



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO
FACULTAD DE MEDICINA
ESPECIALIDAD EN ODONTOPEDIATRIA

FORMACION DE FLUORHIDROXIAPATITA EN
LA SUPERFICIE DE ÓRGANOS DENTARIOS DESMINERALIZADOS
ARTIFICIALMENTE POR
LOS BARNICES FLUORADOS CLINPRO™ WHITE VARNISH CON TCP Y
DURAPHAT®

Tesis

Que como parte de los requisitos para obtener el grado de:

ESPECIALISTA EN ODONTOPEDIATRIA

Presenta:

L. EN O. Paula Carolina Escamilla Obregón

Dirigido por:

C.D. Héctor Mancilla Herrera

Co-dirigido por:

Dr. Luis Escamilla Perea

C.D.E.O. Héctor Mancilla Herrera
Presidente

Dr. Luis Escamilla Perea
Secretario

C.D.E.O. Claudia Verónica Cabeza
Vocal

C.D.E.O. Laura Celeste Herrera Alaníz
Suplente

C.D.E.O. Ana Liz Yáñez Gutiérrez
Suplente

Centro Universitario, Querétaro, Qro.
Junio, 2019
México

RESUMEN

La prevención juega un papel fundamental en la práctica Odontopediátrica. Una herramienta para controlar la formación de caries es el uso de barnices fluorados y de los cuales existe un mercado muy amplio. Gracias a ellos se promueve la mínima invasión con el fin de ganar la cooperación del paciente. El barniz más usado en Odontopediátrica es el barniz DURAPHAT. Sin embargo, la aplicación es incómoda por el tiempo y técnica. Recientemente salió al mercado CLINPRO™ WHITE VARNISH, el cual además de tener NaF al 5%, contiene fosfato tri-cálcico, lo que permite aparentemente mayor mineralización que los barnices convencionales. Además, la aplicación es sencilla y rápida. El presente estudio tiene como objetivo determinar cuál barniz de Flúor permite una mayor formación de fluorhidroxiapatita en la superficie dental de órganos dentarios desmineralizados artificialmente CLINPRO™ WHITE VARNISH CON TCP ó DURAPHAT®. Esto se registró mediante un estudio experimental *IN VITRO*. Se seleccionaron 35 OD premolares sanos, con integridad coronal y sin defectos del esmalte. Estos especímenes fueron divididos en 4 grupos, y se sometieron al siguiente tratamiento: Grupo 1 y 2: 4 Aplicaciones de Duraphat y clinpro respectivamente, Grupo 3 y 4: Desmineralización durante 2 min con ácido grabador y 4 aplicaciones de Duraphat y Clinpro respectivamente. Las aplicaciones de los barnices fueron semanales durante un mes y fueron almacenados los especímenes en solución fisiológica. Una vez terminado el tratamiento se caracterizaron las muestras mediante dos cortes en cada espécimen: uno para separar la superficie radicular y la superficie coronal; y el segundo fue un corte sagital en la corona. Posteriormente cada muestra se sometió al análisis de DRx para comprobar la presencia de cristales de hidroxiapatita y fluorhidroxiapatita. Por último, se sometieron al FTIR y se logró observar el grupo funcional OH de cada muestra con el fin de correlacionar la formación de los enlaces covalentes de los cristales de fluohidroxiapatita con la disminución de los grupos funcionales –OH. Como resultado se obtuvo una disminución del grupo (OH-) en los grupos 2 y 4 concluyendo que el barniz CLINPRO™ WHITE VARNISH CON TCP produjo una mayor formación de cristales de fluorhidroxiapatita.

(Palabras clave: Hidroxiapatita, Fluorhidroxiapatita, Espectro Infrarrojo, Difracción de Rx, Remineralización)

SUMMARY

Prevention plays a fundamental role in Pediatrics Dentistry practice. A tool to control the evolution of decay is the use of fluoride varnishes and of which there is a very wide market. Thanks to them the minimally invasive treatments are promoted in order to win the cooperation of the patient. The varnish of choice in Pediatric Dentistry is DURAPHAT varnish. However, the application is uncomfortable for slow and difficult. Recent research says the new varnish CLINPRO™ WHITE VARNISH, which besides having NaF 5%, contains tri-calcico phosphate, apparently allows greater mineralization than conventional varnishes. In addition, the application is simple and quick. The present study aims to determine which fluoride varnish allows a greater formation of fluorhydroxyapatite on the dental surfaces of healthy teeth and artificially demineralized teeth CLINPRO™ WHITE VARNISH with TCP or DURAPHAT®. This was recorded using an experimental study IN VITRO. We selected 35 healthy premolars OD, with coronal integrity and without enamel defects. These specimens were divided into 4 groups, and underwent the following treatment: Group 1 and 2: 4 Duraphat and clinpro applications respectively, 3 and 4 group: demineralization during 2 min with acid etching and 4 Duraphat and Clinpro applications respectively. Applications of varnishes were weekly for a month and the specimens were stored in saline solution. Once finished the treatment were characterized by two courts in each specimen samples: one to separate the root surface and the coronal surface; and the second was a sagital section at the Crown. Subsequently, each sample was subjected to XRD analysis for checking the presence of crystals of hydroxyapatite and fluorhydroxyapatite. Finally, those undergoing the FTIR and managed to see the OH functional group of each sample in order to correlate the formation of the covalent bonds of the crystals of fluohidroxiapatita with the decrease of the functional groups - OH. As a result was obtained a reduction of the Group (OH-) in groups 2 and 4 concluding that CLINPRO™ WHITE VARNISH with TCP varnish produced a greater formation of crystals of fluorhydroxyapatite

(Key words: Hydroxyapatite, Fluorhydroxyapatite, Infrared Spectrum, Rx diffraction, Remineralization)

Desde los 7 años en mi mente existía un sueño...

Y precisamente este trabajo representa la culminación de ese sueño que tuve desde niña....

No hubiera sido posible sin la bendición de mi Señor Jesucristo quien me guía y me bendijo brindándome un regalo invaluable MI FAMILIA

Gracias con todo mi Corazón

Ustedes son la fuerza que me ha impulsado hasta este punto

Ustedes son mi inspiración y absolutamente mi ejemplo a seguir

Gracias por su amor desde el día número 1

Gracias por apoyarme desde siempre

Gracias Mamá por creer en mí y crecer conmigo, gracias por ser la mejor amiga que existe!! Eres mi compañera de juegos favorita!!! La mejor y más amorosa Mamá.

Gracias Papá por tu cariño y todo tu apoyo incondicional, gracias por brindarme siempre esa mano tuya en cualquier situación!! Gracias por dejarme contar siempre contigo y por ser mi soporte!!!

Gracias Dr. Guillermo!! Mi Memo gracias por tus consejos, por tu tiempo, por todo tu apoyo, por ser una inspiración y un ejemplo a seguir en mí carrera profesional!!
Gracias Hermanito por todo tu amor desde el día número 1.

Gracias a todos mis niños fueron un abrazo y una inspiración

Este trabajo y este sueño es para ustedes

Los llevo en mi corazón siempre.....

Pau

AGRADECIMIENTOS

El trabajo aquí presente se logró terminar con ayuda del financiamiento y apoyo recibido por varias instituciones y personas a las cuales se les agradece por haber formado parte del proyecto:

- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT).
- A la Universidad Autónoma de Querétaro, la cual es mi casa de estudios, siendo su alumna desde la Escuela de Bachilleres y el lugar en donde pude desarrollar no solo la licenciatura, ahora también, mi meta: El Posgrado en Odontopediatría.
- Al Dr. Luis Escamilla Perea, gracias por su esfuerzo y dedicación a este proyecto de investigación, sin su amplio conocimiento y experiencia no hubiera sido posible realizar un proyecto de esta calidad.
- Al Dr. Héctor Mancilla Herrera, quien tanto como mi Docente y mi Odontopediatra fue una meta a seguir y un gran apoyo en la especialidad.
- A mis queridos Maestros del Posgrado en Odontopediatría – FMUAQ, por su valiosa cátedra, por sus consejos y apoyo. Siempre serán un gran ejemplo.
- Al D. en C. E. E. Rubén Abraham Domínguez Pérez, quien gracias a su pronta ayuda, disponibilidad y orientación desinteresada ayudaron a la realización del trabajo.
- Gracias también al apoyo para realizar los análisis experimentales a la Dra. Carmen L. Peza Ledesma y la Dra. Beatriz Millán Malo Investigadoras CFATA UNAM.

Muchas Gracias...

Atte. L. en O. Paula Carolina Escamilla Obregón.

TABLA DE CONTENIDOS

1. INTRODUCCION	
1.1 Revisión de la literatura.....	10
1.2 Planteamiento del Problema.....	32
2. OBJETIVOS	
2.1 Objetivo general.....	34
2.2 Objetivos específicos.....	34
3. METODOLOGIA	
3.1 Sujeto experimental.....	35
3.2 Métodos.....	37
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
4.1 Resultados	50
4.2 Discusión.....	61
4.3 Conclusión.....	66
5. REFERENCIAS.....	68
6. APENDICE.....	78

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Efectos tóxicos del Flúor (Beltrán Salazar,2012).....	17
Tabla 2. Diseño de Fase Experimental	40
Tabla 3. Bandas de Absorción de infrarrojo registrados en el espectro de HAP y FAP (Bulgac & Adamuti-Trache, 2002)	56

INDICE DE GRAFICAS

Gráfica 1. Grupo 1 (Aplicación de Duraphat) Análisis DfRx	51
Gráfica 2. Grupo 2 (Aplicación de Clinpro) Análisis DFRx	52
Gráfica 3. Grupo 3 (Desmineralización y aplicación de Duraphat) Análisis DFRx.	53
Gráfica 4. Grupo 4 (Desmineralización y aplicación de Clinpro) Análisis DFRx.....	54
Gráfica 5. Grupo 1 (Aplicación de Duraphat) Análisis FTIR.	57
Gráfica 6. Grupo 2 (Aplicación de Clinpro) Análisis FTIR.....	58
Gráfica 7. Grupo 3 (Desmineralización y aplicación de Duraphat) Análisis FTIR.	59
Gráfica 8. Grupo 4 (Desmineralización y aplicación de Clinpro) Análisis FTIR	60
Gráfica 9. Patrones de difracción de hidroxiapatita sintética con pobre cristalinidad (HAPp), la que proviene de hueso de bovino, la cerámica y la altamente cristalina (HAPx). (Boskey, 2013).....	64
Gráfica 10. Espectro FT-IR de la apatita hidrotermal.	65

