



Universidad de Valparaíso
Facultad de Odontología
Escuela de Odontología
Cátedra de Operatoria Dental



Efecto de Unidades Led de Tercera Generación Sobre el Grado de Conversión de Resinas Compuestas Microhíbridas Extraclaras

Trabajo de investigación
Requisito para optar al
Título de Cirujano Dentista

**Alumnos: Bárbara Gutiérrez Oyarce
José Antonio Rojas Carvacho**

**Profesor guía: Dr. Jaime Sarmiento C.
Docentes colaboradores: Dr. George Eliades
Dr. Christos Rahiotis**

**Valparaíso
-2006-**

Dedicatoria:

"Somos viajeros que por la vida, vamos en pos de un ideal..."

Todo el cariño y dedicación con el que este Seminario de Tesis fue realizado, lo dedico a mi Madre.

Agradeceré durante esta vida y más, todos los sacrificios que has hecho por mí e Iván durante todos estos años, para que tuviéramos una vida tranquila, plena y feliz.

Por mostrarme siempre el ejemplo de tu valentía sin límites, integridad a toda prueba y bondad propia de los ángeles, con el que me has llevado por los caminos de la vida. No existen palabras que representen el orgullo que significa ser tu hijo, ni la responsabilidad de algún día llegar a ser ojalá la mitad de la increíble persona que eres.

Por ser mi heroína e inspirarme en la incertidumbre, por darme aliento en la desesperación, iluminar mis momentos de oscuridad y reconfortarme con tu amor. Por entregar día a día tu inmenso cariño y alegría a todos los que te rodean.

Cómo poder devolverte algo del incalculable esfuerzo que has hecho para que yo pudiera cumplir cada uno de mis sueños y llevarme hasta la meta.

Gracias por entregarme un poco de tu inteligencia. Gracias por enseñarme a vivir con honor.

Pero por sobre todo gracias por amarme sin condiciones y haber crecido con la tranquilidad de tenerte a mi lado.

Y si es verdad que los hijos eligen a sus padres antes de nacer, mil veces te elegiría, aunque fuera sólo para poder compartir un momento más contigo.

Mi admiración por todo lo has sido y serás. Eres una luz en mi vida

Todo mi esfuerzo es para ti.

José Antonio Rojas Carvacho.

Agradecimientos.

José Antonio:

A Dios por darme salud y la oportunidad de tener una vida tranquila pero llena de experiencias. Por ayudarme en los momentos más difíciles y mostrarme el camino correcto. Gracias por nunca olvidarte de los míos y cuidar a mi familia.

A mi madre Patricia porque durante años te has levantado al amanecer y trabajado hasta lo impensado para que yo tuviera armas para defenderme en la vida. Gracias por darme la tranquilidad necesaria para estudiar todos estos años, por creer en mi y por todo tu amor. Porque nunca dejaste que dudara ni un segundo en que todo este proyecto era posible, por incentivarme a ser cada día mejor y por haber hecho más llevadero el sacrificio de estos años de trabajo. Gracias por todo el esfuerzo que esto ha significado para ti. Llevo conmigo todo tu amor y sabiduría.

A mi hermano Iván, un artista, por mostrarme que para cumplir los sueños a veces hay que recorrer un largo camino. Un abrazo a lo lejos, gracias por vivir a tu manera.

A mis grandes maestros del colegio Seminario San Rafael, en especial al profesor Mauricio Valenzuela H. por enseñarme la belleza de la investigación y la tridimensionalidad de la ciencia. Por toda la motivación que nos entregó como alumnos y su manera distinta de disfrutar la biología. Gracias a todos los que inspiraron mi camino.

A mis grandes amigos, los puedo contar con los dedos de una mano, ellos saben quiénes son. Gracias por las eternas conversaciones sobre la vida donde arreglamos el mundo, por los consejos, por lo incondicional de su amistad. Gracias por haber estado en todos los momentos buenos y malos.

Al Dr. Jaime Sarmiento, nuestro guía de tesis, gracias por apoyar mis locuras cuando fue posible. Por haber creído en un proyecto soñador, que nos llevó a miles de kilómetros de casa. Gracias por la entrega de su experiencia, paciencia, conocimientos y por incentivar mi camino en la investigación.

A Camila, por amarme como lo has hecho y soportar este año de incesante trabajo. Por estar siempre en los momentos que te he necesitado y por escucharme. Gracias por aceptarme y no haber dejado que nunca bajara los brazos, por darme ánimo para seguir siempre adelante. No existe otra persona en el mundo que hubiese escogido para compartir el tiempo que llevamos juntos. Te amo con todo mi corazón.

A Pablo "Huevo" Montiel por todo el aliento y la ayuda entregada para esta Tesis. Por la gran amistad, a toda prueba, que nos ha unido en la Universidad. Gracias por tu apoyo en mis peores momentos. Te considero un hermano.

Al Dr. Niklas Bartling de Ivoclar Vivadent por el apoyo económico entregado a esta investigación.

Al Dr. Christos Rahiotis por abrirme las puertas del laboratorio de la Universidad Atenas. Gracias por la disposición y paciencia. Por invitarme a trabajar en uno de los centros de investigación más importantes de Europa y mostrarnos el encanto de Grecia y su gente.

Al Dr. George Eliades por la incalculable experiencia y conocimientos que aportó en esta investigación. Un maestro. Gracias por aceptar trabajar conmigo y apoyarme hasta hoy.

A toda la gente del laboratorio en Atenas por su buena onda, por los consejos, pero sobre todo por hacerme sentir como en casa. Espero algún día recibirlos de igual manera.

A todas las empresas que nos apoyaron con materiales y equipo: IVOCLAR-VIVADENT, 3M-ESPE, VOCO y SDI. También a la gente de Sinergia, Dental Guzmán y Pareja Lecaros.

Bárbara:

A Dios por darme las fuerzas de seguir adelante a pesar de todos los obstáculos y estar siempre presente en mi vida, tanto en los momentos buenos como los malos.

A mis padres, Alejandro y Mirna, por apoyarme siempre y estar ahí en todo momento. Por ayudarme a entender que puedo cumplir mis sueños y que soy capaz de lograr lo que me propongo. Por su paciencia con todos mis "ataques" y por ayudarme a crecer. Agradezco el apoyo económico, porque sé que fue un gran esfuerzo y disposición de todos nosotros.

A mis hermanas, a mi abuela y familia en general que de una u otra forma hicieron posible que llegara hasta donde estoy y en quien me he convertido.

Al Dr. Sarmiento, por su apoyo y conocimientos que nos llevaron lejos donde pensamos que sería imposible. Agradezco los contactos hechos que hicieron posible nuestro viaje, sin esto la realización de nuestra tesis no se podría haber llevado a cabo. Gracias por darnos la oportunidad de hacer algo distinto.

Al Jose, gran persona y compañero de tesis. Por tu apoyo y entendimiento. Gracias por todo lo que has hecho, estaré por siempre agradecida. Me disculpo por todas las cosas malas, sólo espero que alguna vez comprendas mis motivaciones. Te estimo mucho.

Al Dr. Niklas Bartling y a Ivoclar Vivadent por su confianza en nosotros, por su auspicio en el desarrollo de la tesis. Sin Ud. nos habría sido muy complicado llevar a cabo nuestra gran empresa.

A 3M-ESPE, VOCO, Sinergia y SDI por confiar en nuestra investigación y cooperarnos con sus materiales.

A Dental Laval por su disposición de facilitarnos el "Easy Shade" cuando lo necesitamos.

Al Dr. G. Eliades y Dr. C. Rahiotis por recibirnos en Grecia, por su ayuda en el desarrollo de la tesis, por sus conocimientos, por hacernos sentir parte de su equipo de trabajo. Y en general a toda la gente que conocí allá, por hacer de nuestra estadía algo placentero.

A mis amigos en general, todos ustedes!!!!, por su apoyo y paciencia en todos los momentos de mi vida. Por escucharme y comprenderme; por sus consejos cuando más los necesité y por estar ahí durante todo este tiempo. Gracias por ayudarme a ser mejor persona. Los quiero mucho!!!!

A Marcos Chávez, por tu disposición y alegría. Agradezco tus largas conversaciones en la biblioteca, tu paciencia, tu paciencia y tus risas.



Índice.

Introducción	1
Aspectos Teóricos	3
1. Resinas Compuestas	3
1.1 Historia de las resinas compuestas y la polimerización.....	3
1.2 Composición de las resinas compuestas	7
1.2.1 Monómeros o Matriz Orgánica.....	7
1.2.2 Diluyentes	9
1.2.3 Relleno inorgánico.....	9
1.2.4 Agente de enlace.....	12
1.2.5 Iniciadores de la polimerización.....	12
1.2.6 Inhibidores de la polimerización.....	13
1.2.7 Estabilizadores de color	13
1.2.8 Pigmentos.....	13
2. Polimerización.....	14
2.1 El proceso de la polimerización.....	14
2.2 Desventajas del proceso de la polimerización	14
2.3 Tipos de polimerización.....	15
2.4 Etapas de la polimerización.....	15
2.5 Medios de activación de la polimerización	17
2.6 Fotopolimerización.....	18
2.7 Etapas de la fotopolimerización y contracción de polimerización	19
3. Fotoiniciadores	21
3.1 Características de un fotoiniciador	21
3.2 Tipos de fotoiniciadores.....	22
3.3 Sistemas de fotoiniciador Canforquinona/amina.....	22
3.4 Características y actividad de CQ.....	22
3.5 Iniciadores alternativos y no canforquinónicos	24
3.6 Modificaciones sistema CQ-coiniciador.....	25
3.7 Modificaciones sistema CQ-amina.....	25
3.7.1 Adición de co-iniciadores.....	25
3.7.2 Uso de aditivos.....	26
3.7.3 Modificaciones moleculares	26
3.7.4 Combinación de la CQ con otros fotoiniciadores.....	26
3.8 Sistemas no basados en CQ	26
3.8.1 Alfa dicetonas.....	27
3.8.2 Óxidos de acilfosfina.....	29
3.8.3 Moléculas Organometálicas	31
3.9 Otros sistemas.....	32
4. Unidades de Fotopolimerización.....	33
4.1 Unidades Halógenas (QTH).....	34

4.2 Unidades Halógenas de Alta Intensidad	34
4.3 Unidades de Polimerización de Láser.....	35
4.4 Unidades de Plasma de Arco (PAC).....	35
4.5 Unidades de Diodos Emisores de Luz (LED).....	35
4.5.1 La estructura de un LED	36
4.5.2 Cómo produce luz un LED?	37
4.5.3 Características de las unidades LED.....	38
4.5.3.1 Primera Generación.....	38
4.5.3.2 Segunda Generación.....	39
4.5.3.3 Tercera Generación	39
4.5.4 Derribando Mitos	39
4.6 Problemas de Incompatibilidad entre unidades LED y resinas compuestas.....	41
5. Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier	43
Hipótesis y Objetivos	46
Materiales y Métodos	47
Materiales	47
Unidades de Polimerización.....	47
Preparación de las muestras	49
Medición Instrumental del grado de conversión.....	50
Análisis Estadístico	53
Resultados	54
Discusión	58
Conclusiones	65
Sugerencias	66
Resumen	67
Referencias Bibliográficas	68
Anexos	76

Introducción.

En la sociedad occidental contemporánea, la estética ha tomado una relevancia especial sobre muchas de las características del ser humano. Estudios han demostrado que las personas consideradas bellas son percibidas como más fiables, calificadas y reciben un mejor trato que aquellos que no lo son tanto. Esta situación se enmarca en una cultura que rechaza el natural proceso de envejecimiento y considera la juventud como un valor en si mismo, lo que ha llevado a una búsqueda de la sociedad entera por el bienestar físico y la belleza.

Una mala apariencia dental se relaciona con personalidad débil y falta de confianza, generando consecuencias en el área social, educacional y laboral. Estos conceptos han llevado a la gente a preocuparse de manera progresiva por el estado del área bucomaxilofacial.

En estos días, la estética odontológica se ha convertido en una demanda establecida y creciente por parte de la población. El odontólogo, con el uso de los biomateriales, puede tener un gran impacto en la vida de sus pacientes, ayudándolos a enfrentar e integrarse mejor con el medio ambiente.

Las resinas compuestas son biomateriales estéticos activados por luz visible. En su composición existen fotoiniciadores, que al ser excitados por determinadas longitudes de onda, reaccionan generando radicales libres que marcan el inicio de reacciones químicas. Este proceso va a generar un cambio físico en el material que se conoce como fotopolimerización. Existen distintos tipos de unidades disponibles capaces de iniciar la polimerización, entre las cuales tenemos: halógenas de cuarzo tungsteno (QTH), diodos emisores de luz (LED), arco de plasma (PAC) y el láser de argón.

La unidad de polimerización más utilizada en las consultas odontológicas del mundo es la lámpara halógena de cuarzo tungsteno, que pese a su comprobada efectividad, enfrentan una serie de problemas. Estos buscan ser solucionados con la aparición de otras tecnologías, como las unidades LED, que están disponibles hace más de 10 años, pero siguen siendo modificadas para mejorar su desempeño. Ya está en el mercado una tercera generación de estas unidades.

La creciente demanda de tratamientos de aclaramiento dental ha llevado a la introducción en el mercado de un nuevo tipo de resina compuesta de tonos extraclaros o de alto valor (bleach shade) y se caracterizan por presentar un tono de mayor valor o más claro que los disponibles en las escalas de colores clásicas (B1 VITA).

El fotoiniciador más usado en las resinas compuestas es la canforquinona, de conocida eficiencia, pero con el problema de generar tonos amarillos en los materiales que la contienen debido a su estructura química. En las resinas de tonos extraclaros, los fabricantes han intentado solucionar este problema disminuyendo su concentración y/o utilizando otros fotoiniciadores. Estos fotoiniciadores alternativos difieren en varios aspectos respecto a la canforquinona, por

ejemplo, en el rango de absorción de luz, comportamiento y estructura química. Estas diferencias repercutirán directamente en las propiedades del material en el que se encuentran presentes.

Hace algunos años se hicieron públicos los problemas de incompatibilidad y polimerización deficiente que presentaban las unidades LED sobre las resinas compuestas que contienen este tipo de fotoiniciadores. Desde entonces los fabricantes declaran haber introducido cambios en los equipos y los materiales. La tercera generación de esta tecnología afirma dar por superados estos problemas y de paso se considera el reemplazo de las unidades halógenas convencionales.

Estas nuevas unidades LED requieren de muchas pruebas, cuyos resultados superen o al menos igualen el efecto de las halógenas sobre los biomateriales, antes de poder considerarlas la opción definitiva en unidades de polimerización. Por eso es importante evaluarlas en materiales con los cuales han presentado problemas en el pasado.

Existe una abundante información bibliográfica del efecto de los distintos tipos de unidades sobre la polimerización de las resinas compuestas de tonos convencionales. No existen estudios a la fecha de esta investigación, sobre el efecto de las unidades LED de tercera generación en la calidad de polimerización de resinas de tonos extraclaros, convirtiendo su uso en una práctica impredecible y basada en la información que han puesto a nuestra disposición los fabricantes. Una deficiente calidad de polimerización influirá directamente en el pronóstico de las restauraciones que realicemos, por lo que es necesario conocer científicamente las propiedades de los materiales y equipos. De esta manera podremos usarlos de manera confiable y lograr el mayor bienestar posible para nuestros pacientes.



Aspectos Teóricos.

1. Resinas Compuestas.

Las resinas compuestas o composite son uno de los dos grandes grupos de materiales estéticos más utilizados en la odontología moderna, seguidos por los ionómeros de vidrio. Las resinas compuestas están ampliamente difundidas debido a su durabilidad y la alta calidad estética que alcanzan en términos de color y translucidez, por lo que pueden ser utilizados para intentar imitar las características de los dientes naturales (Nicholson y Czarnecka, 2005).

Un composite se define clásicamente como la combinación de dos o más materiales químicamente diferentes, con una interface distinguible y con mejores propiedades que aquellas que poseerían los materiales de manera independiente (Bowen, 1963).

Una resina compuesta es un material complejo, compuesto de polímeros sintéticos que simulan el color del diente (Ferracane, 1995). Se presentan al odontólogo como un material líquido viscoso (pasta), consistente en un monómero de dimetacrilato que actúa como matriz, en el cual se han dispersado partículas de relleno inorgánico y se ha agregado un diluyente de baja viscosidad para mejorar su manejo. Un agente de enlace que actúa de unión entre el relleno y la matriz; además de pigmentos, estabilizadores de color, inhibidores y sistemas de activación que producen reacciones químicas que generarán una matriz polimérica de enlaces cruzados (Anusavice y cols, 2004). Esta es la composición básica de una resina compuesta e iremos detallando sus características, dando énfasis en el proceso de polimerización por el cual pasan al ser activadas por las diferentes fuentes de luz o unidades de polimerización.

1.1 Historia de las resinas compuestas y la polimerización.

Desde siempre los odontólogos han estado en la búsqueda de un material ideal, siendo esta una búsqueda de considerable evolución durante el último siglo. Estas características ideales consideran un material de color similar al diente, barato, fácil de manipular, de larga duración, resistente, con adhesión a la estructura dentaria, y con la posibilidad de ser utilizado en el sitio de preparación, entre otros. De todos los biomateriales dentales disponibles, son las resinas compuestas las que más se acercan a esta descripción (Rueggeberg, 2002).

Nadie podría negar el aporte que estos biomateriales son hoy al estado del arte de la práctica clínica.

En décadas pasadas la disponibilidad de biomateriales estéticos era limitada, de un desempeño ineficiente y poco predecible en el tiempo. Hacia la década de 1940 las opciones estéticas que la odontología restauradora podía ofrecer se reducían a la utilización de cementos de silicato, que luego fueron reemplazados por las resinas acrílicas (Bowen y Marjenhoff, 1992).

Con el desarrollo de las técnicas de modificación de la superficie del esmalte por parte de Buonocore (1955), específicamente las técnicas de grabado ácido que buscaban mejorar la adhesión de las resinas acrílicas y el desarrollo de la molécula de Bis-GMA por parte del Dr. Rafael Bowen en 1962 como monómero para mejorar las propiedades físicas de las mismas (hecho que marca el nacimiento de las resinas compuestas), se inició una de las revoluciones más importantes en la odontología (Bowen, 1963).

Estas innovaciones fueron ignoradas en un principio, debido a la poca receptividad de la comunidad científica de la época (Chain y Baratieri, 2001), junto a la inexistencia de protocolos para la incorporación de nuevos biomateriales a la práctica clínica. Esto derivó en resultados clínicos poco satisfactorios, debido a su mala manipulación y desconocimiento de sus propiedades (Rueggeberg, 2002).

Estas primeras resinas compuestas poseían una forma de activación química basadas en reacciones de óxido-reducción, similares a aquellas que se utilizaban en el curado de las resinas acrílicas y consistían mezclas de pasta base con un catalizador, lo que derivó en problemas de mezcla, proporciones y estabilidad cromática en el tiempo (Glenn, 1982).

Un hecho que marca un hito importante, que debe ser tratado de manera independiente, es el desarrollo de la adhesión de las resinas compuestas a la estructura dentaria. Pese a los avances realizados por Buonocore para mejorar la retención de las resinas al esmalte del diente, no fue hasta finales de la década del 60 en que se aplicaron masivamente a la práctica clínica (Chain y Baratieri, 2001).

El concepto de la odontología adhesiva surge de la exitosa experiencia de la aplicación de pinturas y capas de resina sobre metales. Consiste en la aplicación de una resina sin relleno sobre la superficie del esmalte acondicionada por un ácido, de manera previa a la utilización de una resina con relleno (Figura 1), lo que logró el objetivo de aumentar de manera significativa la retención y disminuir la infiltración marginal de la restauración (Buonocore, 1981).

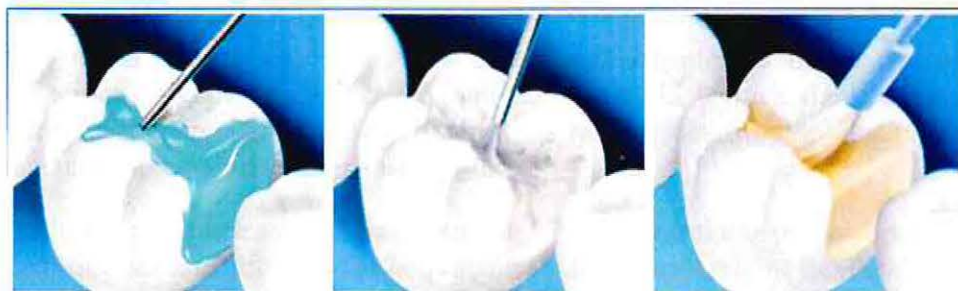


Figura 1. Grabado ácido y aplicación de adhesivo.

La aplicación de los mismos conceptos a la dentina (Figura 2) fueron tomados con cierto recelo por parte de la comunidad científica, que pensaba en la irritación que podía sufrir el órgano dentinopulpar, desconociendo la capacidad buffer de la dentina y el aporte que significaba evitar el ingreso de bacterias a la interface diente restauración. Estos principios fueron descubiertos de manera posterior y permitieron entender que estos materiales podían ocuparse con cierta seguridad (Rueggeberg, 2002).

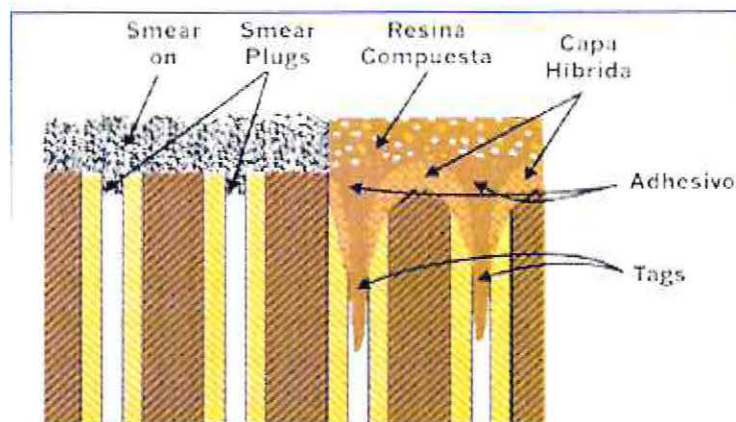


Figura 2. Adhesión a dentina (Henostroza y cols, 2003).

El desarrollo en el conocimiento de la adhesión fue progresando por etapas que son conocidas como “generaciones” y su detalle escapa a nuestro tema de investigación. Cada avance significó un aumento en los valores de adhesión y como generalidad podemos decir que en cada generación se desarrollaron productos en relación a los últimos conocimientos que se tenían de química, microestructura dentaria e interface adhesiva. Por ejemplo se agregaron acondicionadores o primers para mejorar la penetración de los monómeros hidrofóbicos, así como se entendió la necesidad de que las fibrillas colágenas se mantuvieran en suspensión luego del grabado ácido, lo que derivó en el desarrollo de la adhesión húmeda. También se inventaron sistemas de múltiples pasos, para preparar de mejor manera la superficie que debía recibir monómeros cada vez más hidrofóbicos, sistemas que fueron y son altamente exitosos (Henostroza y cols, 2003).

Los últimos desarrollos en esta área están enfocados a hacer la adhesión más rápida y menos sensible a la técnica, lo que ha llevado a la aparición de sistemas de “un paso”. En ellos no se requiere grabado ácido independiente, y usan monómeros acídicos capaces de desmineralizar, acondicionar y penetrar las fibrillas colágenas expuestas y levantadas (Gomes Moreira, 2003).

A fines de la década de 1960 aparecen comercialmente los materiales polimerizados mediante radiaciones electromagnéticas, lo que desechaba la técnica de la mezcla de pastas tradicionalmente usada. Inicialmente se utilizaron las radiaciones ultravioletas (UV) para curar sellantes, luego adhesivos y materiales restauradores.

Este tipo de polimerización basado en luz UV y controlado por el operador, marcó la tendencia de lo que sería el futuro de la activación de los biomateriales dentales. Fue descartada prontamente debido a sus efectos iatrogénicos en los tejidos, nocivos efectos oftalmológicos en el operador y a su poca profundidad de polimerización (Stansbury, 2000).

La mayor aplicación de esta nueva tecnología de polimerización fue en las resinas compuestas. Ya en 1972 la empresa Dentsply lanza al mercado NuvaFil, que fue la primera resina compuesta fotoactivada por luz UV. Hacia mediados de la década de 1970 se inicia el cambio en la formulación de los biomateriales activados por luz UV debido a la preocupación por sus efectos iatrogénicos, reemplazando los materiales basados en el iniciador éter metílico de la

benzoina y otros, hacia fotoiniciadores que pudieran ser activados con luz visible como la canforquinona que es utilizada hasta el presente (McCabe y Carrick, 1989).

Desde el desarrollo de la molécula de Bis-GMA, los cambios en las resinas compuestas se han enfocado principalmente en 2 áreas: el relleno inorgánico y los métodos de polimerización. La matriz de la resina, pese a que se han incorporado algunos cambios, se ha mantenido relativamente estable.

Los cambios en la matriz de resina comenzaron con Bowen (1962), que utilizaba resinas epóxicas activadas por calor para realizar restauraciones indirectas. Él reemplazó grupos epóxicos por grupos metacrilatos, que ocupaban sistemas de óxido-reducción convencionales para lograr la polimerización, logrando el primer sistema de monómeros exitoso (Rueggeberg, 2002). Desde ese momento los monómeros de la matriz han sufrido modificaciones para alterar su viscosidad y capacidad hidrofílica. Hasta la fecha ningún sistema goza de tanto éxito a largo plazo como los monómeros basados en el metacrilato.

La industria ha desarrollado una cantidad importante de distintos monómeros con el objetivo de mejorar las propiedades de sus resinas, pero estos cambios casi siempre se basan en sustituciones de grupos en la estructura del monómero de metacrilato, que deriva en efectos en las propiedades del polímero resultante.

Los rellenos de las resinas fueron en un inicio grandes partículas de cuarzo molidas, resultando superficies rugosas en las restauraciones. El cambio hacia rellenos mucho más pequeños se inició en Europa y determinó materiales microrellenados con buena estética, pero malas propiedades mecánicas. Entonces para entregar un material fácil de pulir y que mantuviera su resistencia, se desarrollaron los rellenos híbridos; permitiendo obtener materiales de uso universal. Esto se traduce en un material de apariencia estética, pero con la resistencia adecuada para ser utilizada tanto en zonas anteriores como posteriores (Hervas-García y cols, 2006).

Otros cambios en el relleno han consistido en aumentar la cantidad de carga, graduando el contenido para disminuir los espacios entre las partículas y modificándolas para que se retengan mecánicamente en la matriz. También se han desarrollado materiales con aún mayor carga de relleno denominados condensables, que pretenden simular el comportamiento clínico de la amalgama y lograr puntos de contacto más predecibles. También están disponibles las resinas que incorporan nanorellenos (Charlton, 2003).

Los sistemas de polimerización y su evolución serán tratados posteriormente, de manera especial, en esta revisión bibliográfica.

En la actualidad es difícil hacer una apreciación general sobre el estado de las resinas compuestas debido a la inmensa cantidad de productos que están en el mercado. Sí podemos mencionar, que en su gran mayoría, los materiales disponibles están basados en la química del metacrilato y en la adición de radicales libres mediado por canforquinona como método de polimerización. Las desventajas de estos sistemas se pueden resumir en la contracción de polimerización, el calor generado por la reacción exotérmica sufrida, la inhibición por oxígeno de la polimerización y por los problemas de biocompatibilidad (Rueggeberg, 2002).

Para superar algunas de estas dificultades se encuentran en desarrollo polímeros expansivos basados en espiroortocarbonatos y polímeros epóxicos, que mediante apertura de anillos eliminarían el problema de la contracción por polimerización (Millich y cols, 1998).

El uso de la tecnología de monómeros de cristal líquido también se está estudiando. Son moléculas orgánicas que se alinean de manera ordenada y relativamente predecible. Cuando son dispuestas de manera aleatoria, la masa de monómero expande, lo que sería otra forma de evitar la contracción por polimerización.

Se encuentra en evaluación la incorporación de métodos de adición iónica en reemplazo de los radicales libres, como parte del sistema de activación, para evitar la inhibición por oxígeno (Rueggeberg, 2002).

Finalmente, se ha investigado el desarrollo de nuevos fotoiniciadores y sistemas de polimerización y los iremos viendo en otros capítulos de este marco teórico (Corrales y cols, 2003; Park y cols, 1999).

Hasta hoy ningún material ha tenido el desarrollo que las resinas compuestas han mantenido desde sus primitivos orígenes. Este desarrollo no ha sido rápido ni sorprendente. Estos materiales han permitido la obtención de técnicas preventivas, menos invasivas y con alto componente estético, lo que había sido un anhelo en la historia de la odontología. Pese a sus problemas, estos materiales han logrado ayudar a que la población conserve por más tiempo sus dientes, entregándoles una mejor calidad de vida.

El avance en todas las áreas del conocimiento ha ido de la mano con la evolución de las resinas compuestas. Esta tendencia obligará al odontólogo a mantenerse en una constante actualización y estar en contacto con otras áreas del saber ajenas a su desempeño.

1.2 Composición de las resinas compuestas.

1.2.1 Monómeros o Matriz Orgánica.

El endurecimiento de una resina compuesta depende de la reacción química que se produce entre las moléculas de monómero dimetacrilato, produciendo una red polimérica con elevados enlaces cruzados que rodean a los demás componentes denominada matriz.

Desde el desarrollo del Bis-GMA hace más de 40 años (2.2-bis[4-(2-hidroxi-3-metacriloxi-propoxi)fenil]propano), ha sido parte de la composición de más del 80% de las resinas en el mercado (Figura 3).

Son moléculas de alto peso molecular, que reaccionan formando enlaces por ambos extremos con los grupos metacrilatos (bifuncional) y sus grupos hidróxido favorecen la formación de uniones secundarias (Schmidseder, 2001). Posee dos anillos bencenos cerca de su centro que le confieren rigidez.

