia a la compresión y microdureza, en nuestro caso no se dio este comportamiento ya que quienes dieron mejores resultados de microdureza, propiedad

que se relaciona con la resistencia al desgaste, fueron las partículas de tamaño más pequeño en el porcentaje más bajo y observamos que al aumentar el porcentaje de aditivo el valor de microdureza decreció significativamente, y en el caso de partículas más grandes esta disminución fue casi imperceptible. En el caso de la porosidad observamos que el aditivo menos poroso Zr 5 μm no fue quien dio entre los grupos con aditivos, el más alto valor de resistencia a la compresión, sino el de Zr Nano. Observamos que el aditivo más poroso (SiO_2 RH) en el porcentaje más alto, dio el resultado más bajo en esta misma prueba.

En lo que se refiere a microdureza, Xie reporta que ésta es inversamente proporcional a la porosidad de las partículas y su tamaño. En nuestro estudio el aditivo más poroso SiO_2 RH obtuvo un resultado inversamente proporcional a la microdureza con el 3%, y en cuanto al tamaño se corrobora lo obtenido por Xie, en cuanto a que tamaños más grandes dan mayor resistencia al desgaste. Nuestro estudio coincide con Prentice 2006⁹⁵, en que los valores de microdureza se elevan al agregar aditivos en porcentajes menores de nano partículas. Otra coincidencia de nuestro estudio con este autor es el decremento en los valores de resistencia a la compresión, mismo fenómeno mencionado por Denisova⁶⁵

En nuestro estudio la prueba de microdureza en todos los grupos con 1% aumentaron su valor, pero con Zr Nano y SiO_2 RH la microdureza disminuyó al aumentar el porcentaje, este fenómeno fue más marcado en el caso del material cristalino Zr Nano. Kent 1979²⁹ menciona que la relación $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{SiO}_2$ marca una tendencia, que al aumentar la cantidad de SiO_2 las propiedades mecánicas decrecen así como la resistencia a los ataques ácidos, de acuerdo a esta tendencia. En nuestro estudio se pudo observar este fenómeno al aumentar la relación de SiO_2 que se agregó como aditivo, dando resultados bajos de resistencia a la compresión, pues en esta prueba todos los grupos tuvieron disminución de los valores con respecto al grupo sin aditivos. Sólo los grupos de Zr Nano son los que se acercan al valor del grupo sin aditivos, aunque en la prueba estadística la diferencia no fue significativa entre los grupos de Zr Nano 1 y 3% con el grupo control.

En relación a la interacción química que se mencionó con anterioridad, el estudio de Moshaverinia 2010⁹⁶, sobre ionómeros, habla del impedimento estérico que se produce cuando el volumen de una molécula impide que otra reaccione, y que cuando este fenómeno se da en la cadena principal de los polímeros, resulta en una matriz rígida. Propone que para superar este problema deben darse modificaciones en la fase

orgánica para hacer más flexible la cadena, lo que permite que se dé una mejor interacción entre relleno y polímero. El autor realizó este tipo de modificaciones a la fase orgánica y su resultado reportó mejores propiedades físicas: en resistencia a la flexión obtuvo valores entre 50 y 60 MPa y en microdureza de 52.7 y 60.8 HV, estos valores fueron mayores a los obtenidos en nuestro estudio, por lo que sería una posibilidad realizar una modificación a la fase orgánica del ionómero experimental en futuros estudios.

En esta investigación se ha propuesto dar mayor atención a los resultados de la prueba de flexión y los análisis que pueden realizarse con estos datos. La premisa de Prosser 1986⁵³ y Xie 2000⁹³ es que la prueba de flexión es más representativa para materiales frágiles como el IV, ya que la propagación de grieta no constituye un factor que intervenga en la descripción de las propiedades del material, pues en la prueba de resistencia a la compresión la propagación de grieta es favorecida y que podría constituir un factor de sesgo para valoraciones de materiales frágiles.

Basados en la premisa de estos dos autores, nosotros coincidimos con esta propuesta ya que al observar el patrón de fractura de nuestras muestras se pudo ver en las de resistencia a la compresión que las grietas se propagaron en todos los sentidos, en toda la muestra. En la prueba de resistencia a la flexión nuestras muestras fracturadas presentaron menores grietas y no en todos los sentidos ni en toda la muestra. Si trasladamos esta idea a la clínica, observaremos que por la forma de los órganos dentarios las cargas aplicadas a los materiales de restauración serán más parecidas a las que se aplican en la prueba de flexión y por tanto el patrón de fractura se esperaría que fuera parecido al antes descrito.

Así mismo se obtuvo de la prueba de flexión otro dato importante, el módulo elástico (E). Cabe hacer mención que el E también se realizó en la prueba de compresión para compararlo con el E en la prueba de flexión, ya que en la literatura se reportan valores para esmalte y dentina que no corresponden con los valores que presento el E en la prueba de compresión, pero si con los de la prueba de flexión, por ello este último fue considerado el correcto. El E en la prueba de flexión reportó aumentos con todos los aditivos y porcentajes. Se observó un aumento significativo del E en el grupo con Zr Nano en ambos porcentajes y Zr 5 μm al 3%, por lo que estos grupos resultan ser materiales más frágiles. Por regla de las mezclas si el E de la ZrO_2 es mayor al E del *IVMR exp*, se espera un aumento del módulo elástico. Se han reportado diferentes valores para el E del esmalte uno de los más recientes reportado por Veranes⁹⁷ es de

45 GPa y el reportado por Fuentes⁹⁸ para la dentina entre 10 y 20 GPa, comparando estos valores con nuestros grupos experimentales, el E en la prueba de flexión de los grupos de ZrO₂ están más cercanos al esmalte y ningún grupo obtuvo valores cercanos al de la dentina. Cabe mencionar que el E considerado para esta comparación fue el que se obtuvo de la prueba de flexión, ya que los valores reportados en la literatura ya mencionados, distan mucho de los obtenidos en la prueba de compresión en nuestro estudio, lo que los hace no comparables.