INDICE DE ILUSTRACIONES

Ilustración 1	11
Ilustración 2. Ley de Bragg.....	25
Ilustración 3. Difracción de rayos X producidos por	26
Ilustración 4. Difractómetro de Rx	27
Ilustración 5. Portamuestras DRX	27
Ilustración 6. Instrumental Difractómetro	28
Ilustración 7. Instrumental para caracterización de muestras de DFRx.	28
Ilustración 8. Formula Espectro FTIR.....	31
Ilustración 9. Unidades FTIR.....	32
Ilustración 10. Espécimen cumpliendo los Criterios de Inclusión	36
Ilustración 11. OD recolectados.	37
Ilustración 12. Ácido grabador Universal Etchant 3M.....	39
Ilustración 13. Fragmentos de esmalte almacenados	41
Ilustración 14. Muestra Grupo 1 montada en el porta muestras del Difractómetro de Rayos X.....	43
Ilustración 15. Difractómetro de Rayos X RIGAKU, modelo Ultima IV.	44
Ilustración 16. Muestra del Grupo 1 montada para el Análisis de Difracción de Rayos X.....	44
Ilustración 17. Difractómetro en Movimiento	45
Ilustración 18. Funcionamiento del ATR (Goberna & Faraldos, 2011).	47

Ilustración 19. Espectrómetro Perkin Elmer	47
Ilustración 20. Isopropanolol.....	48
Ilustración 21. Colocación de Muestra	49
Ilustración 22. Colocación de Muestra	49

1. INTRODUCCIÓN

1.1 REVISIÓN DE LITERATURA

Características del esmalte y su proceso de remineralización mediante el Flúor.

El esmalte dental se compone de un conjunto de prismas que se extienden desde la unión esmalte-dentina hacia la superficie exterior. Tales prismas tienen un espesor de 10,000 Å y una longitud de hasta 3 mm. Las propiedades de dureza y densidad se derivan de las características estructurales y la distribución de estos prismas (Prado-Rosas, Araiza-Téllez, and Valenzuela-Espinoza 2014).

La composición química fundamental consta de Ca^{+2} , P^{-4} , O^{-2} en diferentes formas cristalinas (hidroxiapatita, fluorapatita, etcétera) que por sus características cristalográficas han sido denominadas «*apatitas*».

La hidroxiapatita (HAP) es un biocristal de estructura hexagonal $\text{Ca}_{10-x}(\text{PO}_4)_x(\text{HPO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ con $0 < x < 1$ es el principal componente inorgánico del hueso de los vertebrados; también la encontramos en la dentina y el esmalte dental (Boskey 1997; De Jong 1926; Smith 2017). Este fosfato de calcio, que se puede obtener de forma sintética, presenta características de biocompatibilidad, no toxicidad, estabilidad química, osteoconducción y bioactividad; tales propiedades hacen al material muy práctico para usos médicos. La HAP se puede usar como reemplazo de partes pequeñas de hueso, relleno de cavidades en odontología, recubrimiento de superficies de metales para implantes, refuerzo en materiales compuestos y como liberador de medicamentos, entre otros. Para una aplicación determinada se requieren diferentes características de la HAP, como pueden ser su capacidad de reabsorción o bioactividad (Ratner et al. 2004).

El estudio de la HAP se ha realizado desde hace varias décadas; Aaron y Posner (1958) propusieron su estructura cristalina a partir del análisis de un monocristal

(Ivanova et al. 2001). Este fosfato cristaliza en el sistema hexagonal, grupo de simetría P63/m, con valores de red $a = b = 9,432 \text{ \AA}$ y $c = 6,88 \text{ \AA}$ (Ilustración 1). El carácter iónico de la HAP la hace una cerámica dura, refractaria, con punto de fusión mayor que $1500 \text{ }^\circ\text{C}$. Además, este carácter iónico le proporciona la capacidad de la sustitución parcial o completa de iones de la red por otros de tamaño similar (PO_4^{3-} por HPO_4^{2-} , Ca^{2+} por K^+ o Mg^{2+} , OH^- por F^- , Cl^- , Br^-) y le proporciona su propiedad de insolubilidad. La relación ideal Ca/P es 10:6 (1,6667), su densidad calculada es de $3,219 \text{ g/cm}^3$ y sus propiedades mecánicas varían de acuerdo con el proceso de manufactura; la HAP policristalina tiene un módulo elástico alto, 40-117 Gpa (Fambri 2007).

El método más común para la obtención de HAP es el de precipitación (Rodríguez-Lorenzo and Vallet-Regí 2000), con el que se obtienen cantidades apreciables del material de forma económica y fácilmente reproducible.

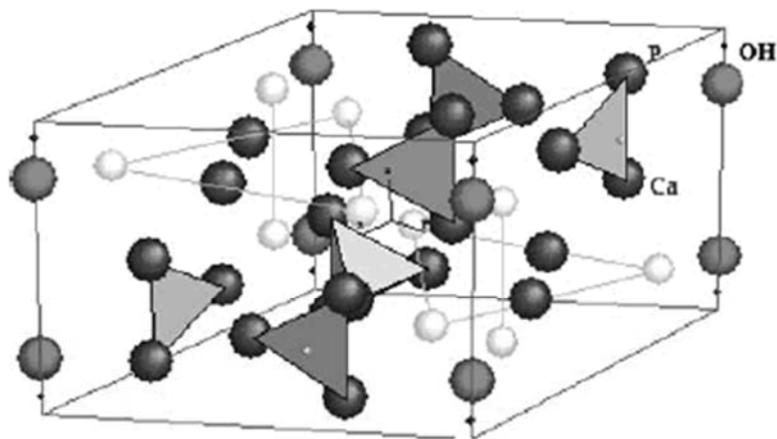


Figura 1. Estructura de una HA $\text{Ca}_{10-x}(\text{HPO}_4)_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$. Departamento de Química, Universidad del Estado de Moscú (6).

Ilustración 1.

El esmalte, dentina, cemento y hueso difieren en su composición en términos de:

- a) cantidad y tipo de fases orgánicas presentes
- b) tipo de fases inorgánicas
- c) cantidad de agua
- d) concentración de elementos menores en la fase inorgánica
- e) tamaño, morfología, orientación y organización del cristal de la apatita biológica con respecto a la matriz orgánica (Legeros 1991).

En la fase inicial de la síntesis del esmalte, la precipitación de iones Ca^{2+} , O^{2-} y moléculas de PO_4 y el crecimiento cristalino se expresan en forma de cintas largas y delgadas; estos cristales incipientes se encuentran desorientados, siguen rutas onduladas y carecen de los bordes rectos y de las superficies planas de los cristales bien ordenados. Los cristales maduros se desarrollan mediante un lento engrosamiento de dichas cintas. Sin embargo, es probable que algunos defectos presentes en las cintas permanezcan atrapados en los núcleos de los cristales maduros, lo cual influye en la estabilidad de estos cristales y los modelos de disolución ácida del esmalte (Prado-Rosas, Araiza-Téllez, and Valenzuela-Espinoza 2014).

La solubilidad aumenta con disminución del pH y es similar a la del fosfato de calcio secundario a $\text{pH} = 6.0$ y a la del fosfato de calcio primario a $\text{pH} = 4.0$. La presencia de carbonato tiende a aumentar la solubilidad de la apatita del esmalte, mientras el fluoruro tiende a disminuirla. En soluciones ácidas, la solubilidad de la apatita del esmalte se afecta por la concentración y viscosidad de los amortiguadores disponibles, la razón de volumen mineral/amortiguador, así como la acción interiónica que ocurre durante el proceso de disolución (Prado-Rosas et al. 2014).

Estudios de cinética química muestran que la difusión de iones de hidrógeno y de moléculas de ácido no disociado en el esmalte, así como la velocidad de reacción entre el ácido y el mineral, son de suma importancia para el control de la velocidad y el grado de ataque ácido. Barreras a la difusión en la superficie del diente o en la capa externa del esmalte reducen la velocidad de disolución ácida y retardan la desmineralización de la superficie. Una vez que pasan la capa superficial protectora, los iones ácidos están en libertad de reaccionar con la estructura del diente y disolverla. La repetición cíclica de estos procesos de difusión regulados conduce a la descalcificación profunda de la estructura del diente (Prado-Rosas, Araiza-Téllez, and Valenzuela-Espinoza 2014).

La literatura refiere que en la lesión cariosa incipiente se puede detener el avance o hacerlo reversible, a este proceso se le refiere como «*remineralización*». (Cate JM y Duijsters PP, 1982) (Prado-Rosas et al. 2014) El término «*remineralización*» se utilizó originalmente para describir la reparación completa de la región dental desmineralizada. Esto fue observado clínicamente como la desaparición de las lesiones blancas incipientes en el esmalte. Alternativamente, el término «*remineralización*» puede ser usado para describir el proceso de depósito de mineral (Itthagarun, Wei, and Wefel 1999).

La remineralización también se puede definir como el proceso natural a través del cual los iones calcio y fosfato son depositados en pequeños huecos de los cristales desmineralizados del esmalte para crear una capa mineral resistente que mejora la capacidad de fuerza, función y estética de los cristales del esmalte (Cochrane et al. 2010).

La remineralización actúa por medio de dos procesos (Itthagarun, Wei, and Wefel 1999):

- a) la reducción del tamaño de la lesión
- b) el aumento de la resistencia a la progresión cariosa.

Por las características de microporosidad del esmalte y su intensa cinética de intercambio de iones con el medio, la hidroxiapatita (HAP) del esmalte puede reemplazar los fosfatos por iones de carbonato, el calcio por iones de sodio y los hidroxilos por iones fluoruro, y dar como resultado apatitas de mayor complejidad y con propiedades físicas y químicas diferentes. En el caso de la sustitución de los OH^- por F^- , se generan cristales de fluorhidroxiapatita o fluorapatita (FAP) (si se han reemplazado uno o dos hidroxilos), que, por tener mayor fuerza de atracción entre sus iones, son más difíciles de ser retirados en condiciones ácidas. Ello hace al esmalte más resistente a la desmineralización debida a los ácidos producidos por el metabolismo bacteriano. Incluso concentraciones bajas de fluoruro en la saliva son más altas que las que hay en el esmalte, es decir, existe sobresaturación del ion, lo que induce una tendencia a la deposición del F^- en el esmalte, reemplazando los iones OH^- , que se van eliminando de los cristales produciendo una mayor estabilidad de los iones PO_4^{3-} y Ca^{2+} . (Castellanos et al. 2013).