Es un monómero de alta viscosidad debido a las interacciones de los enlaces hidrógeno entre sus moléculas, por lo que se usa en combinación con otros monómeros denominados diluyentes. Esta alta viscosidad retrasa la sedimentación del relleno, pero limita la cantidad que se le puede agregar, pues se torna inmanejable (Charlton, 2003).

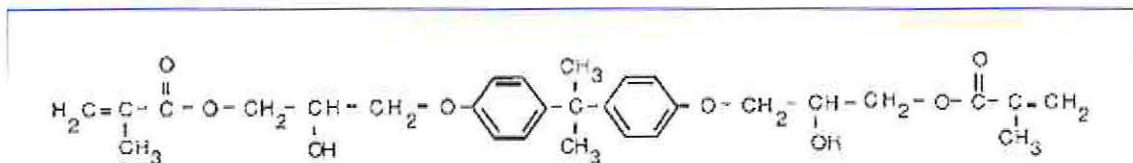


Figura 3. Diagrama estructural del Bis-GMA.

El alcance de la reacción química del paso de monómero a polímero es denominado grado de conversión o curado. Determina muchas de las propiedades físicas y mecánicas del material. Es dependiente de una serie de factores, como la estructura química del monómero, los fotoiniciadores, inhibidores, la energía lumínica, el relleno, y el tono del composite (Ferracane, 1995; Peutzfeld, 1997).

Otros monómeros se han utilizado en la formulación de los composites, en combinación con Bis-GMA o de manera independiente. Una característica común a todos estos monómeros es ser de la familia de los metacrilatos, de amplio uso en odontología. Derivan de monómeros acrílicos que destacan por presentar un grupo vinílico posicionado en el extremo final de la rama del monómero. Este grupo está marcado por un doble enlace carbono insaturado, rodeado por 3 moléculas de hidrógeno y la disponibilidad de sustitución en el cuarto grupo (carbono α). Es esta posibilidad de sustituir un grupo la que da origen a esta familia (Rueggeberg, 2002).

Entre estos otros monómeros tenemos: Dimetacrilato de Uretano (UEDMA) que busca aumentar la dureza y flexibilidad, Tetrametacrilato de Uretano (UTMA), Bis (metacriloloximetil)tricyclodecano, bisfenol A-dimetacrilato etoxilado (Bis-EMA) que entrega excelentes propiedades de manejo (Figura 4). También se han utilizado poliuretanos lineales producidos desde el Bis-GMA y Hexa metileno diisocianato.

Pese a que estos monómeros reclaman ser menos hidrofílicos, más duros, más flexibles o tener un menor cambio dimensional, ninguno ha demostrado a través de pruebas clínicas una superioridad sobre Bis-GMA. Actualmente la mayoría se utiliza de manera complementaria (Peutzfeld, 1997).

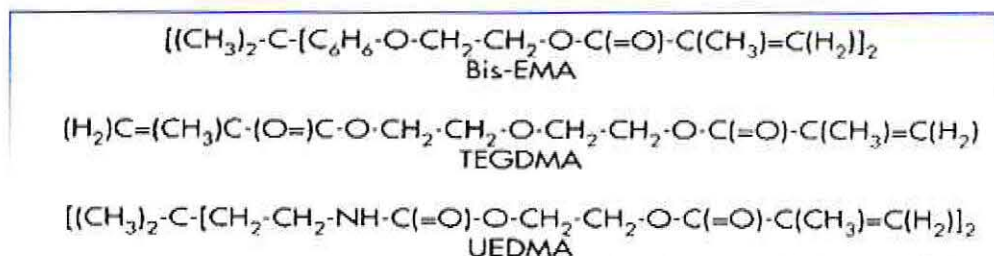


Figura 4. Estructura química de monómeros comúnmente usados en los composite (Ferracane, 1995).

1.2.2 Diluyentes.

Son co-monómeros de bajo peso molecular, destinados a disminuir la viscosidad de la molécula de Bis-GMA y otros monómeros de alto peso molecular. Una de las más representativas es el Trietilenglicol dimetacrilato (TEGDMA) y el Etilenglicol Dimetacrilato (EGDMA). Es una cadena flexible que dispone igualmente de grupos metacrilatos terminales, puede formar cadenas y no posee grupos hidroxilos (Schmidseder, 2001). La alta flexibilidad de esta molécula reduce la viscosidad del monómero y aumenta la probabilidad que los dobles grupos roten y reaccionen con otras uniones. Al agregarlo mejoran las propiedades mecánicas de la matriz y el entrecruzamiento de enlaces, pese a que aumenta la contracción de polimerización. Pero al hacer la matriz menos viscosa permite agregar más relleno, lo que contrarresta este efecto.

Otros diluyentes son hexametilenglicol dimetacrilato y el benzilmetacrilato (Ferracane, 1995).

1.2.3 Relleno inorgánico.

La modificación de este componente ha significado uno de los mayores avances en las resinas compuestas.

El relleno cumple varias funciones. Entre ellas está el hacer más resistente al material, mejorar el pulido, disminuir la contracción de polimerización, la variación dimensional térmico lineal, actuar como un disipador térmico y mejorar la condensabilidad del material. También actúa modificando las propiedades ópticas del composite final y le entrega radiopacidad (Nicholson y Czarnecka, 2005).

Las propiedades físicas de un composite están determinadas hasta cierto punto por la cantidad de relleno que posee. A mayor cantidad de relleno, hay mejores propiedades físicas, como un aumento en la resistencia a la tracción, resistencia a la fractura, una disminución de la contracción y menor absorción de agua de la resina (Ferracane, 1995).

El porcentaje de relleno puede ser expresado en términos de peso o volumen, siendo el peso generalmente mayor para un determinado volumen.

Se han usado rellenos de distintos tipos, tamaños y concentraciones; cada cual con sus respectivas propiedades.

El tamaño del relleno está en directa relación con la rugosidad superficial y la cantidad de relleno que puede ser incorporado. Entre los materiales que se han utilizado tenemos: sílice coloidal, silicato de bario, vidrios de estroncio/borosilicato, cuarzo, silicato de zinc, litio, zirconio y aluminio silicato (Rueggeberg, 2002). Rellenos de insertos cerámicos y reforzados con fibra también se han puesto en práctica (Barrancos Mooney y cols, 1999).

Los primeros rellenos eran grandes partículas de cuarzo y vidrio con buenas propiedades mecánicas, pero que generaban superficies abrasivas (Figura 5). Estas características aseguraban que al abrasionar la superficie del composite, el polímero se desgastaría de una forma más rápida que los rellenos. Esto generaba que la superficie de la restauración se tornara rugosa y menos

parecida al esmalte, quedando comprometidos la estética y el pulido. Además presentaban bajo coeficiente de expansión térmica y poca radiopacidad (Charlton, 2003).

Se intentó superar el problema del pulido desarrollando micro rellenos homogéneos, principalmente de sílice obtenidos por deposición de vapor. El problema de estos rellenos es que no pueden ser incorporados en gran volumen sin hacer inmanejable el material, así que los optimizaron agregándolo con aglomerados de relleno y pre polimerizados de resina, lo que logró superar el límite de 35% en volumen de carga. Esta configuración todavía determinaba pobres propiedades mecánicas, aunque asociada a una excelente estética. Esto los hace ideales para zonas sin demanda de fuerzas oclusales. Estos microrellenos heterogéneos son en realidad macro rellenos formados por micro partículas, pero que pueden disgregarse en las de menor tamaño (Lutz y Phillips, 1983).

La radiopacidad de una resina compuesta está directamente relacionada con elementos de alto peso molecular incorporados al relleno. Muchos de los composites carecen de la suficiente radiopacidad, y el elemento más comúnmente utilizado es el vidrio de bario, que en exceso compromete la translucidez del material. Esto fue superado con la incorporación de fluoruro de iterbio como parte del relleno (Toyooka y cols, 1993).

Nuevos rellenos de partícula pequeña fueron incluidos en algunas formulaciones, intentando mejorar las propiedades mecánicas de los microrellenos y la textura superficial de los macro rellenos. Luego vino el desarrollo de rellenos híbridos (macro relleno con micro rellenos aglomerados), que mejoraban la resistencia y permitían una menor pérdida superficial de relleno, aunque dificultaban el pulido. Y posteriormente aparecen los micro híbridos (partícula pequeña con micro relleno), que se caracterizan por poseer una aplicación universal al combinar buenas características de estética y resistencia (Figura 5) (Barrancos Mooney y cols, 1999).

En la actualidad, prácticamente todos los rellenos son micro híbridos de distintas características. Ningún relleno, en cuanto a composición, ha demostrado ser claramente superior a los demás (Rueggeberg, 2002).

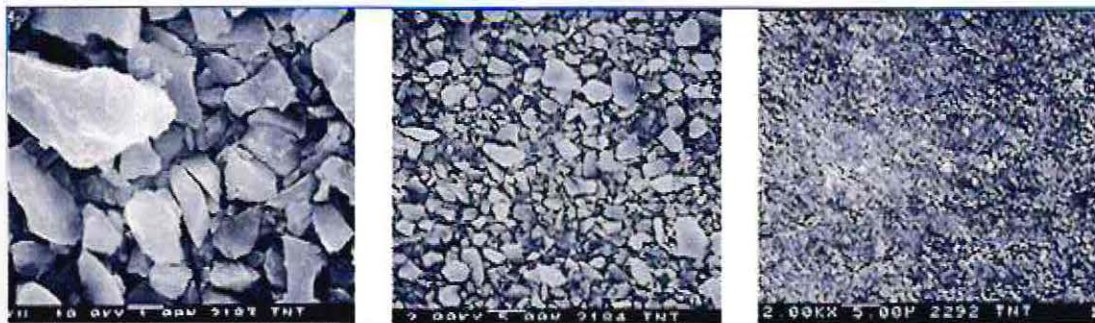


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de composite con relleno macropartícula, híbrido y microhíbrido.

La última incorporación de los fabricantes a este campo consiste en los composite condensables. Llevan una gran cantidad de relleno en volumen, de distintos tamaños y compactados de manera que simulen el comportamiento clínico de la amalgama.

La aparición de los rellenos de nano partículas y nano híbridos también es reciente. Aún deben ser sometidos a numerosas pruebas in vitro e in vivo para determinar su eficacia (Charlton, 2003). Los objetivos de estos nanorellenos buscan solucionar de manera definitiva el problema de las propiedades mecánicas y estéticas, por ejemplo aumentar la resistencia a la abrasión, mejorar la lisura superficial y el terminado; incorporar más relleno, disminuir la cantidad de resina en la fórmula del composite y con ello disminuir la contracción de polimerización (Roeters y cols, 2005).

Estos rellenos vienen tanto en partículas independientes (nanómeros), en aglomerados de nanómeros (clusters) o en conjunto. Algunas marcas están utilizando una carga de relleno trimodal (Figura 6), lo que quiere decir que usan 3 tipos distintos de partícula (Kerr Dental, 2006).

La incorporación de flúor al relleno también se está efectuando en algunos composites con el objetivo de liberarlo al medio bucal, pero con resultados insatisfactorios. (Rueggeberg, 2002).

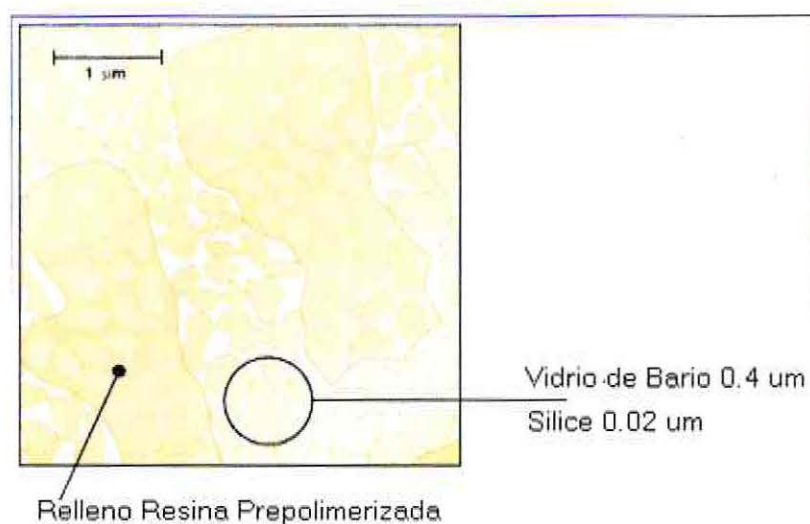


Figura 6. Relleno trimodal (Modificado de Kerr Dental, 2006).

Existen variadas clasificaciones de las resinas compuestas definidas por el relleno, debido a la importancia de las propiedades que confiere (Lutz y Phillips, 1983) (Willems y cols, 1993) (Bayne y cols, 1994).

Nos parece adecuado y más clarificador expresar una clasificación reunida propia, en términos del tamaño y la cantidad de las partículas (Tabla I).

Clasificación	Tamaño partícula (μm)	Tamaño promedio (μm)	Volumen (%)	Peso (%)	Material
Macro Partícula	0,1 - 100	12	55-65	70-80	Cuarzo
Micro Partícula homogéneo	0,01 - 0,3	0,04	20-50	35	Sílice
Micro Partícula heterogéneo	0,04 - 25	3	50-60	35-45	Sílice, aglomerados resina pre polimerizada
Partícula Pequeña	1 - 5	3	60-70	80-90	Cuarzo-vidrio
Híbrido (macrorelleno + microrelleno)	0,04 - 0,15 + 5	0,6-1	60-65	75-80	Vidrio, cuarzo, cerámica, sílice, óxidos
Microhíbrido (partícula pequeña + micro partícula)	0,5 - 1,5 + 0,01 - 0,3	0,6	60-70	75-80	Vidrio, cuarzo, cerámica, sílice, óxidos
Nano partícula	0,001 - 0,007	0,005	70-80	80	Zirconio, sílice
Nano híbrido (nano clusters + nano partículas)	0,6-1,4 + 0,001-0,007	1	70-75	80-90	Zirconio, sílice, resina pre polimerizada

Tabla I. Clasificación de resinas compuestas en base al relleno.

1.2.4 Agente de enlace.

Unen los monómeros de la matriz con las partículas de relleno. Previenen la degradación hidrolítica de la interface matriz/relleno y transfieren stress.

Son compuestos orgánicos que pueden interactuar con los dos tipos de moléculas. El vinil silano fue uno de los primeros en utilizarse, pero era poco reactivo. El gamma 3 (metacriloxi) propiltrimetoxisilano es uno de los más ocupados en la actualidad.

Otro de los cambios introducidos a mejorar esta unión, corresponde a incorporar irregularidades a la superficie del relleno para aumentar la retención mecánica (Ferracane, 1995; Schmidseeder, 2001). También se usan para rellenar las porosidades de los aglomerados de partículas de diferentes tamaños (Roeters y cols, 2005).

1.2.5 Iniciadores de la polimerización.

Los radicales libres, necesarios para gatillar la reacción de polimerización, son producidos en los composites gracias a los iniciadores.

Para las resinas de auto curado se utiliza el peróxido de benzoilo, asociado a una amina terciaria como la tradicional dimetil paratoluidina y la más novedosa dihidroxietil paratoluidina que produce menos decoloración amarilla (Charlton, 2003).

Las resinas compuestas foto activadas utilizan en su mayoría una α -dicetona como fotoiniciador, la canforquinona, que absorbe luz de una longitud de onda entre los 400-500 nm.

Interactúa con una amina terciaria alifática que permite desencadenar el proceso de polimerización (Neumann y cols, 2005).

Los fotoiniciadores serán tratados en detalle más adelante en esta revisión bibliográfica.

1.2.6 Inhibidores de la polimerización.

Se utilizan para prolongar la vida útil y el almacenamiento de las resinas, evitando que entren en auto polimerización debido a la luz o al calor.

Actualmente se utilizan compuestos fenólicos, como el 4-metoxifenol, 2,4,6 triterciarobutil fenol y el hidroxitolueno butilado. En el pasado se utilizó la hidroquinona y el pirogalol (Charlton, 2003).

1.2.7 Estabilizadores de color.

Se usan generalmente en las resinas compuestas de auto curado. Permiten que no se decoloren o pigmenten por la luz ultravioleta solar, ya que son sensibles a esta radiación. Ejemplos son las benzofenonas y los fenilsalicilatos.

1.2.8 Pigmentos.

Son óxidos de titanio y aluminio que dan las tonalidades y opacidad que se desea reproducir. Existe una relación entre la calidad de la polimerización y los tonos de los composite, por lo que juegan un rol indirecto en este proceso. (Barrancos Mooney y cols, 1999).



2. Polimerización.

2.1 El proceso de la polimerización.

El éxito de una restauración de una resina compuesta depende en gran medida de este proceso (Schmidseder, 2001).

Las resinas compuestas son materiales líquidos viscosos que pasan a un estado sólido al ser activados. Este cambio físico se logra gracias a la polimerización.

Se denomina polimerización o curado al proceso mediante el cual moléculas de bajo peso molecular, denominados monómeros (o que poseen una parte), se unen a través de uniones primarias covalentes. Así forman moléculas de mayor peso molecular denominadas polímeros (que poseen muchas partes). Gracias a este proceso es posible obtener un material orgánico sintético en estado sólido (Macchi, 2003).

Las resinas compuestas están formadas por monómeros de la familia de los metacrilatos (Bis-GMA o UEDMA), que poseen grupos funcionales a ambos extremos de cada molécula que les permiten reaccionar con otras similares, formando cadenas cruzadas al agregar algún tipo de energía al sistema. Este proceso es similar a la formación de cadenas a partir de eslabones, pero en el caso de los composite estas cadenas poseen una estructura espacial ramificada. Esta característica les da la posibilidad de variar la cantidad y tipo de monómeros que se unen para formar el polímero, lo que le entrega versatilidad a la hora de generar materiales con diferentes propiedades finales.

Por lo tanto muchas características asociadas a la polimerización surgen de la composición de los materiales (Chung, 1990; Rueggeberg, 2002).

2.2 Desventajas del proceso de polimerización.

Una reacción de este tipo libera energía en forma térmica, es decir, es exotérmica. Esto sucede porque los monómeros en conjunto poseen más energía que el polímero obtenido, lo que debe tenerse en cuenta a la hora de utilizarlas por el daño que pueden causar a los tejidos pulpares.

El efecto más importante que debemos conocer de la polimerización es la Contracción de Polimerización, producida por el acercamiento de las moléculas de monómero al pasar de un estado líquido viscoso a sólido cuando van a formar parte del polímero. Esto se debe a que las uniones originales entre las moléculas de monómero, que son principalmente uniones secundarias, las mantienen a una distancia de decenas de nanómetros. Al polimerizar, los monómeros se unen por covalencia, lo que las acerca a centésimas de nanómetro. Esto se intenta compensar en las resinas compuestas gracias al uso de monómeros de alto peso molecular y rellenos, lo que permite que para un mismo volumen se requiera una menor cantidad de monómeros, lo que disminuye la contracción (Macchi, 2003). La reducción volumétrica de estos materiales es de aproximadamente del 2 al 7% de su volumen total.

La relevancia de este efecto es la producción de tensiones en la interface diente-restauración, que puede llevar a una falla adhesiva con la consecuente filtración marginal, producción de caries secundaria y sensibilidad post operatoria. Este problema, propio de la naturaleza de los monómeros actualmente utilizados, aún no logra ser resuelto de una manera eficiente y debe ser compensado mediante técnicas de aplicación del composite (técnicas incrementales) y polimerización (como las técnicas de inicio suave). Esta situación hace que las resinas compuestas no puedan ser indicadas en todas las situaciones clínicas (Giachetti y cols, 2006).

2.3 Tipos de polimerización.

Existen variados mecanismos de polimerización en los biomateriales, pero es la de tipo vinílica la que nos interesa. Esta consiste en la apertura de dobles enlaces carbono ($C=C$) de los monómeros para que se unan mediante enlaces covalentes con otras moléculas de monómero. Este tipo de polimerización no libera subproductos aparte de formar la red polimérica y la reacción parte sólo de grupos vinílicos o con enlaces dobles.

Los dobles enlaces representan un estado de inestabilidad química y bajo ciertas condiciones se logra abrirlos o activarlos, dejando valencias libres que no pueden existir por mucho tiempo por lo que se unen entre si generando el polímero.

Como mencionamos anteriormente, las propiedades de un polímero dependen del tipo de monómero del cual se inicie la reacción. Por las características de la polimerización vinílica se pueden hacer interactuar moléculas de distintos tipos que posean dobles enlaces disponibles que reaccionen entre ellas, por ejemplo, un monómero vinílico con uno acrílico, lo que da origen a un copolímero. El proceso en este caso se conoce como copolimerización. (Macchi, 2003)

Como revisamos en la composición de las resinas compuestas, los monómeros de alto peso molecular como el Bis-GMA poseen anillos aromáticos, además de dos grupos metacrilatos reaccionales (grupos vinílicos). Estos monómeros aromáticos hacen la composición de la resina muy viscosa por lo que es necesario combinarla con monómeros alifáticos de menor peso molecular, como TEGDMA, que funcionan como un diluyente, por lo que el resultado final es un copolímero. Convengamos que de ahora en adelante el proceso de la polimerización será entendido como el que concierne a la copolimerización vinílica.

2.4 Etapas de la polimerización.

El proceso de polimerización es una reacción por etapas. Éstas están diferenciadas, pero pueden ocurrir de manera simultánea dentro de un volumen de material. Estas etapas son: la iniciación, propagación y terminación. No consideraremos las reacciones de inhibición/retardamiento que se consideran como una etapa adicional, debido a que escapan a nuestro objetivo (Watts, 2005).

En un principio todos los monómeros se encuentran con dobles enlaces disponibles para reaccionar, por lo que es necesario actuar sobre ellas de alguna manera para iniciar la

polimerización, lo que se conoce como INICIACIÓN. Esta etapa comienza cuando alguno de los dobles enlaces se desdobra y se forma un centro de reacción.

En el caso de la iniciación por luz, esta proporciona una homólisis del doble enlace del monómero, resultando en un mecanismo de reacción vía radicales libres. En el caso de la iniciación determinada por sustancias químicas, éstas pueden provocar tanto la homólisis como la heterólisis del doble enlace. Entonces la polimerización puede transcurrir a través de radicales libres, por vía catiónica, vía aniónica o por coordinación (Jorplast, 2005).

Ahora le agregaremos un nombre al proceso, denominándolo copolimerización vinílica radical, ya que las resinas compuestas actuales se inician mediante radicales libres.

La iniciación es una de las etapas más importantes, porque puede ser controlada por el operador.

La PROPAGACIÓN involucra un rápido crecimiento de la cadena polimérica por una adición secuencial de moléculas de monómero al centro activo. Dentro de un cuerpo en polimerización se han descrito varios dominios o centros activos. La propagación se auto perpetúa, lo que se describe como reacción en cadena, que permite la adición de monómeros hasta que se produzcan los fenómenos que lleven a la TERMINACIÓN.

Durante la propagación también se produce el fenómeno de entrecruzamiento (Figura 7), que significa que además de formarse cadenas lineales, se generan entrecruzamientos entre los enlaces de los monómeros (Anusavice y cols, 2004).

Existen varias formas de que se produzca la terminación de esta reacción. Una de ellas es que los radicales libres, que son inestables, se encuentren con otro electrón en un proceso denominado emparejamiento y también por reacciones de intercambio de una cadena en crecimiento a otra o por transferencia de cadenas.

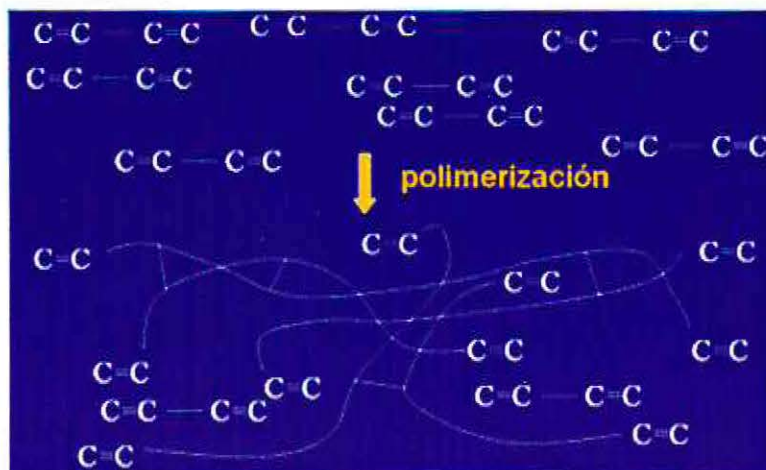


Figura 7. Red polimérica con enlaces cruzados (Modificado de Ferracane, 1995).

El entrecruzamiento de cadenas tiende a encerrar radicales libres que pueden reaccionar durante las 24 a 48 horas siguientes, en procesos denominados de post polimerización, pero

siempre existe la presencia de monómero residual y radicales libres (Anusavice y cols, 2004; Macchi, 2003; Quance y cols, 2001).

Un inconveniente importante de la polimerización de los metacrilatos es que la conversión de los dobles enlaces carbono carbono ($C=C$) es incompleta, variando entre el 55-75%. Actualmente esto se explica por un complejo mecanismo de reacción por difusión controlada, que consiste en que a medida que la reacción de polimerización avanza, los procesos de propagación y terminación se limitan en su difusión. Esto se debe a que al crearse rápidamente una red polimérica con alto entrecruzamiento se limita la movilidad del sistema reactivo (obstáculo estérico) y el curado se detiene antes de que todos los dobles enlaces sean consumidos (Lohbauer y cols, 2005; Yoon y cols, 2002). Una polimerización incompleta genera la mantención de monómeros en el sistema, que pueden ser liberados, causando una estimulación del crecimiento bacteriano, reacciones alérgicas, citotoxicidad y pérdida de propiedades mecánicas; lo que se ha intentado evitar, modificando los sistemas de polimerización y los sistemas de monómeros (Elliot y cols, 2001).

2.5 Medios de activación de la polimerización.

Para desencadenar el proceso de la polimerización, se necesita una energía que abra los dobles enlaces carbono ($C=C$) de los grupos metacrilato de los monómeros. Esta energía se utiliza para realizar el trabajo desde el punto de vista físico que significa la polimerización.

Existen 3 formas básicas de activación: las químicas, las físicas y la combinación de ambos.

Los medios químicos son también llamados de autocurado, mientras que en los físicos está el calor (termocurado) y las radiaciones electromagnéticas (fotocurado). La tercera forma es el curado por medios químicos y físicos denominado dual.

En concordancia con el tema de este seminario de tesis, sólo atenderemos a los medios de activación química y por radiaciones electromagnéticas o fotocurado (Macchi, 2003).

Los componentes químicamente activados fueron utilizados por largo tiempo y todavía se utilizan. Consisten en la combinación de un iniciador con un activador que se presentan en dos vehículos separados, que se mezclan en el momento previo a la aplicación del material. El iniciador generalmente es el peróxido de benzoilo, mientras que el activador es alguna amina terciaria.

Poseen una serie de limitaciones como el descontrol sobre el tiempo de trabajo, mezcla de componentes defectuosa, incorporación de aire con la consecuente porosidad, e inestabilidad de color por la generación de algunos grupos químicos. Tienen la ventaja de una polimerización bastante completa y uniforme.

Las desventajas de estos materiales demandaron el desarrollo de productos activados por radiaciones electromagnéticas, aparecidos a principios de la década de 1960. Estos nuevos materiales denominados fotopolimerizables, no requerían mezcla y el operador poseía un control total sobre el tiempo de trabajo (Stansbury, 2000).

2.6 Fotopolimerización.

La utilización de materiales fotoactivados en la odontología se ha hecho indispensable por los requerimientos actuales de estética, calidad y manipulación. Entre estos materiales encontramos resinas compuestas, ionómeros modificados con resina, resinas modificadas por ionómeros y sellantes. Así también se encuentran materiales de obturación temporal, sistemas adhesivos, cementos, entre muchos otros (Leonard y cols, 2002).

Existen diversos tipos de radiación electromagnética y se diferencian por su longitud de onda. De menor a mayor longitud encontramos los rayos Gamma y X, una franja de luz visible y luego las ondas de microonda y radio. Lo más interesante, en términos de fotocurado, corresponde al espectro de luz visible, entre 400 y 700 nm, estando levemente por debajo la luz ultravioleta y levemente por arriba la luz infrarroja (Figura 8.) (Macchi, 2003).

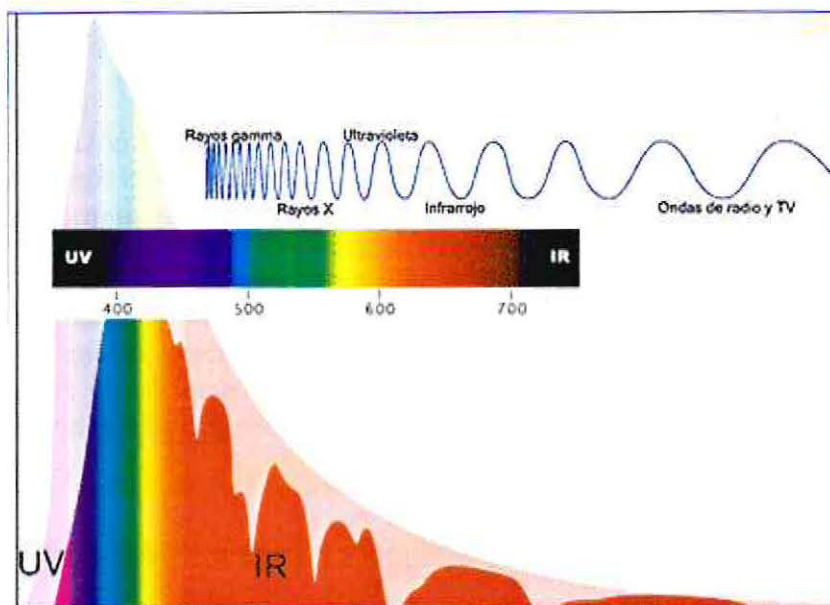


Figura 8. Espectro de la radiación electromagnética (nm).