En nuestra opinión lo más conveniente para los materiales de restauración es tener un E más bajo, puesto que los módulos más altos resultan en materiales más frágiles ante las cargas masticatorias, por ello quisimos saber qué porcentaje de este material se hubiera requerido para lograr la disminución de este valor. Para ello se aplicó teóricamente la regla de las mezclas para materiales compuestos⁸⁴, esta regla considera que se puede predecir el E del compuesto resultante al conocer el E de la matriz (m) y del relleno (r). En nuestro caso la matriz es el IVMR sin aditivos y el relleno los aditivos de Zr₂O y Si₂O RH. Esta regla permite también conocer qué porcentaje o fracción volumétrica (F) se requiere tanto de matriz como de aditivo para lograr el E deseado en el compuesto. Para aplicar esta regla se realizó la siguiente operación: E del compuesto = E_m (F_m) + E_r (F_r)

El resultado que obtuvimos de este análisis fue que no se puede disminuir el E del material final con materiales aditivos de E más altos, lo que hace referencia al estudio de Moshaverinia⁹⁵ de la necesidad de tener cadenas más flexibles.

Otras modificaciones que han dado resultados importantes a considerar para futuros estudios son los de Kobayashi 2000⁹⁹ quien comprueba que agregar 60% fibras de CaO-P₂O₅-SiO₂-Al₂O₃ aumenta los valores de resistencia a la flexión, actuando como refuerzo por su forma y reactividad con el líquido. De la misma manera Prentice⁹⁴ reporta que la adición de 1% de ácido fosfórico en peso en el ionómero aumenta la resistencia a la compresión. Así mismo Momoi 1995⁵ menciona que la adición de resinas disminuye la posibilidad de contaminación por humedad durante la preparación inicial del material modificado con resina, comparado con los IV de reacción ácido-base. Además de comprobar la disminución del E y con ello la fragilidad del material, menciona en su estudio un aumento de la resistencia a la flexión, dando como responsables del endurecimiento y fragilidad del material a las estructuras de los silicatos hidratados (este fenómeno se presenta más en los ionómeros de reacción ácido base).

Los hallazgos de los autores antes mencionados, nos indican que existe un interés especial por corregir y aumentar las características físicas y de manipulación de estos materiales, lo que nos obliga a continuar buscando alternativas para lograr estos objetivos.

El trabajo realizado es un aporte al avance del material, sin embargo considerando los resultados de las pruebas realizadas, coincidimos en que no se logró fortalecer el *IVMR_{exp}* en todas las pruebas, con la modificación de la fase en polvo con la adición de estas partículas aditivas, por lo que es recomendable continuar investigando, explorando modificaciones en la fase orgánica, también el uso de otros refuerzos como fibras en combinación con los aditivos que dieron mejores resultados en la presente investigación, muy posiblemente podrían resolver las debilidades del material en cuanto a mejorar propiedades como resistencia a la compresión y módulo elástico. Un punto importante a reflexionar es que en este estudio fue considerado la forma, tamaño y porcentajes de los materiales usados como aditivos, sin considerar estos mismos datos para las partículas del polvo de ionómero experimental, lo que para futuras investigaciones sería interesante estudiar.

Conclusiones

- ▶ Se encontró que si existió influencia de los aditivos de ZrO_2 y SiO_2 en las propiedades mecánicas del *IVMR exp*, bajo la metodología en la que se realizó esta investigación.
- ▶ Los porcentajes de aditivos que dieron valores más altos en resistencia a la flexión fueron 3% Zr Nano, 3% SiO_2RH y 1% Zr 5 μm , aunque sin diferencia estadística, comparado con el control.
- ▶ Contrario a lo esperado los aditivos aumentaron el valor del módulo elástico del *IVMR exp* en el 75% de los grupos de Zr (diferencia estadísticamente significativa).
- ▶ Se aumentó la microdureza significativamente al agregar partículas en un porcentaje de Zr Nano y del dióxido de silicio de cáscara de arroz, lo que favorece el uso clínico del ionómero vítreo.
- ▶ Al agregar 1% del dióxido de silicio de cáscara de arroz (SiO_2RH) se obtuvo el valor más alto en microdureza lo que es concordante con la mayor área específica de éste con respecto a todos los aditivos estudiados. Con el 3% Zr Nano se tuvo la menor microdureza (ambos estadísticamente significativos).
- ▶ Todos los grupos disminuyeron la resistencia a la compresión del *IVMR exp* con aditivos con respecto al grupo sin aditivos. Los grupos con Zr Nano obtuvieron los valores más altos de los grupos experimentales (fueron los más cercanos al grupo control) y por tanto no presentaron diferencia estadísticamente significativa con el grupo control, más aún con el grupo 1% Zr Nano.