Durante el ataque del ácido el incremento de fluoruro da por resultado una precipitación de fluorhidroxiapatita principalmente en la capa superficial del esmalte.

El leve incremento de la concentración de fluoruro proporciona una fuerte remineralización (Almeida-Cruz, 1993; Thylstrup, Fejerskov, Bruun, & Kann, 1979).

Por lo tanto, la acción del fluoruro es por medio de:

- a) Sus propiedades antibacteriales durante la formación de ácido fluorhídrico, el cual interfiere con enzimas involucradas en la glicólisis.
- b) Inhibe la disolución de calcio y fosfato en la subsuperficie del esmalte en lesiones cariosas incipientes durante el intercambio ácido (desmineralización).

c) Promueve la remineralización ayudando al calcio y fosfato a precipitarse en la superficie del esmalte para cristalizarse en una superficie más ácido resistente (Prado-Rosas et al.,2014).

Generalidades del Flúor y sus usos.

Se define al Flúor, como un elemento químico cuyo número atómico es el 9 situado en el grupo de los halógenos (grupo 17) de la tabla periódica de los elementos. Su símbolo es **F**. Es un gas a temperatura ambiente, de color amarillo pálido, formado por moléculas diatómicas F_2 . Es demasiado reactivo para existir en su estado elemental en la naturaleza y en su forma pura es altamente peligroso, causando graves quemaduras químicas en contacto con la piel (Beltrán-Salazar 2012).

Su nombre fue sugerido a Sir Humphry Davy por A. Ampere en 1812. Sin embargo, fue posible aislarlo a principios del siglo XX, trabajo realizado por Ferdinand Frédéric Henri Moissan, Premio Nobel en 1906. La gran problemática existente era su electronegatividad y, por lo tanto, su ión era el más difícil de oxidar. Debido al comportamiento químico del Flúor, este ha sido considerado como el más activo de todos los iones elementales; una vez aislado, el flúor reacciona con las sustancias oxidadas, incluso algunos materiales considerados estables (Beltrán-Salazar 2012).

El Flúor es el decimotercer elemento más abundante en la tierra y por esa razón nunca está solo en la naturaleza; en cambio, el ión fluoruro es muy común y se une a minerales o metales para hacer sales de fluoruro binario, tales como el calcio, el magnesio, los fosfatos y el sodio. Los enlaces que forma con átomos de otros elementos son relativamente fuertes (LeGeros 2017; De-Jong 1926; Beltrán-Salazar 2012).

La amplia distribución de estas sales en los océanos y en casi toda la tierra es lo que hace que el fluoruro esté presente en prácticamente todos los tejidos corporales. Todavía no se ha demostrado que el fluoruro sea esencial para la vida. El Flúor elemental es un gas altamente reactivo, en cambio, el ión fluoruro se presenta unido a minerales o metales para hacer sales de fluoruro binario, tales como el calcio, el magnesio, los fosfatos y el sodio. Sin embargo, los enlaces que forma con átomos de otros elementos son relativamente fuertes. El Flúor está presente en casi todos los elementos, su concentración es alta en aguas minerales, pescados, mariscos, en el té y en determinadas harinas (Beltrán-Salazar 2012).

En algunos países desde hace 66 años aproximadamente, se viene utilizando la fluoración. El principal suministro de flúor se realizó a través del agua potable, la cual se somete a tratamiento mediante la fluoración con diferentes compuestos, especialmente fluoruro de sodio y fluoruro de calcio. Este proceso tuvo el apoyo de la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la Federación Dental Internacional (FDI), por su posible acción preventiva para la reducción de la caries dental, como agente cariostático, aunque lo más recomendado ha sido la aplicación tópica, por un profesional, puesto que no es un nutriente esencial, aunque antes de 1981 se consideró su uso principalmente sistémico por ingestión (Sosa-Rosales 2003).

Diferencia entre fluoruro tópico y fluoruro sistémico.

El fluoruro sistémico se encuentra en diferentes presentaciones desde “suplementos alimenticios” (comprimidos, pastillas, gotas, gomas de mascar entre otros) hasta el agua potable y algunos alimentos que lo contienen como la leche, sal, verduras y frutas (por acción de los pesticidas) (Beltrán-Salazar 2012).

Sin embargo, ya se ha documentado evidencia de que la administración del flúor sistémico no logra reducir las caries en los dientes primarios y en los dientes permanentes y los riesgos para la salud son poco estudiados de acuerdo con el

último informe del Cochrane Oral Health Group (Vautey et al. 2017; Beltrán-Salazar 2012).

Los efectos adversos del fluoruro sistémico aún no han sido adecuadamente difundidos en la academia. Existe evidencia, que el mayor riesgo del consumo de flúor sistémico no solo es desarrollar fluorosis dental (Rivas and Huerta 2005), si no también, puede provocarse una alteración en el sistema óseo, en el sistema nervioso (neurotoxicidad), entre otros ver Tabla 1: Efectos tóxicos del Flúor (Beltrán-Salazar 2012).

Debilitamiento de los huesos, fracturas de cadera especialmente	Problemas de desarrollo mental, disminución del cociente intelectual, y la demencia: Neurotóxico	Problemas gastrointestinales y ciertos problemas con el colon al disminuir microorganismos del sistema digestivo
Daña el sistema inmunológico, ocasionando artritis, escleroderma, lupus	Hiperactividad y / o letargo	Problemas renales: Nefrotóxico
Fluorosis dental y esquelética	Puede ser causa del Síndrome de Deficiencia de Atención con Hiperactividad (ADHD).	Sistema inmunológico interrumpido
Cáncer de los huesos (osteosarcoma)	Calcifica la glándula pineal, disminuyendo la melatonina una hormona con efectos anticancerígenos que producimos durante el sueño. Se alteran los patrones del sueño	Fatiga crónica
Roturas de tendones (el flúor ataca el colágeno)	infertilidad (baja los niveles de testosterona, así como la movilidad y el número de espermatozoides)	Disminución en la función tiroidea, retardando la erupción dental.

Tabla 1. Efectos tóxicos del Flúor (Beltrán Salazar,2012).

El Flúor es capaz de atravesar la barrera hemato-encefálica (Varner et al. 1998) lo que puede producir cambios bioquímicos y funcionales en el sistema nervioso durante la gestación, ya que este se acumula en el tejido cerebral antes del nacimiento (Du et al. 2008); se ha reportado que la exposición al Flúor durante el desarrollo embrionario está relacionada con trastornos de aprendizaje (Sharma, Sohu, and Jain 2009).

En este sentido, otras investigaciones mencionan que existe una asociación entre el consumo de niveles altos de Flúor y una disminución en la inteligencia en niños (Zhao et al. 1996). Estudios realizados para evaluar la toxicidad del Flúor sobre el neuro-desarrollo durante la gestación han mostrado que existen diferencias significativas en el desempeño neurológico conductual (Li et al. 2008).

En cambio, los fluoruros aplicados tópicamente como geles, espumas, barnices; han demostrado ampliamente ser eficaces en la prevención y el control de la caries dental siendo el barniz fluorado el más efectivo (Shen and Autio-Gold 2002; Brown et al. 2004; Azarpazhooh and Main 2008; Maas et al. 2013; Lippert 2014; Mohammadi et al. 2015). Además, no existe evidencia de efectos adversos en el uso de productos fluorados administrados por vía tópica como la que existe por vía sistémica. Al aplicar tópicamente el fluoruro, este se fija en el esmalte del diente en su etapa de remineralización por el intercambio iónico con el medio salival. Los beneficios de la aplicación tópica del fluoruro se observan en una disminución de la solubilidad del esmalte, haciéndolo más resistente al ataque de las caries (Vieira, Ruben, and Huysmans 2005).

Barnices fluorados acción y composición.

Desde la década de los años 60's, en los países del continente Europeo, se empezó a usar el barniz de fluoruro de sodio al 5% como una terapia remineralizante en lesiones cariosas incipientes (HODGSON 2014). Desde entonces los barnices

fluorurados cobraron popularidad y se realizaron numerosos estudios demostrando la efectividad de estos.

Los barnices fluorados fueron desarrollados para mejorar las deficiencias de las demás presentaciones de fluoruro tópico para prolongar el tiempo de contacto entre el fluoruro y el esmalte dental, ya que se adhieren a la superficie de los dientes por períodos más largos en una capa fina, actuando como un reservorio de liberación lenta de fluoruros debido a la formación de Fluoruro de Calcio (CaF_2), y evitando la pérdida inmediata de fluoruros después de su aplicación. Desde entonces, las pruebas clínicas han validado su eficacia preventiva contra la caries dental (Mohammadi et al. 2015; Beltrán-Aguilar, Goldstein, and Lockwood 2000).

El primer barniz fluorado fue comercializado en Europa en 1964 y es por la década de 1980, que se utilizan ampliamente en países europeos. La Administración de Alimentos y Medicamentos (Food and Drug Administration-FDA) de Estados Unidos, aprobó el uso del barniz fluorado para el tratamiento de la hipersensibilidad dentinaria y como liners cavitarios en 1994. La efectividad y seguridad del barniz fluorado han sido validados en varios metaanálisis y revisiones sistemáticas.

Existe una amplia evidencia científica de la efectividad de la remineralización producida por los barnices fluorados. En 2004, se llevó a cabo una revisión sistemática sobre los ensayos clínicos basados en la eficiencia del uso de fluoruro por Peterson et al. En este estudio se demostró la eficacia del barniz fluorado para reducir la caries en los dientes deciduos en un 30% y también se afirmó la eficacia de la aplicación tópica de Flúor sobre otras vías de administración. Esta investigación se llevó a cabo en períodos de tiempo de 6 meses a 3 años (Petersson et al. 2004).

Marinho et al. en un meta-análisis concluyen que el barniz fluorado tiene un efecto inhibitor de la caries dental en dientes primarios y permanentes de niños y adolescentes (Marinho et al. 2003), como lo concluyeron también Carvalho et al.,

realizaron una revisión sistemática y sugirieron que el barniz fluorado es capaz de reducir la incidencia de caries en dientes deciduos en niños < 6 años (Carvalho M.; Oliveira, B. H.; Coutinho, E. S. 2010) .

Diferentes marcas de barnices fluorados se encuentran disponibles comercialmente, lo cual ha sido objeto de desarrollar cambios en la formulación con la finalidad de incrementar la concentración de fluoruro disponible para la absorción o prolongar su contacto con la superficie del diente (Collins 2011).