Al ser absorbida por el cuerpo del composite, la luz incide sobre un agente químico fotosensible denominado fotoiniciador, que es específico para un determinado rango de longitud de onda, al cual entrega la energía necesaria para generar radicales libres que inicien la polimerización (McCabe y Carrick, 1989).

Las primeras resinas compuestas de fotocurado utilizaban radiación ultravioleta, de emisión en el rango de 320 a 365 nm, que actuaba principalmente sobre el iniciador éter metílico de la benzoina. Algunas desventajas de este tipo de radiación eran la profundidad de curado, polimerización deficiente con algunos tonos de composite, variaciones en la intensidad de la unidad y principalmente daños a los tejidos bucales y a los ojos del operador (Stansbury, 2000).

Fueron discontinuadas a principios de 1980 cuando la industria comenzó a utilizar fotoiniciadores sensibles a la luz en el rango visible.

Las resinas compuestas fotopolimerizadas por luz visible utilizan por lo general una α -dicetona, asociada a una amina alifática como agente reductor. El fotoiniciador más utilizado en las resinas compuestas es la canforquinona, que absorbe energía en un espectro de luz visible azul entre 400 y 500 nm. Este espectro de luz es provechoso, ya que son pocas las radiaciones con longitudes de onda adecuadas a la práctica odontológica.

Las de longitudes de onda muy corta son incompatibles biológicamente, como los rayos gamma, rayos X, y parte del espectro ultravioleta (ondas cortas de menos de 300 nm). Estos son absorbidos por los tejidos produciendo un daño progresivo. En el otro extremo las ondas de longitud de onda muy larga son demasiado abundantes en el ambiente, como las ondas de microondas o radio y televisión, por lo que actúan de manera continua sin poder controlarlas.

Las ondas infrarrojas producen una elevación de la temperatura que es perjudicial para la salud de los tejidos, debido a que son absorbidas por el agua y cualquier sustancia que la contenga.

Es por esa razón que la luz azul ha demostrado ser eficiente y biocompatible, siendo especialmente relevante el rango de longitudes entre los 450 y 500 nm, por las propiedades de absorción de la canforquinona (Macchi, 2003).

Una vez activada, la canforquinona interactúa de una manera compleja con la amina, generando radicales libres, proceso que depende de la cantidad de luz absorbida en la longitud correcta. Cada cadena polimérica formada requiere de un radical libre, por lo que una disponibilidad de luz insuficiente derivará en un grado de conversión de monómero a polímero bajo y el material tendrá pobre en propiedades mecánicas (Neumann, 2005).

2.7 Etapas de la fotopolimerización y contracción de polimerización.

Las fases de la fotopolimerización son aquellas correspondientes a la polimerización vinílica radical. Ahora veremos como la activación por luz va a presentar diferencias con aquella determinada por activación química.

El momento en que la resina pasa del estado fluido al estado sólido es denominado punto gel. Este punto es muy importante, porque a partir de él, la resina adquiere un alto módulo de elasticidad, pierde la capacidad de escurrir y comienza a transferir el estrés generado en la contracción de polimerización a la interface diente-restauración. Este punto gel divide a la fotopolimerización en dos fases: una fase pregel y otra fase postgel (Fortin y Vargas, 2000).

La contracción de polimerización que ocurre antes del punto gel es denominada contracción pregel. En la fase pregel las moléculas pueden deslizar y adquirir nuevas posiciones y orientaciones, compensando el estrés de contracción de polimerización. En esta fase el estrés de contracción generado no es transferido a la interface, gracias a la capacidad de escurrimiento de las moléculas. Sin embargo en la etapa después del punto gel, conocida como fase postgel, la

capacidad de escurrimiento de la resina queda restringida debido al aumento de cadenas cruzadas establecidas en la matriz.

El punto gel es el momento en que se produce la vitrificación del composite. Todo estrés de contracción generado a partir de ese punto será transferido a la interface diente-restauración (Versluis y cols, 1998).

La contracción total es definida como la suma de la contracción pre y postgel. El estrés desarrollado durante la contracción puede generar fuerzas capaces de romper resistencia adhesiva de la restauración a las paredes cavitarias.

Una característica importante de las resinas químicamente activadas es el menor estrés de contracción desarrollado durante la polimerización, en virtud de su fase pregel larga.

Las resinas de fotopolimerización poseen una polimerización más rápida (2 a 3 segundos) y con mayor resistencia al deslizamiento molecular. La mayor parte del tiempo que se polimeriza está en fase postgel, por lo que todo el estrés está siendo aplicado a la interface. Esta es la razón por la que se producen brechas o gaps y problemas postoperatorios como sensibilidad, infiltración y caries secundarias. Teóricamente cuanto menor la capacidad de escurrimiento de la resina, mayor el estrés de contracción, lo que es decisivo para el proceso adhesivo (Feilzer y cols, 1995; Silikas y cols, 2000; Yoshikawa y cols, 2001).

Se ha propuesto como una forma de minimizar el estrés de contracción, el alargamiento de la fase pregel de la resina compuesta. Esto es posible a través de innumerables técnicas de polimerización de inicio suave y de aplicación incremental de la resina, que repletan las publicaciones odontológicas en el presente. Todas ellas buscan que el paso de pregel a postgel sea más lento, por lo tanto el estrés que se va a producir en la polimerización va a ser menor, existiendo un menor riesgo de producir brechas en la restauración (Giachetti y cols, 2006).

Este concepto tan arraigado está siendo puesto en duda. Nuevas investigaciones postulan que una misma resina activada con polimerización de inicio suave, comparada con una de modo continuo, generarían menor stress de contracción no por una etapa pregel más larga, sino asociado a un módulo elástico final menor, pese a tener ambas el mismo grado de conversión. Esto se explicaría por una densidad de enlaces cruzados inter microgel distinta (Feng y Suh, 2006).



3. Fotoiniciadores.

Los fotoiniciadores son moléculas que absorben luz y que en conjunto con una amina terciaria o de manera independiente, producen especies reactivas, de manera directa o indirecta, que desencadenan la polimerización. Estas moléculas son la base del mecanismo de fotocurado (Stansbury, 2000). Al producir radicales libres y otras especies iniciadoras, comienzan la conversión del monómero a una red reticulada polimérica (Neumann y cols, 2005).

Lo más común es que los fotoiniciadores posean un grupo carbonil, con electrones libres que puedan ser promovidos a un orbital anti enlace π^* por absorción de luz a una longitud de onda determinada (orbitales moleculares en enlaces de baja energía y anti enlaces de alta energía son generados por sobreposición de orbitales atómicos positivos y negativos respectivamente) (Stansbury, 2000).

3.1 Características de un fotoiniciador.

Entre los factores más importantes para una buena polimerización, los fotoiniciadores deben lograr una correlación adecuada entre su espectro de absorción y el de emisión de las unidades de curado dental, de manera de maximizar la absorción de fotones (Neumann y cols, 2005).

En los últimos años se han desarrollado algunos derivados del óxido de acilfosfina y α -dicetonas (Park y cols, 1999). Su espectro de absorción no se corresponde bien con la emisión de las unidades de polimerización LED, por lo que la producción de radicales libres es baja.

El fotoiniciador debe tener un alto coeficiente de extinción molar, es decir, alta absorción de luz a baja concentración de fotoiniciador (Davidenko y cols, 2003; Neumann y cols, 2005).

Debe exhibir una alta producción cuántica de polimerización, lo que se traduce en la cantidad de monómero que es polimerizado por fotón absorbido (Neumann y cols, 2006).

También debería pasar por un proceso de cruce inter sistema de alta producción en el estado excitado, es decir, un cambio desde el estado simplete (estado no reactivo promovido por electrones) hacia el estado reactivo triplete, que lleve a procesos químicos productivos (Stansbury, 2000). A pesar de que esta afirmación pueda parecer compleja de entender podemos explicarla de la siguiente manera:

Cuando un átomo o molécula absorbe energía, ocurre una transición electrónica desde un estado fundamental a un estado excitado, con una nueva configuración electrónica. Cuando una molécula es excitada, los electrones pueden acceder a orbitales moleculares desocupados de más alta energía y de acuerdo a las diferentes configuraciones posibles, diversos estados excitados pueden formarse. Si los electrones toman la misma orientación del spin como en el estado fundamental, el spin resultante es cero y el estado excitado es llamado simplete. Si el spin tiene un valor total igual a uno, el estado excitado se denomina triplete, que es un estado excitado químicamente productivo (Goldberg, 1966).

Otros factores son la concentración del fotoiniciador (Ogunyinka, y cols, 2006) y las vías de desactivación competitiva, por ejemplo, la inhibición por oxígeno, que también controlan el número de radicales libres producidos por unidades de luz absorbida (Stansbury, 2000).

3.2 Tipos de fotoiniciadores.

Existen dos tipos de fotoiniciadores. El tipo I se separa en dos radicales, es decir, una foto fragmentación o clivaje intramolecular. El tipo II requiere de un co-iniciador o acelerador para ser reactivo, usualmente una amina terciaria. Como se sabe que las reacciones de polimerización son incompletas, se sugiere que los fotoiniciadores sean del tipo I, disminuyendo la posibilidad de cualquier migración que se considera tóxica (de Groot y cols, 2001).

El sistema Canforquinona/Amina es extensamente usado en resinas dentales y adhesivos. El exceso de este componente causa diferentes problemas, desde que la canforquinona produce una coloración amarillenta en los materiales, hasta que la amina contribuye a la inestabilidad del color debido a la formación de productos de oxidación. Además, la amina residual aumenta la toxicidad potencial de estos productos, en virtud de su nula biocompatibilidad y naturaleza mutagénica (Davidenko y cols, 2003).

3.3 Sistemas de fotoiniciador Canforquinona/amina.

En las resinas compuestas actuales, la canforquinona (CQ) es el fotoiniciador activado por luz visible más típicamente usado, por lo que se ha transformado en el estándar de la industria dental. Ha sido ampliamente estudiado para entender los mecanismos de iniciación, su influencia en la cinética y los parámetros que afectan la polimerización de las resinas compuestas. (Venhoven, 1996; Watts, 2005) .

3.4 Características y actividad de la CQ.

La CQ posee un amplio rango de absorción entre los 400 y 550 nm, que se hace máximo en los 468 nm (Figura 9), en la región azul del espectro visible (McCabe y Carrick, 1989). Aunque autores más recientes consideran que la región relevante de absorción está entre los 450-490 nm (Nomoto, 1997).

Requiere de un co-iniciador para generar un proceso que sea eficiente. Éste es un compuesto separado que no absorbe luz, pero que interactúa con el fotoiniciador activado para producir especies reactivas, por lo que la CQ se considera un fotoiniciador de tipo II. En el caso de la canforquinona se utiliza una amina terciaria reductora como co-iniciador, que entregará los radicales libres que iniciarán la polimerización. Es el caso del Dimetil amino etil metacrilato (DMAEMA).

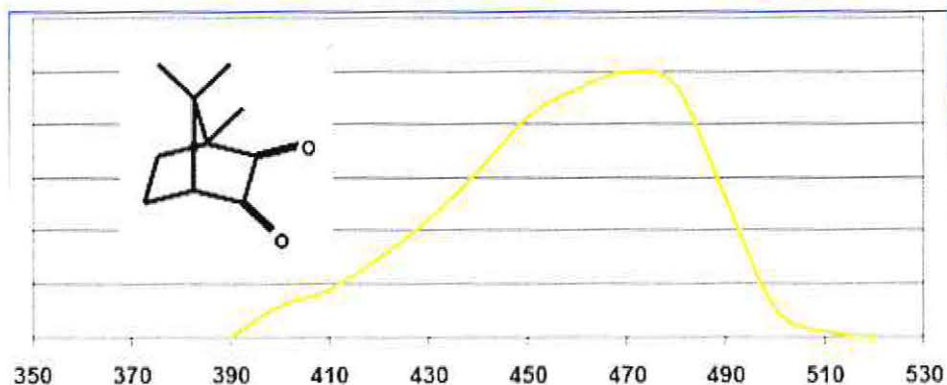


Figura 9. Estructura y espectro de absorción CQ (Ivoclar Vivadent, 2005).

Se ha demostrado mediante análisis en tiempo real del proceso de polimerización, que la estructura de esta amina terciaria posee un efecto importante en la eficacia del sistema. Las aminas terciarias alifáticas son las que comúnmente se usan en las formulaciones comerciales dentales. Las aminas primarias por el contrario actúan inhibiendo la polimerización (Stansbury, 2000).

Otro factor importante es la proporción entre la CQ y la amina que se utilice, siendo la proporción 1:2 a 1:3 (CQ/amina) la que más conversión ha demostrado. Mayores concentraciones de amina no mejoran el proceso. Así también el porcentaje de CQ es eficiente entre el 0.5% y el 1% para producir una conversión total y a mayores concentraciones no muestra mejoras (Yoshida y Greener, 1993).

Al absorber radiación entre los 400-500 nm, promueve un electrón en uno de los dos grupos carbonil de la molécula hacia un estado de energía excitado y de corta vida (vida media de 0.05ms aproximadamente). Este estado se denomina triplete. Si antes que se degrade energéticamente el triplete se encuentra con una molécula de amina por difusión o por asociación previa, entonces puede formarse un complejo en estado excitado (exciplex). Dentro de este complejo la amina puede donar a la CQ un electrón para formar un par de iones radical y luego un protón para generar las especies de radicales libres (Figura 10) (Neumann y cols, 2005; Stansbury, 2000).

Este radical libre o radical aminoalquil es el que inicia el proceso de la polimerización. Por lo tanto, es finalmente el co-iniciador el responsable de gatillar el proceso, ya que los radicales generados por la CQ al actuar solos pueden retardar la polimerización a través de reacciones de terminación con las cadenas poliméricas en crecimiento.

La reacción en cadena que caracteriza a la copolimerización vinílica radical consiste en que la absorción de un solo fotón de luz por parte del fotoiniciador puede resultar en la incorporación de cientos de unidades de monómero en la red polimérica (Neumann y cols, 2006).

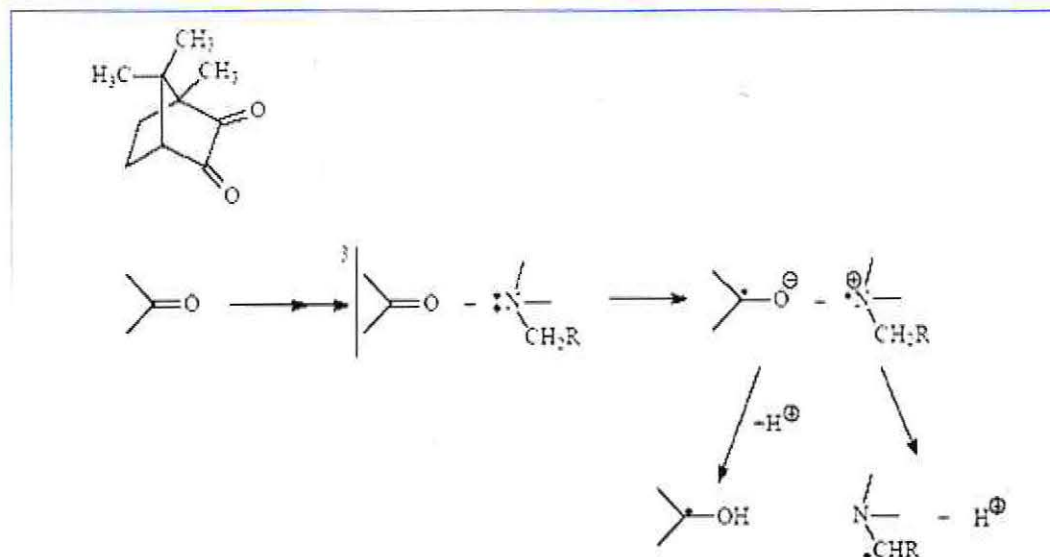


Figura 10. Mecanismo de generación de radicales libres de la CQ (Neumann, 2006)

La evaluación de este proceso puede llevarse a cabo de manera experimental y directa por medio del análisis de la cinética durante la polimerización (Watts, 2005), o a través del grado de conversión obtenido luego de ella. Otras técnicas indirectas también han sido utilizadas, como la resistencia flexural (Stahl y cols, 2000) o la microdureza (Price y cols, 2003).

Se ha demostrado que los niveles de conversión de monómero a polímero, que es lo mismo que el grado de conversión, aumenta significativamente las propiedades mecánicas de las resinas compuestas y otros materiales restauradores (Yoon y cols, 2002).

3.5 Iniciadores alternativos y no canforquinónicos.

Actualmente se hecho variaciones en las formulaciones y nuevos fotoiniciadores para uso dental han sido utilizados para aumentar la eficiencia de la fotopolimerización en cuanto a su cinética, grado de conversión, profundidad de curado, biocompatibilidad, estabilidad, estética; y para ser utilizados con algunos productos como adhesivos y resinas compuestas translúcidas y extraclaras (bleach shade) (Ogunyinka y cols, 2006). También se han desarrollado con el objetivo de evitar la incompatibilidad de las aminas terciarias de resinas duales y de autocurado con los monómeros ácidos de los sistemas adhesivos autograbantes (Suh y cols, 2003).

Nuevos fotoiniciadores pueden potencialmente proveer mayores grados de conversión, profundidad y curados más rápidos con mínima exposición a la luz. Reducen la intensidad del color amarillo de la resina, típicamente producida por la adición de canforquinona (Stansbury, 2000; Vandewalle, 2003).

El problema radica en que estos compuestos tienen su peak de absorción en la región UV-cercana y se extiende levemente a la región visible (Neumann y cols, 2005). La emisión de las lámparas disponibles en el mercado no concuerdan con estos perfiles (Ogunyinka y cols, 2006), hasta la aparición de las unidades LED de tercera generación.

Estos compuestos pueden incorporarse solos o sinérgicamente con la canforquinona (Neumann y cols, 2005; Stansbury, 2000).

3.6 Modificaciones sistema CQ-coiniciador.

El sistema de CQ/amina más común corresponde a la utilización de dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA) como co-iniciador copolimerizable con la matriz, que va a donar su electrón para iniciar la polimerización de la matriz resinosa (Pagoria y cols, 2005; Taira y cols, 1988). El DMAEMA corresponde a una amina terciaria alifática y es un agente reductor.

Otros iniciadores utilizados son: dimetoxibenzoina (DMBZ) y dimetil-p-toluidina (DMT) (Pagoria, y cols, 2005). DMT es una amina terciaria aromática que se utiliza como acelerador en resinas de autocurado (Taira, 1988). Las aminas terciarias aromáticas han demostrado ser más reactivas que las alifáticas, pese a que las últimas son ampliamente utilizadas en las resinas compuestas disponibles (Mateo y cols, 1994).

Iniciadores de tres componentes también se están desarrollando actualmente para mejorar la eficiencia de la polimerización y disminuir la sensibilidad por la capa inhibida por oxígeno (Kerby y cols, 1999).

3.7 Modificaciones del sistema CQ-Amina.

3.7.1 Adición de co-iniciadores.

Es uno de los cambios más básicos en la química de los sistemas de activación. Uno de los ejemplos más claros es la adición de co-iniciadores basados en peróxidos que aumentan las tasas de polimerización. Esto ocurre sobre todo cuando se utilizan especies inestables como el di-t-butil o di-tert-butil, observándose efectos contrarios con la utilización de moléculas estables (Stansbury, 2000). Estas especies inestables son peróxidos terciarios y el incremento de la actividad de polimerización está conectado con su actividad como dador de protones a la CQ excitada y la alta reactividad de los radicales producidos (Nie y cols, 1999).

Algunos de estos componentes ya habían sido investigados con anterioridad para mejorar la estabilidad, almacenaje y biocompatibilidad de las resinas de autocurado (Antonucci y cols, 1979).

3.7.2 Uso de aditivos.

La adición de propionaldehído y 2,3 butanediona (diacetil) han comprobado mejorar la conversión y por ende las propiedades mecánicas de las resinas compuestas. Esto se ha explicado por medio del mecanismo de transferencia de cadenas (Peutzfeld y Asmussen, 1996; Stansbury, 2000). Como parte de un análisis histórico del tema, el diacetil puede funcionar como fotosensibilizante absorbiendo en las regiones azul y ultravioleta del espectro hasta los 467 nm, lo cual ha sido probado en la polimerización del metil metacrilato (Park y cols, 1999).

3.7.3 Modificaciones moleculares.

Se desarrollaron derivados poliméricos (polimetacrílicos) que contienen canforquinona y grupos aminos terciarios que han sido evaluados cinéticamente.

Se determinó que las formas totalmente poliméricas de estos sistemas poseen una menor actividad catalítica, asociado a la cercanía de los grupos funcionales de la CQ y las aminas terciarias a lo largo de la columna estructural molecular. Esto reduce su movilidad y la recombinación entre radicales se ve favorecida, por lo que habría menor producción de especies reactivas. Se encontró mayor eficiencia en los sistemas basados en componentes de menor peso molecular o en combinaciones de bajo con alto peso molecular (Corrales y cols, 2003).

Estos derivados son experimentales y no hay reportes de aplicación en formulaciones dentales.

3.7.4 Combinación de la CQ con otros fotoiniciadores.

Se han utilizado fotoiniciadores en las formulaciones dentales, como la 1-fenil-1,2 propanediona (PPD) (Chae y Sun, 1998), que pueden actuar de manera sinérgica con la CQ gracias a que poseen diferentes mecanismos de generación de especies reactivas (Park y cols, 1999).

En otros sistemas se utilizó la CQ para sensibilizar otro fotoiniciador con espectros de absorción cerca de la luz UV, como el óxido de triacilfosfina, comercialmente conocido como Lucerina (TPO) (Stansbury, 2000).

Ambos sistemas serán explicados a continuación en mayor profundidad.

3.8 Sistemas no basados en CQ.

Son una serie de compuestos desarrollados para mejorar la polimerización y disminuir los indeseables efectos estéticos derivados del tinte amarillo de la CQ (Neumann y cols, 2005). Químicamente heterogéneos existen formas cetónicas, óxidos, moléculas organometálicas, entre otras (Stansbury 2000).

A diferencia de la CQ, el máximo de absorción de estos compuestos está en la región UV-cercana (UV-A) y se extiende levemente en la región visible. Por esto se piensa que la generación de especies reactivas no sería eficiente utilizando lámparas LED, ya que estas unidades no poseen una emisión importante en esta región del espectro. Pero probablemente no haya problemas al utilizar lámparas halógenas cuyo espectro de emisión es amplio (400-515nm).

Siempre se recomienda aprovechar las características del fotoiniciador tratando de igualar la emisión de las unidades de curado con el espectro de absorción del fotosensibilizante (Neumann y cols, 2005). Las unidades LED de alta intensidad no aseguran la activación de un fotoiniciador diferente a la CQ, pues la irradiancia no está necesariamente relacionada con la emisión espectral, porque ésta varía en las diferentes longitudes de onda. Por esta razón, las investigaciones que relacionan densidad de energía con grado de conversión, en sistemas de fotoiniciadores de este tipo, tienden a simplificar el problema (Emami y Soderholm, 2005).

3.8.1 Alfa dicetonas.

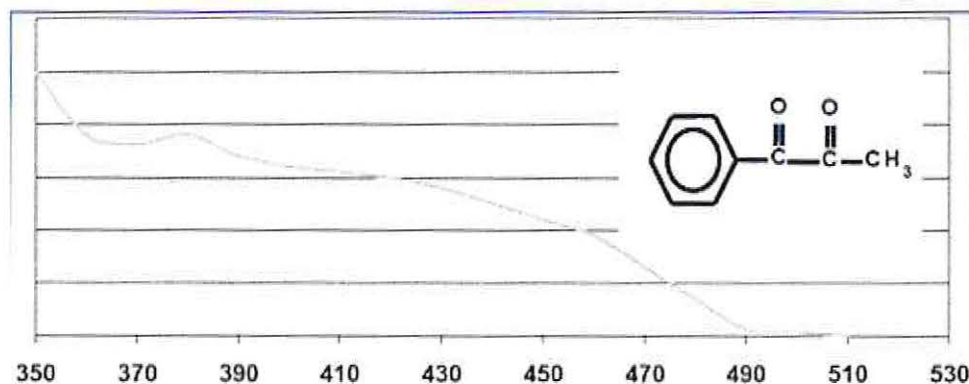


Figura 11. Estructura y espectro de absorción de PPD (Ivoclar Vivadent, 2005).

El 1-fenil-1,2-propanediona (PPD) es una alfa dicetona que posee un grupo aromático en un lado del dicarbonil y un grupo metil al otro lado (Figura 11). Su absorción es máxima entre los 390-410 nm, lo que ayuda a generar tintes menos amarillos (Park y cols, 1999). Otros autores lo han medido en los 386 nm (Emami y Soderholm, 2005).

La absorción total de este fotoiniciador es muy amplia, ocupando una gran zona entre la región UV y visible (hasta 550nm), haciéndose despreciable desde los 475 nm (CRA News, 2003b).

Posee un alto coeficiente de extinción molar sobre todo en la región UV-cercana (UV-A), que se extiende a la región visible. Por esto bajas emisiones de las unidades de polimerización en esas regiones podrían ser compensadas gracias a su capacidad de absorción o aumentando los tiempos de curado (Neumann y cols, 2005).

Otros han postulado que su habilidad de absorción objetiva es menor que la CQ, ya que no se sobrepone a los máximos de los rangos de emisión de las unidades de curado (Emami y Soderholm, 2005).

Experimentalmente ha probado inactivar enzimas más rápidamente que otras dicetonas, por lo que se especuló su buen desempeño en resinas dentales comparado con la CQ. Se utilizó principalmente por el problema del color amarillo que genera la CQ por su grupo cromóforo, que pone límites prácticos a su concentración, lo que limita el grado de conversión y la profundidad de curado.

Adicionalmente este iniciador produce polímeros menos amarillos gracias a una absorción distinta a la CQ. (Park y cols, 1999)

Se demostró su valor potencial como fotosensibilizante independiente, es decir, sin coiniciador. También se describió el efecto sinérgico con la CQ, que daría la ventaja de mejorar la estética y las propiedades funcionales (Figura 12) (Emami y Soderholm, 2005; Neumann y cols, 2005).

Este efecto sinérgico lo explicarían los diferentes mecanismos de formación de radicales libres, ya que mientras la CQ actúa predominantemente por sustracción de protones, la PPD puede usar esta vía y el clivaje intramolecular. Esto explicaría también su mayor eficiencia sobre la CQ, pese a coeficientes de extinción similares en los 470 nm. (Emami y Soderholm, 2005).

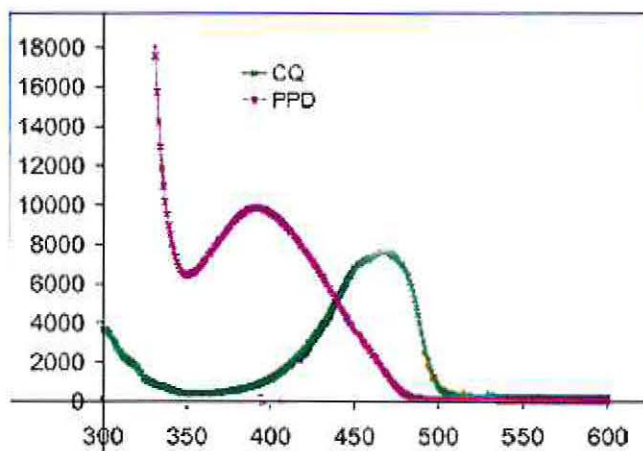


Figura 12. Absorción de la CQ (verde) y PPD (púrpura). (Modificado de Emami y Soderholm, 2005).

La combinación de ambos sistemas elevaría la probabilidad de absorción de luz, ya que poseen rangos de absorción levemente diferentes, pero que se superponen en cierto rango (Figura 12). Esto deriva en menor tiempo de curado, menor monómero residual, mejor estética al poder disminuir la concentración de CQ (aumentando la de PPD) y un mejor balance entre curado de superficie y de cuerpo (Sun y Chae, 2000).

Otro mecanismo disponible de la PPD para aumentar el grado de conversión es la capacidad de sufrir transformaciones tautoméricas cetoenólicas. Las cetonas alifáticas y aromáticas (excepto la CQ) pueden existir en forma enólica, que posee un doble enlace que puede participar en la polimerización (Park y cols, 1999).

Otros estudios demostraron que la PPD era más eficiente que otros fotoiniciadores no canforquinónicos gracias a su bajo peso molecular. Otra de las ventajas de la PPD es su capacidad de reaccionar de manera más lenta que la CQ, sin afectar la conversión final lo que sugiere un estado viscoso de la resina por un mayor período de tiempo (Neumann y cols, 2005).

3.8.2 Óxidos de acilfosfina.

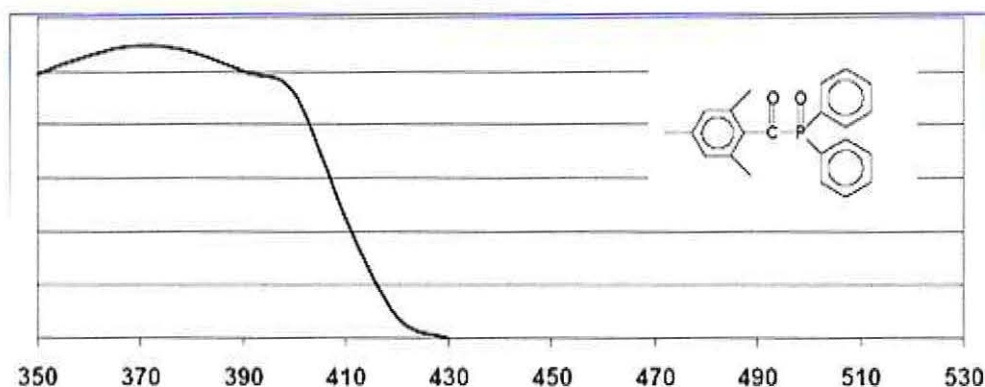


Figura 13. Estructura y espectro de absorción Lucerina (Ivoclar Vivadent, 2005).