Referencias

- ¹ American national standard / American dental association specification No. 96. Dental Water-based cements. Chic ago: 1994/1995.
- ² Carrillo SC. Actualización sobre los Cementos de Ionómero de vidrio, 30 años (1969 – 1999). Rev ADM mar-abril 2000;67(2):65-71.
- ³ Øilo G. Characterization of glass ionomer filling materials. Dental Materials: 1988;4(3): 129-133.
- ⁴ Xie D, Wu W, Puckett A, Farmer B, Mays JW. A Novel resin modified glass ionomer cements with improved flexural strength and ease of handling. European Polymer Journal 2004: 40(2); 343-351.
- ⁵ Momoi Y, Hirosaki K, Kohno A, Mc Cabe JF. Flexural Properties of Resin-modified “Hybrid” Glass-ionomers in Comparison with Conventional Acid-base Glass-ionomers. Dental Materials Journal 1995; 14(2): 109-119.
- ⁶ Barrancos MJ. Operatoria dental. 4ª. ed. Buenos Aires: Editorial Medica panamericana, 2006.
- ⁷ Ho-Nam L, Bin Y, Jin Ik L, Jin-Soo A, Yong-Keun L. Influence of 2-hydroxyethyl methacrylate content on the optical properties of experimental 2-hydroxyethyl methacrylate-added dental glass ionomer. Materials and Design 2009; 30: 3996–4002.
- ⁸ Yuli-Urpo H, Lassila LV, Närhi T, Vallittu PK. Compressive strength and surface characterization of glass ionomer cements modified by particles of bioactive glass. Dental materials 2005; 21: 201-209.
- ⁹ Gu YW, Yap AU, Cheang KA, Khor KA. Effects incorporation of HA/ZrO₂ in to glass ionomer cement (GIC). Biomaterials 2005; 26: 713-720.
- ¹⁰ Wilson AD, Prosser HJ, Powis DM. Mechanism of adhesion of polyelectrolyte cements to hidroxiapatite. Journal Dental Research 1983; 62(5): 590-592.
- ¹¹ Yap AU, Pek YS, Kumar RA, Cheang P, Khor KA. Experimental studies on a new bioactive material HA ionomer cements. Biomaterials 2002; 23: 955-962.
- ¹² Pegoraro TA, Da Silva N, Carvalho RM. Cements for use in esthetic dentistry. The dental Clinics of north america 2007; 51: 453-471.
- ¹³ Gu YW, Yap AU, Cheang P Khor KA. Zirconia – glass ionomer cement – a potencial substitute for miracle mix. Scripta Materialia 2005; 52: 113-116.
- ¹⁴ Gu YW, Yap AU, Cheang P, Koh YL, Khor KA. Developments of zirconia-glass ionomer cement composites. Journal of non-crystalline solids 2005; 351: 508-514.
- ¹⁵ Xie D, Yang Y, Zhao J, Park JG Zhang JT. A novel comonomer free Light cured glass ionomer cement for reducerd cytotoxicity and enhanced mechanical strength. Dental Materials 2007; 23: 994-1003.
- ¹⁶ Díaz SD, Barceló SF, Tesis de Maestría. Valoración física de formulaciones a base de poliácido acrílico experimental, polvo de zinc y fluoraluminosilicato, desarrollados en el L.I.M.D. en base a la norma 96 ADA. México: UNAM, 2007.
- ¹⁷ Miyaki IF, Barceló SF. Tesis de maestría. Desarrollo experimental del líquido del ácido poliacrílico para su uso en cementos de carboxilato de zinc e ionómero de vidrio. UNAM, 2003.
- ¹⁸ Virgilio VT, Barceló SF, Álvarez GC, Vera GR. Tesis de licenciatura. Evaluación in Vitro de las propiedades mecánicas de tres resinas compuestas experimentales. México. UNAM, 2007.
- ¹⁹ Latorre GM, Álvarez GC, Barceló SF, Vera G. Study of shrinkage-stain and contraction rates of commercial and experimental compomers. Dental materials 2006; 22: 1063-1070.
- ²⁰ Wilson AD. Kent BE. The Glass-Ionomer Cement, a New Translucent Dental Filling Material. J. Appl. Chemical Biotechnology 1971; 21: 313.
- ²¹ Harfin JF. Tratamiento ortodóntico en el adulto. 2ª ed. México: Panamericana, 2005.
- ²² Boj JR. Catalá M, García- Ballesta C. Mendoza C. Odontopediatría. Barcelona España: Masson, 2005.
- ²³ Nach CE. Odontología restauradora: salud y estética 2ª ed. Buenos aires: Medica panamericana, 2008.
- ²⁴ Macchi RL. Materiales dentales. 4ª. ed. Buenos Aires: Editorial Medica panamericana, 2007.
- ²⁵ Canalda SC, Brau AE. Endodoncia Tecnicas clínicas y bases científicas 2ªed. España: Elsevier-Masson, 2006.
- ²⁶ Kittel Ch. Introducción a la física del estado sólido. 3ªed. España Editorial Reverte S.A. 1998.
- ²⁷ Crisp S, Kent B, Lewis B, Ferner A, Wilson AD. Glass-ionomer Cement Formulations. II. The Synthesis of Novel Polycarboxylic Acids Journal dental research 1980; 59: 1055.