Este aumento en la aparición de nuevas marcas comerciales puede atribuirse en gran medida a las recomendaciones clínicas basadas en la evidencia sobre la aplicación profesional de fluoruro tópico publicado por el Consejo de Asuntos Científicos de la Asociación Dental Americana en el 2006.(Lippert 2014)(Collins 2011)(Miller and Vann 2008) Se sugirió la recomendación que el barniz fluorado aplicado cada seis meses es eficaz en la prevención de la caries dental en los dientes primarios y permanentes de niños y adolescentes, lo que marca el camino para un uso más generalizado del barniz fluorado por los odontopediatras (Miller and Vann 2008; Collins 2011; Jablonowski et al. 2012; Al-Dehailan, Martinez-Mier, and Lippert 2016; Lippert 2014).

Los barnices fluorados se pueden considerar el vehículo de administración de fluoruros más recomendado por varias razones:

- a) En primer lugar, contienen en su mayoría 5% de Fluoruro de Sodio (NaF), aproximadamente 20 veces más la concentración de fluoruro de dentífricos convencionales, que ayuda en la formación de depósitos de fluoruro intraorales de larga duración (Lippert 2014).
- b) En segundo lugar, la base del barniz permite el contacto prolongado entre el fluoruro y los tejidos dentales duros; por lo tanto, proporciona las condiciones ideales para su interacción y al mismo tiempo la prevención de la pérdida inmediata de fluoruros después de la aplicación (Lippert 2014).

- c) En tercer lugar, la frecuencia de aplicación baja requiere el mínimo cumplimiento del paciente y permite la aplicación por el odontólogo durante las visitas regulares de control (Lippert 2014).

El mecanismo de acción del barniz fluorado no es comprendido absolutamente. Sin embargo, la biodisponibilidad de fluoruro en la cavidad oral ha demostrado ser esencial en la prevención de la caries dental (Al Dehailan, Martinez-Mier, and Lippert 2016).

El fluoruro puede ser absorbido por el esmalte en formas que pueden ser divididas en: “levemente unido” (como CaF_2) y fluoruro “fuertemente unido” (como la hidroxifluorapatita). El primero es el modo primario de la captación de fluoruro por el esmalte y la dentina, actúa como un reservorio de iones fluoruro, y puede servir como una fuente para el segundo (Lippert 2014).

El fluoruro aplicado a altas concentraciones, tales como el barniz, formará principalmente CaF_2 que es muy lábil y más soluble a pH bajo. Esta formación CaF_2 globular en la superficie del esmalte sirve como reservorio y libera iones fluoruro lentamente en respuesta a cambios de pH de por debajo de 5.5 (pH crítico) que están disponibles para inhibir la desmineralización e inducir la remineralización del esmalte dental y hace que el fluoruro se encuentre disponible también en la saliva (Collins 2011; Lippert 2014).

El éxito del barniz de fluoruro de sodio al 5% fue un incentivo para realizar más investigación y mejorar su fórmula aumentando su capacidad remineralizante. Actualmente varias casas comerciales (3M, VOCO, Sultan, Colgate, etc.) ofrecen barnices de fluoruro de sodio en diferentes presentaciones. Desde el color del barniz, sistemas de aplicación, presentación de dosis e incluso cambio de la fórmula del barniz (adición de recaldent o moléculas de fosfato), con el tiempo cada barniz presenta una mejora sobre otra ofreciendo al profesional de la salud un amplio abanico de opciones.

Hoy en día existen más de 30 productos en el mercado que contienen fluoruro en el barniz, y tienen diferentes composiciones y sistemas de aplicación. Estas diferencias en la composición conducen a la farmacocinética ampliamente variable de los barnices (Weyant et al. 2013).

Las alteraciones de la fórmula pueden comprender un aumento en la concentración de fluoruros, dos fuentes diferentes de fluoruros y alteración del tipo de resina, viscosidad y densidad. Estos cambios pueden influir en la concentración de fluoruros a disposición del esmalte y tener un posible efecto directo sobre CaF_2 como la formación de compuestos y efecto anticaries (Maas et al. 2013).

La mayoría de los barnices fluorados generalmente contienen 5% NaF (2,26% F^- , 22 600 mg F^- / ml) o 1% difluorosilano (0,1% F^- , 1 000 mg F^- /ml) como su ingrediente activo suspendido en una base de resina. Existe un número creciente de productos de barniz fluorado que contienen agregados ingredientes tales como xilitol, aromatizantes, y sales de Fosfato de Calcio (CaPO_4) que se incluyen para mejorar la liberación de fluoruros y absorción por el esmalte. Algunos de estos barnices contienen fTCP: Fosfato Tricálcico modificado por ácido fumárico (Clinpro™ White), ACP: fosfopéptido de caseína (Enamel Pro™), CaF_2 : (Bifluorid™) y CPP-ACP: fosfato de calcio amorfo-fosfopeptido de caseína (MI Varnish™) (Collins 2011).

A continuación, se describe a detalle las principales características que presenta el barniz de Fluoruro de Sodio al 5% convencional, más conocido en el área de la Odontopediatría por ser de los primeros en comercializarse:

Duraphat® (Colgate-Palmolive, New York, NY, USA) es el barniz fluorado más extensamente utilizado y estudiado. Contiene 5 % NaF que equivale a 22 600 ppm F^- , 2.26% F^- ó 22 600 mg F^- /ml en una base de resina natural (colofonia 30-60%), etanol al 96% (33.8%), es teñido para facilitar su aplicación y se envasa en un tubo de 10 ml. Tiene sabor aceptable y sacarina (Collins 2011; Weyant et al. 2013; Carvalho M.; Oliveira, B. H.; Coutinho, E. S. 2010).

Fosfato Tri-cálcico.

Uno de los cambios más favorables y recientes en la fórmula del barniz tradicional de Fluoruro de Sodio al 5%, lo ha introducido la casa comercial 3M en el barniz Clinpro™ White Varnish, con la adición del Fosfato Tri- cálcico (fTCP), el cual, en el poco tiempo que tiene en el mercado ha presentado evidencia favorable en la remineralización de los tejidos dentales.

Incluso el fTCP tiene importantes aplicaciones biomédicas, ya que, se utiliza en cirugías mayores de regeneración óseas para promover la mineralización de los injertos de los tejidos óseos.

Recientes estudios, que se muestran a continuación comprueban la efectividad del barniz Clinpro™ White varnish con fTCP.

- En el 2013 AlAmoudi y cols. compararon el efecto del pH cíclico en la microdureza del esmalte de dientes humanos deciduos tratados con un barniz de Fluoruro de Sodio convencional (5% NaF) y con un barniz de Fluoruro de Sodio mejorado con Fosfato Tricálcico (fTCP). Los resultados obtenidos demostraron que la microdureza del barniz con 5% de NaF con fTCP. fue mayor que el barniz de 5 % de NaF solo. Por lo tanto, los resultados de este estudio sugieren que el uso de un aditivo como el fTCP. en un barniz fluorado mejora la capacidad protectora de barniz en los dientes deciduos in vitro (AlAmoudi, Pani, and AlOmari 2013).
- Karlinsey y cols., en varios de sus estudios, encontraron que:

El fTCP. más NaF aumentó significativamente la remineralización de las lesiones del esmalte con valores hasta un 30% más que el fluoruro solo (Karlinsey et al. 2010).

La adición de fTCP. puede mejorar la remineralización de la dentina (Karlinsey, Mackey, and Schwandt 2012). Lo que puede deberse a que el barniz fluorado con

fTCP libera Flúor, Calcio y Fosfato; mientras que el barniz de NaF 5% sólo libera Flúor.

Clinpro™ White Varnish (3M ESPE, MN, USA) es un producto fabricado con la tecnología fTCP que libera iones Calcio, Fosfato y Flúor. Contiene 5% NaF, 22 600 ppm F⁻, <5% de fTCP, pentaeritritol glicerol éster o base de resina natural colofonia (20-75%), n-hexano (10-15%), etanol (4-14%), saborizante (15%), espesante (1-5%). Está disponible en dosis individuales, color blanco, con sabor a menta y endulzado con xilitol (Attin et al. 2007; Carey and Coleman 2014; Cochrane et al. 2014).

El fTCP es una forma única de Fosfato de Calcio que tiene la gran ventaja de liberar no solo Flúor, sino también Calcio y Fosfato para ayudar en el proceso de formación de la flúorhidroxiapatita. Puede coexistir con el Flúor, a diferencia de otros aditivos de Calcio gracias a que está protegido con ácido fumárico en su formulación, que en el momento de entrar en contacto con la saliva es activado, siendo capaz de liberar el Calcio y el Fosfato en la superficie del diente. Como consecuencia de lo anterior, se deposita en el diente un mineral de alta calidad y más resistente al desafío ácido, reduciendo la sensibilidad dental y evitando el proceso desmineralización (Mohd Said, Ekambaram, and Yiu 2017).

Técnicas de Caracterización

Difracción de Rayos X, DRX

La técnica de difracción de rayos X (DRX) se basa en el hecho de que una gran parte de los sólidos están compuestos por sustancias cristalinas, que presentan redes tridimensionales debido al arreglo de sus átomos al solidificarse, que pueden actuar como rejillas de difracción para rayos incidentes monocromáticos, siempre que la longitud de onda incidente sea del orden de la distancia entre átomos. Por tanto, para que ocurra el fenómeno de difracción, la longitud de onda del haz incidente debe ser del orden de la distancia entre átomos. En las mismas condiciones cada sustancia cristalina produce un difractograma único que puede ser empleado para su identificación. La difracción de rayos X se puede emplear como una técnica analítica para identificar no solo cualitativamente sino también cuantitativamente los compuestos cristalinos constituyentes de una sustancia.

Cuando un haz de rayos X incide con un ángulo θ en una estructura ordenada (Ilustración 2), la Ley de Bragg (Cernik 2007; JENKINS; SNYDER 1996) establece que para ondas "dispersadas" estén en concordancia de fase, y por tanto originen una interferencia constructiva (difracción), es necesario que la diferencia de camino recorrido de las dos reflexiones sea múltiplo entero de la longitud de onda del haz incidente. Esta observación se traduce matemáticamente en la siguiente expresión:

$$n \cdot \lambda \quad (n=0,1,2,3\dots) = 2L \cdot \text{sen}\theta \quad \text{Ec. (4)}$$

Ilustración 2. Ley de Bragg

Donde n es un número entero (denominado orden de reflexión), λ es la longitud de onda incidente, L es la distancia interplanar y θ es el ángulo formado entre el rayo incidente y la muestra, por lo tanto, de la ecuación de Bragg, para una λ conocida, variando θ , se puede encontrar las distancias L características de la muestra (Ilustración 3).