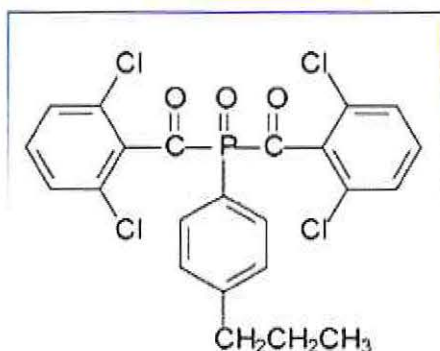


Figura 14. Irgacure 819 (Neumann y cols, 2006).

Este tipo de moléculas se ha investigado en varias de sus formas estructurales. Todas ellas con una absorción máxima entre los 320 y 390 nm, extendiendo esta máxima en un hombro de la región visible, lo que las haría compatible con las unidades de curado halógenas (Allen y cols, 1996; Stansbury, 2000).

Estos óxidos sufren una rápida fotólisis del enlace carbón-fósforo, generando radicales benzoil y fosfonil. Ambos muy reactivos y capaces de iniciar la polimerización de radicales vinílicos (Neumann y cols, 2005).

Una de estas moléculas es el óxido de bisacilfosfina (BAPO), comercializado bajo el nombre de IRGACURE 819, que químicamente es el óxido de bis(2,6-diclorobenzoil)-(4-propilfenil) fosfina (Figura 14). Los dos grupos carbonilos en la estructura del BAPO interactúan con el grupo fosfonil central, llevando a una alta producción de radicales libres (Neumann y cols, 2005).

Otro iniciador similar es el óxido de triacilfosfina (TPO), comercialmente conocido como Lucerina, que químicamente es el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, que también ha sido investigado como coiniciador de la CQ (Figura 13).

Este iniciador posee un mecanismo similar al BAPO pero de menor eficiencia, generando 2 radicales por molécula, en vez de los 4 radicales obtenidos con el BAPO. Una de sus características es poseer un mecanismo de iniciación de tipo directo a través del clivaje intramolecular, por lo que no requieren aminas como coiniciador. Además presentan el fenómeno del fotoaclaramiento, que consiste en una rápida desaparición del color derivado del iniciador inducido por luz. Esto ayudaría a curar incrementos más gruesos con una apariencia estética (de Groot y cols, 2001).

Ambos fotoiniciadores siempre demostraron ser menos eficientes que la PPD y la CQ con la polimerización con unidades de curado tipo LED de segunda generación, pero sucedió lo contrario al utilizar lámparas halógenas, siendo TPO el más eficiente (Neumann y cols, 2005).

El patrón de activación de estos iniciadores estaría muy relacionado con el aparato de irradiación, debido a las amplias variaciones entre ellos.

El espectro estrecho de las LED tradicionales (1era y 2da generación), comparadas con las lámparas halógenas, sugieren no ser las más apropiadas para este tipo de moléculas foto reactivas. Estudios de este tipo de LED sobre TPO siempre determinó propiedades deficientes en las resinas.

Al analizar LED de 2da generación ya se notaba una mejoría sobre el grado de conversión (Correa y cols, 2002).

Las lámparas de 3era generación tienen la tendencia a llevar su emisión máxima a una menor longitud de onda, pero no existen investigaciones en esta área con respecto a este tipo de iniciador.

En este tipo de fotoiniciadores también se han desarrollado modificaciones moleculares que permiten que el iniciador sea co-polimerizado. Un sistema polimérico hidrofílico experimental (óxido de 2,6-dimetil-4-vinilbenzoildifenilfosfina), copolimerizado con dimetilacrilamida y fotopolimerizado con luz azul demostró ser tan eficiente como el iniciador comercial de bajo peso molecular TPO, pero que es insoluble en agua (de Groot y cols, 2001).

3.8.3 Moléculas Organometálicas.

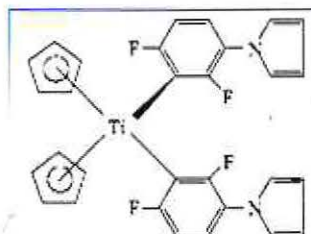


Figura 15. Titanoceno (Davidenko y cols, 2003).

Muchos compuestos organometálicos poseen características fotosensibles, pero son muy inestables química y térmicamente. Esto se superó al desarrollar un diaril titanoceno fluorado (bis (N⁵-ciclopentadienil) bis-[2,6-difluoro-3-(1H-pirr-1-il)fenil] titanio), que logró ser manipulado en el aire y en combinación con otros biomateriales sin afectar sus propiedades (Figura 15).

El diaril titanoceno fluorado conocido comercialmente como IRGACURE 784, posee una gran fotoreactividad con la luz visible y en la región UV-cercana. Absorbe luz hasta los 560 nm y posee dos bandas de absorción marcada, alrededor de los 400 nm y los 480 nm. Posee altos coeficientes de extinción (Davidenko y cols, 2003).

Son muy utilizados en aplicaciones industriales bajo luz visible y existen algunos reportes de polimerización de monómeros vinílicos, pero ha demostrado ser poco eficiente en el curado de estructuras acrílicas. Sin embargo, los titanocenos fluorados aparecen como prometedores en el curado de resinas no saturadas basadas en acrilatos y metacrilatos de diferente funcionalidad en cortos periodos de tiempo.

Sufren una reacción de producción de radicales libres bastante especial, por lo que se clasifican como pseudofotoiniciadores de tipo 1, ya que la reacción no es unimolecular como en el caso del clivaje intramolecular, pero al mismo tiempo no requiere de un coiniador para iniciar el proceso pues el componente acrílico en su estructura puede interactuar directamente con un intermediario reactivo.

El exceso de este fotoiniciador en resinas experimentales demostró ser desfavorable. Además demostró ser poco reaccional en atmósferas con y sin oxígeno, en donde solo una pequeña parte de las especies activas actúa como radicales iniciadores y estos no son suficientes para alcanzar una apropiada conversión del monómero requerido por las aplicaciones dentales (Davidenko y cols, 2003).

3.9 Otros Sistemas.

Sólo los mencionaremos debido a que la gran cantidad de información disponible no nos permite explayarnos en el tema.

Entre estos sistemas tenemos:

- *Sistemas complejos tricomponentes*: desarrollados para disminuir la inhibición por oxígeno (Padon y Scranton, 2000).
- *Sales de tipo fenacil*: que han demostrado la polimerización de monómeros vinílicos vía radicales libres y zwitteriónicos. Aún sin pruebas en productos dentales (Kasapoglu y cols, 2003).
- *Iniciadores solubles en agua basados en tioxantenos*: que son muy usados industrialmente y se han utilizado para mejorar la adhesión a dentina. (Stansbury, 2000). También se ha desarrollado una forma polimérica de este tipo de iniciador (Corrales y cols, 2003).
- *Iniciadores catiónicos*: como el diaril iodonio hexafluoruro que se ha utilizado en las nuevas formulaciones de resinas epóxicas, son activos en la región UV y puede utilizar la canforquinona como sensibilizador en el espectro visible (Stansbury, 2000).
- *Inifertor*: también llamado iniciador radical viviente, que polimerizan a través de la inserción de monómeros en un enlace de este fotoiniciador, lo que permite controlar los grupos terminales del polímero. Absorbe en el espectro UV y produce redes poliméricas cruzadas. No sufre reacciones de terminación por radical bimolecular o mantiene radicales atrapados en la red. Esto evita la reacción de post curado adicional que invariablemente altera las propiedades del polímero observado (Otsu, 2005).

4. Unidades de Fotopolimerización.

La luz requerida para desencadenar el proceso de polimerización de los biomateriales fotoactivados es entregada por las unidades de polimerización, comúnmente conocidas como lámparas de fotocurado. Prácticamente en todas las consultas odontológicas del mundo disponen de algún tipo de estas unidades.

Como podemos deducir a estas alturas, un factor relevante para producir una polimerización adecuada, es entregar una radiación con una longitud de onda que concuerde con la absorción del fotoiniciador que el material contiene, lo que se conoce como emisión espectral (Rueggeberg, 1999).

Todas las unidades que están presentes en el mercado hasta la fecha poseen una emisión espectral en el rango de la luz azul principalmente. Esto significa que generan radiación electromagnética entre los 400 y 500 nm aproximadamente, aunque algunas unidades como las halógenas, abarcan una emisión más amplia. También se dispone de LEDs en el espectro violeta.

Otro factor fundamental en la obtención de una polimerización correcta es la cantidad de energía que emite un dispositivo por unidad de superficie, lo que se denomina irradiancia o intensidad.

Fan y cols (2002) determinaron que una irradiancia mínima de $300\text{Mw}/\text{cm}^2$ era suficiente para curar la mayoría de las resinas compuestas de acuerdo a las recomendaciones de los fabricantes, pero esta recomendación no considera la distancia de las guías de luz con respecto a los cajones proximales en cavidades clase II, por lo que mayores intensidades deben considerarse mínimamente aceptables. Prati y cols (1999) reportaron pérdidas de hasta 53% de la energía entregada por una unidad de polimerización, a los 6 mm de distancia de la guía de luz desde la superficie a polimerizar.

Ambos factores, junto con un tiempo y modo de aplicación adecuado, que contemple los requerimientos de un material en específico, son requisito para la obtención de propiedades finales de calidad (Felix y cols, 2006; Rahiotis y cols, 2004).

En la actualidad está adquiriendo gran importancia la densidad de energía, es decir, la energía total entregada a una resina ($\text{intensidad} \times \text{tiempo} = \text{densidad de energía}$). Mejores propiedades se obtienen al entregar una mayor densidad de energía, a través de un aumento en el tiempo de polimerización, sin comprometer la adhesión debido a la contracción, como sucede con las lámparas de alta intensidad utilizadas por cortos períodos (Lohbauer y cols, 2005; Rahiotis y cols, 2004).

En el momento de esta revisión, existen 4 tipos de unidades de polimerización destinadas a la práctica clínica: las unidades halógenas de cuarzo tungsteno (QTH), las unidades Láser, Plasma de Arco (PAC) y los diodos emisores de luz (LED).

4.1 Unidades Halógenas (QTH).

Son las unidades más difundidas en la odontología debido a su precio, comprobada efectividad y el tiempo que llevan en el mercado (Price y cols, 2003). Producen luz blanca por la incandescencia de un filamento de tungsteno contenido en una ampolleta de vidrio sellada y saturada de gas halógeno. Esta incandescencia es lograda por el paso de una corriente eléctrica a través del filamento. La radiación es dirigida por espejos cóncavos posicionados detrás de la ampolleta. Usa un filtro que limita la salida de luz a la región azul entre los 400-500 nm, aunque igual genera radiación en el espectro UV-cercano y radiación infrarroja (CRA News, 2003b).

Esta luz es conducida por guías rígidas, generalmente de fibra óptica rígida o flexible con un líquido especial, que la dirige a las preparaciones (Mills y cols, 1999). Pueden tener diferentes dimensiones en su extremo de salida, lo que modifica la intensidad que incide sobre una superficie.

Todos estos componentes se encuentran montados en una pieza de mano con un sistema de refrigeración por ventiladores que permite su utilización clínica. Deben estar conectados a una unidad central o base que obtiene la energía de la red de alimentación eléctrica (Schmidseder, 2001).

Esta forma de producir luz es ineficiente, pues cerca de un 1% de la energía se transforma en luz y el otro 99% es calor (Althoff y Hartung, 2000). La mayoría de las unidades QTH poseen una intensidad que se considera moderada (CRA News, 2003b).

Las QTH requieren una cuidadosa mantención, debido a que su desempeño es altamente dependiente de la integridad de sus distintos componentes, que es donde radica su gran debilidad. Entre sus desventajas tenemos que poseen corta vida útil de la ampolleta de entre 40 a 100 horas, el filtro y el reflector se degradan con el tiempo por la proximidad al calor de la ampolleta, su intensidad disminuye con el uso debido a la degradación de su filamento, la producción de calor es alta dentro de la unidad, así como en la punta de la guía de luz por la emisión de radiaciones infrarrojas. Requieren de un cable, son sensibles a las variaciones de voltaje y están ligadas a una unidad de poder externa que complica algunos procedimientos clínicos (Bennet y Watts, 2004; Price y cols, 2003).

Muchos de estos problemas podrían ser solucionados con una mantención y recambio de componentes periódica, que prácticamente nadie realiza. Estudios han demostrado que más de la mitad de este tipo de unidades está funcionando bajo los requerimientos mínimos de potencia (Dunn y Bush, 2002; Pilo y cols, 1999).

Las desventajas de estas unidades se han intentado solucionar mediante nuevas tecnologías que veremos a continuación.

4.2 Unidades Halógenas de Alta intensidad.

Son básicamente las mismas halógenas convencionales, pero con un gas noble en el bulbo, usualmente xenón, que aumenta la intensidad, ya que alcanza temperaturas más altas en el filamento. También poseen mejores filtros, colimación, mayor voltaje y guías de luz turbo (con

salida de diámetro pequeño). La luz posee amplio espectro, pero con una intensidad mayor. (CRA News, 2003b)

4.3 Unidades de polimerización de Láser.

Tradicionalmente generan luz azul de alta intensidad y en un estrecho rango, gracias a la excitación de átomos de algunos gases, como el argón, a ciertos niveles de energía. Debido a la especificidad de su emisión, los primeros láser no requerían filtros (Althoff y Hartung, 2000). Algunas unidades más modernas poseen emisión en la región visible e infrarroja, que es filtrada y la limita a la región azul-verde 450 - 550 nm, de manera de disminuir la incompatibilidad detectada con algunos materiales (CRA News, 2003b).

Su gran ventaja es la poca dispersión que posee la luz que genera (Macchi, 2003). La desventaja principal es un precio que la hace poco atractiva para la comunidad odontológica. Sus menores tiempos de curado no siempre son suficientes para lograr niveles adecuados de polimerización (CRA News, 2003b).

4.4 Unidades de plasma de arco (PAC).

Producen luz mediante dos electrodos ubicados muy cerca, en una ampolleta llena de gas xenón y que a través de una diferencia de potencial importante, generan un arco de luz al calentar el plasma a miles de grados. Generan radiación en los rangos UV, luz blanca e infrarroja, por lo que requieren filtros para seleccionar la luz azul (Althoff y Hartung, 2000; CRA News, 2003b).

Generan mayores intensidades que las unidades halógenas, por lo que podrían reducir los tiempos de polimerización hasta un 75% (Brackett y cols, 2000), aunque esto no sería suficiente para todas las resinas. Las primeras unidades PAC incorporaban filtros que permitían un estrecho rango de emisión, pero se presentó la preocupación por la incompatibilidad con fotoiniciadores no canforquinónicos, por lo que actualmente la mayoría de las unidades utiliza un sistema de filtrado amplio entre los 400-500 nm (CRA News, 2003b). No existe consenso entre los autores acerca de sus propiedades en la calidad de polimerización. Knezevic y cols (2002) describieron similares grados de conversión que las halógenas, pero aumentos de temperatura significativos. También existen controversias acerca del aumento de la contracción y sobre las propiedades mecánicas que obtienen las resinas.

4.5 Unidades de Diodos Emisores de Luz (LED).

Son un ensamble de semiconductores dopados que generan luz en el espectro azul, por lo que no requieren filtros (Figura 16). (American Dental Association, 2002).

Fueron desarrollados para la industria de la iluminación, con el objetivo de reemplazar la ampolleta incandescente vigente desde los tiempos de Edison. Tienen una gran eficiencia energética y duración, que puede llegar a cientos de miles de horas (Craford y cols, 2001).



Figura 16. Distintos diseños de unidades de polimerización LED.

Se aplican en casi todas las áreas que podamos imaginar, desde señales lumínicas, diseño, hasta grandes pantallas.

Su aplicación en la odontología es meramente residual. Mills (1995) propuso su utilización como reemplazo a las unidades halógenas, debido a sus tremendas ventajas comparativas y como una manera de disminuir los tiempos de polimerización.

4.5.1 La estructura de un LED.

Un LED posee la misma estructura básica, independiente de la forma que tenga. Típicamente es un cilindro transparente que contiene un circuito y es alimentado por una fuente de poder. Si se examina más detalladamente esta estructura, se verá el equivalente a un alambre enrollado a través de su base, y hacia arriba en la mitad, un elemento en forma de taza en miniatura. Este es el reflector, que contiene el chip semiconductor que es del tamaño de un grano de arena, el verdadero corazón del LED (Figura 17) (Craford y cols, 2001).



Figura 17. Estructura de un LED y dos formas comunes (Modificado de Craford y cols, 2001).

4.5.2 Cómo produce luz un LED?

Una capa posee un exceso de electrones, por lo que es llamada TIPO-N, por negativa. Otra capa en la superficie está hecha de un material con un exceso de partículas positivas denominadas hoyos. Esta sustancia es TIPO-P, por positiva. En la unión entre N y P está la denominada capa activa y es donde la luz se emite (Figura 18).

Al aplicar un voltaje esto lleva electrones y hoyos a la capa activa, donde se encuentran y emiten fotones. La estructura atómica de cada una de las capas determina el número de fotones y la longitud de onda producida (Craford y cols, 2001).

Originalmente esta unión de electrones y hoyos para producir fotones era relativamente ineficiente, en los 60 un LED generaba menos de un décimo de lo logrado con una ampolla incandescente ante la misma fuente de poder. Esto se ha mejorado constantemente a través del desarrollo de nuevos materiales, pero uno de los mayores avances se obtuvo al utilizar materiales no homogéneos. Lo anterior significa que cada capa puede tener un perfil químico distinto y así las probabilidades de que un electrón se encuentre con un hoyo se incrementan.

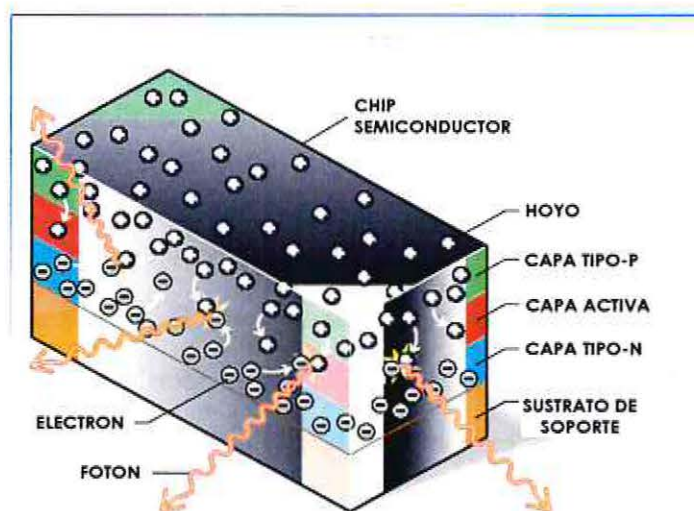


Figura 18. Capas de un chip semiconductor (Craford y cols, 2001).

Las propiedades de estas capas semiconductoras se han ido adaptando en cuanto a cambiar su composición y al agregarle impurezas en un proceso denominado “dopaje” (doping en inglés). Se necesita sólo una pequeña cantidad de impurezas para lograr esta mejora en la conducción eléctrica, por ejemplo, al agregar un átomo de impurezas por cada 10^8 (1000 millones) átomos, se incrementa la conductividad en un factor de 10. Como existen 2 tipos de capas, el dopaje puede ser hecho en función de cada una de ellas, ya sea aumentando los hoyos o los electrones.

La fabricación de los LED se perfeccionó, logrando sistemas de alta calidad a través de la deposición de fases de vapor. También haciendo coincidir las estructuras atómicas de los materiales semiconductores con la capa activa y los sustratos de soporte, lo que permitió que los cristales con que se fabricaban tuvieran menos defectos.

Shuji Nakamura, mediante una combinación de técnicas, logra un cristal de nitruro de galio capaz de emitir luz azul, que posteriormente va a ser aplicada en las unidades de polimerización dental. Aunque este logro podría parecer una evolución natural de la tecnología, es una gran historia científica que enfrentó a las grandes transnacionales con el ingenio y esfuerzo de un solo hombre que finalmente salió victorioso (Zorpette, 2000).

4.5.3 Características de las unidades LED.

Muchas de las ventajas atribuidas inicialmente a las unidades LED han sido asumidas como axiomas por parte de la comunidad odontológica. Estas ventajas generalmente corresponden a la primera generación de equipos. Deben ser analizadas para comprender que en la actualidad las unidades más modernas poseen otras propiedades.

Primero analizaremos las ventajas tradicionalmente atribuidas a las unidades LED:

- No requieren filtros, pues el semiconductor genera luz entre los 450-490 nm con un peak de 460 nm, que se sobrepone al máximo de absorción de la CQ (Leonard y cols, 2002).
- Menores tiempos de polimerización serían logrados gracias a al estrecho espectro de emisión (Uhl y cols, 2004).
- Utilizan con eficiencia la energía para producir luz, por lo que pueden prescindir de ventiladores ya que no generan tanto calor y permiten ser operadas con baterías (Mills y cols, 1999).
- Son resistentes a los golpes y vibraciones (Mills y cols, 1999).
- Son livianas, portables y pueden ser inalámbricas (Bennet y Watts, 2004).
- Pueden durar miles de horas (Jandt y cols, 2000).
- No utilizan componentes que se degradan en el tiempo, por lo que su emisión es constante (Mills y cols, 1999).
- Generan menos calor en el sitio de polimerización, por lo que tienen un menor potencial irritante pulpar y gingival (Leonard y cols, 2002).

En la actualidad podemos sostener con propiedad que las unidades LED difieren de estas características, por lo que haremos una revisión de las generaciones que se han desarrollado desde que fueron introducidas al mercado y luego intentaremos derribar algunos mitos con respecto a ellas.

4.5.3.1 Primera generación.

Consistían en un conjunto de LEDs de baja intensidad y con pobres propiedades de curado con respecto a las unidades halógenas (Rueggeberg y cols, 2005). Investigaciones mostraron que poseían un desempeño inferior sobre todo cuando se usaron con resinas con co-iniciadores distintos a la canforquinona (Leonard y cols, 2002). Este tipo de unidades

prácticamente ya no se encuentra en el mercado, pero sí en prácticas clínicas que desconocen sus pobres resultados.

4.5.3.2 Segunda Generación.

Consiste en chips de alta energía, utilizaban uno o dos LED de alta intensidad y en el rango del color azul (Rueggeberg y cols, 2005). Algunos modelos presentan más de dos LEDs para aumentar la intensidad de la unidad. Esta alta energía concentrada en un solo chip se logró gracias a la utilización de múltiples reflectores en un solo sustrato construido sobre un disipador de calor, todo montado en un lente plástico relleno con gel de silicona (Uhl y cols, 2004).

4.5.3.3 Tercera Generación.

Incluye el mismo tipo de chip que la segunda, más LEDs de baja intensidad en el rango espectral violeta. De esta generación existe poca información sobre el efecto que poseen en las resinas compuestas (Rueggeberg y cols, 2005). También son conocidas como unidades de peak dual.

Pretenden dejar atrás todos los problemas de incompatibilidad, gracias a su amplio rango de emisión (370-500 nm).

La primera unidad de este tipo de fue UltraLume Led 5 de Ultradent. Utiliza un cabezal con 5 diodos: 1 azul y 4 violetas.

Ahora que hemos revisado la evolución de las unidades LED de uso odontológico, proponemos que deben ser comparadas con las características que tradicionalmente se le han atribuido a esta tecnología.

4.5.4 Derribando mitos.

La primera generación tuvo un pobre desempeño con respecto a QTH (Dunn y Bush, 2002; Rueggeberg, 1999). Se debían ocupar por un tiempo más prologado (Rueggeberg y cols, 2005), pero generaban menos calor (Asmussen y Peutzfeld, 2005a).

La investigación fue manipulada, comparando LEDs experimentales con halógenas de intensidad artificialmente disminuida, lo cual discrepaba tremendamente con la realidad de las unidades disponibles comercialmente (Dunn y Bush, 2002; Mills y cols, 1999). Menor contracción de polimerización se generaba con estas lámparas especialmente por el bajo grado de conversión que presentaban (Hoffman y Klaiber, 2002).

También se crearon lámparas híbridas LED/halógenas (Zap) con el objetivo de mejorar sus prestaciones (Leonard y cols, 2002).

En la 2ª generación muchos equipos demostraron un desempeño similar a las halógenas para un mismo tiempo (Uhl y cols, 2004), pero inducían la producción de mayores temperaturas en el sitio de polimerización debido al aumento en la intensidad, pese a la ausencia de radiación infrarroja (Asmussen y Peutzfeld, 2005a).

Aparecen informes de incompatibilidad con algunos productos por lo que el rango de emisión se amplía levemente para intentar solucionar este problema llevando los peaks a longitudes de onda menores, de 467 a 445 nm aprox. (Figura 19) (CRA News, 2003b).

Existen reportes que cuestionan el desempeño de algunas unidades inalámbricas operadas por baterías, sometidas a un uso moderado a alto, debido a que se pierde intensidad ante exposiciones repetidas, lo que las haría poco predecibles (Rueggeberg y Hackman, 2003).

Las altas intensidades alcanzadas las hacía generar los mismos problemas en las resinas compuestas que las halógenas de alta intensidad en cuanto a contracción de polimerización, debido a la relación que este problema tiene con la densidad de poder (Asmussen y Peutzfeld, 2005b).

La producción de calor sin ventilación generaba un deterioro de la estructura plástica de la unidad, aunque el chip se mantiene inalterable. Ahora estas lámparas deben incorporar ventiladores, disipadores de calor, controles electrónicos para que el calor no dañe el chip (Rueggeberg y cols, 2005). Eso sí, producen menor calor que una lámpara halógena, porque son mucho más eficientes produciendo luz (Craford y cols, 2001).

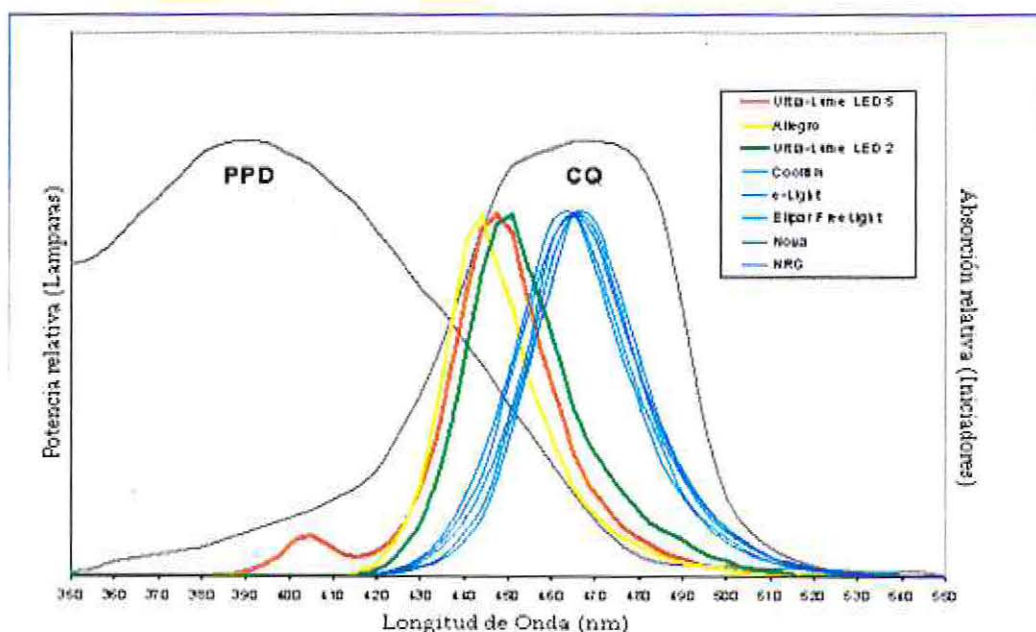


Figura 19. Espectro de unidades LED con emisión de peak en 467 nm (celestes), unidades con emisión de peak disminuido a 445 nm (verde y amarillo) y una unidad de tercera generación con doble peak (rojo). En gris la absorción de la canforquinona y fenilpropanediona (modificado de CRA News, 2003b)

La 3ª generación de unidades LED posee un espectro de emisión incluso más amplio que las unidades halógenas y de intensidad moderada (Figura 19) (Price y cols, 2005). Los equipos de esta generación son alámbricos, pero altamente portables y cómodos, lo cual evita la pérdida de intensidad en los equipos con baterías (Rueggeberg y Hackman, 2003). Investigaciones de las propiedades mecánicas en resinas compuestas utilizando estas unidades han demostrado ser igual o mejor que una halógena (Price y cols, 2005).

Entonces podemos concluir que muchas de las características que se consideran intrínsecas a estas unidades en la actualidad deben ser reevaluadas en su concepto.

Las unidades LED aún no han demostrado superioridad sobre las unidades halógenas en cuanto a la calidad de la polimerización. La investigación no es concluyente, pero la tendencia es a la obtención de resultados cada vez más favorables con estas unidades. (Bala y cols, 2005; Hoffman y Klaiber, 2002; Price y cols, 2005).

En este momento son superiores a QTH debido a la constancia de su desempeño, aunque obtienen resultados de polimerización similares a un mismo tiempo. Esto las hace el reemplazo natural de las unidades halógenas, utilizadas ya por más de 30 años.

Aún no existe un consenso sobre las especificaciones ideales en la técnica de polimerización con unidades de tipo LED (Dunn y Bush, 2002), por lo que la selección del material y de la unidad de polimerización debe ser una preocupación para el clínico, que debe utilizar un margen de seguridad con respecto a las instrucciones de los fabricantes.

4.6 Problemas de Incompatibilidad entre unidades LED y resinas compuestas.

Pese a que ya lo hemos mencionado varias veces durante el desarrollo de esta revisión bibliográfica, consideramos adecuado dedicar un pequeño espacio a clarificar en qué consiste el problema de la incompatibilidad.

Una resina es incompatible con una unidad de polimerización, si la longitud de onda de la radiación emitida no concuerda con la absorción del fotoiniciador de la resina. Entonces si los perfiles de emisión y absorción no se superponen lo suficiente, ocurrirá poca o ninguna polimerización (CRA News, 2003a).