-
- ²⁸ Wilson AD, Crisp S Ferner A.J. Reactions in Glass-Ionomer Cements: IV. Effect of Chelating Comonomers on Setting Behavior. *Journal dental research* 1976; 55: 489.
- ²⁹ Nicholson J.W, Brookman P.J, Lacy O.M, Wilson A.D. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Study of the Role of Tartaric Acid in Glass-ionomer dental Cements. *Journal dental research* 1988; 67: 1451.
- ³⁰ Kent B E, Lewis B G, Wilson AD. Glass Ionomer Cement Formulations: I. The Preparation of Novel Fluoroaluminosilicate Glasses High in Fluorine. *Journal dental research* 1979; 58: 1607.
- ³¹ Williams JA, Briggs E, Billington RW, Pearson GE. The effects of adding fluoride compounds free glass ionomer cement on subsequent fluoride and sodium release. *Biomaterials* 2003; 24(7) 1301-1308.
- ³² Crisp S, Wilson AD. Reactions in Glass Ionomer Cements : I. Decomposition of the Powder *Journal dental research* 1974; 53: 1408.
- ³³ Crisp S, Wilson AD. Reactions in Glass Ionomer Cements: III. The Precipitation Reaction. *Journal dental research* 1974; 53: 1420.
- ³⁴ Maeda T, Mukaeda K, Shimohira T, Katsuyama S. Ion Distribution in Matrix Parts of Glass-Polyalkenoate Cement by SIMS *J dent res* 199; 78: 86.
- ³⁵ Crisp S, Pringuer MA., Wardl D, Wilson AD. Reactions in Glass Ionomer Cements: II. An Infrared Spectroscopic Study *Journal dental research* 1974; 53: 1414.
- ³⁶ Crisp S, Lewis BG, Wilson AD. Glass Ionomer Cements: Chemistry of Erosion. *Journal dental research* 1976; 55: 1032.
- ³⁷ Hidalgo RC. Mendez ME. Ionómeros de vidrio convencionales como base en la técnica restauradora de sándwich cerrado: su optimización mediante la técnica de acondicionamiento ácido simultáneo y selectivo *acta odontológica venezolana*. 2009;47(4).
- ³⁸ Bresciani E, Barata T J E, Fagundes Tc, Adachi A, Terrin M M, Navarro M F L. Compressive and diametral tensile strength of glass ionomer cements. *J Appl Oral Sci* 2004; 12(4): 344-8
- ³⁹ Wang XY, Yap AUJ, Ngo HC. Effect of early water exposure on the strength of glass ionomer restoratives. *Operative Dentistry* 2006; 31(5): 584-589.
- ⁴⁰ Wilson A.D, Prosser H.J, Powis D.M. Mechanism of Adhesion of Polyelectrolyte Cements to Hydroxyapatite. *Journal dental research* 1983; 62: 590.
- ⁴¹ Mitra SB. Adhesion to dentin and physical properties of light-cured glass ionómero liner/base. *Journal dental research* 1991; 70(1): 72-74.
- ⁴² Ben-Amar A, Liberman R, Apatowsky U, Pilo R. *Journal of Oral Rehabilitation* 1999; 26:847-852.
- ⁴³ Phillips RW. *La ciencia de los materiales dentales de Skinner*. 9ª. ed. México: Editorial interamericana /Mcgraw Hill, 1993: 516-519.
- ⁴⁴ Nomoto R, Uchida K, Momoi Y, McCabe JF. Erosion of wáter-based cements evaluated by volumetric and gravimetric metods. *Dental materials* 2003; 19: 240-244.
- ⁴⁵ Yan Z, Sidhu SK, Carrick TE, McCabe J. Response to termal stimuli of glass ionmer cement. *Dental materials* 2007; 23: 597-600.
- ⁴⁶ Nomoto R, McCabe JF. A simple acid erosion test for dental water- based cements. *Dental materials* 2001; 17: 53-59.
- ⁴⁷ Barceló SF, Palma CJ. *Materiales dentales*. 2ª. ed. México: Editorial trillas, 2004: 97-126.
- ⁴⁸ Anusavice KT. *Materiales dentales*. 11ª. ed. Madrid: Elsevier, 2004.
- ⁴⁹ Tian M, Gao Y, Liu Y, Liao Y, Hedin E, Fong H, Fabrication and evaluation of bis-GMA/TEGDMA dental resins/composites containing nano fibrillar silicate. *Dental materials* 2008; 24: 235-243.
- ⁵⁰ American nacional standard / American dental association specification No. 27. Resin based filling Materials. Chicago: 1993/1994.
- ⁵¹ International standard ISO (International Organization for Standardization) 4049:1988 Dentistry -- Polymer-based restorative materials.
- ⁵² Smit DC, Vanherle G. *Posterior Composite Resin Dental Restorative Materials*. St. Paul Minesota USA: The symposium an the procedings were sponsored by the dental products división 3M Company. International standard book number 088596019.
- ⁵³ Mitra SB, Leeb Ch Y, Buia HT, Tantbirojnc D, Rusina R P. Long-term adhesion and mechanism of bonding of a paste-liquid resin-modified glass-ionomer. *Dental materials* 2009; 25: 459-466
- ⁵⁴ Prosser H.J, Powis D.R, Wilson A.D. Glass-ionomer Cements of Improved Flexural Strength. *Journal dental research* 1986; 65: 146

- ⁵⁵ Yan Z, Sidhu S; Carrick TE, Mc Cabe JF. Response to thermal stimuli of glass ionomer cements. *Dental materials* 2007; 23: 597-600.
- ⁵⁶ Tolidis K, Nobecourt A, Randall Ros C. Effect of a resin modified glass ionomer liner on volumetric polymerization shrinkage of various composites. *Dental materials* 1998; 14: 417-423.
- ⁵⁷ Yiu C.K.Y, Tay F.R, King N.M, Pashley, Carvalho R.M, Carrilho M.R.O. Interaction of resin-modified glass-ionomer cements with moist dentine. *Journal of Dentistry* 2004; 32: 521- 530.
- ⁵⁸ Coutinho E, Cardoso M.V, De Munck J, Neves A.A, Van Landuyt K.L, Poitevin A, Peumans M, Lambrecht P, Van Meerbeek B. Bonding effectiveness and interfacial characterization of a nano-filled resin-modified glass-ionomer. *Dental materials* 2009; 25(11) :1347-1357.
- ⁵⁹ Van Dijken JW, Pallesen U. Long-term dentin retention of etch-and-rinse and self-etch adhesives and a resin-modified glass ionomer cement in non-cariou cervical lesions. *Dental materials* 2008; 24: 915–922.
- ⁶⁰ Souza CA, Aparecida EM, Batista AL, Mezzalira HT, Hebling J. Short –term evaluation of the pulp-dentin complex response to a resin – modified glass- ionomer cement and a bonding agent applied in deep cavities. *Dental materials* 2003; 19: 739-746.
- ⁶¹ Fagundes TC, Toledano M, Navarro MFL, Osorio R. Resistance to degradation of resin-modified glass-ionomer cements dentine bonds. *Journal of dentistry* 2009; 37: 342–347.
- ⁶² Convenio de transferencia de tecnología Número de Registro DGAJ-SJPI-161204-315.
- ⁶³ ASTM D883-99 Estandard terminology relating to plastics. United Estates 1999: 6(2)174-186.
- ⁶⁴ Leblanc JL. Rubber filler interactions an reological properties in filled compounds. *Prog polym sci* 2002: 27; 627-687.
- ⁶⁵ Callister WD. Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales 3ªed. México, Editorial Reverte 2007.
- ⁶⁶ Denisova LA, Maev RG, Poyurovskaya IY, Grineva TV, Denisov AF, Maeva EY, Bakulin. The use of acoustic microscopy to study yhe mechanical properties of glass ionomer cement. *Dental materials* 2004: 20; 358-363.
- ⁶⁷ Prentice LH, Tyas MJ, Burrow MF. The effects of boric acid and phosphoric acid the compressive strength of glass ionomer cements. *Dental materials* 2006; 22; 94-97.
- ⁶⁸ ASTM D 1483-1995 Standard test method for oil absorption of pigments by Gardner – Coleman method. 2000: 16(1); 150-151.
- ⁶⁹ Kirk Othmer. Elemento Si En: *Encyclopedia of chemical tecnology*. 3ª ed. New york: Editorial Board,1982: vol.24; 863-896.
- ⁷⁰ Kirk Othmer. Elemento Zr En: *Encyclopedia of chemical tecnology*. 3ª ed. New york: Editorial Board,1982: vol.20; 748-972.
- ⁷¹ Arcos CA, Macías PD, Rodríguez PJ. La cascarilla de arroz como fuente de SiO₂ Husk of rice as source of SiO₂ Rev. Fac. Ing. Univ. Antioquia. 2007 Septiembre; 41. pp. 7-20.
- ⁷² Krishnarao V. Godkhindi, Distribution of silica in rice husks and its effect on the formation of silicon carbide. *Ceramics International* 1992;18: 243–249.
- ⁷³ Ahumada, L.M. Rodríguez-Páez J.E.: Uso del SiO₂ obtenido de la cascarilla de arroz en la síntesis de silicatos de calcio. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* 2006;30 (117): 581-594.
- ⁷⁴ Gerardi V., Minell F. Viggiano D., Steam treated rice industry residues as an alternative feedstock for the wood based particleboard industry in Italy. *Biomass and Bioenergy* 1998;14: 295–299.
- ⁷⁵ Alonso-vante. *Electroquímica y electrocatálisis, Técnicas de investigación aplicada a sistemas electroquímicos in situ y ex situ* Vol.116. elibro .net 2003.
- ⁷⁶ Mohamad Z, Ismail H, Bakar AA. ◀Rice husk▶ powdered-filled polystyrene butadiene rubber blends. *Proceedings of the 10th Scientific Conference Electron Microscopy Society of Malaysia*. 2001;8(10):83–6.
- ⁷⁷ Sameni JK, Ahmad SH, Zakaria S. Effect of coupling agents on the surface interaction of wood fibers/thermoplastic natural rubber composites using scanning electron microscopy method. *Proceedings of the 10th Scientific Conference Electron Microscopy Society of Malaysia*, 2001; 8(10): 95–7.
- ⁷⁸ Siriwardena S, Ismail H, Ishiaku US. Fracture behavior and morphology of white ▶rice husk▶ ash and silica filled polypropylene. *Proceedings of the 10th Scientific Conference Electron Microscopy Society of Malaysia*, 2001; 8(10):208–10.