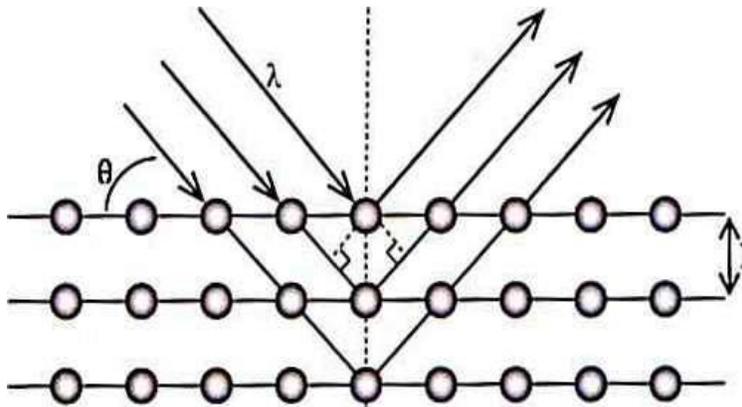


Ilustración 3. Difracción de rayos X producidos por los diferentes planos de un cristal.

Las distancias entre los diferentes planos que definen la red cristalina determinan el valor del ángulo de Bragg, cuya posición se considera como la "huella de identidad" del sólido ordenado. De este modo, los patrones de difracción suministran información inequívoca de la estructura cristalina. La posición angular de los máximos de difracción se relaciona con los parámetros de la celda unitaria ó celda unidad (la celda repetida en el cristal) mientras que las intensidades reflejan la simetría de la red y la densidad electrónica dentro de la celda unidad (Suryanarayana and Norton, 1998). Cada sustancia cristalina produce un difractograma único. En una mezcla de componentes cada sustancia producirá su difractograma independientemente de las otras y, por lo tanto, puede emplearse para la identificación de tales mezclas.

El Difractómetro consiste en un tubo de rayos x, un porta muestras, plano con la muestra en polvo centrada en el centro óptico de un goniómetro y un detector (contador de radiaciones) ubicado sobre el borde del sistema angular. El número de cuentas obtenidas por unidad de tiempo es proporcional a la intensidad de radiación (I) incidente sobre el detector. La intensidad I en función del ángulo 2θ ,

se representa gráficamente, lo que se denomina difractograma de rayos X (Warren 1990).

Instrumentación para este tipo de ensayos:

- Difractómetro de Rayos X Policristal X'Pert Pro PANalytical (imagen de equipo -Ilustración 4- y detalle del porta muestras- Ilustración 5-).
- Difractómetro de Rayos X Policristal XRD 3000 P Seifert



Ilustración 4. Difractómetro de Rx

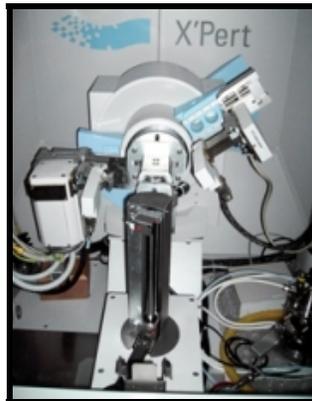


Ilustración 5. Portamuestras DRX

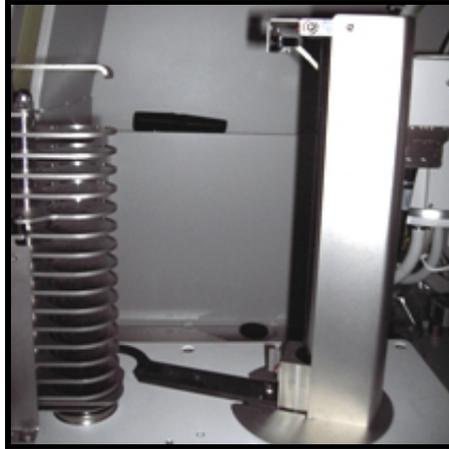


Ilustración 6. Instrumental Difractómetro

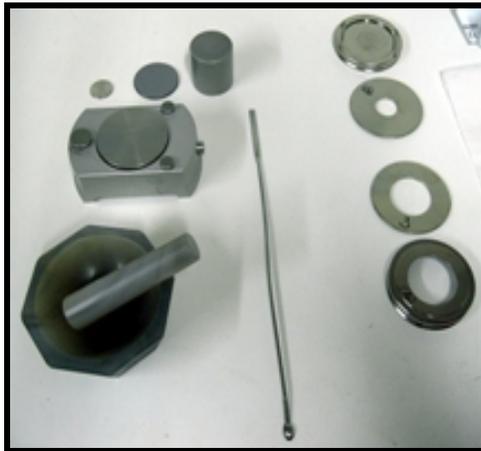


Ilustración 7. Instrumental para caracterización de muestras de DFRx.

Análisis: Las muestras sólidas se deben presentar molidas y tamizadas comúnmente.

Los diferentes métodos de preparación de muestras dependen del tipo de porta muestra que se emplee. Así tendremos los siguientes métodos:

- A) *Carga Superior*: Se coloca la muestra en la cavidad y después se alisa la superficie empleando un cristal y presionando suavemente.
- B) *Carga Inferior*: Se coloca un vidrio en la cara que deberá ser expuesta a la radiación, y se llena la cavidad desde el lado contrario. Se fija otro vidrio en este lado, se gira el porta muestras y se quita el primero de ellos.
- C) *Carga Lateral*: La muestra se va introduciendo poco a poco desde un lado, dando pequeños golpes para ayudar a su compactación.

(Goberna and Faraldos 2011).

Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

La espectroscopia infrarroja (IR) estudia la interacción entre la materia y la radiación infrarroja, radiación que corresponde a la región del espectro electromagnético que abarca las longitudes de onda entre 0.7 y 1.000 μm . Esta región se divide a su vez en infrarrojo cercano (NIR, de sus siglas en inglés, con longitud de onda λ , entre 0.7 y 2.5 μm , o un número de ondas ¹, ω , entre 14.300 y 4.000 cm^{-1}), infrarrojo medio (MIR, $\lambda = 2.5 - 25 \mu\text{m}$, $\omega = 4.000 - 400 \text{cm}^{-1}$; la región más comúnmente utilizada en espectroscopía IR) e infrarrojo lejano (FIR, $\lambda = 25 - 1.000 \mu\text{m}$, $\omega = 400 - 10 \text{cm}^{-1}$) (Goberna and Faraldos 2011).

¹ La relación entre longitud de onda(λ), número de ondas(ω) y frecuencia (ν) viene dada por las expresiones:

$$\nu = c/\lambda = c \cdot \omega$$

donde c es la constante de la velocidad de la luz.

La espectroscopía IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir, fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes (un metileno, CH_2 , en un hidrocarburo, un carbonilo, $\text{C}=\text{O}$, en una cetona o un hidroxilo, OH , en un alcohol, son ejemplos de grupos funcionales). La característica principal de la espectroscopia IR es que permite identificar especies químicas a través de la determinación de la frecuencia (número de ondas) a la que los distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR. Además, la intensidad de estas bandas puede utilizarse para determinar la concentración de estas especies en la muestra. Por otra parte, mediante la comparación de los espectros IR de dos muestras se puede determinar si ambas tienen o no la misma composición.

Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica. Permite analizar todo tipo de muestras, sólidas, líquidas o gaseosas. Es una técnica sencilla y rápida y de una alta sensibilidad. Entre sus desventajas, la principal es que para que una muestra presente un espectro IR debe de poseer enlaces químicos. Por lo tanto, los átomos y los iones monoatómicos no absorben radiación IR. Tampoco pueden detectarse las moléculas diatómicas homonucleares, como O_2 o N_2 . También presenta limitaciones el análisis de mezclas complejas y de disoluciones acuosas (ya que el agua absorbe fuertemente la radiación infrarroja).

Fundamentos de la técnica

El espectro infrarrojo se origina por una absorción de fotones con energía correspondiente a la región del infrarrojo, que genera una transición entre niveles vibracionales en una molécula, dentro del estado electrónico en que se encuentre esa especie.

La espectroscopia infrarroja es una de las técnicas más importantes en análisis químico. Esto es debido a que las bandas de absorción observadas en un espectro infrarrojo de un compuesto corresponden a las frecuencias de vibración de los enlaces

entre los átomos de la molécula. Como cada molécula es una combinación única de átomos y enlaces, el espectro infrarrojo es una identificación de cada compuesto. Por tanto, es una herramienta muy poderosa en análisis cualitativo.

El espectro infrarrojo consiste en una representación gráfica de la intensidad de radiación infrarroja medida en función del número de ondas. En el eje de las abscisas se representan números de ondas (aunque anteriormente era común representar longitudes de onda), habitualmente en el intervalo de $4.000-400 \text{ cm}^{-1}$ (IR medio) y en orden decreciente, es decir, que al leer el espectro de izquierda a derecha se hace un barrido de mayor a menor energía de la radiación infrarroja. En el eje de ordenadas se representa, generalmente, absorbancia o transmitancia.

La transmitancia (T) se define como la relación entre la intensidad de radiación que emerge de la muestra (I) y la que ésta recibe (I_0). Lo habitual es representar la transmitancia porcentual ($\%T$):

$$T = I / I_0 \quad \text{Ec.(15)}$$

$$\%T = 100 T \quad \text{Ec. (16)}$$

Ilustración 8. Formula Espectro FTIR

El parámetro I contiene información de la muestra, pero también contribuciones del espectrómetro y el ambiente. Estas dos contribuciones son las que mide I_0 , que se denomina espectro de fondo (background). Por tanto, al calcular la relación entre I e I_0 , es decir, la transmitancia, las contribuciones del equipo y el ambiente se eliminan.

Para el análisis cuantitativo, el espectro debe representarse en unidades de absorbancia (A), que se calcula como el logaritmo decimal de la inversa de la transmitancia (Goberna and Faraldos 2011).

$$A = \log (1/T) = \log (I_0 / I) \quad \text{Ec. (17)}$$

Ilustración 9. Unidades FTIR

1.2 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Recientemente ha sido modificado el entendimiento de la caries dental como enfermedad, donde la caries dental es una enfermedad ecológica y no contagiosa (no infecciosa/no transmisible).