Las primeras dos generaciones LED contaban con un solo tipo de semiconductor en el rango azul, pese a que esto fue una preocupación para los fabricantes, es la industria de la iluminación la que entrega las directrices del desarrollo de tipos de LED, por lo que la industria odontológica tuvo que esperar que los laboratorios desarrollaran LED con otros rangos de emisión.

Uhl y cols (2002) demostraron que las resinas compuestas que contenían iniciadores o co-iniciadores distintos a la CQ, presentaban propiedades mecánicas disminuidas al ser polimerizadas con LED en comparación con QTH. En este mismo año nuevos reportes al respecto aparecieron (Dunn y Bush, 2002). En el año 2003 otros estudios confirmaron estos hallazgos (Uhl y cols, 2003).

Esta información fue masificada cuando la CRA News (2003a) envía un boletín sobre esta incompatibilidad en distintas resinas, especificando las resinas donde existía incompatibilidad total y una polimerización deficiente.

Este problema aún es relevante porque existe mucha desinformación sobre este tema en la comunidad odontológica y existen muchas unidades de primera generación en la práctica clínica, en momentos en que recién se hace masiva la segunda generación de unidades. Esto combinado

con la poca o nula información que entregan los fabricantes en la composición de sus materiales, pese a que muchos declaran haber cambiado su composición para evitar este problema.

Además pocos autores (Ogunyinka y cols, 2006) han tomado en cuenta la concentración de los fotoiniciadores en la composición de los productos, que como hemos explicado, también tiene un efecto en la obtención de una polimerización que permita un material con óptimas propiedades y en definitiva una restauración duradera.

Pese a que con el advenimiento de la tercera generación este tema debería estar superado, ya que los fabricantes declaran está libre de incompatibilidad con todos los materiales fotoactivados, todavía se requieren innumerables pruebas para afirmarlo y esperamos contribuir a esto con nuestra investigación.

5. Espectroscopía infrarroja Transformada de Fourier.

Esta técnica es ampliamente utilizada en la literatura para medir el grado de conversión de las resinas compuestas. Se considera un método directo de medición. Como lo utilizaremos en nuestro seminario de tesis, nos parece adecuado entregar una pequeña introducción de sus propiedades para que la metodología pueda ser mejor entendida.

La espectroscopía infrarroja es una técnica que se utiliza exitosamente en el análisis químico de detección y en el análisis cuantitativo. La región infrarroja (IR) del espectro electromagnético cubre longitudes de onda desde 0.8 a 1000 μm . Estos límites son expresados en términos de frecuencia (cm^{-1} , el número de ondas por cm) y equivalen a 12500 cm^{-1} a 10 cm^{-1} .

La radiación infrarroja interactúa con todas las moléculas (excepto con los diatómicos homonucleares oxígeno (O_2), nitrógeno (N_2), hidrógeno (H_2), clorina (Cl_2), etc.) excitando las vibraciones y rotaciones moleculares. El campo eléctrico oscilante de la onda infrarroja interactúa con el dipolo eléctrico de la molécula, y cuando la frecuencia infrarroja iguala la frecuencia natural de la molécula algo del poder IR es absorbido. El patrón de longitudes de onda, o frecuencias, absorbidas identifica las moléculas en la muestra. La fuerza de absorción en frecuencias particulares es una medida de la concentración de una determinada molécula. Grupos particulares de átomos tienden a absorber frecuencia al mismo tiempo con muy poca influencia del resto de la molécula. Estas frecuencias agrupadas son de una gran ayuda en identificar moléculas desde el espectro IR.

Por otro lado, moléculas similares, como series de hidrocarburos homólogos, tienen un espectro IR muy similar. El análisis infrarrojo es, por lo tanto, más útil cuando las moléculas componentes de la muestra tienen agrupaciones atómicas significativamente diferentes (Analytical Specialties, 2003).

El análisis cuantitativo de la espectroscopía IR se fundamenta en la ley de Beer-Lambert, que relaciona la cantidad de energía absorbida a la concentración de la muestra y la longitud de la trayectoria. Detallamos esta ley a continuación:

$$A = abc = \log_{10} I_0 / I$$

A= Absorbencia

I= Energía IR que alcanza el detector con la muestra en la trayectoria del rayo

I_0 = Energía IR que alcanza el detector sin la muestra en la trayectoria del rayo

a= Coeficiente de absorción de componentes puros de interés en la longitud de onda analítica

b= Longitud de la trayectoria de la muestra

c= Concentración del componente de la muestra

En la espectroscopía IR tradicional solo se podía obtener datos confiables irradiando las moléculas mediante una frecuencia IR a la vez. Este procedimiento consumía mucho tiempo por la gran cantidad de frecuencias existentes, lo que se traducía en gran cantidad de mediciones para obtener un espectro adecuado. Con el advenimiento de computadores con alta capacidad de

procesamiento, se ha podido implementar la espectroscopía FTIR que utiliza el Algoritmo de la Transformada de Fourier (Figura 20), lo que permite irradiar una molécula con todas las frecuencias IR que se determinen al mismo tiempo y se obtiene un excelente espectro en tiempos cortos (Vartanian, 2000).

$$F(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} f(t) e^{-i(2\pi)\nu t} dt \quad \text{Y} \quad f(t) = \int_{-\infty}^{\infty} 2\pi F(\nu) e^{i(2\pi)\nu t} dt$$

Figura 20. Algoritmo de la transformada de Fourier.

Un espectrómetro FTIR utiliza un interferómetro Michelson con alta velocidad de escaneo y un computador de alto procesamiento que permita calcular el Algoritmo de la transformada de Fourier (Burst, 1996). Un interferómetro de Michelson consiste en divisores del rayo de luz, espejos fijos y un espejo móvil. Luz colimada o de rayos paralelos de una fuente es dirigida a través de un separador de rayo. Aproximadamente el 50% de la luz pasa a través del separador del rayo a un espejo fijo. El balance de la luz es reflejado sobre un espejo móvil. Cuando estos dos rayos son reflejados fuera de las superficies de los espejos se recombinan en un separador de rayo para entregar una interferencia constructiva y otra destructiva, dependiente de la posición del espejo móvil con respecto del fijo. Sistemas detectores láser de helio neón son utilizados para analizar la posición y la velocidad de este espejo móvil. El desplazamiento de este espejo móvil induce diferencias de fases que resultan en un interferograma, el cual es transformado digitalmente para producir un espectro de absorbencia versus número de ondas. Luego, el computador se encarga de calcular el Algoritmo de la Transformada de Fourier para calcular este espectro. Esta técnica es muy usada para aplicaciones multicomponentes que requieren una alta resolución para separar componentes que se interfieren, como lo son las resinas compuestas (Tanaka, 2003; Analytical Specialties, 2003).

La utilización de la técnica de reflexiones internas múltiples (MIR), es una aplicación de la técnica de reflectancia total atenuada (ATR) y se basan en la utilización de un prisma y una muestra en la trayectoria de la radiación IR, la cual incide en un ángulo específico (ángulo crítico), de manera de obtener información del espectro de la muestra gracias a la absorción de cierta cantidad de esa radiación por el material (onda evanescente), que causa vibraciones moleculares (Spectra-Tech, 1996).

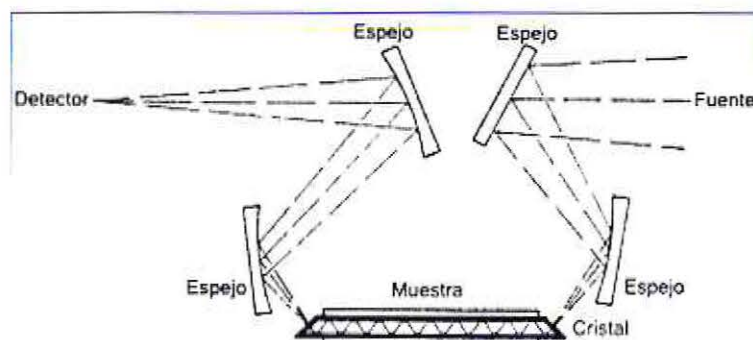


Figura 21. Esquema de las reflexiones internas múltiples.

Estos prismas son cristales fabricados de plata, germanio, cloruro y KRS-5 (entre otros), que son transparentes a la radiación IR y poseen un alto índice de refracción. La radiación IR que incide sobre la muestra penetra una profundidad de pocos micrones. Cualquier material en contacto íntimo con el prisma puede absorber la radiación incidente, por lo tanto, atenuando su intensidad y entregando un espectro infrarrojo. La profundidad de penetración es de sólo unos pocos micrómetros, sólo la composición de la superficie de un material puede ser estudiada, por lo que el espectro obtenido es independiente del espesor de la muestra (Infrared Spectroscopy Atlas Working Committee, 1991; Tanaka, 2003). La energía absorbida de una sola reflexión es normalmente pequeña, y las bandas de absorción resultantes son débiles. Para superar esta limitación de la reflectancia total atenuada, se desarrollaron celdas ópticas que entregaran reflexiones internas múltiples. La gran diferencia es que la radiación infrarroja se encuentra con la interface de la muestra y el prisma varias veces, siendo la intensidad absorbida dependiente de la cantidad de muestra en contacto con el prisma (Figura 21). Esto permite mediciones de alta sensibilidad pues la información generada se acumula gracias a las reflexiones múltiples entregando bandas de absorción más fuertes (Tanaka, 2003).

En esta técnica es posible variar el ángulo de incidencia de la luz con el prisma, el contacto entre el prisma y la muestra y el material del prisma. Como el contacto es difícil de repetir, se deben tomar precauciones en el análisis cuantitativo para poder tener mediciones confiables, por ejemplo, utilizando una técnica de proporción de bandas (líneas base), como la utilizada en esta investigación. También se debe tener consideración con la deformación que sufre el cristal al ser sometida a presión para lograr los contactos requeridos, por lo que deben ser desechadas cada cierto número de mediciones. La utilización de micro reflexiones internas múltiples (micro-MIR) se aplica cuando se analiza un área de la muestra limitada o cantidades pequeñas de material y son la versión miniaturizada del sistema descrito anteriormente (Infrared Spectroscopy Atlas Working Committee, 1991).



Hipótesis y objetivos.

Hipótesis.

No se encontrarán diferencias significativas en el efecto de diferentes unidades de polimerización, ni entre las diferentes marcas de resinas compuestas microhíbridas extraclaras (bleach shade) sobre el grado de conversión de las resinas compuestas, irradiadas por cuatro unidades de polimerización bajo el mismo modo de emisión y tiempo.

Objetivos Generales.

- 1) Determinar diferencias significativas en el efecto de diferentes unidades de polimerización utilizadas sobre distintas marcas de resinas compuestas microhíbridas extraclaras en términos de su grado de conversión.
- 2) Determinar diferencias significativas en el grado de conversión entre las distintas marcas de resinas compuestas microhíbridas extraclaras.
- 3) Determinar la influencia recíproca entre las unidades de polimerización y las resinas compuestas microhíbridas extraclaras

Objetivos específicos.

- a) Medir mediante Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier de múltiples reflexiones internas el grado de conversión de diferentes marcas de resina compuesta polimerizadas por diferentes unidades de polimerización.
- b) Comparar el efecto de diferentes unidades de polimerización basándonos en el grado de conversión obtenido en las distintas resinas compuestas.
- c) Comparar el grado de conversión entre las marcas de resinas compuestas irradiadas por distintas unidades de polimerización.
- d) Identificar interacciones entre el efecto de las unidades de polimerización y las resinas compuestas.

Materiales y métodos.

El desarrollo de la etapa experimental de esta investigación, fue completada en el Laboratorio de Biomateriales de la Facultad de Odontología, en la Universidad de Atenas, Grecia (National and Kapodistrian University of Athens).

Todos los equipos y materiales utilizados fueron llevados desde Chile hasta el laboratorio.

La supervisión de los experimentos estuvo a cargo del Dr. George Eliades, Odontólogo, Doctor en Odontología, Académico, Investigador, Jefe del Departamento de Biomateriales Dentales y Director del Laboratorio de Biomateriales de la Facultad de Odontología de la Universidad de Atenas. Autor y coautor de más de 80 publicaciones indexadas en Medline y 4 libros publicados sobre Biomateriales Dentales.

También participó en la supervisión de esta investigación el Dr. Christos Rahiotis, Odontólogo, Alumno del Magister de Biomateriales de la Universidad de Atenas. Investigador, Autor y coautor de más de una decena de publicaciones indexadas en Medline sobre Biomateriales Dentales.

Materiales.

Dos resinas compuestas microhíbridas (*Figura a, anexo materiales y métodos*), comercializadas por el fabricante como extraclaras (bleach shade), descritas en la Tabla II, fueron sometidas a experimentación.

Ambas marcas de resina compuesta son de uso universal, pues los fabricantes no diferencian la aplicación de sus productos para esmalte o dentina.

Unidades de polimerización.

Cuatro unidades de polimerización, sin uso previo (*Figura b, anexo materiales y métodos*), disponibles en el mercado, descritas en la Tabla III, fueron utilizadas durante este estudio.

Utilizamos una sola guía de luz hecha de fibra óptica negra, con 10 mm de diámetro en su punta, la cual viene incorporada con la unidad BL y fue ocupada con los distintos equipos. Esta guía fue denominada Standard y no fue posible usar con UL, pues no utiliza guía de luz. UL incorpora un cabezal de 10x13 mm., posicionado en un extremo del equipo, con 5 LED cubiertos por un plástico transparente desechable (*Figura c, anexo materiales y métodos*).

La irradiancia o intensidad de todas las unidades fue medida en un radiómetro análogo Demetron Model 100 (Demetron Research Corporation), diseñado para ser utilizado con guías de luz de fibra óptica de al menos 7 mm. (*Figura d y e, anexo materiales y métodos*).

Se realizaron 2 períodos de mediciones, en los que se tomaron 4 registros por equipo, totalizando ocho mediciones para cada uno de ellos, las cuales promediamos. La medición de la irradiancia de AST se obtuvo dejando en reposo la unidad por el doble del tiempo que se mantuvo encendida y apagándola por 15 minutos entre cada período de registro, con el objetivo de evitar la posible influencia del calentamiento del filamento de su ampolleta halógena (Martin, 1998).

Una de las limitaciones de esta medición fue determinar la irradiancia de UL, ya que su cabezal tiene con una superficie mayor a la de la guía standard ocupada (*Figura f, anexo materiales y métodos*). Consideramos que parte de la luz que no incide sobre el sensor del radiómetro tampoco tendrá efecto sobre las muestras, pero la medición puede ser dependiente del sector del cabezal que se posicione sobre el detector, debido a que los diferentes LED que utiliza están dispuestos en áreas específicas.

Se utilizó la información proporcionada por el fabricante para caracterizar la emisión espectral de las unidades (Ivoclar Vivadent, 2002; Ivoclar Vivadent, 2005; Ultradent Products Inc., 2004).

Las unidades LED fueron clasificadas en generaciones mediante el criterio usado por Rueggeberg y cols (2005). Este criterio indica que las unidades LED de segunda generación son aquellas que utilizan uno o más diodos de gran área superficial y alta irradiancia, con emisión sólo en el rango del color azul. Las unidades LED de tercera generación se caracterizan por incluir, además de uno más diodos de alta irradiancia en el rango del azul, uno o más diodos de baja intensidad con emisión en el rango espectral del violeta.

Todas las unidades fueron utilizadas bajo el modo de emisión continuo.

Resina compuesta	Repleno	Color	Tipo	Lote
Filtek Z250 (FTK), 3M ESPE	Microhíbrido	Bleach B0.5	Universal	20051110
Tetric Ceram (TTC), Ivoclar-Vivadent	Microhíbrido	Bleach XL	Universal	H34694

Tabla II. Materiales.

Unidad de polimerización	Tipo	Generación	Irradiancia (mw/cm ²)	Guía de luz	Modo de emisión	Emisión espectral (nm)
Bluephase C5 (BL), Ivoclar-Vivadent	LED	Segunda	640	Standard	Continuo	430-490
Bluephase C8 (BFC8), Ivoclar-Vivadent	LED	Segunda	591	Standard	Continuo	430-490
UltraLume Led 5 (UL), Ultradent	LED	Tercera	772	Cabezal	Continuo	370-500
Astralis 3 (AST), Ivoclar-Vivadent	QTH	-	630	Standard	Continuo	400-500

Tabla III. Unidades de Polimerización.

Preparación de las muestras.

Procedimiento graficado en letra g, anexo materiales y método.

Se realizaron muestras rectangulares de resina compuesta de 4 mm. de largo, 3 mm. de ancho y 1 mm. de espesor sobre una superficie de vidrio. Se utilizaron moldes de vidrio hechos a medida, controlados con un Caliper electrónico (Electronic Digital) (*Figura h, anexo materiales y métodos*).

La resina fue aplicada en un incremento a los moldes con espátulas de resina (Hu-Friedy), cuidando evitar la creación burbujas de aire al rellenar los moldes.

Luego se cubrió la resina con un vidrio de 1 mm. y se presionó manualmente. El utilizar un vidrio de espesor conocido para cubrir la resina permite estandarizar la distancia de la guía de luz con respecto a la superficie de la muestra, comprometiendo de manera despreciable el paso de la luz. También evita la capa de inhibición de polimerización por oxígeno, obtiene una superficie lisa y plana; e impide la formación de burbujas de aire en la superficie a irradiar (Fan y cols, 2002; Leonard y cols, 2002).

No se utilizaron bandas o huinchas Mylar porque estudios preliminares han determinado que hay una mínima pérdida de intensidad (5%) a través del vidrio, comparado con una pérdida de casi el 10% con las huinchas Mylar (Leonard y cols, 2002).

Todo el proceso fue realizado sobre papel blanco (Lindberg y cols, 2005).

Una vez obtenida esta configuración se polimerizó cada muestra por 20 segundos y en modo de emisión continuo, manteniendo la punta de la guía de luz standard o el cabezal completamente paralelo al portaobjeto utilizado para cubrir la resina. Esto fue controlado por un observador externo.

Luego de polimerizar cada una de las muestras, se esperó el doble del tiempo de polimerización antes de iniciar la confección de otra, con la intención de evitar la influencia del calentamiento de las unidades en posibles variaciones de la irradiancia. Hecho que sólo es relevante para la unidad AST (Martin, 1998).

Cada una de las muestras fue numerada y marcada con un lápiz de tinta por la superficie no irradiada para no afectar la medición instrumental.

Las muestras fueron guardadas en recipientes plásticos sellados, a prueba de luz, secos, marcados por unidad y material; dentro de un horno de calor seco a temperatura controlada y constante de 37 ° C (W. Memmert, Schwabach) por 24 horas, con el objetivo de permitir las reacciones de post polimerización que se producen en la muestra (Quance y cols, 2001).

Para esta metodología se eligió un tiempo de polimerización igual para todas las unidades, en vez de utilizar una misma densidad de energía, debido a que desconocemos la composición específica (sistema fotoiniciador) de las resinas compuestas. Esta información nos permitiría inferir la energía óptima para la polimerización de cada uno de los materiales. Nuestro enfoque tiene importancia clínica, pues el operador rara vez se preocupa de entregar una determinada densidad de poder o energía, sino que sólo de polimerizar durante un tiempo recomendado por el fabricante.

Una muestra sin polimerizar de cada resina, del mismo tamaño anterior fue realizada dentro del compartimiento para muestras de la celda micro-MIR justo en el momento de su medición instrumental.

Se realizaron 11 muestras de cada resina por cada una de las lámparas. Lo que totaliza una muestra $n=88$ (2 marcas resina x 4 unidades de polimerización x 11 muestras).

Medición instrumental del grado de conversión.

La medición del grado de conversión de las muestras irradiadas y no irradiadas se obtuvo mediante Espectroscopía Infrarroja Transformada de Fourier de Micro Múltiples Reflexiones Internas (Micro-MIR FTIR).

Se utilizó un Espectrómetro FTIR Spectrum GX (Perkin-Elmer) con detector DTGS (equipado con una celda de micro múltiples reflexiones internas (Micro-MIR)). (*Figuras en letras i y j anexo materiales y métodos*)

El espectrómetro FTIR fue operado bajo las siguientes condiciones:

- **Rango número de ondas:** 4000-400 cm^{-1} .
- **Resolución:** 4 cm^{-1} .
- **Escaneos coadición:** 20 (10x2).
- **Celda Micro-MIR:** mini cristal KRS-5 (10x5x1 mm.) 7 reflexiones internas.
- **Ángulo mini cristal:** 45° (angle edge).

El espectrómetro FTIR se operó bajo condiciones de temperatura controlada, tanto interna como externa, cuidadosamente monitoreada por sensores. (*Figura k, anexo materiales y métodos*).

El espectro de las muestras irradiadas fue obtenido luego de las 24 horas de almacenamiento en las condiciones previamente mencionadas. Sólo se obtuvo información de la superficie directamente irradiada en cada una de las muestras.

Las muestras fueron sacadas del recipiente y manipuladas con pinzas para evitar la contaminación de la superficie. Se posicionaron en el compartimiento para muestras de la celda Micro-MIR, en íntimo contacto con el cristal de múltiples reflexiones internas y aseguradas con una placa de sujeción activada por un tornillo. (*Figura l, anexo materiales y métodos*).

Cada 100 mediciones se reemplazó el cristal de la celda Micro-MIR, debido a que se deforma por la presión que se genera al sujetar la muestra firmemente con el tornillo para lograr un buen contacto con el cristal.

El espectro de las muestras no irradiadas (pasta) fue obtenido en el momento en que se extrajo las resinas de la jeringa y fueron directamente aplicadas con una espátula de composite (Hu-Friedy) en el compartimiento para muestras de la celda Micro-MIR. Se tuvo la precaución de que la superficie fuera plana y libre de irregularidades, lo cual es logrado en gran medida gracias a las características del compartimiento para muestras y una adecuada condensación de la resina.

Una vez posicionada la muestra en la celda, esta se lleva al Espectrómetro FTIR y se fija en un porta celda micro-MIR, cuya posición viene calibrada de fábrica (*Figura m y n, anexo materiales y métodos*).

Una vez montada la muestra en el espectrómetro se cierra la tapa y se inicia el escaneo controlado por computador de las superficies directamente irradiadas de las muestras.

Para controlar el proceso y realizar las mediciones se utilizó el software Spectrum versión 5.0.1 (Perkin-Elmer).

Una vez analizadas las muestras en ambos estados se obtuvo un espectro infrarrojo graficado (absorbencia v/s número de ondas). Las mediciones cuantitativas calculadas de los gráficos se expresaron en términos porcentuales de dobles enlaces remanentes (C=C) (%DER) y se realizaron en base a la técnica de las dos frecuencias (Rueggeberg y cols, 1990).

Las vibraciones de estiramiento de los dobles enlaces carbono (C=C) del metacrilato ubicadas alrededor de los 1638 cm^{-1} fueron utilizadas como frecuencia analítica. Las frecuencias de estiramiento de los enlaces aromáticos ubicados alrededor de los 1605 cm^{-1} se utilizaron como frecuencia de referencia.

La medición obtenida es exponencial y el software se encarga de transformarlo en lineal, ya que el espectro es obtenido inicialmente en modo de transmisión y luego es convertido en modo absorbencia por el computador conectado al espectrómetro.

Las alturas de los peaks netos de las intensidades de la frecuencia analítica, previamente amplificadas, fueron usadas para cuantificar el %DER de las muestras irradiadas en relación a las no irradiadas, utilizando una técnica de líneas base standard (Rueggeberg y cols, 1990).

Esta técnica consiste en dibujar una línea que es tangente al mínimo de absorbencia de la banda analítica y de referencia. Esta línea se usa como base para trazar la altura hasta el peak de cada una de las bandas. Este procedimiento se aplica en las bandas obtenidas en el estado polimerizado (línea roja) y no polimerizado (línea verde) (Figura 22).

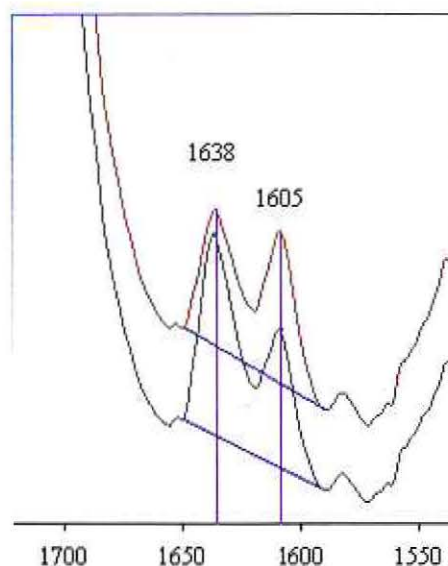


Figura 22. Líneas base y alturas trazadas en el gráfico.

Luego se obtienen los valores, corregidos por el software, de cada una de las alturas trazadas. Para el gráfico del estado no polimerizado, se divide el valor de la altura de la frecuencia analítica (h) por el valor de la altura de la frecuencia de referencia (h1). Lo mismo se realiza para el gráfico del estado polimerizado, dividiendo el valor de la altura de la frecuencia analítica (h2) por el valor de la altura de la frecuencia de referencia (h3). Con los datos obtenidos aplicamos una regla de tres simple, en la cual el resultado de la división de las alturas para el estado no polimerizado corresponde al 100%. En tanto que los valores obtenidos de la división de las alturas para el estado polimerizado corresponden al valor por determinar, es decir, el %DER (Figura 23). Esta técnica posee la ventaja de ser altamente repetible.

$$\frac{h}{h_1} = 100\%$$

$$\frac{h_2}{h_3} = \%DER$$

Figura 23. Regla de 3 simple para el cálculo %DER.

El porcentaje de grado de conversión (%GC) fue determinado restandole el %DER al 100% (100% - %DER) (Imazato y cols, 2001; Park y cols, 1999).

Análisis Estadístico.

Los resultados obtenidos fueron analizados estadísticamente mediante un Análisis de Varianza de Dos Vías o Factores (ADEVA de 2 vías). Se utilizó el software estadístico SPSS versión 11.5. Esta prueba se usó para determinar diferencias significativas entre las medias de los grupos de unidades de polimerización, de las marcas de las resinas compuestas y su interacción, en términos del % GC.

Las variables independientes fueron las unidades de polimerización (cuatro niveles: UL, BL, BFC8 y AST) y la marca de la resina compuesta (dos niveles: FTK, TTC).

Todos los análisis fueron desarrollados considerando una significancia del 95%.



Resultados.

El espectro FTIR representativo para una resina compuesta típica antes y después de la polimerización se muestra en el gráfico 1

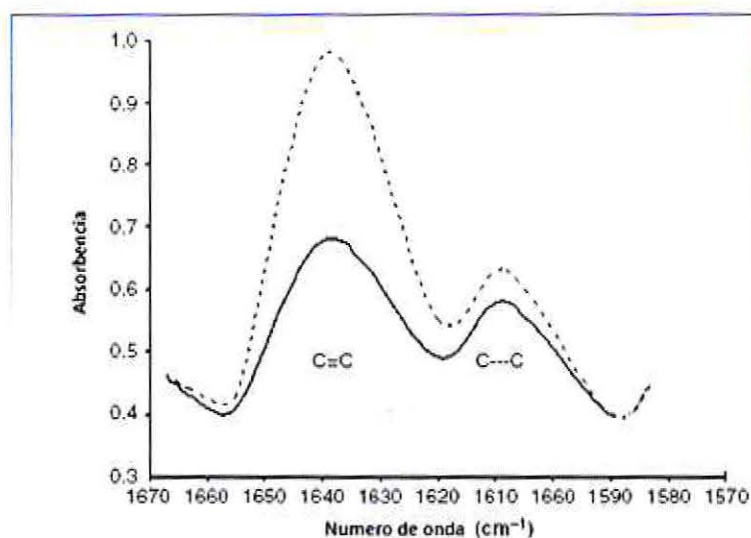


Gráfico 1. Espectro infrarrojo transformado de Fourier (FTIR) representativo para una resina compuesta antes (- - -) y después de la polimerización (—).

El espectro FTIR representativo, a modo de ejemplo, para ambas resinas utilizadas antes y después de la polimerización de 20 segundos y en modo de emisión continuo con la unidad UL se muestra en los gráficos 2, 3, 4 y 5. Notamos en ellos una reducción en la altura de la banda analítica (1638 cm^{-1}) por una menor intensidad de absorbencia debido a un consumo de los dobles enlaces ($\text{C}=\text{C}$).

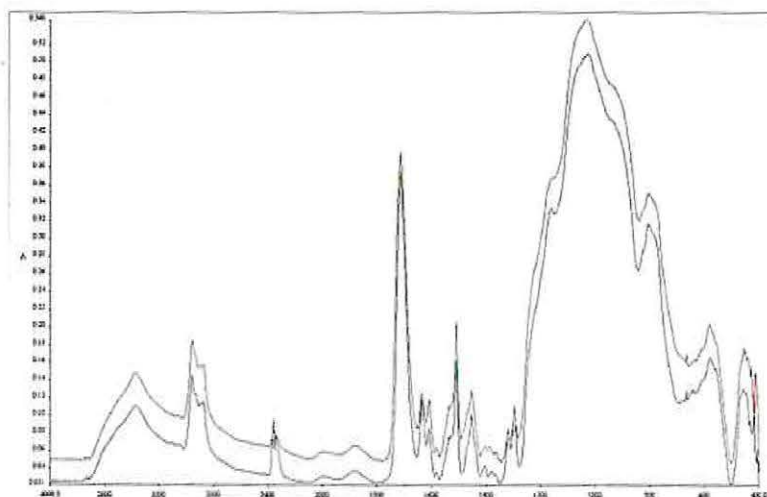


Gráfico 2. Espectro infrarrojo transformado de Fourier (FTIR) representativo de la resina Filtek Z250 antes (curva verde) y después (curva roja) de la fotopolimerización con unidad UL.