- ⁷⁹ Byung-Dae P, Seung Gon Wi, Kwang Ho Lee^b, Adya P. Singh^b, Tae-Ho Yoon^c, Yoon Soo Kim. Characterization of anatomical features and silica distribution in rice husk using microscopic and micro-analytical techniques *Biomass and Bioenergy* 2003;25(3):319-327
- ⁸⁰ Kalderis D, Bethanis S, Paraskeva P, Diamadopoulos E. Production of activated carbon from bagasse and rice husk by a single-stage chemical activation method at low retention times *Bioresource Technology* 2008; 99: 6809–6816.
- ⁸¹ Emsley J. *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*. Oxford University, Press, New York 2002. 385-391.
- ⁸² Micromeritics instrument corporation. [boletines en línea] La ciencia y la tecnología de las pequeñas partículas™ Micromeritics® 1996-2011 <http://www.micromeritics.com/> [consulta 17 enero 2010]
- ⁸³ Kaleem M, et al. Effect of filler particle size and morphology on force/work parameters for stickiness of unset resin-composites. *Dent Mater* 2009;10: 1016.
- ⁸⁴ Perry R, Green DW. *Manual del ingeniero químico*. 3ed. México: Mc Graw Hill, 1992:8.1-8.82.
- ⁸⁵ Mangonon I. *Ciencia de materiales selección y diseño* México: Editorial Pearson educacion 2001.
- ⁸⁶ Gill, J. L. *Design and analysis of experiments in the animal and medical sciences*. Ames, Iowa: Iowa University Press, Vol. 1. 1978.
- ⁸⁷ Lauwaerys R. *Toxicología industrial e intoxicaciones profesionales*. 3ª ed. Saint Germain: editorial Masson, 1994.
- ⁸⁸ Bustillo M A, García R, García Pérez Mv. Caracterización Y Respuesta Al Tratamiento Térmico De Rocas Silíceas Opalinas *Bol. Soc. Esp. Ceramica y Vidrio* 2000; 39 [6]: 741-746.
- ⁸⁹ Zarubin DP. The two-component bands at about 4500 and 800cm⁻¹ in infrared spectra of hydroxyl-containing silicas. Interpretation in terms of Fermi resonance. *Journal of non-crystalline solids* 2001; 286: 80-88.
- ⁹⁰ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part I: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*. New York: Wiley, 1997.
- ⁹¹ Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Part II: Applications in Coordination, Organometallic, and Bioinorganic Chemistry*, 5th ed. New York: Wiley, 1997.
- ⁹² Gubicza J, et.al Particle size distribution and dislocation density determined by high resolution X-ray diffraction in nanocrystalline silicon nitride powders. *Materials science and engineering A280* 2000: 263-269.
- ⁹³ Masouras K Æ, Riaz Akhtar Æ Watts D C. Nick Silikas Æ. Effect of filler size and shape on local nanoindentation modulus of resin-composites. *Journal Materials of Science: Mater Med* 2008;19:3561–3566.
- ⁹⁴ Xie D, Brantley W.A, Culbertson B.M, Wang G. Mechanical properties and microstructures of glass-ionomer cements. *Dental Materials* 2000;16: 129–138.
- ⁹⁵ Prentice LH, Tyas MJ, Burrow MF, the effect of ytterbium fluoride and barium sulphate nano particles on the reactivity and strength of a glass ionomer cement. *Dental materials* 2006: 22; 746-751.
- ⁹⁶ Moshaverinia et.al. Measure of microhardness, fracture toughness and flexural strength of N-vinylcaprolactam (NVC)-containing glass-ionomer dental cements. *Dental materials* 2010: 1714.
- ⁹⁷ Veranes- PY, AutranMF, ÁlvarezBR Gil-Mur FJ. Determinación de la profundidad de curado y propiedades mecánicas de composites dentales fotopolimerizables experimentales. *RCOE* 2005: 10(2); 161-170.
- ⁹⁸ Fuentes M^aV. Propiedades mecánicas de la dentina humana. *Avances en odontoestomatología* 2004: 20 (2); 79-83.
- ⁹⁹ Kobayashi M, Kon M, Miyai K, Asaoka K. Strengthening of glass-ionomer cement by compounding short fibres with CaO-P2O5-SiO2-Al2O3 glass. *Biomaterials* 2000: 21; 2051-2058.
- ¹⁰⁰ Instituto Peruano De Energía Nuclear Análisis Químicos Por Fluorescencia De Rayos X 2003 [en línea] <http://www.ipen.gob.pe/site/publicaciones/presentaciones/frx.pdf> [consulta: 4 mayo 2009]
- ¹⁰¹ Kirck Othmer. *Tecnica IR En: Encyclopedya of chemical tecnology*. 4ª ed. New york: Editorial Board, 1995: vol.2; 769 vol.22; 636 vol.14; 379.
- ¹⁰² Seymour R, Carraher C. *Introducción a la química de los polimeros*. México: ed. Reverte S.A., 1998. p148.