Esto se debe a que:

- a) Las bacterias que provocan la caries dental no son «extrañas», ya que estas bacterias son comensales, es decir, pueden ser encontradas naturalmente en la cavidad bucal, tanto en individuos sanos como enfermos.
- b) No existe una especie bacteriana responsable de la aparición de caries, la microbiota es diversa y dinámica, cambia de composición a través de la vida.
- c) La aparición de caries es producto de una alteración ecológica del biofilm, ya sea por cambios en la dieta, estilo de vida, higiene oral, reducción de saliva o incluso sistema defensivo, que pueden alterar el equilibrio del biofilm y transformarlo en uno más cariogénico. Con toda la evidencia que nos indica que la caries dental es una enfermedad no infecciosa y no transmisible, la prevención/control/tratamiento de la caries dental no está basada en un medicamento o vacuna (Fernández, 2016).

A partir de la década de los 60's el interés por una odontología mínimamente invasiva y preventiva aumentó, y el uso y producción de compuestos fluorados para remineralizar los procesos cariosos incipientes se incrementó.

Actualmente existen en el mercado numerosas marcas de Barnices fluorados, sin embargo, no existe la evidencia adecuada y suficiente donde se comparen la formación de fluorhidroxiapatita de los diferentes barnices fluorados. La mayoría de los estudios realizan pruebas de dureza Vickers para medir la mineralización (Kim, Kim, and Jeong 2018; Achata and Nuñez-Ochoa 2017).

Sin embargo, este tipo de estudios no se pueden considerar confiables, ya que es de vital importancia realizar un análisis de composición química.

Debido a que no existe esta información o métodos de estudio más certeros la pregunta de investigación del presente trabajo es la siguiente:

¿Cuál barniz fluorado permite la mayor formación de fluorhidroxiapatita en la superficie de órganos dentarios desmineralizados artificialmente, el CLINPRO WHITE VARNISH CON TCP o DURAPHAT?

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Determinar cuál barniz de Flúor permite una mayor formación de fluorhidroxiapatita en la superficie dental de órganos dentarios desmineralizados artificialmente CLINPRO™ WHITE VARNISH CON TCP o DURAPHAT®.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

Medir la formación de fluorhidroxiapatita en la superficie dental de órganos dentarios sanos y desmineralizados artificialmente por el fluoruro CLINPRO™ WHITE VARNISH CON TCP, a través de un estudio físico-químico utilizando las siguientes técnicas: DRX y FTIR.

Medir la formación de fluorhidroxiapatita en la superficie dental de órganos dentarios sanos y desmineralizados artificialmente por el fluoruro DURAPHAT®, a través de un estudio físico-químico utilizando las siguientes técnicas: DRX y FTIR.

Comparar la formación de fluorhidroxiapatita en la superficie dental de órganos dentarios sanos y desmineralizados artificialmente por los fluoruros CLINPRO™ WHITE VARNISH CON TCP Y DURAPHAT®, a través de un estudio físico-químico utilizando las siguientes técnicas: DRX y FTIR.

3. METODOLOGIA

3.1 SUJETO EXPERIMENTAL

Se realizó un estudio experimental *in vivo*, el universo del estudio para la presente investigación se llevó a cabo en 28 órganos dentarios premolares superiores e inferiores, recolectados de diferentes consultorios de atención dental privada (Ilustración 9). El tamaño de la muestra se seleccionó tomando como referencia artículos previos a este estudio, los cuales, se encuentran citados a continuación:

- Cobos Ortega C., Valenzuela Espinoza E., Araizall M.A., (2013). Influencia de un enjuague a base de xilitol en la Remineralización IN VITRO del esmalte en dientes temporales. *Revista Odontológica Mexicana Vol. 17, N°4; Oct- Dic 2013 pp 200-220.*
- Achata, Ú. A., & Nuñez-Ochoa, K. J. (2017). Potencial de remineralización en premolares expuestos a dos barnices fluorados, estudio in vitro. *REVISTA CIENTÍFICA ODONTOLÓGICA*. <https://doi.org/10.21142/2513-2754-0501-2017-%P>
- Oliveira, G. M. S., Ritter, A. V., Heymann, H. O., Swift, E., Donovan, T., Brock, G., & Wright, T. (2014). Remineralization effect of CPP-ACP and fluoride for white spot lesions in vitro. *Journal of Dentistry*. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.09.004>
- Espinosa, R., Bayardo, R., Mercado, A., Ceja, I., Igarashi, C., & Alcalá, J. (2014). Efecto de los sistemas fluorados en la remineralización de las lesiones cariosas incipientes del esmalte, estudio in situ. *Revista de Operatoria Dental y Biomateriales*.

Los criterios de inclusión de los especímenes, para poder realizar el presente estudio, fueron los siguientes:

- Premolares superiores e inferiores extraídos.
- Órganos dentarios sanos.
- Órganos dentarios con integridad coronal.
- Órganos dentarios sin defectos estructurales visibles en el esmalte.



Ilustración 10. Especimen cumpliendo los Criterios de Inclusión

El criterio de exclusión para los especímenes fue:

- Órganos dentarios sanos que durante la caracterización se fracturen.

Por último, los criterios de eliminación para los especímenes en este estudio fueron los a continuación descritos:

- Órganos dentarios posteriores
- Órganos dentarios con caries
- Órganos dentarios con defectos estructurales visibles en el esmalte.
- Órganos dentarios con fractura coronal.

3.2 MÉTODOS

PREPARACION DE LOS ESPECÍMENES

Se realizará la historia clínica, antes de realizar algún procedimiento se invitará al tutor y paciente a participar en la investigación, explicándole con detalle los objetivos y la justificación, como sus beneficios del estudio, si se decide a participar se le proporcionará una carta de consentimiento informado con los detalles del tratamiento por escrito y se le pedirá que lo firme, entregando una copia del mismo. Los datos serán confidenciales y en todo momento se cumplirán los principios éticos propuestos en la declaración de Helsinki.

Se inició con la recolección de los Órganos Dentarios (OD) que cumplieran con los criterios de inclusión, lo cual se llevó un periodo de 2 meses, durante este periodo los órganos dentarios fueron almacenados en solución fisiológica PISA, ver Ilustración 11.

Una vez que se completó la muestra se procedió a realizar una profilaxis de cada OD para la remoción de los residuos orgánicos con una copa de hule a baja velocidad con irrigación constante.



Ilustración 11. OD recolectados.

Posteriormente se realizó la ***Definición de grupos experimentales*** de la siguiente manera:

Grupo 1: Aplicación de Duraphat. (n=7).

Grupo 2: Aplicación de Clinpro (n=7)

Grupo 3: Desmineralización y aplicación de Duraphat (n=7)

Grupo 4: Desmineralización y aplicación de Clinpro (n=7)

Todos los especímenes se almacenaron, de acuerdo a su grupo experimental, en agua desionizada después de su profilaxis, según la bibliografía (Achata and Nuñez-Ochoa 2017; Mohd Said, Ekambaram, and Yiu 2017; Cobos-Ortega, Valenzuela-Espinoza, and Ángel-Araiza 2015; Oliveira et al. 2014) para no agregar elementos en la superficie del esmalte que pudieran alterar los resultados.

Los especímenes de los grupos 3 y 4 se sometieron a un tratamiento de desmineralización, después de la profilaxis, el cual consistió en una aplicación de ácido grabador (Universal Etchant 3M) en la superficie coronal por 2 min. posteriormente se retiró el ácido grabador de cada OD y se realizó un lavado con

agua durante 4 minutos, siguiendo un protocolo similar al realizado por Espinosa et al., 2014. En su artículo:

EFECTO DE LOS SISTEMAS FLUORADOS EN LA REMINERALIZACIÓN DE LAS LESIONES CARIOSAS INCIPIENTES DEL ESMALTE, ESTUDIO IN SITU. Revista de Operatoria dental y biomateriales.



Ilustración 12. Ácido grabador Universal Etchant 3M

Una vez limpias las superficies coronales de los OD del grupo 3 y 4 se inició con las aplicaciones de los barnices de Flúor correspondientes a cada grupo (DURAPHAT®- grupo 1 y 3; CLINPRO™ WHITE VARNISH CON TCP – grupo 2 y 4), de acuerdo a las especificaciones de cada casa comercial.

Se realizaron 4 aplicaciones en total de los barnices durante un mes con una frecuencia semanal según el protocolo de la bibliografía citada (Restrepo et al. 2016). Una vez colocado el barniz sobre la superficie coronal de los OD se dejaban descansar en agua desionizada durante 24 horas (Kim, and Jeong 2018). Posterior a las 24 de la aplicación de los barnices, con ayuda de gasas estériles y agua desionizada, se retiró de cada OD el Barniz y se volvían a almacenar durante 7 días en agua desionizada y vasos de precipitado limpios.

Al finalizar esta fase experimental (ver: tabla 2) se inició con el proceso de caracterización de las muestras.