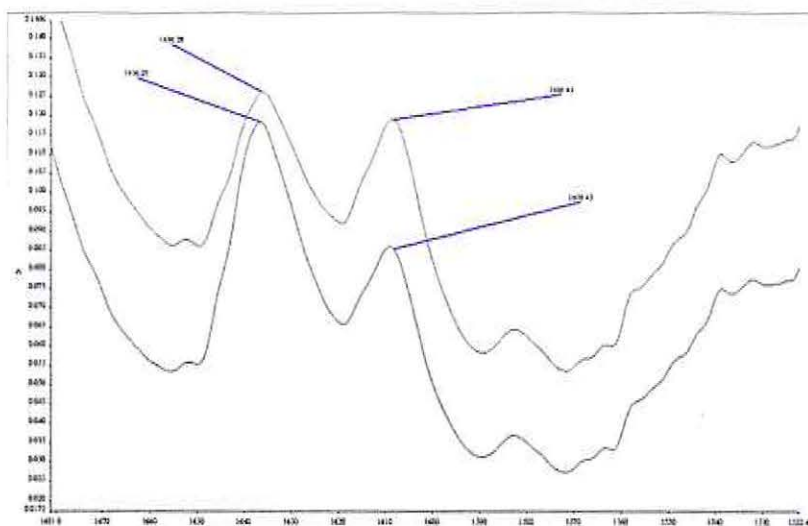


Gráfico 3. Ampliación del espectro infrarrojo transformado de Fourier (FTIR) representativo de la resina Filtek Z250 antes (curva verde) y después (curva roja) de la fotopolimerización con UL.

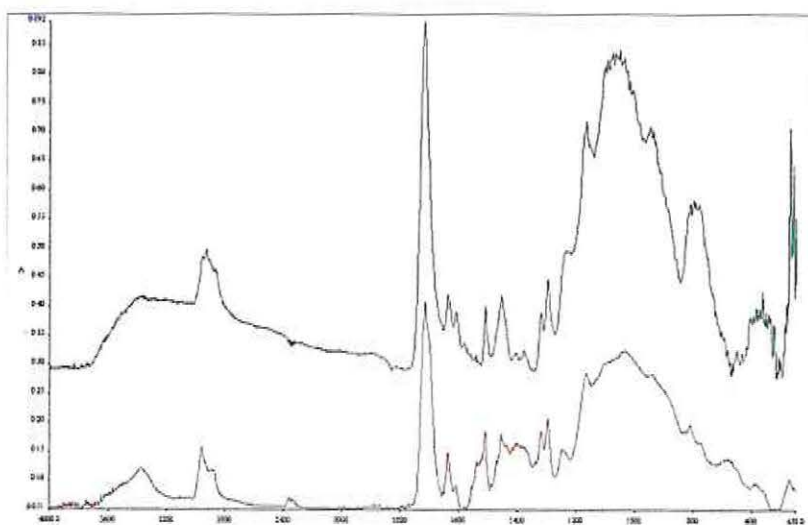


Gráfico 4. Espectro infrarrojo transformado de Fourier (FTIR) representativo de la resina Tetric Ceram antes (curva roja) y después (curva verde) de la fotopolimerización con UL.

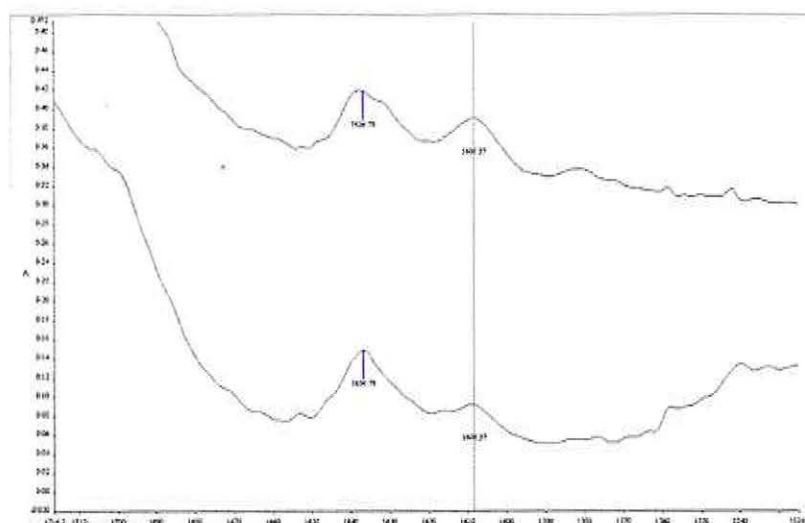


Gráfico 5. Ampliación espectro infrarrojo transformado de Fourier (FTIR) representativo de la resina Tetric Ceram antes (curva roja) y después (curva verde) de la fotopolimerización con UL.

La tabla IV resume los resultados obtenidos del Grado de Conversión (%).

Unidad de polimerización	Material	N	Mediana	Media	Desviación standard	Mínimo	Máximo
UL	FTK	11	47.37	48.09	3.73	43.27	54.56
	TTC	11	49.18	48.81	3.09	43.03	54.16
BL	FTK	11	42.14	44.70	5.99	38.75	54.65
	TTC	11	45.88	46.92	4.72	40.35	55.48
BFC8	FTK	11	48.54	48.58	3.70	41.52	54.65
	TTC	11	46.9	47.13	4.54	39.9	54.83
AST	FTK	11	45.64	45.74	4.56	37.43	51.46
	TTC	11	47.78	47.80	2.36	44.42	51.31

Tabla IV. Porcentaje del grado de conversión C=C de las resinas compuestas polimerizadas por las distintas unidades de polimerización. Las medias no indican diferencias estadísticas a un $p \leq 0,05$.

Los resultados cuantitativos de la espectroscopía FTIR se encuentran completos en el anexo resultados, letras a y b.

Los datos obtenidos se representan en un diagrama de cajas (Gráfico 6).

Se observan tres datos atípicos en el tipo de resina de dentina TTC y en la unidad de polimerización UL correspondientes a los valores 54.16%, 44.10% y 43.03%. Un dato es atípico cuando no se ha generado por el mismo mecanismo del resto de las observaciones. Por ejemplo, ha ocurrido un error de medida, o esa observación tiene un valor distinto del resto para una variable relevante no incluida en el modelo.

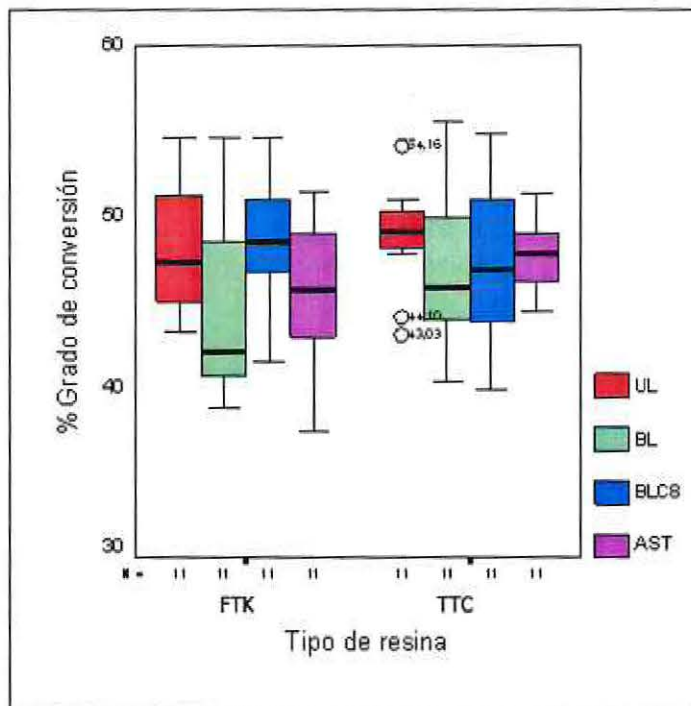


Gráfico 6. Diagrama de cajas.

Aceptando un error del 5% los resultados indican que el tipo de unidad de polimerización no influye en el grado de conversión (valor $p = 0,18$), ya que no se encontraron diferencias significativas en las medias de los datos obtenidos.

En segundo lugar, las marcas de resinas compuestas analizadas no influyen en el modelo estadístico (valor $p = 0,33$), es decir, su grado de conversión no es significativamente diferente entre ellas.

Al no existir diferencias para ninguno de los dos factores estudiados, se desprende que no hay influencia recíproca en el efecto de ambos (valor $p = 0,45$).

En definitiva, el efecto de las distintas unidades de polimerización estudiadas es estadísticamente igual en términos del grado de conversión y lo mismo sucede entre las distintas marcas de resina compuesta.

Al no encontrarse diferencias entre los grupos, no se aplicaron test post hoc que nos pudieran indicar dónde se encuentran las diferencias a través de múltiples comparaciones y agrupen los resultados en subgrupos homogéneos.

Finalmente, estos resultados son fiables, debido a que los supuestos del análisis de varianza se cumplieron para cada uno de los grupos.



Discusión.

Gracias a los resultados obtenidos en el presente estudio, nuestra hipótesis de investigación es aceptada, ya que no se encontraron diferencias significativas entre el efecto de las unidades de polimerización estudiadas, ni entre las resinas compuestas microhíbridas extraclaras polimerizadas bajo el mismo modo de emisión y tiempo, en términos de su grado de conversión.

El clínico enfrenta la toma de una decisión, ante la necesidad de definir un protocolo de fotopolimerización para el uso de materiales restauradores activados por luz. Las opciones actuales van desde las unidades halógenas tradicionales (QTH), arco de plasma, diodos emisores de luz (LED), hasta la tecnología láser de argón (Yoon y cols, 2002).

Las unidades LED, aparecidas hace más de una década, son una aplicación residual de la industria de la iluminación (Mills, 1995). Se consideran el relevo natural de las unidades QTH incandescentes por su eficiencia energética y su buena combinación precio/ventajas comparativas (Craford y cols, 2001). La información que entregan los fabricantes debe ser sometida a análisis por el usuario, para entender su relación real con los biomateriales fotoactivados.

Este llamado a reemplazar la tecnología existente debe comenzar, al menos, por igualar el efecto de QTH sobre los biomateriales fotoactivados, situación que aún no se comprueba de manera definitiva.

Ya existen 3 generaciones de unidades LED (Mills y cols, 1999; Price, 2005; Uhl y cols, 2004), cada una mejorando el desempeño de la otra gracias a diversas modificaciones, aunque el efecto de las unidades de 3^o generación prácticamente no se ha estudiado (Price y cols, 2005). Pese a los cambios, las unidades LED aún no demuestran una superioridad clara sobre QTH, en términos de su efecto sobre los biomateriales fotoactivados (Bala y cols, 2005; Price y cols, 2003) y poco se sabe de la superación de los problemas inherentes a sus propiedades originales (estrecho espectro de emisión).

Se han reportado casos de incompatibilidad, debido a este estrecho rango de emisión, con algunos materiales que utilizan sistemas fotoiniciadores y co-iniciadores diferentes a la canforquinona (Uhl y cols, 2002; CRA News, 2003a), que los fabricantes han tomado en consideración al diseñar los últimos equipos (CRA News, 2003b). Debemos recordar que una de las principales ventajas de una unidad LED es actuar cerca del máximo de absorción de la canforquinona en los 468 nm, por lo que su emisión está concentrada cerca de esta frecuencia. Fotoiniciadores alternativos poseen máximos de absorción en el rango ultravioleta-cercano (UV-A), desde los 390nm, aunque se extienden en la región visible, lo que los haría menos efectivos e incluso incompatibles al ser utilizados con algunas unidades LED. Esto no sucede con QTH, que pese a tener filtros, poseen un amplio espectro de emisión (Neumann y cols, 2005).

Estos reportes mencionan problemas con algunas resinas extraclaras, por contener este tipo de iniciadores o menores cantidades de CQ (CRA News, 2003b), lo que las hace especialmente interesantes, a la hora de comprobar el efecto de los cambios que los fabricantes han incorporado a las últimas generaciones de unidades LED. La incorporación de diodos en el

rango violeta a las unidades LED de 3era generación, pretende superar estos problemas, llevando el espectro de emisión a menores longitudes de onda y dar el paso definitivo a establecer este tipo de unidades como un standard. Lo anterior hace imperativa la necesidad de estudiarlas en profundidad, por lo que nuestro estudio es relevante en cuanto a entregar un cúmulo de información que en el momento es inexistente.

Una adecuada polimerización es un factor trascendental en la obtención de propiedades físicas óptimas y un desempeño clínico adecuado. Esto se traduce en lograr una restauración que dure el mayor tiempo posible y en las mejores condiciones. La calidad de la fotopolimerización de una resina compuesta depende de innumerables factores, pero podemos resumirlos en la composición del material, el tipo y características del equipo; además de las condiciones de la fotopolimerización (Rueggeberg, 1999; Knezevic y cols, 2001).

Con respecto al primer punto, nuestro estudio utiliza dos marcas de resina compuesta, de similares características colorimétricas y tamaño del relleno, pero presentan diferencias en su matriz y demás componentes, entonces las comparaciones entre ellas no deben ser consideradas en términos absolutos, ya que distintas químicas pueden derivar en resultados diferentes, sin que esto tenga relación con las unidades de polimerización (Ferracane y Greener, 1986). Pero al utilizar dos marcas de resina se disminuye el sesgo de acuerdo al modelo estadístico utilizado y entrega una referencia científica a la hora de seleccionar clínicamente un material y una unidad de polimerización.

El conocimiento específico de la composición de los materiales utilizados, especialmente el del sistema de fotoiniciadores, no está disponible públicamente, lo que es común a todos los fabricantes que sólo entregan información general. Este desconocimiento implica una importante limitación metodológica, porque no permite adecuar las mediciones de manera especial para cada composición o extrapolar conclusiones adicionales de acuerdo a los resultados obtenidos. Esta situación nos obliga a experimentar en base a supuestos, que deben ser superados con una metodología cuidadosa y un análisis de los resultados más conservador. Pese a esto, es conocido que las resinas compuestas extraclaras utilizan comúnmente algún tipo de iniciador o co-iniciador diferente a la canforquinona, para reducir los efectos amarillentos que esta produce en el color del material (Ogunyinka y cols, 2006).

En relación al tipo de resinas compuestas extraclaras, no existen reportes sobre grado de conversión y pocos estudios las han usado de manera específica, encontrándose sólo algunas publicaciones en la literatura acerca de sus propiedades ópticas (Lee y Powers, 2001; Paravina y cols, 2002; Paravina y cols, 2004) y algunas sobre su profundidad de curado (Bennet y Watts, 2004; Briso y cols, 2006; Price y cols, 2005). La falta de publicaciones no permite comparar nuestros resultados en similares términos, por lo que sólo es posible hacerlo con investigaciones que utilizan resinas compuestas de tonos dentro de la escala VITA clásica, que evalúan calidad de la polimerización en cuanto a grado de conversión o propiedades mecánicas que muestran alta correlación como la microdureza (Ferracane, 1985; Hoffman y Klaiber, 2002).

El análisis de estos materiales es importante debido a que los tratamientos de aclaramiento dental se hacen cada vez más comunes, así como las técnicas de restauración por capas anatómicas que también hacen uso de ellos.

Otra de las limitaciones de esta investigación corresponde a las condiciones de la fotopolimerización. La unidad UL utiliza un cabezal propietario en vez de una guía de luz, característica que no podemos modificar, pero que puede determinar leves variaciones en la intensidad y emisión espectral de la luz entregada, ya que aloja sus LED violeta y azules en distintos sectores de la estructura.

La diferente irradiancia de las unidades también se considera una limitación metodológica, debido a que existen estudios que indican directa proporcionalidad en la calidad de la fotopolimerización superficial de resinas compuestas, en relación a la intensidad de las unidades de polimerización utilizadas por un mismo tiempo. Aunque esto no se correlacione con todas las propiedades mecánicas, ni la polimerización en zonas profundas de un cuerpo de resina compuesta (Lohbauer y cols, 2005). En nuestro caso estas diferencias no son significativas como en otros reportes (Tarle y cols, 2002) y son una característica inmodificable de las unidades utilizadas en el modo de emisión continuo.

La medición de la irradiancia también fue considerada una limitante, pues idealmente debería ser realizada en base a su relación con la emisión espectral en un espectrómetro Uv-Vis conectado a una esfera de integración (Bennet, 2004) o actinometría química (Neumann y cols, 2006), al cual no fue posible acceder en este estudio. Además unidades con diferentes espectros de emisión pueden llevar a mediciones no comparables entre ellas utilizando radiómetros análogos (Hoffman y Klaiber, 2002).

Con respecto a los tiempos de polimerización, utilizamos un enfoque clínico en que los tiempos de polimerización fueron igualados, pero existen reportes que correlacionan la densidad de energía con el grado de conversión (Emami y Soderholm, 2003; Lohbauer, 2005). Al utilizar unidades con distinta irradiancia, entregamos densidades de energía distinta a un mismo tiempo, situación que se repetiría en circunstancias clínicas. Consideramos que es más interesante sustentar científicamente un enfoque basado en la densidad de energía para determinar el efecto de las unidades de polimerización, pero conociendo el sistema de fotoiniciadores específicos de las resinas compuestas, que nos permita entregar una cantidad de energía en base a los requerimientos netos de cada una de ellas (Neumann y cols, 2005), en vez de igualar una cierta cantidad de energía para todas ellas, por lo que fue descartado para este estudio, aunque se reconoce su valor en permitir correlacionar el grado de conversión y propiedades mecánicas con la energía entregada, haciéndolas independientes de la intensidad de la unidad.

Una fotopolimerización inadecuada conlleva una serie de problemas, como un aumento del desgaste, fallas en la integridad de los márgenes de la restauración, disminución de la fuerza adhesiva entre diente y restauración, citotoxicidad aumentada, menor dureza y un módulo elástico dinámico disminuido (Price y cols, 2003).

Un método ampliamente difundido para determinar la calidad de la polimerización, es determinar el grado de conversión de las resinas compuestas. El análisis FTIR ofrece una técnica directa y confiable para evaluar el grado de conversión de las resinas compuestas dentales. Ha probado su efectividad por décadas (Eliades y cols, 1987; Ferracane y Greener, 1986; Lohbauer y cols, 2005; Rahiotis y cols, 2005; Ruyter y Svendsen, 1978; Silikas y cols, 2000; Vankerckhoven y cols, 1982; Yoon y cols, 2002). Aunque esta prueba correlaciona bien sus resultados con

Otra de las limitaciones de esta investigación corresponde a las condiciones de la fotopolimerización. La unidad UL utiliza un cabezal propietario en vez de una guía de luz, característica que no podemos modificar, pero que puede determinar leves variaciones en la intensidad y emisión espectral de la luz entregada, ya que aloja sus LED violeta y azules en distintos sectores de la estructura.

La diferente irradiancia de las unidades también se considera una limitación metodológica, debido a que existen estudios que indican directa proporcionalidad en la calidad de la fotopolimerización superficial de resinas compuestas, en relación a la intensidad de las unidades de polimerización utilizadas por un mismo tiempo. Aunque esto no se correlacione con todas las propiedades mecánicas, ni la polimerización en zonas profundas de un cuerpo de resina compuesta (Lohbauer y cols, 2005). En nuestro caso estas diferencias no son significativas como en otros reportes (Tarle y cols, 2002) y son una característica inmodificable de las unidades utilizadas en el modo de emisión continuo.

La medición de la irradiancia también fue considerada una limitante, pues idealmente debería ser realizada en base a su relación con la emisión espectral en un espectrómetro Uv-Vis conectado a una esfera de integración (Bennet, 2004) o actinometría química (Neumann y cols, 2006), al cual no fue posible acceder en este estudio. Además unidades con diferentes espectros de emisión pueden llevar a mediciones no comparables entre ellas utilizando radiómetros análogos (Hoffman y Klaiber, 2002).

Con respecto a los tiempos de polimerización, utilizamos un enfoque clínico en que los tiempos de polimerización fueron igualados, pero existen reportes que correlacionan la densidad de energía con el grado de conversión (Emami y Soderholm, 2003; Lohbauer, 2005). Al utilizar unidades con distinta irradiancia, entregamos densidades de energía distinta a un mismo tiempo, situación que se repetiría en circunstancias clínicas. Consideramos que es más interesante sustentar científicamente un enfoque basado en la densidad de energía para determinar el efecto de las unidades de polimerización, pero conociendo el sistema de fotoiniciadores específicos de las resinas compuestas, que nos permita entregar una cantidad de energía en base a los requerimientos netos de cada una de ellas (Neumann y cols, 2005), en vez de igualar una cierta cantidad de energía para todas ellas, por lo que fue descartado para este estudio, aunque se reconoce su valor en permitir correlacionar el grado de conversión y propiedades mecánicas con la energía entregada, haciéndolas independientes de la intensidad de la unidad.

Una fotopolimerización inadecuada conlleva una serie de problemas, como un aumento del desgaste, fallas en la integridad de los márgenes de la restauración, disminución de la fuerza adhesiva entre diente y restauración, citotoxicidad aumentada, menor dureza y un módulo elástico dinámico disminuido (Price y cols, 2003).

Un método ampliamente difundido para determinar la calidad de la polimerización, es determinar el grado de conversión de las resinas compuestas. El análisis FTIR ofrece una técnica directa y confiable para evaluar el grado de conversión de las resinas compuestas dentales. Ha probado su efectividad por décadas (Eliades y cols, 1987; Ferracane y Greener, 1986; Lohbauer y cols, 2005; Rahiotis y cols, 2005; Ruyter y Svendsen, 1978; Silikas y cols, 2000; Vankerckhoven y cols, 1982; Yoon y cols, 2002). Aunque esta prueba correlaciona bien sus resultados con

pruebas de propiedades mecánicas como la microdureza superficial, se ha sugerido que el FTIR es una prueba con mayor sensibilidad (Bala y cols, 2005).

El grado de conversión de las resinas compuestas disponibles comercialmente varía en un rango entre el 50% y el 75%, considerando las superficies directamente irradiadas y más profundas, mediante polimerización convencional (Lohbauer y cols, 2005).

Los resultados en nuestro estudio muestran que todas las unidades de polimerización utilizadas convirtieron las resinas compuestas a un valor bajo este porcentaje, promediando valores entre 44.70% y 48.81%, sin encontrar una diferencia significativa entre las unidades testeadas. Al comparar estudios de metodologías similares con nuestros resultados, podemos deducir que no hay conclusiones definitivas en cuanto al desempeño de las unidades LED de diferentes generaciones y el grado de conversión:

- Tarle y cols (2002) midiendo el grado de conversión superficial mediante polimerización por 20 segundos obtuvieron valores para unidades LED de baja intensidad entre 57,7% y 57,6%. Para QTH encontraron promedios de 60% a 65,7% utilizando las mismas resinas de nuestro estudio, pero de tonos A3. QTH mostró superioridad sobre las LED.
- Price y cols (2003) evaluaron unidades LED de segunda generación comparándolas con unidades QTH a través de microdureza polimerizando por 20 segundos diferentes resinas compuestas, encontrando una leve superioridad de las unidades QTH sobre LED.
- Bennet y cols (2004) midieron profundidad de curado mediante microdureza utilizando unidades LED de primera generación, segunda generación y QTH con la resina Tetric Ceram Bleach L, encontrándose una superioridad de la unidad QTH sobre LED. Podemos extrapolar que hubo un mayor grado de conversión con unidades QTH sobre este tipo de resina.
- Rahiotis y cols (2004) obtuvieron valores de grado de conversión de las superficies directamente irradiadas de la resina Spectrum TPH A2, promediando 43,4% para unidades LED de baja intensidad y 55,7% para unidades QTH polimerizando las muestras por 40 segundos en modo continuo. Las QTH mostraron una superioridad sobre las LED.
- Lohbauer y cols (2005) midiendo el grado de conversión superficial mediante polimerización de 40 segundos obtuvo valores para unidades LED de segunda generación entre 49,4% y 69,9%; para QTH encontró promedios de 64,1% utilizando Tetric Ceram A3. Las unidades LED mostraron una superioridad sobre QTH.
- Lindberg y cols (2005) utilizaron Filtek Z100 A3 y unidades LED de varios tipos con QTH. Midieron grado de conversión en superficie y varias profundidades al polimerizar por 40 segundos. Sus resultados para las superficies directamente irradiadas entre unidades LED de segunda generación y QTH no mostraron diferencias significativas. Los valores promedios para ambos tipos de unidades fueron de 59%.

- Bala y cols (2005) utilizando unidades LED y QTH de similares intensidades comprobó que las unidades LED obtuvieron mayores porcentajes en el grado de conversión, pero esto no sucedió en todas las resinas. Obtuvieron resultados similares con ambas unidades a un tiempo de polimerización de 40 segundos sobre aquellas que la unidad LED no fue superior a menor tiempo. Una resina que mostró similar comportamiento con ambos tipos de unidad fue Filtek Z250 A3.
- Price y cols (2005) midiendo profundidad de curado a través de microdureza utilizando unidades LED de segunda, tercera generación (UL) y QTH sobre 5 resinas, entre ellas Filtek Z250 A2, encontraron una leve superioridad de la LED de tercera generación sobre las demás unidades.

Como podemos apreciar en la literatura y a la luz de nuestros resultados (en los cuales no encontramos diferencias entre las unidades), las unidades LED de segunda y tercera generación han igualado y en algunos casos superado el efecto de las unidades QTH sobre el grado de conversión de las resinas compuestas. Aún no hay resultados concluyentes sobre la superioridad de las mismas, pero sí de una eficacia clínicamente aceptable sobre resinas compuestas de tonos convencionales. Las ventajas de las unidades LED todavía no deben ser entendidas en términos de una mejora en la calidad de la polimerización, concepto que al alero de los avances podría cambiar en un corto período.

Es importante destacar que las diferentes metodologías utilizadas en la literatura para probar el efecto de unidades de polimerización hacen muy difícil una comparación entre investigaciones.

El hecho de que no se hayan detectado diferencias entre las unidades que utilizamos en nuestro estudio, podría explicarse por las similares irradiancias de las unidades y por el hecho de que UL y AST tienen un espectro de emisión amplio; en tanto que BFC8 con BL poseen un peak de emisión llevado a menores longitudes de onda, que las haría interactuar de manera similar con este tipo de resinas.

El grado de conversión para una restauración clínicamente exitosa no ha sido determinado, especialmente debido a la falta de estudios in vivo, pero se ha establecido una correlación negativa entre el desgaste abrasivo y el grado de conversión para valores en el rango de 55% y el 65%. Esto sugiere que al menos para superficies restaurativas con cargas oclusales, valores bajo el 55% en el grado de conversión pueden estar contraindicadas (Ferracane y cols, 1997).

Nuestros resultados muestran un bajo grado de conversión promedio (máximo de 48,81% en la resina TTC con la unidad UL), al ser comparado con la literatura más reciente, donde se han obtenido valores de grado de conversión superficial de resinas de tonos tradicionales sobre un promedio mínimo de 57,6% (Tarle y cols, 2002), de 49,2% (Bala y cols, 2005) y de 52,3% (Lindberg y cols, 2005).

Estos valores podrían ser explicados por el tipo de resina utilizada, pensando en la composición y concentración del sistema fotoiniciador. Pero no podemos asegurar una conclusión de este tipo, debido a que no está disponible la información específica y actualizada de sus sistemas fotoiniciadores. Aunque hay autores que han utilizado este tipo de datos para

explicar sus resultados (Bennet y cols, 2004; Hoffman y Klaiber, 2002), los fabricantes están constantemente haciendo modificaciones a la composición de sus productos (CRA News, 2003b), por lo que cualquier aseveración que pudiéramos entregar carecería de sustento científico. Sólo podemos afirmar que, por el tono de estas resinas, deberían poseer sistemas fotoiniciadores no canforquinónicos, combinaciones de fotoiniciadores o bajas concentraciones de canforquinona (en el caso que usaran sólo CQ, como algunos fabricantes manifiestan), pues de poseer concentraciones normales de canforquinona, estarían sometidas al efecto fotoamarillento causado por este fotoiniciador, lo cual es incompatible con el objetivo para el que estas resinas fueron diseñadas.

Esta explicación en base a la composición de las resinas podría encontrar sustento en otras investigaciones que midieron profundidad de curado en relación al color de las resinas, en donde una de las resinas compuestas utilizadas en nuestra investigación, a pesar de ser la más clara, entregó una de las menores profundidades de curado que otras de tonos más oscuros. (Shortall, 2005). Nuestros resultados discrepan de otros estudios recientes (Briso y cols, 2006) que obtuvieron mayor dureza promedio en resinas extraclaras que en las de tonos tradicionales, lo que se relaciona con un mayor grado de conversión. Esto podría ser explicado debido a que utilizaron mayor tiempo de polimerización específicamente para la resina extraclara.

También se podría pensar que los bajos valores obtenidos en nuestra investigación se deben a que el tiempo de polimerización fue insuficiente, considerando que algunos fabricantes de resinas recomiendan un tiempo mínimo de 30 segundos para este tipo de resinas, pero esto sólo sería relevante si estuviésemos evaluando profundidad de curado y no las superficies directamente irradiadas, en donde la energía de la unidad de polimerización incide directamente sin mayores distorsiones y el grado de conversión es máximo para el cuerpo de resina.

Debemos resaltar un punto importante de nuestros hallazgos y éste es que el análisis FTIR utilizado sólo entregó mediciones de la superficie directamente irradiada del rango de los 10 micrones de profundidad, por lo que se asume que a mayores profundidades esta conversión iría disminuyendo, de acuerdo a metodologías similares, pero que consideran profundidad (Lohbauer y cols, 2005). Esto es especialmente preocupante considerando que en promedio todas las unidades de fotopolimerización obtuvieron valores superficiales bajo el 50% para ambas marcas de resina compuesta, por lo que la utilización clínica de estas resinas debería ser enfocada con criterio.

La obtención de 3 valores atípicos obtenidos con la unidad UL pueden ser explicados por el cabezal que utiliza esta unidad, donde se alojan los LED. Cualquier diferencia en posicionarlo puede influenciar la polimerización de la muestra, al entregar una diferente irradiancia y/o espectro de emisión debido a que distintos tipos de LED se alojan en áreas diferentes de este cabezal, lo cual debe ser considerado una limitación extra de este estudio. Además este tipo de cabezales podrían presentar una mayor dispersión de la luz que las guías de fibra óptica, pero esto no sería relevante a la distancia que utilizamos (Price y cols, 2003).