¹⁰³ Cañada Rudner P. [en línea] Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación (SCAI) son un centro de la Universidad de Málaga (UMA) 2006<http://www.uma.es/scai/servicios/xrd/xrd.html>

[consulta: 15 mayo 2009]

¹⁰⁴ Askeland D R. Ciencia e ingeniería de los materiales. 4ª edición México: Paraninfo Thomson Learning, 2006.

¹⁰⁵ Shackelford JF. Ciencia de materiales para ingenieros. 3ª ed. México: Editorial Prentice Hall, 1992.

¹⁰⁶ Ellakuria J, et.al. Effect of the one year water storage on the surface microhardness of resin modified versus conventional glass ionomer cements. *Dental materials* 2003; 19; 286-290.

¹⁰⁷ Dupuis V, Moya F, Payan J, Bartala M. Depth microhardness of glass ionomer cement. *Biomaterials* 1996; 17(1); 71-74.

¹⁰⁸ ASTM E92-82(2003)e2 Standard Test Method for Vickers Hardness of Metallic Materials

Anexos

Descripción de las técnicas de caracterización

Pruebas Físico- químicas

Fluorescencia de RX

Consiste en irradiar la muestra con radiación X, provocando la expulsión de un electrón interno de los átomos presentes en la matriz. El electrón expulsado es sustituido por otro, de una capa superior y este proceso genera la emisión de fotones de rayos X característicos de cada elemento presente. La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones; es decir, un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico.

Los elementos que se pueden detectar son desde el sodio (No. 11) hasta el Uranio (No.92), en concentraciones cuyo orden de magnitud, puede variar desde las partes por billón (ppb) o microgramos por kilo hasta porcentajes, se logra alcanzar límites de detección de hasta 0.002%.

Una de las características más interesantes del análisis por fluorescencia de Rayos X, es la rapidez con la que se puede obtener un resultado y la determinación simultánea de 25 o 30 elementos, además de su alta sensibilidad.¹⁰⁰

Espectroscopia Infrarroja

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones; el infrarrojo cercano, medio y lejano, dependiendo del rango de longitud de onda en que trabajen, es decir detecten energía, estos se expresan en cm^{-1} .

En general la espectroscopía infrarroja (IR) puede ser usado para detectar vibraciones fundamentales de las moléculas estudiadas, se basa en el

hecho de que las moléculas tienen frecuencias que rotan y vibran, es decir que tienen modos normales vibracionales, estas frecuencias vibracionales son determinadas por la energía potencial molecular, las masas de los átomos y eventualmente por el acoplamiento vibrónico asociado. Para que una frecuencia vibracional en una molécula sea detectable o activo en el IR, **debe estar asociada con cambios en el dipolo**. Sin embargo, las frecuencias resonantes pueden estar relacionadas con la fuerza del enlace, así la frecuencia de las vibraciones pueden ser asociadas con un tipo particular de enlace.

Las moléculas diatómicas simples tienen solamente un enlace, moléculas más complejas pueden tener varios y las vibraciones pueden ser conjugadas, llevando a absorciones en el IR a frecuencias características que pueden relacionarse a grupos químicos. Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda, a partir de esto, se puede trazar un espectro de transmitancia o absorbancia, el cual muestra a que longitudes de onda la muestra absorbe energía y permite una interpretación de que enlaces están presentes. Esta técnica funciona exclusivamente con enlaces covalentes. Espectros nítidos se obtienen de muestras con pocos enlaces activos al IR y altos niveles de pureza. Estructuras moleculares más complejas llevan a más bandas de absorción y espectros más complicados.¹⁰¹

Al medir a una frecuencia específica a lo largo del tiempo, se pueden medir cambios en el carácter o la cantidad de un enlace particular. Cada molécula presenta un espectro IR característico o huella dactilar, debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homo-nucleares como O_2 y Br_2) tienen algunas vibraciones que al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda.¹⁰²

En este estudio fue utilizado el infrarrojo medio cuyo rango de longitud de onda está entre los 4000-400 cm^{-1} y la técnica por transformada de Fourier, (FTIR) que implica una serie de ecuaciones que realiza el equipo para dar la información.