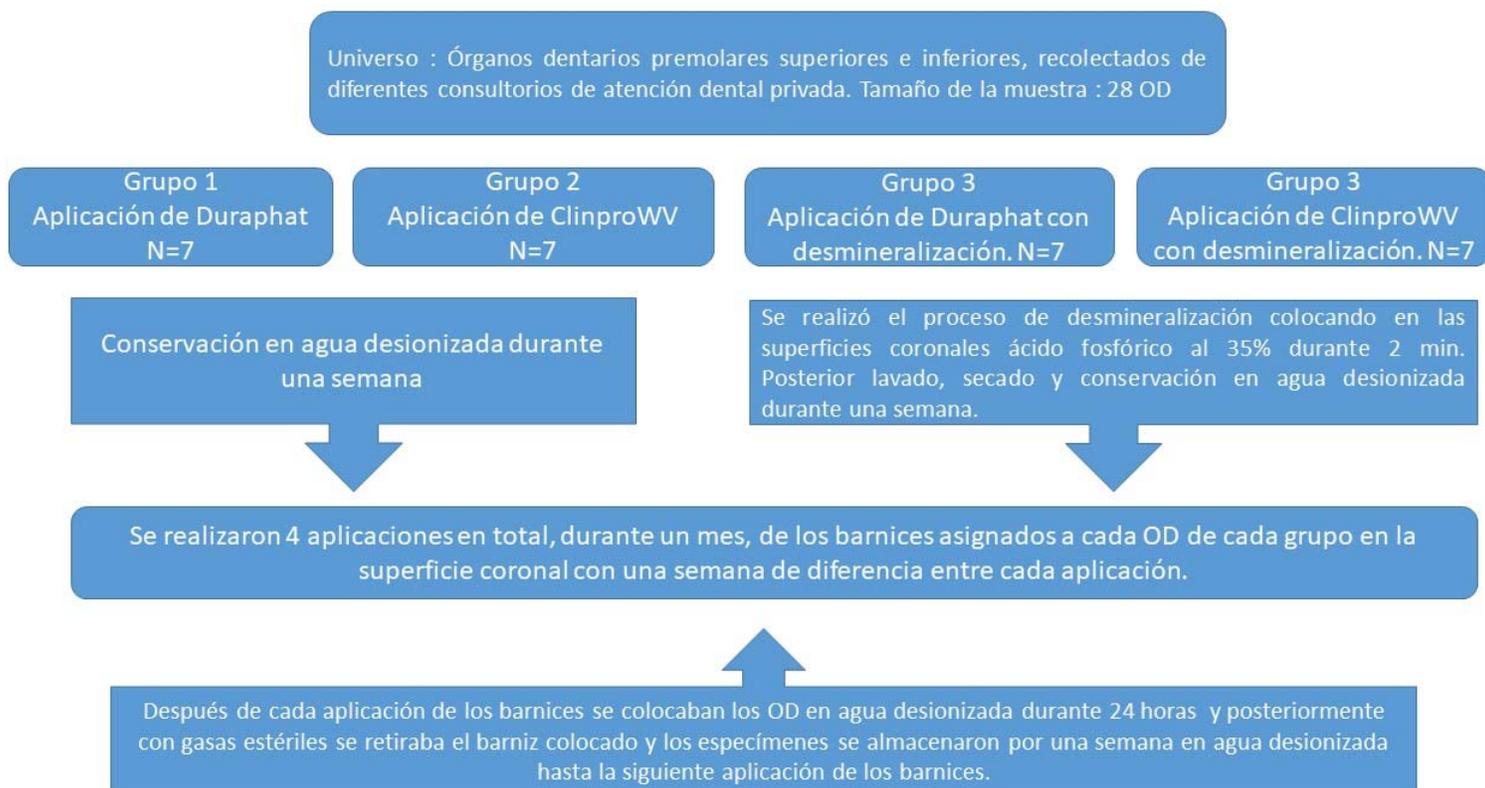


Tabla 2. Diseño de Fase Experimental

CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS

Después de la fase experimental a cada espécimen se le realizó un corte transversal a la altura del tercio cervical para separar las superficies radiculares y un corte coronal segmentando la cara vestibular de la cara lingual o palatina. La obtención de fragmentos de esmalte es muy común para someterlos análisis de composición química o incluso de estudios de fuerza Vickers (Achata and Nuñez-Ochoa 2017; Kim, and Jeong 2018; Espinosa et al. 2014; Prado-Rosas, Araiza-Téllez, and Valenzuela-Espinoza 2014; Cobos-Ortega, Valenzuela-Espinoza, and Ángel-Araiza 2015).

Dichos cortes fueron realizados con un disco de diamante grano grueso NTI y con micromotor industrial DREMEL Multi-Pro 5000 a 35000 rpm con el objetivo de obtener muestras más fáciles de manipular para someterlas a los estudios de composición química (DRX y ITRX).

Una vez hechos los cortes se seleccionaron las superficies vestibulares de cada OD y se almacenaron los fragmentos seleccionados en 4 envases de vidrio autoclavables con tapa, cada uno representando a un grupo diferente (ver Ilustración 13).



Ilustración 13. Fragmentos de esmalte almacenados

ANALISIS DE DIFRACCION DE RAYOS X

El análisis de Difracción de Rayos X es una técnica aplicable sobre todo a muestras sólidas con un cierto grado de cristalinidad. El sólido puede encontrarse como Mono cristal o polvo cristalino. Sin embargo, las técnicas desarrolladas para los cristales se han aplicado también a sustancias líquidas con éxito. También se han medido sustancias sólidas que no son cristalinas sino amorfas como los vidrios (Goberna and Faraldos 2011).

Cuando se trata de polvo cristalino, la muestra se muele hasta obtener un polvo homogéneo y fino (Goberna and Faraldos 2011). Sin embargo, en este estudio se conservó el fragmento de esmalte intacto para no perder la muestra y obtener un análisis más certero, ya que la capa de fluorhidroxiapatita es muy delgada y al moler la muestra se perdería entre los demás cristales.

Se realizó el análisis de difracción de Rayos, en las instalaciones del CFATA-Campus Juriquilla UNAM, con un Difractómetro de Rayos X RIGAKU, modelo Ultima IV con tubo de Cu de longitud de onda de 1.54, mediante el método de *Carga Superior* (para muestras sólidas).

Los fragmentos de cada grupo cumplían con las medidas del porta muestras del Difractómetro de Rayos X (ver Ilustración 14).



Ilustración 14. Muestra Grupo 1 montada en el porta muestras del Difractómetro de Rayos X.

Se realizó el análisis de Difracción de Rayos X a cada muestra representativa de cada grupo experimental.

De cada análisis se obtuvo una gráfica, donde de acuerdo al patrón de comportamiento de los elementos se determinó su composición química cristalográfica y la presencia de los cristales de Fluorhidroxiapatita e Hidroxiapatita (los cuales tienen el mismo patrón) (Rivera, Fetter, and Bosch 2010). Las tablas y el análisis de estas se encuentran en el capítulo de resultados.



Ilustración 15. Difractómetro de Rayos X RIGAKU, modelo Ultima IV.

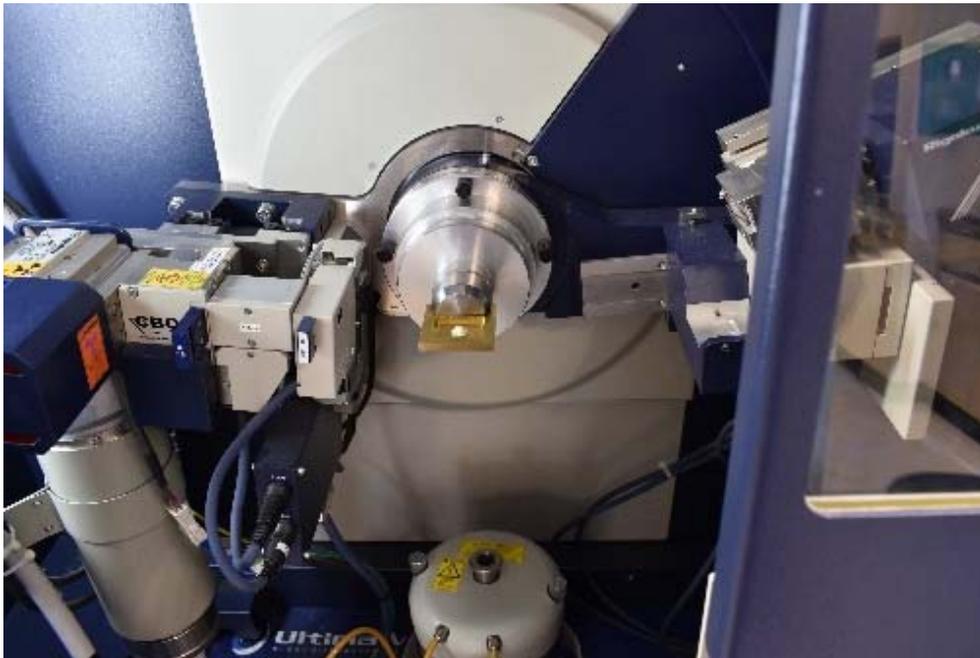


Ilustración 16. Muestra del Grupo 1 montada para el Análisis de Difracción de Rayos X.

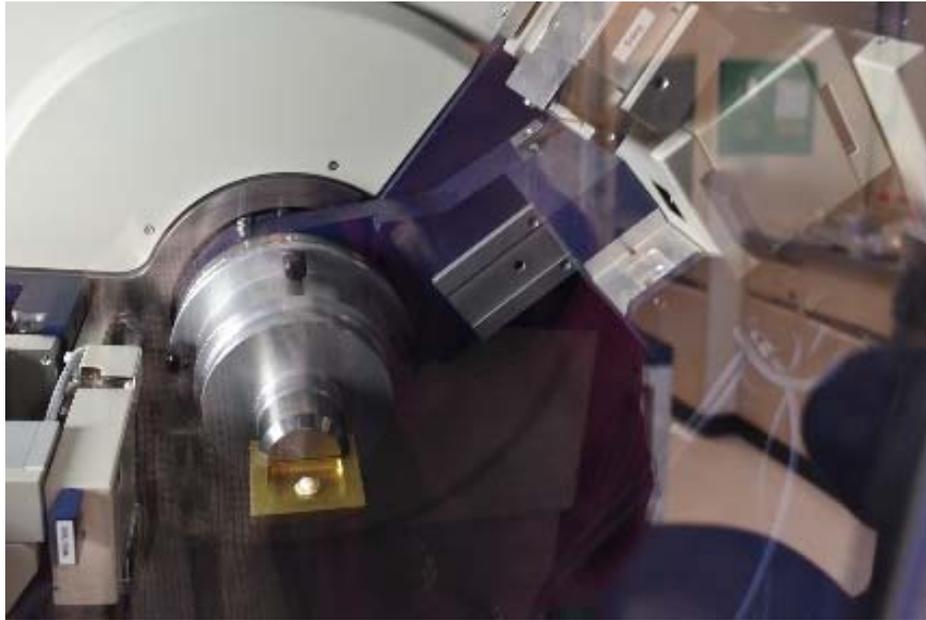


Ilustración 17. Difractómetro en Movimiento

ANALISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La preparación de muestras para FTIR suele ser la parte más tediosa y larga de un experimento de espectroscopia infrarroja. La calidad del espectro dependerá generalmente del grado de perfección que se haya alcanzado en la preparación de la muestra. Los distintos métodos de preparación de muestras y los problemas que pueden presentarse van a depender fundamentalmente del estado físico de ésta (Goberna and Faraldos 2011).

Debido al estado de las muestras se optó por realizar el análisis de IR usando la técnica de ATR (attenuated total reflectance), que permitía un manejo conservador de los fragmentos del esmalte de los grupos experimentales y facilitaba el manejo de estos durante el análisis, sin necesidad de molerlos o reblandecerlos en solución (Goberna and Faraldos 2011).