El hecho de que ambas marcas de resina utilizadas obtuvieron grados de conversión estadísticamente iguales, podría hacernos suponer que la composición química del material no influye aparentemente en el grado de conversión. Esta conclusión debe considerarse sólo como una coincidencia, pues está demostrado que el grado de conversión es dependiente de la

composición de la resina ante similares condiciones de fotopolimerización (Ferracane y Greener, 1986). A pesar de esto es importante compararlas, aunque sepamos que no será en los mismos términos, ya que así se disminuye el sesgo al evaluar el efecto de las unidades de polimerización y adicionalmente nos da la posibilidad de seleccionar un material, basándonos en las propiedades que son relevantes para el odontólogo, como lo es el grado de conversión.

Finalmente, no se detectaron interacciones entre las unidades de polimerización y las resinas compuestas analizadas, lo que se explica al considerar que ambos factores no entregaron diferencias significativas para cada uno ellos. Este resultado impide entregar al clínico una recomendación selectiva a la hora de elegir una de estas unidades de polimerización con alguno de los materiales investigados que le permitiera utilizar una combinación en base a la evidencia científica y aseguren el mejor resultado posible, evitando el uso de biomateriales en base a gustos personales subjetivos.

Conclusiones.

Luego de estudiar el efecto de unidades de fotopolimerización halógenas y LED de segunda y tercera generación sobre el grado de conversión de dos resinas compuestas microhíbridas de tonos extraclaros o de alto valor hemos obtenido resultados que han sido analizados estadísticamente.

De acuerdo a los objetivos propuestos podemos concluir que:

- Las unidades LED de segunda generación, tercera generación y las unidades halógenas no presentan un efecto significativamente diferente entre ellas sobre el grado de conversión de las resinas compuestas utilizadas, por lo que la utilización de alguna de ellas, especialmente, no representa una ventaja considerando la calidad de la polimerización obtenida.

- Ambas marcas de resinas compuestas obtuvieron los mismos grados de conversión.

- No se detectaron interacciones entre el efecto de las unidades de polimerización y ambas marcas de resinas compuestas en términos de su grado de conversión, lo que se interpreta como que combinaciones selectivas entre estas unidades de polimerización y marcas de resinas no representan ventajas en la calidad de polimerización obtenida.

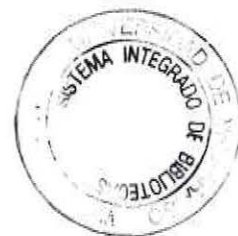
Sugerencias.

Nuevos estudios son necesarios para evaluar los avances de estas nuevas unidades LED, para que dispongamos de información que permita un uso confiable en la práctica odontológica. Estos estudios deben considerar:

- Profundidad de curado con mayores incrementos de resina, con marcas de común utilización clínica.
- El grado de conversión, pese a tener una buena correlación con las propiedades físicas del material, no es el único parámetro que debe ser tomado en consideración en el análisis de la calidad de fotopolimerización de las resinas compuestas, pues se ha reportado que materiales con un alto grado de conversión pueden ser sensible a fracturas o degradación viscoelástica asociado a una pobre formación de enlaces cruzados de la red polimérica (Assmusen y Peutzfeld, 2001), por lo que futuros estudios deberían incluir también esta característica.
- Evaluación de las propiedades de estas unidades en base a similares densidades de energía.
- Modificaciones en la distancia de la guía de luz.
- Distintos modos de irradiación.
- Distintas propiedades mecánicas generadas en los materiales como: dureza, resistencia flexural, desgaste, propiedades ópticas, entre otros. Sobre todo aquellas que no se correlacionen con el grado de conversión.
- Utilizar diferentes marcas de resinas compuestas de tonos tradicionales y extraclaros.
- Sugerir metodologías similares entre investigadores para una comparación en bases similares que permita extrapolar conclusiones.
- Estudios in vivo a mediano y largo plazo que nos permita conocer el desempeño real de estas unidades sobre las resinas compuestas.
- Los fabricantes deberían poner a disposición de la comunidad científica más información acerca de la composición de sus materiales, que permitan una decisión informada del clínico y metodologías más depuradas en los estudios.
- La comunidad odontológica debería solicitar a los fabricantes numerosas pruebas clínicas de los materiales antes de comercializarlos.

Resumen.

Ya está en el mercado una tercera generación de unidades LED. Los fabricantes aseguran que esta generación deja atrás problemas de incompatibilidad con algunos materiales fotoactivados e iguala el desempeño de las unidades halógenas de cuarzo tungsteno. Poca información existe sobre la calidad de polimerización de las resinas compuestas de tonos extraclaros o de alto valor (bleach shade), cada vez más utilizadas. El objetivo de este estudio in vitro es determinar si existen diferencias significativas entre el efecto de diferentes unidades de polimerización y distintas marcas de resina compuesta microhíbrida de tonos extraclaros sobre el grado de conversión. También identificar posibles interacciones entre las unidades y las resinas compuestas. Se evaluaron 2 marcas de resina compuesta: Filtek Z250 B0.5 y Tetric Ceram Bleach XL; 4 unidades de polimerización: UltraLume Led 5 (3° Generación), Bluephase C8, Bluephase C5 (2° Generación) y Astralis 3 (Halógena). 11 muestras de cada resina por unidad fueron polimerizadas por 20 segundos a una distancia de 1 mm en modo continuo y el espectro de la superficie directamente irradiada fue registrado luego de un almacenaje oscuro de 24 horas a 37°C, mediante Espectroscopía infrarroja transformada de Fourier de múltiples reflexiones internas (Micro-MIR FTIR). Los datos fueron analizados mediante un Análisis de Varianza de Dos Vías a un nivel de significancia del 95%. Los resultados indican que el efecto de diferentes unidades de polimerización ($p=0,18$) y las distintas marcas de resinas compuestas ($p=0,33$), no presentan diferencias significativas sobre el grado de conversión, al igual que posibles interacciones ($p=0,45$). Conclusiones: las unidades LED de 3° Generación presentan un desempeño similar al de las unidades LED de 2° generación y halógenas. Ambas marcas de resina compuesta presentaron un grado de conversión similar. No se detectaron interacciones entre las unidades y las resinas estudiadas. Bajo grado de conversión fue detectado por lo que se recomienda precaución al usar de este tipo de resinas a la espera de nuevos estudios in vitro e in vivo. Es imperativo que se homogenicen las metodologías de investigación en esta área para que los resultados puedan ser comparados en bases similares.



Referencias Bibliográficas.

- Althoff, O.; Hartung, M., (2000) "Advances in light curing". *American Journal of Dentistry*. 13 (special issue), pp 77D-81D
- Allen, N.S.; Marin, M.C.; Edge, M.; Davies, D.W.; Garrett, J.; Jones, F.; Navaratnam, S.; Parsons, B.J., (1999) "Photochemistry and photoinduced chemical crosslinking activity of type I&II co-reactive photoinitiators in acrylated prepolymers". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 126, pp 135-149
- American Dental Association, (2002) "Visible light curing". *Journal of the American Dental Association*. 133, p 1430
- Analytical Specialties, (2003) "Infrared Analysis" en *Analytical Specialties Incorporated* [En línea]. EE.UU, disponible en:
<http://www.analyzer.com/theory/documents/Infrared%20Analysis/General%20Theory.aspx>
[Accesado 15 Noviembre 2005]
- Antonucci, J.M.; Grams, C.L.; Termini, D.J., (1979) "New initiator systems for dental resins based on ascorbic acid". *Journal of Dental Research*. 58(9), pp 1887-1899
- Anusavice, K.J., (2004) *Phillip's Ciencia de los materiales dentales*. 11 ed. España, Elsevier
- Asmussen E.; Peutzfeld, A., (2001) "Influence of pulse-delay curing on softening of polymer structures". *Journal of Dental Research*. 80, pp 1570-1573
- Asmussen, E.; Peutzfeld, A., (2005) "Temperature rise induced by some light emitting diode and quartz-tungsten-halogen curing units". *European Journal of Oral Sciences*. 113, pp 96-98
- Asmussen, E.; Peutzfeld, A., (2005) "Polymerization contraction of resin composite v/s energy and power density of light cure". *European Journal of Oral Sciences*. 113, pp 417-421
- Barrancos Mooney, J., (1999) *Operatoria Dental*. 3ra ed. Argentina, Editorial Panamericana
- Bayne, S.C.; Heymann, H.O.; Swift, E.J., (1994) "Update on dental composite restorations". *Journal of the American Dental Association*. 125, pp 1166-1168
- Bennet, A.W.; Watts, D.C., (2004) "Performance of two blue light-emitting-diode dental light curing units with distance and irradiation time". *Dental Materials*. 20, pp 72-79
- Bowen, R.L. (1963) "Properties of a silica-reinforced polymer for dental restorations". *Journal of the American Dental Association*. 66, pp 57-64
- Bowen, R.L.; Marjenhoff, W.A., (1992) "Dental composites/glass ionomers: the materials". *Advances in dental research*. 6, pp 44-49
- Brackett, W.W.; Haisch, L.D.; Covey, D.A., (2000) "Effect of plasma arc curing in the microleakage of Class V resin-based composite restorations". *American Journal of Dentistry*. 13, pp 121-122
- Briso, A.L.; Fedel, T.M.; Pereira S.M.; Mauro, S.J.; Sundfeld, R.H.; Sundfeld M.L., (2006) "Influence of light curing source on microhardness of composite resins of different shades". *Journal of Applied Oral Science*. 14(1), pp 10-15
- Buonocore, M.G., (1955) "A simple method of increasing the adhesion of acrylic filling materials to enamel surfaces". *Journal of Dental Research*. 34, pp 849-853
- Buonocore, M.G., (1981) "Retrospections on bonding". *Dental Clinics of North America*. 25, pp 241-255

- Burst, G., (1996) "Infrared Spectroscopy" en *Departamento de Ciencia de Polimeros. Universidad del Sur de Mississippi* [En línea]. EE.UU, disponible en: <http://pslc.ws/spanish/ir.htm> [Accesado 20 Diciembre 2005]
- Chain, M.; Baratieri, N.L., (2001) *Restauraciones estéticas con resinas compuestas en dientes posteriores*. 1ra ed. Sao Paulo, Artes Medicas
- Chae, K.H.; Sun, G., (1998) "Phenylpropanedione: A New visible Light Photosensitizer for Dental Composite Resin with Higher Efficiency than Camphorquinone". *Bulletin of the Korean Chemical Society*. 19(2), pp 152-154
- Charlton D.G., (2003) "Resin composites" en *Usaf Dental Evaluation and Consultation Service* [En línea]. EE.UU, disponible en: <https://decs.nhgl.med.navy.mil/DMNOTES/composites.pdf> [Accesado 10 Febrero 2006]
- Chung, K.H., (1990) "The relationship between composition and properties of posterior resin composites". *Journal of Dental Research*. 69, pp 852-856
- Corrales, T.; Catalina, F.; Peinado, C.; Allen, N.S., (2003) "Free radical macrophotoinitiators: an overview on recent advances". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 159(2), pp 103-114
- Correa, I.C.; Miranda Jr., W.G.; Tavares, M.I.; Gomes Filho, A.C., (2002) "Light spectrum and photoinitiators: A NMR study of unreacted monomers". *Journal of Dental Research, Spec Iss A*. 81, p A-85
- CRA News, (2003) "Resin incompatibility problems". *Clinical Research Associates Newsletter*. 26:1
- CRA News, (2003). "Latest development in led curing light technology" en *CRA Newsletter Additional Study* [En línea]. EE.UU, disponible en: http://www.cranews.com/additional_study/2003/03-06/ [Accesado el 20 Octubre 2005]
- CRA News, (2004) "Led resin curing lights" en *CRA Newsletter Additional Study* [En línea]. EE.UU, disponible en: http://www.cranews.com/additional_study/2004/04-04/Website%20Info.htm#battery [Accesado 20 Octubre 2005]
- Craford, M.G.; Holonyak, N.; Kish, F.A., (2001) "In pursuit of the ultimate lamp". *Scientific American*. February, pp 62-67
- Davidenko, N.; García, O.; Sastre, R., (2003) "The efficiency of titanoceno as photoinitiator in the polymerization of dental formulations". *Journal of Biomaterials Science and Polymer Education*. 14(7), pp 733-746
- de Groot, J.H.; Dillingham, K.; Deuring, H.; Haitjema, H.J.; van Beijma, F.J; Hodd, K.; Norrby, S., (2001) "Hydrophilic Polymeric Acylphosphine Oxide Photoinitiators/ Crosslinkers for in Vivo Blue-Light Photopolymerization". *Biomacromolecules*. 2, pp 1271-1278
- Dunn, W.J.; Bush, A.C., (2002) "A comparison of polymerization by light emitting diode and halogen based light-curing units". *Journal of the American Dental Association*. 133, pp 335-341
- Eliades, G.; Vougiouklakis, G.; Palaghias, G., (1987) "Degree of double bond conversion in light-cured composites". *Dental Materials*. 3, pp 19-25
- Elliot, J.E.; Lovell, L.G.; Bowman, C.N., (2001) "Primary cyclization in the polymerization of bis-GMA and TEGDMA: a modeling approach to understanding the cure of dental resins". *Dental Materials*. 17, pp 221-229
- Emami, N.; Soderholm, K., (2003) "How light irradiance and curing time affect monomer conversion in light-cured resin composites". *European Journal of Oral Sciences*. 111(6), pp 536-42.

- Emami, N.; Soderholm, K., (2005) "Influence of light curing procedures and photo-initiator/co-initiator composition on degree of conversion of light-curing resins". *Journal of Materials Science: Materials in Medicine* 16(1), pp 47-52
- Fan, P.L.; Schumacher, R.M.; Azzolin, K.; Geary, R.; Eichmiller, F.C., (2002). "Curing Light intensity and depth of cure of resin based composites tested according to international standards". *Journal of the American Dental Association*. 133, pp 429-434
- Feilzer, A.J.; Dooren, L.H.; de Gee, A.J.; Davidson, C.L., (1995) "Influence of light intensity in polymerization shrinkage and integrity of restoration-cavity interface". *European Journal of Oral Sciences*. 103, pp 322-326
- Felix, C.A.; Price, R.B.; Andreou, P., (2006) "Effect of Reduced Exposure Times on the Microhardness of 10 Resin Composites Cured by High-Power LED and QTH Curing Lights". *Journal of the Canadian Dental Association*. 72(3), pp 147-147g
- Feng, L.; Suh, I., (2006) "A mechanism on why slower polymerization of a dental composite produces lower contraction stress". *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*. 78B(1), pp 63-69
- Ferracane, J.L., (1985) "Correlation between hardness and degree of conversion during setting reaction of unfilled dental restorative resins". *Dental Materials*. 1(1), pp 11-14
- Ferracane, J.L.; Greener, E.H., (1986) "The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins". *Journal of Biomedical Materials Research*. 20, pp 121-131
- Ferracane, J.L.; Mitchem, J.C.; Condon, J.R.; Todd, R., (1997) "Wear and marginal breakdown of composites with various degrees of cure". *Journal of Dental Research*. 76, pp 1508-1516
- Ferracane, J.L., (1995) Current trends in dental composites. *Critical reviews in oral biology and medicine*. 6(4), pp 302-318
- Fortin, D.; Vargas, M., (2000) "The Spectrum of composites: new techniques and materials". *Journal of the American Dental Association*. 131, pp 26s-30s
- Giachetti, L.; Scaminaci, Russo .D; Bambi, C.; Grandini, R., (2006) "A review of polymerization shrinkage stress: Current techniques for posterior direct resin restorations". *Journal of Contemporary Dental Practice*. 4(7), pp 79-88
- Glenn, J.F., (1982) "Composition and properties of unfilled and composite resin restorative materials" en Smith, D.C.; Williams, D.F (ed). *Biocompatibility of dental materials*. 10th ed. Boca Raton, FL, CRC Press, pp 98-125
- Goldberg H., (1966) *Luminescence in inorganic solids*. New York, Academic Press
- Gomes Moreira, M.A., (2003) "Sistemas adhesivos autograbadores en Esmalte: ventajas e inconvenientes". *Avances en Odontestomatología*. 20(4), pp 193-198.
- Henostroza, G., (2003) *Adhesión en odontología restauradora*. 1ra ed. Curitiba, Editora Maio
- Hervas-Garcia, A.; Martinez-Lozano, M.A.; Cabanes-Vila, J.; Barjau-Escribano, A.; Fos-Galve, P., (2006) "Composite resins. A review of the materials and clinical indications". *Medicina oral, patología oral y cirugía bucal*. 11(2), pp E215-220
- Hoffman, N.; Klaiber, H.B., (2002) "Effect of the irradiation type (LED or QTH) on photo-activated composite shrinkage strain kinetics, temperature rise and hardness". *European Journal of Oral Sciences*. 110, pp 471-479
- Imazato, S.; McCabe, J.F.; Tarumi, H.; Ehara, A.; Ebisu, S., (2001) "Degree of conversion of composites measured by DTA and FTIR". *Dental Materials*. 17, pp 178-183

- Infrared Spectroscopy Atlas Working Committee, (1991) *An infrared spectroscopy atlas for the coatings industry*. Federation of Societies for Coatings Technology. 4th ed. Blue Bell, Federation of Societies for Coatings Technology
- Ivoclar Vivadent, (2005) *Bluephase Family Technical Information*. Liechtenstein, Ivoclar Vivadent.
- Ivoclar Vivadent, (2002) *Catálogo Astralis 3*. Liechtenstein, Ivoclar Vivadent
- Jandt, K.D.; Blackwell, G.B.; Ashworth, S.H., (2000) "Depth of cure and compressive strength of dental composite cured with blue light emitting diodes (LEDs)". *Dental Materials*. 16, pp 41-47
- Jorplast, (2005) "Curso Básico Intensivo de Plásticos" en *Jornal de Plásticos* [En línea]. Brasil, disponible en: <http://www.jorplast.com.br/cbipep/cbipep.html> [Accesado 20 Noviembre 2005]
- Kasapoglu, F.; Aydin, M.; Arsu, N.; Yagci, Y., (2003) "Photoinitiated polymerization of methyl methacrylate by phenacyl type salts". *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 159, pp 151-159
- Knezevic, A.; Tarle, Z.; Meniga, A.; Sutalo, J.; Pichler, G., (2001) "Degree of conversion and temperature rise during polymerization of composite resin samples with blue diodes". *Journal of Oral Rehabilitation* 28, pp 586-591
- Knezevic, A.; Tarle, Z.; Meniga, A.; Sutalo, J.; Pichler, G., (2002) "Photopolymerization of composite resins with plasma light". *Journal of Oral Rehabilitation*. 29, pp 782-786
- Kerby, R.E.; Tiba, A.; Culbertson, B.M.; Schricker, S.; Knobloch, L., (1999) "Evaluation of tertiary amine co-initiators using differential scanning photocalorimetry". *Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry*. 36, pp 1227-1239
- Kerr Dental, (2006) "Premise – Overview" en *Kerr Dentistry* [En línea]. EE.UU., disponible en: <http://www.kerrdental.com/index/kerrdental-products-composites-premise-overview> [Accesado 25 Febrero 2006]
- Leonard, D.; Charlton, D.G.; Roberts, H.W.; Cohen, M.E., (2002) "Polymerization Efficiency of LED Curing Lights". *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*. 14, pp 286-295
- Lee, Y.K.; Powers, J.M., (2001) "Color and optical properties of resin-based composites for bleached teeth after polymerization and accelerated aging". *American Journal of Dentistry*. 14(6), pp 349-54
- Lindberg, A.; Emami, N.; van Dijken, J.W., (2005) "A fourier transform Raman spectroscopy analysis of the degree of conversion of a universal hybrid resin composite cured with light-emitting diode curing units". *Swedish dental Journal*. 29(3), pp 105-112
- Lohbauer, U.; Rahiotis, C.; Kramer, N.; Petschelt, A.; Eliades, G., (2005) "The effect of different light-curing units on fatigue behavior and degree of conversion of a resin composite". *Dental Materials*. 21, pp 608-615
- Lutz, F.; Phillips, R.W., (1983) "A classification and evaluation of composite resin systems". *Journal of Prosthetic Dentistry*. 50, pp 480-488.
- Macchi, R.L., (2003) "Polimerización y adhesión" en Henostroza, G (Ed). *Adhesión en Odontología Restauradora*. 1ed. Curitiba, Editora Maio, pp 53-70
- Martin, F.E., (1998) "A survey of the efficiency of visible light curing units". *Journal of Dentistry*. 26(3), pp 239-243
- Mateo, J.L.; Bosch, P.; Lozano, A.E., (1994) "Reactivity of radicals derived from dimethylanilines in acrylic photopolymerization". *Macromolecules*. 27, pp 7794-7799

- McCabe, J.F.; Carrick, T.E., (1989) "Output from visible-light activation units and depth of cure of light-activated composites". *Journal of Dental Research*. 68(11), pp 1534-1539
- Millich, F.; Jeang, L.; Eick, J.D.; Chappelow, C.C.; Pinzino, C.S., (1998) Elements of light-cured epoxy-based dental polymer systems. *Journal of Dental Research*. 77(4), pp 603-608
- Mills, R.W., (1995) "Blue light emitting diodes—an alternative method of light curing?". *British Dental Journal*. 178, p 169
- Mills, R.W.; Jandt, K.D.; Ashworth, S.H., (1999). "Dental composite depth of cure with halogen and blue light emitting diode technology". *British Dental Journal*. 186, pp 388-391
- Mills, R.W.; Uhl, A.; Jandt, K.D., (2002) "Optical power outputs, spectra and dental composite depths of cure, obtained with blue light emitting diode (LED) and halogen light curing units (LCUs)". *British Dental Journal*. 192, pp 459-46
- Neumann, M.G.; Miranda, W.G.; Schmitt, C.C.; Rueggeberg, F.A.; Correa, I.C., (2005) "Molar extinction coefficients and the photon absorption efficiency of dental photoinitiators and light curing units". *Journal of Dentistry*. 33, pp 525-532
- Neumann, M.G.; Schmitt, C.C.; Ferreira, G.C.; Correa, I.C., (2006) "The initiating radical yields and the efficiency of polymerization for various dental photoinitiators excited by different light curing units". *Dental Materials*. 22(6), pp 576-584
- Nicholson, J.W.; Czarnecka, B., (2005) "The clinical repair of teeth using direct filling materials: engineering considerations". *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers. Part H, Journal of engineering in medicine*. 220(5), pp 635-645
- Nie, J.; Andrzejewskam, E.; Rabek, J.F.; Linden, L.A.; Fouassier, J.P.; Paczkowski, J. Scigalski, F.; Wrzyszczyński, A., (1999) "Effect of peroxides and hydroperoxides on the camphorquinone-initiated photopolymerization". *Macromolecular Chemistry and Physics*. 200, pp 1692-1701
- Nomoto, R., (1997) "Effect of light wavelength on polymerisation of light-cured resins". *Dental Materials Journal*. 1997, 16, pp 60-73
- Ogunyinka, A.; Palin, W.M.; Shortall A.C.; Marquis, P.M., 2006 "Photoinitiation chemistry affects light transmission and degree of conversion of curing experimental dental resin composites" en *Dental Materials* [En línea] Agosto 14 2006, Science Direct, disponible en: http://www.sciencedirect.com/science?_ob=MIimg&_imagekey=B6VP3-4KNKBX8-4-8&_cdi=6195&_user=10&_orig=search&_coverDate=08%2F17%2F2006&_sk=999999999&view=c&_alid=463362573&_rdoc=1&wchp=dGLbVlb-zSkzk&md5=9e5688d580acdf7494a2d5c4c0d50eda&ie=/sdarticle.pdf
- Otsu, T., (2005) Iniferter concept and living radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 38(12), pp 2121-2136
- Padon, K.; Scranton, A., (2000) "The effect of oxygen on the three-component radical photoinitiator system: methylene blue, n-methyldiethanolamine, and diphenyliodonium chloride". *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 38(18), pp 3336-3346
- Pagoria, D.; Lee, A.; Geurtsen, W., (2005) "The effect of camphorquinone (CQ) and CQ-related photosensitizers on the generation of reactive oxygen species and the production of oxidative DNA damage". *Biomaterials*, 26, pp 4091-4099
- Paravina, R.D.; Ontiveros, J.C.; Powers, J.M., (2002) "Curing-Dependent Changes in Color and Translucency Parameter of Composite Bleach Shades". *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry*, 14, pp 159-166

- Paravina, R.D.; Ontiveros, J.C.; Powers, J.M., (2004) "Accelerated Aging Effects on Color and Translucency of Bleaching-Shade Composites". *Journal of Esthetic and Restorative Dentistry* 16, pp 117-127
- Park, Y.J.; Chae, K.H.; Rawls, H.R., (1999) "Development of a new photoinitiation system for dental light-cure composite resins". *Dental Materials* , 15, pp 120-127
- Peutzfeld, A.; Asmussen, E., (1996) "Effect of propanal and diacetyl on quantity of remaining double bonds of chemically cured BisGMA/TEGDMA resins". *European Journal of Oral Sciences*. 104(3), pp 309-312
- Peutzfeldt, A., (1997) "Resin composites in dentistry: the monomer systems". *European journal of oral sciences*. 105(2), pp 97-116
- Pilo, R.; Oelgiesser, D.; Cardash, H.S., (1999) "A survey of output intensity and potential for depth of cure among light-curing units in clinical use". *Journal of Dentistry*. 27(3), pp 235-241
- Prati, C.; Chersoni, S.; Montebugnoli, L.; Montanari, G., (1999) "Effect of air, dentin and resin-based composite thickness on light intensity reduction". *American Journal of Dentistry*; 12, pp 231-234
- Price, R.B.; Felix, C.A.; Andreou, P.A., (2003) "Evaluation of a Second-Generation LED Curing Light". *Journal of the Canadian Dental Association*. 69(10), pp 666-666i
- Price, R.B.; Felix, C.A.; Andreou, P., (2005) "Evaluation of a Dual Peak Third Generation LED curing light". *Compendium of Continuing Education in Dentistry*. 26(5), pp 331-342
- Quance, S.C.; Shortall, A.C.; Harrington, E.; Lumley, P.J., (2001) "Effect of exposure intensity and post-cure temperature storage on hardness of contemporary photo-activated composites". *Journal of Dentistry*. 8, pp 553-560
- Rahiotis, C.; Kakaboura, A.; Loukidis, M.; Vougiouklakis, G., (2004) "Curing efficiency of various types of light curing units". *European Journal of Oral Sciences*. 112, pp 89-94
- Roeters, J.J.; Shortall, A.C; Opdam, N.J., (2005) "Can a single composite resin serve all purposes?". *British Dental Journal*. 1999, pp 73-79
- Rueggeberg, F.A.; Hashinger, D.T.; Fairhurst, C.W., (1990) "Calibration of FTIR conversion analysis of contemporary dental resin composites". *Dental Materials*. 6(4), pp 241-249
- Rueggeberg, F.A., (1999) "Contemporary issues in photo-curing". *Compendium of Continuing Education in Dentistry*, 25, pp S4-S15
- Rueggeberg, F.A., (2002) "From vulcanite to vinyl, a history of resins in restorative dentistry". *The Journal of prosthetic dentistry*. 87(4), pp 364-379
- Rueggeberg, F.A.; Hackman, S.T., (2003) "Light power loss with repeated exposure." *Journal of Dental Research*. 82 Special Issue A, Abstract 635
- Rueggeberg, F.A.; Blalock, J.S.; Callan, R.S., (2005) "LED Curing Lights—What's New?". *Compendium of Continuing Education in Dentistry*. 26(8), pp 586-589
- Ruyter, E.; Svendsen, S.A., (1978) "Remaining methacrylate groups in composite restorative materials". *Acta Odontologica Scandinavica*. 36, pp 75-82
- Schmidseder, J., (2001) *Atlas de Odontología Estética*. 1era ed. Barcelona, Masson
- Silikas, N.; Eliades, G.; Watts, D.C., (2000) "Light intensity effects on resin-composite degree of conversion and shrinkage strain". *Dental Materials*. 16, pp 292-296
- Spectra Tech FT-IR, (1996) *Introduction to Attenuated Total Internal Reflectance (ATR) Spectroscopy*. EE.UU, Spectra Tech. Technical Note

- Stahl, F.; Ashworth, S.H.; Jandt, K.D.; Mills, R.W., (2000). "Light-emitting diode (LED) polymerisation of dental composites: flexural properties and polymerisation potential". *Biomaterials*. 21, pp 1379-1385
- ④ Stansbury, J.F., (2000) "Curing dental resins and composites by photopolymerization". *Journal of Esthetic Dentistry*. 12, pp 300-308
- Suh, B.I.; Feng, L.; Pashley, D.H.; Tay, F.R., (2003) "Factors Contributing to the Incompatibility Between Simplified-step Adhesives and Chemically-cured or Dual-cured Composites. Part III. Effect of Acidic Resin Monomers". *Journal of Adhesive Dentistry*. 5, pp 267-282
- Sun, G.J.; Chae, K.H., (2000) "Properties of 2,3-butanedione and 1-phenyl-1,2-propanedione as new photosensitizers for visible light cured dental resin composites". *Polymer*. 41, pp 6205-6212
- Taira, M; Urabe, H.; Hirose, T.; Wakasa, K.; Yamaki, M., (1988) "Analysis of photoinitiators in visible light-cured dental composite resins". *Journal of Dental Research*. 67, pp 24-28
- Tarle, Z.; Meniga, A.; Knezevic, A.; Sutalo, J.; Ristic, M.; Pichler, G., (2002) "Composite conversion and temperature rise using a conventional, plasma arc, and an experimental blue LED curing unit". *Journal of Oral Rehabilitation*. 29, pp 662-667
- Tanaka, M., (2003) "Infrared Spectroscopy" en *Laboratory of Surface Physics* [En línea]. Yokohama National University, disponible en: http://www.phys.ynu.ac.jp/labs/tanaka/eng_theme/eng_docs/toramaru_e.htm [Accesado 2 Diciembre 2005]
- Toyooka, H.; Taira, M.; Wakasa, K.; Yamaki, M.; Fujita, M.; Wada, T., (1993) "Radiopacity of 12 visible-light-cured dental composite resins". *Journal of oral rehabilitation*. 20(6), pp 615-622
- Uhl, A.; Mills, R.W.; Vowles, R.W., (2002) "Knoop hardness depth profiles and compressive strength of selected dental composites polymerized with halogen and LED light curing technologies". *Journal of Biomedical Materials Research A*. 63, pp 729-738
- Uhl, A.; Mills, R.W.; Jandt, K.D., (2003) "Photoinitiator dependent composite depth of cure and Knoop hardness with halogen and LED light curing units". *Biomaterials*. 24, pp 1787-1795
- Uhl, A.; Sigusch, B.W.; Jandt, K.D., (2004) "Second Generation LEDs for the polymerization of oral biomaterials". *Dental Materials*. 20, pp 80-87
- Ultradent Products Inc., (2004) *Catálogo UltraLume Led 5*. EE.UU, Ultradent Products Inc.
- Vandewalle, K., (2003) "Synopsis of Adhesive/Resin Composite System Photoinitiators" en *Usaf Dental Evaluation and Consultation Service* [En línea]. EE.UU, disponible en: <https://decs.nhgl.med.navy.mil/4QTR03/PRODUCTEVALUATIONS/photoinitiator.htm> [Accesado 15 Octubre 2005]
- Vankerckhoven, H.; Lambrechts, P.; Van Beylen, M.; Davidson, C.L.; Vanherle, G., (1982) "Unreacted Methacrylate Groups on the Surfaces of Composite Resins". *Journal of Dental Research*. 61, pp 791-795
- Vartanian, V., (2000) "Characterization of Etch Exhaust By-products of FTIR and QMS for Alternative Chemistry and Plasma Abatement Applications" en Future Fab International [En línea]. EE.UU, disponible en: http://www.future-fab.com/documents.asp?grID=215&d_ID=1249 [Accesado 17 Enero, 2006]
- Venhoven, B.A.; de Gee, A.J.; Davidson, C.L., (1996) "Light initiation of dental resins: dynamics of the polymerization". *Biomaterials*. 17, pp 2313-2318

- Versluis, A.; Tantbirojn, D.; Douglas, W.H., (1998) "Do Dental Composites Always Shrink Toward the Light?". *Journal of Dental Research*. 77(6), pp 1435-1445
- Watts, D.C., (2005) "Reaction kinetics and mechanics in photo-polymerised networks". *Dental Materials*. 21, pp 27-35
- Willems, G.; Lambrechts, P.; Braem, M.; Vanherle, G., (1993) "Composite resins in the 21st century". *Quintessence International*. 24, pp 641-658
- Yoon, T.H.; Lee, K.Y.; Lim, B.S.; Kim, C.W., (2002) "Degree of polymerization of resin composites by different light sources". *Journal of Oral Rehabilitation*. 29, pp 1165-1173
- Yoshida, K.; Greener, E.H., (1993) "Effects of two amine reducing agents on the degree of conversion and physical properties of an unfilled light-cured-resin". *Dental Materials*. 9, pp 246-251
- Yoshida, K.; Greener, E.H., (1994) "Effect of photoinitiator on degree of conversion of unfilled light-cured resin". *Journal of Dentistry*. 22, pp 296-299
- Yoshikawa, T.; Burrows, M.F.; Tagami, J., (2001) "A light curing method for improving marginal sealing and cavity wall adaptation of resin composite restorations". *Dental Materials*. 17, pp 359-366
- Zorpette, G., (2000) "Blue Chip". *Scientific American*. August, pp 30-31



Anexos.