Difracción de RX

Los rayos-X son una forma de radiación electromagnética de elevada energía y pequeña longitud de onda; formado por el orden de los espacios interatómicos de los sólidos. Cuando un haz de rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentran en el trayecto, pero el resto del haz puede dar lugar al fenómeno de difracción de rayos-X, que tiene lugar si existe una disposición ordenada de los átomos y si se cumplen las condiciones dadas por la **Ley de Bragg** que relaciona la longitud de onda de los rayos-X y la distancia interatómica con el ángulo de incidencia del haz difractado; si no se cumple esta regla, la interferencia es de naturaleza no constructiva y el campo del haz difractado es de muy baja intensidad. Con esta técnica obtenemos información sobre si los materiales son amorfos o cristalinos; donde en estos últimos se presentan huellas digitales de la microestructura de cada material y los amorfos a grosso modo, solo distinguen una curva en la forma de la gráfica que se da, como resultado del análisis.¹⁰³

Propiedades de superficie

Adsorción física de nitrógeno,

Técnica de Bruneuer Emmet Teller (BET)

Un método para medir el área específica de las partículas es la adsorción de gases, entre ellas la Adsorción Física de Nitrógeno o Fisisorción, misma que es empleada en este estudio por el método BET. Este implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2

como adsorbato), requerido para formar una capa con un espesor mono molecular, sobre la superficie de una muestra a una temperatura criogénica 77°K (-196.16°C), en la que el nitrógeno se estabilizará. El área de las partículas se calcula, utilizando el área y volumen conocidos del nitrógeno, que en condiciones de estabilidad permiten el cálculo.

Habitualmente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo, utilizando una muestra al vacío encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido, que admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la mono-capa. Estos datos, también establecen el volumen del gas que compone la mono-capa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra. Un aspecto que hace más fácil esta técnica es que solo incluye mediciones fundamentales de fuerza, longitud y volumen. ⁸⁵

Microscopía

Un microscopio es un instrumento que nos permite observar en una muestra detalles cuyas dimensiones son menores al límite de resolución del ojo humano, es por lo tanto, un sistema óptico que transforma un “objeto” en una “imagen”.

Existen tres formas básicas por cuales puede formarse una imagen:

- La más sencilla de imaginar es la de la **imagen proyectada**, el ejemplo más común es la formación de una sombra cuando un objeto es colocado delante de una fuente de iluminación puntual.
- El segundo tipo de formación de imagen se relaciona con un sistema de lentes convencional, la imagen formada se denomina **imagen óptica**.
- La tercera forma básica, es **la imagen de barrido**, cada punto es

presentado en forma serial, al ejemplo más conocido de este tipo de imagen es aquel que nos provee un televisor, en el cual varios cientos de puntos correspondientes al objeto son desplegados consecutivamente. El proceso es repetido a una frecuencia tan elevada, que la imagen del objeto aparece como una sola ante nuestros ojos. Este tipo de imagen es fundamental para la microscopía electrónica de barrido.⁷⁵

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Este aparato utiliza un sistema de *bobinas electromagnéticas*, distribuidas a lo largo de una columna metálica, para dirigir y enfocar una serie de partículas cargadas (electrones) en una trayectoria helicoidal, a lo largo de las lentes. La trayectoria helicoidal sigue un radio cada vez más estrecho, causando que el haz de electrones, que entra a la lente, converja en un punto. La recepción de electrones que son expulsados ya sean secundarios o retro-dispersos genera una imagen, así como el análisis elemental puntual (EDS).

La resolución (r), de un instrumento se define como la distancia más pequeña que distingue dos puntos como entidades separadas, los cuales pueden verse a través del sistema de observación elegido, por ejemplo un microscopio. El ojo humano permite alcanzar una resolución hasta de 0.2 mm (200 micras) La r está limitada por varios factores entre los que se encuentran el fenómeno de difracción, las aberraciones y el ruido. Para un microscopio electrónico, la *resolución teórica*, es de aproximadamente 0.02 nm, esta distancia es mucho menor que el tamaño de un sólo átomo; desgraciadamente este valor no puede ser alcanzado debido a la presencia de aberraciones en las lentes.⁷⁵

Microscopía Electrónica de Transmisión (MET)

Un Microscopio Electrónico de Transmisión (MET) es un aparato que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, con la característica de que para ello usa una muestra ultra fina y que la imagen se obtiene de los electrones que atraviesan la muestra.

Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. El microscopio electrónico de transmisión, emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra, la imagen obtenida es del tipo o parecida al primer caso descrito de formación de imagen. Las lentes de la parte superior del MET, manipulan los haces de electrones permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra.⁷⁵

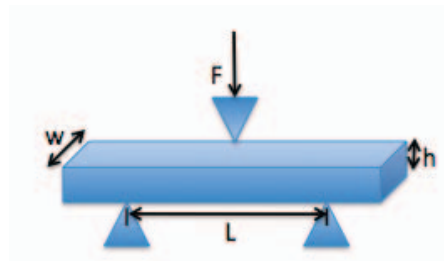
Pruebas Mecánicas

Resistencia a la flexión

Se llama así al esfuerzo máximo desarrollado en una muestra, justo antes de que se agriete o se rompa en un ensayo de flexión, donde la fuerza es aplicada en 3 puntos.

Figura 27

Representación esquemática de la prueba de Flexión en 3 puntos.



La resistencia a la flexión es obtenida por la siguiente fórmula:

$$\sigma_{\text{flexión}} = \frac{3FL}{2wh^2}$$

La resistencia a la flexión o módulo de ruptura, describe la resistencia del material, donde F es la carga máxima aplicada hasta la ruptura, L es la distancia entre los puntos de apoyo, w es el ancho del espécimen y h la altura del mismo, esta fórmula se deriva del cálculo del esfuerzo normal de flexión:

$$\sigma_{\text{flexión}} = \frac{Mc}{I}$$

En esta fórmula M es el momento, c la distancia al eje neutro y I el momento de inercia, la diferencia entre las dos fórmulas es que en la primera se fijan los datos que describen la geometría de la muestra considerando siempre una viga rectangular y la distancia al eje neutro se considera hasta la orilla de la muestra. Las unidades de la resistencia a la flexión son unidades de esfuerzo, y esa resistencia se representa con $\sigma_{\text{flexión}}$. Los resultados del ensayo de flexión son parecidos a las curvas de esfuerzo - deformación, sin embargo, se grafica no en función de la deformación unitaria sino de la deflexión. Las muestras tienden a romperse en un lugar al azar a menos que haya una imperfección que cause la concentración del esfuerzo.^{104, 105}