ATR (attenuated total reflectance), es un método de medida donde se usa un accesorio consistente en un bloque trapezoidal de material transparente al infrarrojo (AgCl, Ge, haluros de talio, etc.) sobre el cual el haz incide en un extremo con un ángulo menor al ángulo crítico de modo que sufre reflexión interna hasta emerger por el otro extremo. A pesar de la reflexión interna parte de la radiación penetra algo más allá de la superficie del prisma. Si hay un material inmovilizado sobre la superficie, este absorberá parte de la radiación y la reflexión interna quedará atenuada. La extensión de la penetración de la radiación en la muestra depende de la frecuencia de la radiación, la relación entre los índices de refracción de la muestra y el material del accesorio y del ángulo de incidencia (Goberna and Faraldos 2011).

Para radiación infrarroja la penetración es el orden de 10^{-4} - 10^{-3} cm, suficiente para poder observar el espectro de un compuesto absorbido sobre la superficie. Esta técnica sirve para medir cualquier muestra no gaseosa que se mantenga presionada

sobre el accesorio. Como la distancia de penetración de la radiación puede variarse con el ángulo de incidencia, se puede hacer estudios sobre el cambio de composición de la muestra con la profundidad. La frecuencia de las bandas de una muestra dependerá del ángulo de incidencia del haz y no de la cantidad de muestra depositada (Goberna and Faraldos 2011) .

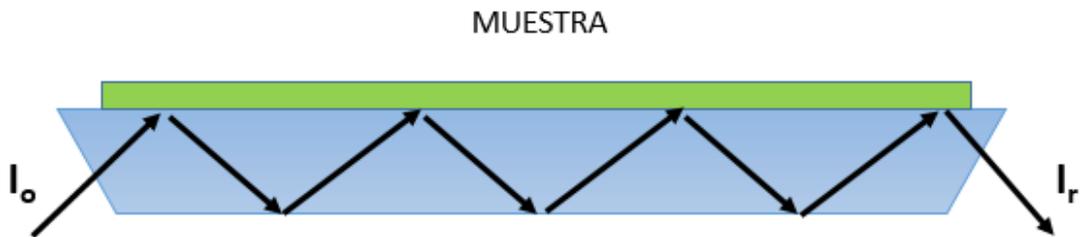


Ilustración 18. Funcionamiento del ATR (Goberna and Faraldos 2011).

Para la realización del análisis de espectro infrarrojo se utilizó un espectrómetro Perkin Elmer modelo Spectrum Tow (ver Ilustración 19) y la técnica que usada fue ATR (Reflectancia Total Atenuada)



Ilustración 19. Espectrómetro Perkin Elmer

Se sometieron a prueba las muestras representantes de cada grupo experimental. El procedimiento de la colocación de las muestras fue el siguiente:

1. Limpieza de la superficie del espectrómetro con Isopropanolol (solvente-desengrasante) (ver Ilustración 20).
2. Colocación de la muestra con ayuda del soporte (ver Ilustraciones 21 y 22), el cual permite que la muestra estudiada toque la mayor parte de la superficie trapezoidal donde incidirá la radiación.
3. Remoción de la muestra con ayuda del soporte y limpieza del espectrómetro con Isopropanol.
4. Obtención de Datos para graficar con ayuda del programa Origin lab. Y en el capítulo de Resultados se muestra cada gráfica con su análisis correspondiente.

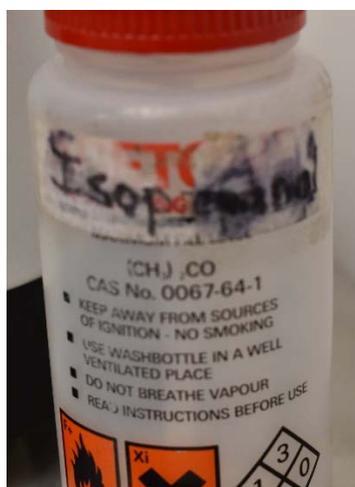


Ilustración 20. Isopropanol

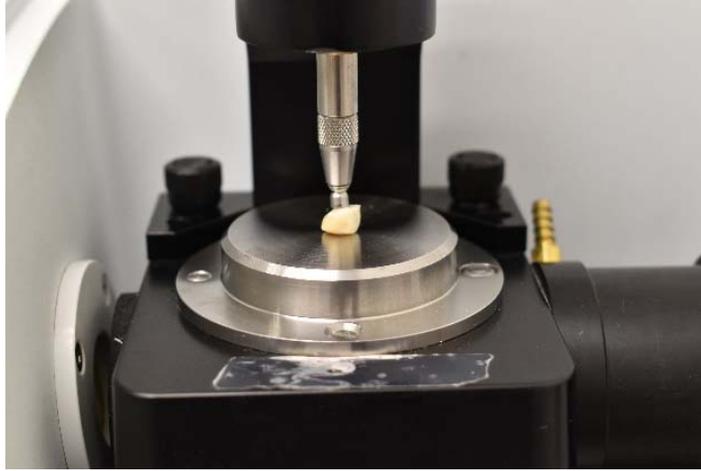


Ilustración 21. Colocación de Muestra



Ilustración 22. Colocación de Muestra

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Resultados

4.1.1 *Análisis de Difracción de rayos X*: Los resultados del análisis de difracción de rayos X, fueron realizados en las instalaciones del CFATA-Campus Juriquilla UNAM en un difractómetro de Rayos X RIGAKU, modelo Ultima IV con tubo de Cu de longitud de onda de 1.54 Å.

La hidroxiapatita se reconoce principalmente por los picos con índices de Miller: 002, 211, 112, 300 y 130 que aparecen en la zona angular $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$. (J.A Ríveral et al. 2011).

En todas las pruebas se presenta el mismo patrón de la HAP y FHAP. Cuyos resultados se muestran a continuación en las gráficas 1,2,3, y 4.

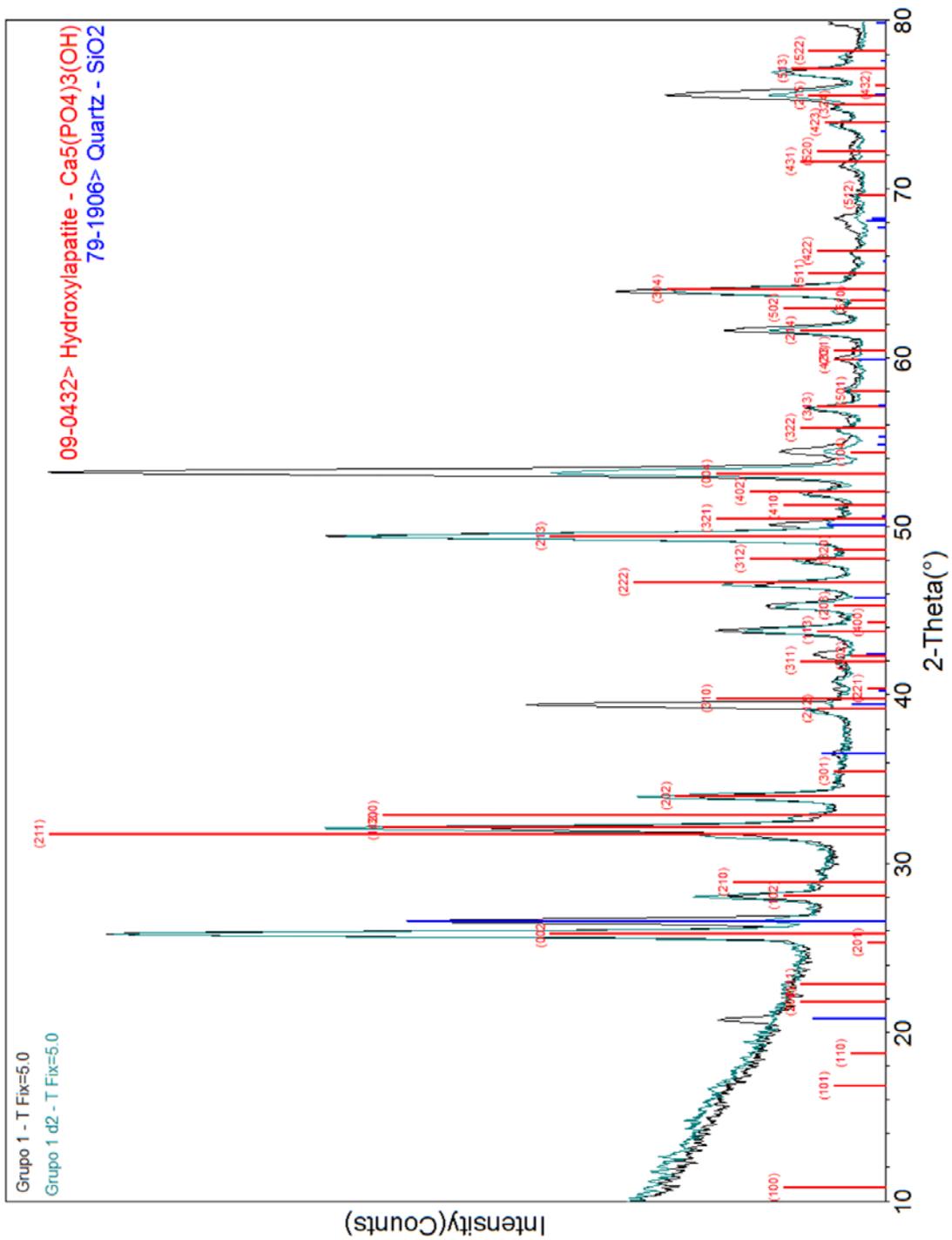
Grafica 1: El patrón que se generó fue el característico de los cristales de Hidroxiapatita, picos con índice de Miller 002, 211, 112, y 300.

Grafica 2: El patrón que se generó fue el característico de los cristales de Hidroxiapatita, picos con índice de Miller 002, 211, 112, y 300.

Grafica 3: El patrón que se generó fue el característico de los cristales de Hidroxiapatita, picos con índice de Miller 002, 211, 112, y 300.

Grafica 4: El patrón que se generó fue el característico de los cristales de Hidroxiapatita, picos con índice de Miller 002, 211, 112, y 300.

En las Gráficas 1, 2, 3 y 4 se presentan los difractogramas de las muestras analizadas en donde se pueden identificar los picos característicos de la estructura cristalina hexagonal compacta correspondiente a la HA. Se encontró que las muestras presentan la estructura correspondiente de la HA con orientación preferencial en el plano (211).



Gráfica 1. Grupo 1 (Aplicación de Duraphat) Análisis DfRx