Anexo materiales y métodos.

a) Resinas compuestas.

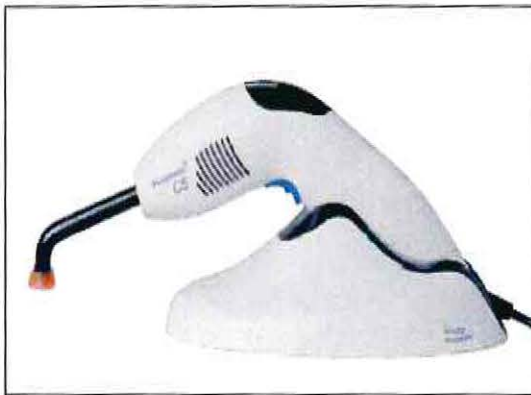


Resina Tetric Ceram XL.



Resina Filtek Z250 B0.5.

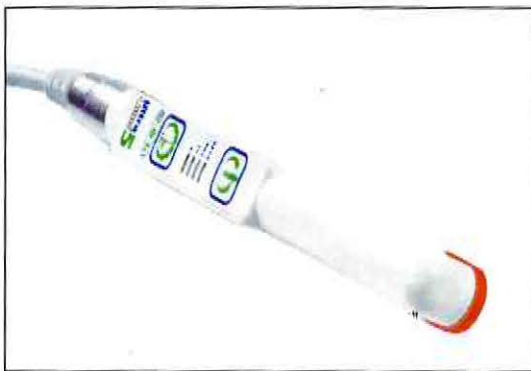
b) Unidades de Polimerización.



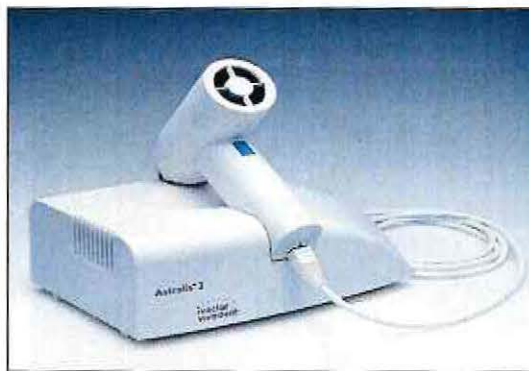
Bluephase C8 (BFC8).



Bluephase C5 (BL).



UltraLume Led 5 (UL).



Astralis 3 (AST).

c) Cabezal.



Cabezal propietario Ultralume Led 5.

d) Radiómetro.



Radiómetro análogo Demetron Model 100.

e) Medición de la irradiancia.

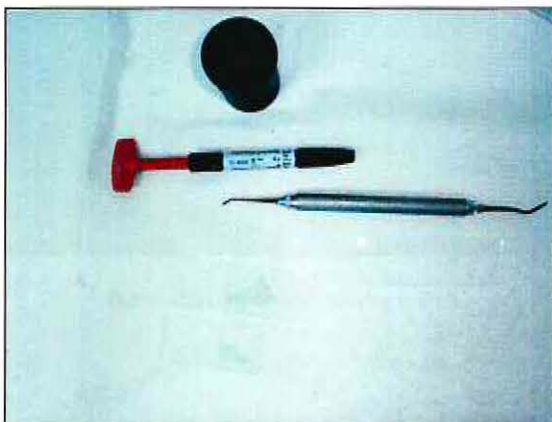


Medición de la irradiancia con Bluephase C8.



Medición de la irradiancia con UltraLume Led 5.

g) Preparación de las muestras.



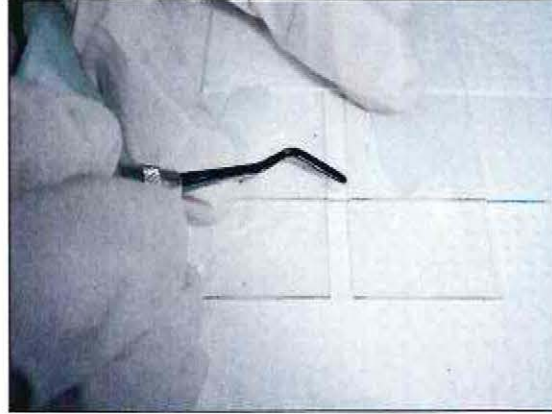
Materiales preparados para iniciar la preparación.



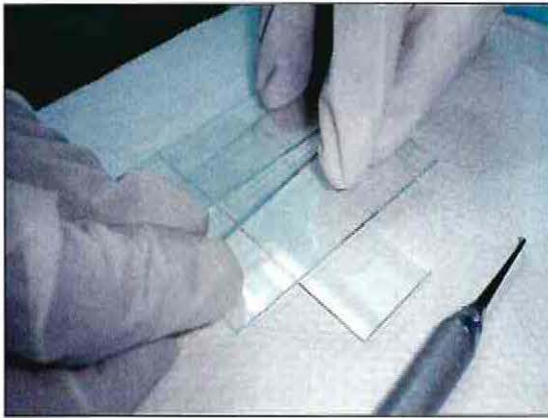
Extracción de una porción de resina compuesta



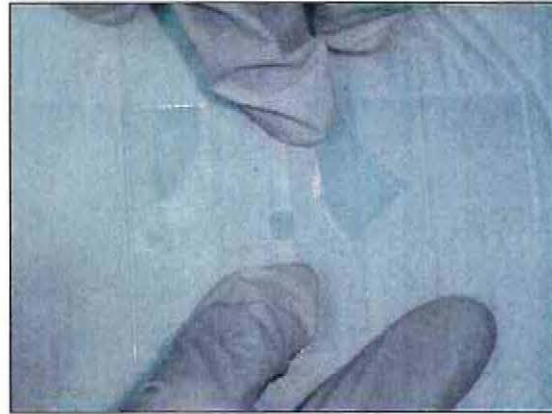
Aplicación de la resina en un incremento.



Condensación de la resina en el molde.



Vidrio cubriendo la resina condensada.



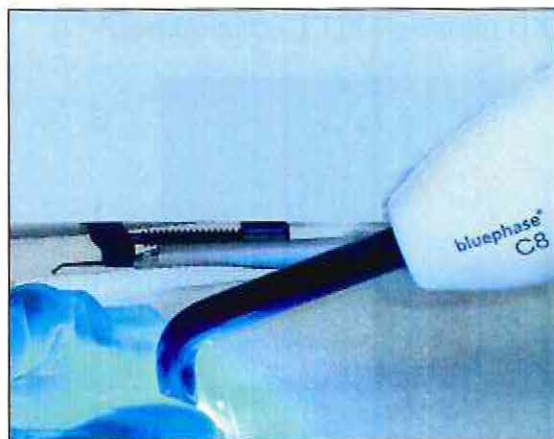
Presión digital sobre el vidrio.



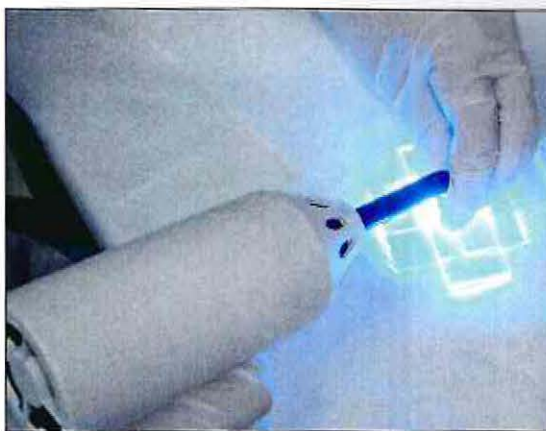
Polimerización de una muestra con UL.



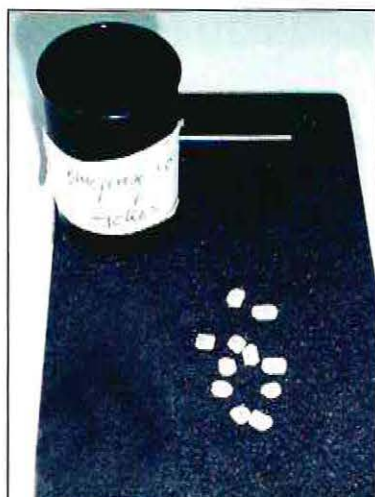
Polimerización de una muestra con BL.



Polimerización de una muestra con BFC8.



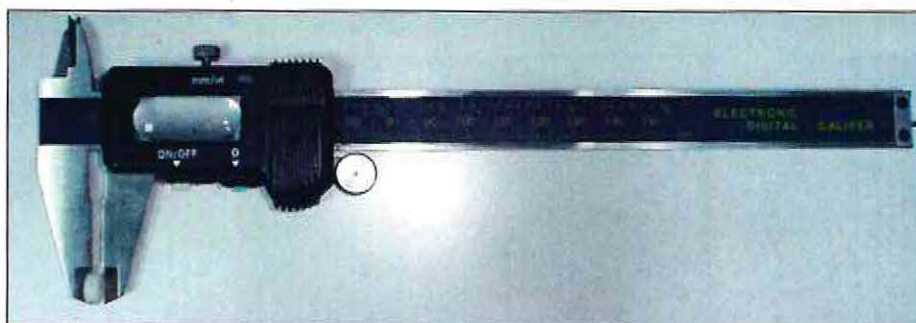
Polimerización de una muestra con AST.



Muestras listas para ser guardadas en recipiente plástico.

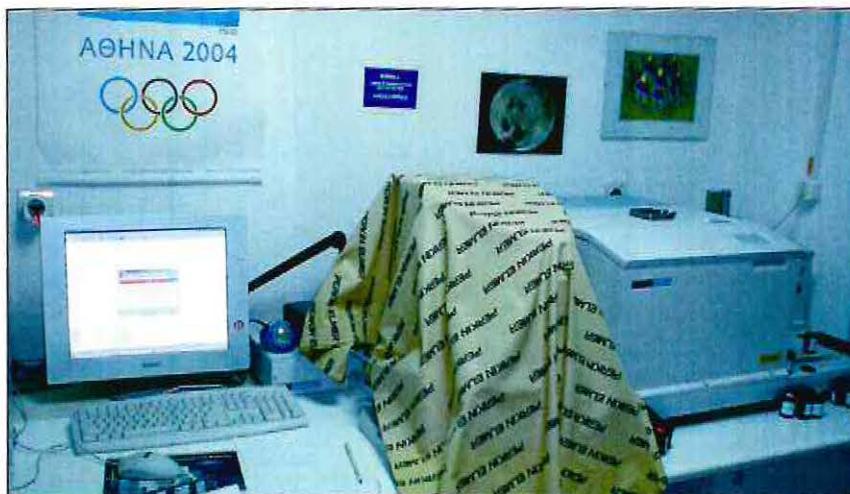


h) Caliper electrónico Electronic Digital



Caliper electrónico utilizado para medir los moldes

i) Espectrómetro FTIR Spectrum GX (Perkin-Elmer).



Visión general espectrómetro FTIR controlado por computador.

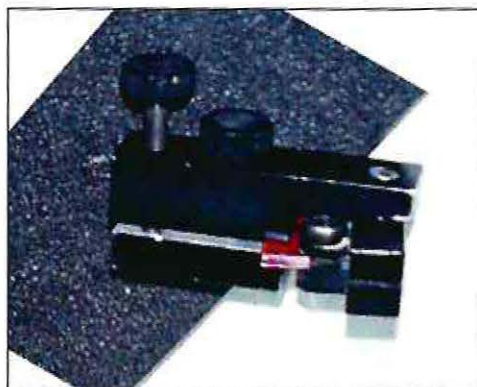


Detalle del Espectrómetro FTIR cerrado.



Detalle del Espectrómetro FTIR abierto.

j) Celda Micro-Mir.



Celda de Micro Múltiples Reflexiones Internas.

k) Sensor de temperatura.



Sensor de Temperatura del Espectrómetro Perkin-Elmer.

l) Muestras en celda Micro-MIR.



Posicionamiento de la muestra en compartimiento.



Presionando la muestra con el cristal a través de tornillo.

m) Celda micro-MIR no posicionada.



Detalle del espectrómetro sin la celda micro-MIR en el porta celda.

n) Celda micro-MIR en posición.



Detalle del espectrómetro con la celda micro-MIR lista para ser escaneada.

Anexo Resultados.

a) Resultados % dobles enlaces remanentes.

UL	BL	BFC8	AST
55,56	59,06	51,46	55,56
45,44	60,23	58,48	48,54
52,63	46,78	55,56	62,57
49,71	45,35	45,35	59,23
51,46	56,14	50,88	48,59
47,78	57,86	53,8	54,36
56,73	59,65	52,63	58,48
53,8	56,14	47,95	53,22
54,97	59,06	47,95	49,12
47,95	61,25	50,12	54,38
54,97	46,78	51,46	52,86

Resultados Filtek Z250 %DER.

Promedio UL	Promedio BL	Promedio BFC8	Promedio AST
51,9090909	55,3	51,4218182	54,2645455
DS UL	DS BL	DS BF	DS AST
3,72846471	5,99210481	3,701664	4,55640289
Min UL	Min BL	Min BFC8	Min AST
45,44	45,35	45,35	48,54
Max UL	Max BL	Max BF	Max AST
56,73	61,25	58,48	62,57

Descriptivos %DER Filtek Z250.

UL	BL	BFC8	AST
49,86	59,65	55,94	48,99
50,82	54,12	49,11	52,66
45,84	56,14	57,53	55,31
55,9	58,57	48,67	55,58
50,53	44,52	53,1	52,22
49,5	52,66	52,21	52,22
51,42	55,8	56,41	51,77
51,15	47,15	54,42	54,87
56,97	50,15	48,89	51,77
49	49,95	45,17	48,69
52,15	55,15	60,1	50,12

Resultados Tetric Ceram %DER.

Promedio UL	Promedio BL	Promedio BFC8	Promedio AST
51,1945455	53,0781818	52,8681818	52,2
DS UL	DS BL	DS BF	DS AST
3,08519809	4,71625024	4,53590083	2,36131743
Min UL	Min BL	Min BFC8	Min AST
45,84	44,52	45,17	48,69
Max UL	Max BL	Max BFC8	Max AST
56,97	59,65	60,1	55,58

Descriptivos %DER Tetric Ceram.



b) Resultados % Grado de Conversión.

UL	BL	BFC8	AST
44,44	40,94	48,54	44,44
54,56	39,77	41,52	51,46
47,37	53,22	44,44	37,43
50,29	54,65	54,65	40,77
48,54	45,86	49,12	51,41
52,22	42,14	46,2	45,64
43,27	40,35	47,37	41,52
46,2	43,86	52,05	46,78
45,03	40,94	52,05	50,88
52,05	38,75	49,88	45,62
45,03	53,22	48,54	47,14

Resultados Filtek Z250 %GC.

Promedio UL	Promedio BL	Promedio BFC8	Promedio AST
48,0909091	44,8818182	48,5781818	45,7354545
DS UL	DS BL	DS BF	DS AST
3,72846471	5,99441043	3,701664	4,55640289
Min UL	Min BL	Min BF	Min AST
43,27	38,75	41,52	37,43
Max UL	Max BL	Max BF	Max AST
54,56	54,65	54,65	51,46

Descriptivos Filtek Z250 %GC.

UL	BL	BFC8	AST
50,14	40,35	44,06	51,01
49,18	45,88	50,89	47,34
54,16	43,86	42,47	44,69
44,1	41,43	51,33	44,42
49,47	55,48	46,9	47,78
50,5	47,34	47,79	47,78
48,58	44,2	43,59	48,23
48,85	52,85	45,58	45,13
43,03	49,85	51,11	48,23
51	50,05	54,83	51,31
47,85	44,85	39,9	49,88

Resultados Tetric Ceram %GC.

Promedio UL	Promedio BL	Promedio BFC8	Promedio AST
48,8054545	46,9218182	47,1318182	47,8
DS UL	DS BL	DS BFC8	DS AST
3,08519809	4,71625024	4,53590083	2,36131743
Min UL	Min BL	Min BFC8	Min AST
43,03	40,35	39,9	44,42
Max UL	Max BL	Max BFC8	Max AST
54,16	55,48	54,83	51,31

Descriptivos Tetric Ceram %GC.



Anexo Análisis Estadístico.

1. Introducción.

El siguiente informe presenta el análisis estadístico realizado a resinas tipo *Filtek (Ftk)* y *Tetric Ceram (Ttc)*. Se tienen 88 observaciones, asignadas en submuestras de tamaño 11 a cada uno de los tratamientos. Estos tratamientos corresponden a *unidades de polimerización*, las cuales son: *Ultralume led 5 (UL)*, *Bluephase C5 (BL)*, *Bluephase C8 (BFC8)* y *Astralis (AST)*. Finalmente, los análisis se llevan a cabo en el software estadístico SPSS 11.5 utilizando un nivel de significación de 0.05.

2. Objetivos.

2.2 Objetivo.

Analizar el efecto de las unidades de polimerización teniendo en cuenta el tipo de resina y verificar posibles interacciones.

3. Metodología.

Se realiza un estudio de análisis de varianza (ADEVA) de dos vías o factores. Para el caso resinas se tiene el factor 1 **unidad de polimerización**, a cuatro niveles: **UL, BL, BFC8 y AST**; y el factor 2 **tipo de resina de dentina**, a dos niveles: **Ftk y Ttc**.

4. Objetivo 1

Para cumplir con el Objetivo 1 se analiza el efecto de las unidades de polimerización teniendo en cuenta el tipo de resina, a través de un análisis de varianza de dos vías o factores, el cual es un diseño de ADEVA que permite estudiar simultáneamente los efectos de estas dos fuentes de variación.

4.1 Fuentes de variación.

1. El primer factor corresponde al factor de interés, también llamado factor principal. De esta forma,

Factor 1: Unidad de polimerización.

Niveles: UL, BL, BFC8 y AST.

2. El segundo factor corresponde al factor bloque, que es introducido para reducir la variabilidad experimental. En este caso, se tiene

Factor 2: Tipo de resina.

Niveles: Ftk y Ttc.

4.2 Variable dependiente (y).

Esta variable corresponde al porcentaje de grado de conversión, obtenido a través de (100- DER) %, donde DER significa Dobles Enlaces Remanentes.

4.3 Modelo matemático.

El primer factor tiene cuatro niveles y el segundo dos, luego se tienen 8 muestras, cada una con 11 observaciones. El modelo matemático para representar los efectos capaces de influir en la variable respuesta, y , es:

$$y_{ij} = \mu + \alpha_i + \beta_j + (\alpha\beta)_{ij} + \varepsilon_{ij}$$

con $i=1, \dots, 4$; y $j=1, 2$; donde μ es la media global, α_i el efecto del nivel i del primer factor, β_j el efecto del nivel j del segundo factor, $(\alpha\beta)_{ij}$ la interacción entre ambos factores, representando el hecho de que el efecto de un determinado nivel de un factor sea diferente para cada nivel del otro factor; por último, los ε_{ij} corresponden a las desviaciones aleatorias alrededor de las medias, las cuales se asumen independientes y normalmente distribuidas con media cero y varianza constante.

4.4 Contrastes.

- 1) La hipótesis principal en este modelo es que el factor de interés no influye, es decir, los tratamientos son idénticos. Entonces,

$$H_0: \alpha_i = 0 \quad \text{para todo } i, \beta_j \text{ cualquiera.}$$

- 2) En segundo lugar interesa contrastar si los bloques no influyen, es decir, son iguales. Entonces,

$$H_0: \beta_j = 0 \quad \text{para todo } j, \alpha_i \text{ cualquiera.}$$

- 3) Por último, interesa contrastar que el efecto de la interacción es nulo. Entonces,

$$H_0: (\alpha\beta)_{ij} = 0 \quad \text{para todo } ij.$$

Si existe interacción, entonces el efecto de una variable depende del nivel de la otra.

Para contrastar cada una de las hipótesis el ADEVA se basa en el estadístico F, cuya significación asociada permite decidir si se puede mantener o se debe rechazar la hipótesis.

4.5 Análisis de varianza (ADEVA).

Factores	Niveles	N
Unidades de polimerización	UL	22
	BL	22
	BLC8	22
	AST	22
Tipos de resina	Ftk	44
	Ttc	44

Tabla 1. Número de casos por grupo.

La Tabla 1 muestra el nombre de los factores, sus niveles y el número de casos que hay en cada grupo.

Fuente	Estadístico F	Significación
Modelo corregido	1.25	0.29
Unidad de polimerización	1.69	0.18
Tipo de resina	0.98	0.33
Interacción	0.89	0.45
$R^2 = 0.098$		

Tabla 2. Resumen ADEVA.

La Tabla 2 entrega los siguientes resultados:

- 1) La fila Modelo corregido posee una significación de $0.29 > 0.05$, luego el modelo no explica la variación observada en porcentaje de grado de conversión.
- 2) La significación para el factor de interés Unidad de polimerización posee una significación de $0.18 > 0.05$, luego los porcentajes de grado de conversión medios para los tratamientos son estadísticamente iguales.
- 3) La significación para el factor bloque Tipo de resina posee una significación de $0.33 > 0.05$, luego los porcentajes de grado de conversión medios para los niveles son estadísticamente iguales.

- 4) La significación de la interacción entre Unidad de polimerización y Tipo de resina es 0.45 > 0.05, luego estadísticamente no existe interacción entre estos dos factores.
- 5) Finalmente, el R^2 indica que los tres efectos incluidos en el modelo (Unidad de polimerización, Tipo de resina e Interacción) explican un 9.8% de la variabilidad de la variable dependiente porcentaje grado de conversión.

4.6 Validación y diagnosis del modelo

Debido a que el ADEVA se trabajó con dos factores, a cuatro y a dos niveles, se tienen 8 poblaciones definidas por la combinación de niveles de ambos factores. El modelo supone que esas 8 poblaciones son normales y que sus varianzas son iguales (homocedasticidad u homogeneidad de varianzas). También supone que las observaciones han sido aleatoriamente seleccionadas y que, por tanto, son independientes entre sí.

4.6.1 Homocedasticidad

Se utiliza el estadístico de Levene sobre homogeneidad de varianzas para contrastar la hipótesis de que la varianza de la variable dependiente porcentaje grado de conversión es la misma en el conjunto de poblaciones definidas por la combinación de factores.

Contraste de Levene para homogeneidad de varianzas	
Estadístico F	Significación
2.00	0.06

Tabla 3. Prueba de homogeneidad de varianzas.

La Tabla 3 muestra que el estadístico de Levene posee una significación asociada de 0.06 > 0.05, luego no se rechaza la hipótesis de homogeneidad de varianzas, por lo tanto, las observaciones provienen de 8 poblaciones con igual varianza.

4.6.2 Gráfico de los residuos

Los residuos corresponden a las diferencias entre los valores observados, es decir, los valores de la variable dependiente porcentaje grado de conversión y los valores pronosticados por el modelo. En ADEVA los residuos deben ser independientes y seguir una distribución normal. El siguiente gráfico permite tener una idea sobre el cumplimiento de todos los supuestos menos normalidad.

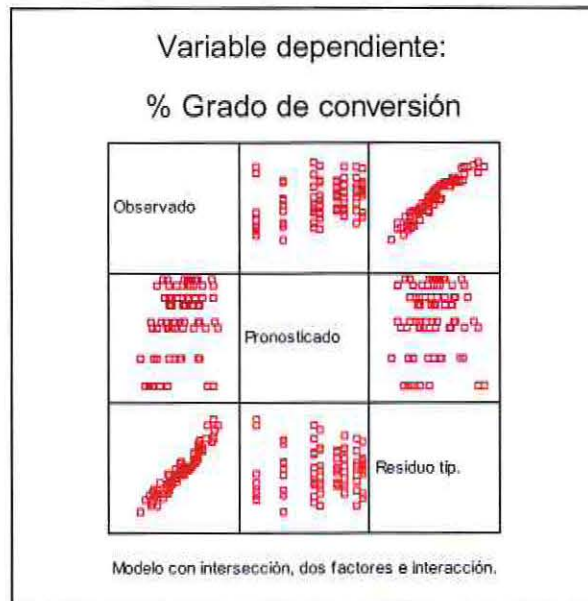


Gráfico 1. Gráfico de los residuos.

En el Gráfico 1 la relación entre los valores pronosticados y residuos no presenta ningún patrón a seguir, luego podemos decir que los residuos son independientes. Con respecto a la homogeneidad de varianzas, se observa que la dispersión de los residuos es similar lo largo de todos los valores pronosticados, tal como lo probó la prueba de Levene.

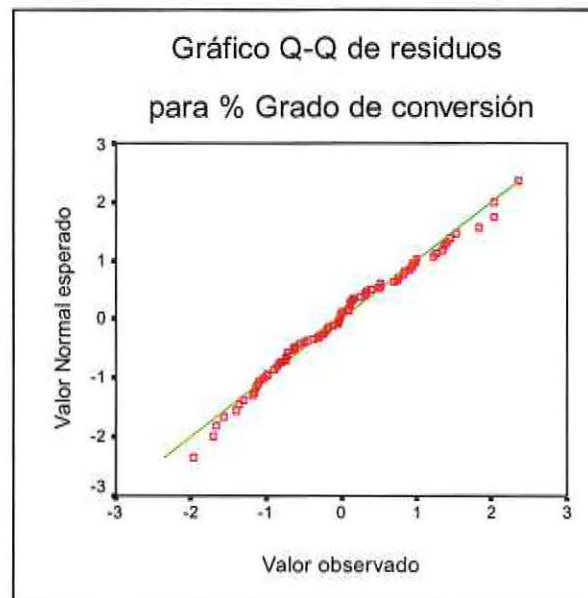


Gráfico 2. Gráfico probabilístico normal.

El Gráfico 2 es un diagrama útil para juzgar la normalidad de los residuos. Si los residuos son normales entonces estos siguen aproximadamente una línea recta. Por consiguiente, los residuos siguen una distribución normal. Para chequear esta conclusión se realiza una prueba de normalidad de sesgo y curtosis para contrastar la hipótesis de que los datos provienen de una distribución normal.

Contraste de normalidad de sesgo y curtosis	
Estadístico $X^2_{(2)}$	Significación
2.18	0.33

Tabla 4. Prueba de normalidad.

La Tabla 4 muestra que el estadístico chi-cuadrado posee una significación asociada de $0.33 > 0.05$, luego no se rechaza la hipótesis de que los datos provienen de una distribución normal.