Específicamente para los materiales de éste estudio, la prueba de flexión es la que nos permite más fácilmente describir las características, convenientes para la aplicación clínica del material y aunque frecuentemente se utiliza la resistencia a la compresión, el análisis tanto de la resistencia, módulo elástico en la prueba de flexión, proporcionan resultados más confiables para los objetivos perseguidos^{54, 94} Otro análisis que puede desarrollarse con los datos de la prueba de flexión es el módulo de flexión o módulo elástico el cual es calculado por la fórmula :

$$E = \frac{F_1 L^3}{4bh^3 d}$$

en esta fórmula d es la deflexión a una fuerza dada F_1 y sus unidades son los mm, L es la distancia entre los puntos de apoyo y b es la base y h la altura de la muestra, el módulo elástico por lo general se expresa en giga pascales (GPa).

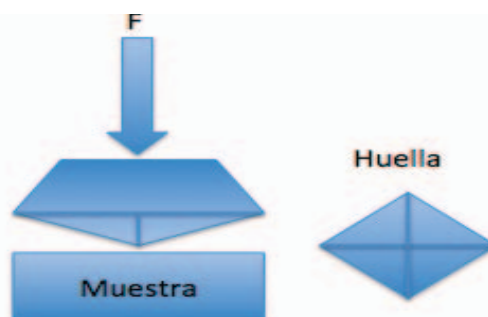
Dureza

El ensayo de dureza mide la resistencia de la superficie de un material a la penetración de un objeto. Dependiendo del contexto puede representar la resistencia al rayado o penetración, es también una medida cualitativa de la resistencia de los materiales, generalmente reflejada en la resistencia a la abrasión o al desgaste. En general en las mediciones de dureza la carga aplicada es mayor a 2 Newtons (N), en micro-dureza menor a este valor y en nanodureza menor a 0.0098 N. Se han inventado varios ensayos de dureza, según el tipo de material analizado se utilizan distintos penetradores, uno de ellos es el Vickers (ver figura 28), que junto con el Knoop, son los más frecuentemente usados para materiales cerámicos y/o compuestos, siendo Knoop el análisis más correcto para materiales cerámicos con el objeto de evitar que el efecto de propagación de grietas afecte el resultado, sin embargo el método Vickers es muy común en odontología para materiales como el IV. ^{8, 13,14,,107} Vickers es un método de dureza de materiales basada en un ensayo de laboratorio, éste método usa una pirámide de diamante con ángulo diedro de 136° (ver figura 28), la profundidad obtenida es de $1/8$ del tamaño de la diagonal de la huella. El indentador es comprimido con una fuerza arbitraria "F", contra la superficie del material. Se calcula el área "A" de la superficie impresa por la medida de sus diagonales.

La dureza Vickers (HV), es dada por: $HV = 1.845 \times 10^3 (F/d^2)$, donde F es la carga aplicada y d^2 es el promedio de las diagonales al cuadrado. Este mismo penetrador puede ser usado en ensayos de diversos materiales, independientemente de su dureza.⁸⁵ Este método es muy usado por su versatilidad en los materiales, así como un procedimiento aplicado a ensayos de micro y nanodureza, sin embargo los resultados dependen del uso de un microscopio adecuado. Este ensayo está normatizado por *ASTM E-92*¹⁰⁸.

Figura 28

Esquema del indentador de microdureza Vickers, penetrador de diamante cuadrangular y dirección de la carga aplicada a la muestra durante el ensayo.



En los ensayos de microdureza los indentadores dejan marcas tan pequeñas que es necesario verlas al microscopio. Los números de dureza se usan principalmente como base cualitativa de comparación entre materiales o en especificaciones para tratamiento térmico en la manufactura o control de calidad y para correlacionarlas con otras propiedades de los materiales. La dureza se relaciona bien con la resistencia al desgaste, se utiliza en la elección de un material que tendrá que desgastar o romper a otros el cual deberá ser de una dureza mayor. Los ensayos de macrodureza son adecuados para materiales con dureza superficial mayor a la que tiene el material en un plano más profundo o en muestras que macroscópicamente no sean planas, no así los de micro y nanodureza, las técnicas para medir la dureza a escalas de longitud muy pequeña se han vuelto importantes en muchas aplicaciones, para las que se usan nanoindentadores. Con base en la carga aplicada y las

dimensiones de la penetración producida, se puede medir la dureza a micro o nanoescala del material y tiene su principal aplicación en el desarrollo y la investigación.^{85,101}

Resistencia a la compresión

Se define como resistencia a la compresión al esfuerzo máximo que puede soportar un material bajo una carga axial de compresión (ver figura 29). El material falla debido a la ruptura por fractura, por lo que se puede definir como una propiedad independiente. Sin embargo, la resistencia a la compresión de los materiales que no se rompen en esta prueba, se define, como la cantidad de esfuerzo necesario para deformar plásticamente el material en una cantidad arbitraria. La resistencia a la compresión se calcula, dividiendo la carga máxima entre el área transversal original de una probeta en un ensayo de compresión. Se calcula por medio de la fórmula:

$$C = \frac{4P}{\pi D^2}$$

Donde P es la carga máxima aplicada en N y D el diámetro de la muestra en mm. El análisis de esta prueba es mediante la gráfica esfuerzo-deformación, donde el esfuerzo se mide en unidades de fuerza/área (Pascuales, Pa), y la deformación en unidades de longitud/longitud (mm/mm) o adimensionales.

Otro análisis importante que se obtiene del análisis de la gráfica esfuerzo/deformación es el módulo elástico (E), donde se define la rigidez del material.^{85,105}

Figura 29

Esquema de aplicación de cargas en un ensayo compresivo, éstas son aplicadas en dirección al centro de la muestra.

