

Universidad de Granada

Facultad de Odontología
Facultad de Ciencias



**“CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE LAS
CERÁMICAS EN BASE A POLICRISTALES TETRAGONALES
DE ZIRCONIA ESTABILIZADOS CON YTRIA”**

TESIS DOCTORAL

Oscar Emilio Pecho Yataco

Granada, 2012

Editor: Editorial de la Universidad de Granada
Autor: Oscar Emilio Pecho Yataco
D.L.: GR 57-2013
ISBN: 978-84-9028-265-6

Universidad de Granada

Facultad de Odontología
Facultad de Ciencias



“CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE LAS CERÁMICAS EN BASE A POLICRISTALES TETRAGONALES DE ZIRCONIA ESTABILIZADOS CON YTRIA”

Memoria presentada por:
Oscar Emilio Pecho Yataco

Para optar al Título de:

DOCTOR
con “Mención Internacional”

Fdo. Oscar Emilio Pecho Yataco



Universidad de Granada

**“CARACTERIZACIÓN ÓPTICA Y ESTRUCTURAL DE LAS
CERÁMICAS EN BASE A POLICRISTALES TETRAGONALES DE
ZIRCONIA ESTABILIZADOS CON YTRIA”**

Memoria presentada por:
Oscar Emilio Pecho Yataco

Directores

María del Mar Pérez Gómez
Profesora Catedrática del Departamento de Óptica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

María Purificación Sánchez Sánchez
Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Santiago González López
Profesor Titular del Departamento de Estomatología
Facultad de Odontología
Universidad de Granada



Universidad de Granada

Facultad de Odontología
Facultad de Ciencias

Los doctores María del Mar Pérez Gómez, Profesora Catedrática de Escuela Universitaria del Departamento de Óptica, Facultad de Ciencias, M^a Purificación Sánchez Sánchez, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias y Santiago González López, Profesor Titular y perteneciente al Departamento de Estomatología, Facultad de Odontología

Certifican:

Que el trabajo de investigación que recoge esta Memoria de Tesis Doctoral con “*Mención Internacional*”, titulada: “**Caracterización Óptica y Estructural de las Cerámicas en base a Policristales Tetragonales de Zirconia estabilizados con Ytria**”, presentada por D. Oscar Emilio Pecho Yataco, ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departamento de Estomatología, Departamento de Óptica y Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

V^oB^o El Director

V^oB^o El Director

V^oB^o El Director

M^a del Mar Pérez Gómez
Catedrática de Escuela Universitaria
Departamento de Óptica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

M^a Purificación Sánchez Sánchez
Titular de Universidad
Departamento de Química Inorgánica
Facultad de Ciencias
Universidad de Granada

Santiago González López
Titular de Universidad
Departamento de Estomatología
Facultad de Odontología
Universidad de Granada

Tesis revisada y corregida por:

Prof. Dra. D^a. Monica Yamauti

Programa de Pós-Graduação em Odontologia (PPGO)

Faculdade de Farmácia, Odontologia e Enfermagem (FFOE)

Univeridade Federal do Ceará (UFC)

Fortaleza, Ceará, BRASIL

Prof. Dr. D. Paulo João B. T de Durão Maurício

Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz (ISCSEM)

Almada, Lisboa, PORTUGAL

*Posso ter defeitos, viver ansioso e ficar irritado algumas vezes,
Mas não esqueço de que minha vida
é a maior empresa do mundo...
E que posso evitar que ela vá à falência.
Ser feliz é reconhecer que vale a pena viver
apesar de todos os desafios,
incompreensões e períodos de crise.
Ser feliz é deixar de ser vítima dos problemas e
se tornar um autor da própria história...*

*É atravessar desertos fora de si,
mas ser capaz de encontrar um oásis no recôndito da sua alma...
É agradecer a Deus a cada manhã pelo milagre da vida.
Ser feliz é não ter medo dos próprios sentimentos.
É saber falar de si mesmo.
É ter coragem para ouvir um “não”
É ter segurança para receber uma crítica,
mesmo que injusta...*

*Pedras no caminho?
Guardo todas, um dia vou construir um castelo...*

Fernando Pessoa

AGRADECIMIENTOS

Un trabajo de investigación es siempre realizado con el máximo rigor científico, el cual debería ser guiado siempre por los procesos cognoscitivos, así es que tal vez sea este apartado el único en el que se pueda permitir la intervención de los sentimientos.

Empezaré por agradecer principalmente y por encima de todo a Dios y a mis queridos padres. A Dios por todo lo ofrecido y principalmente por permitir que pueda tener conmigo a mis padres, en la culminación de esta etapa. Por poder agradecerles personalmente todo lo que soy gracias a ellos; y sólo por eso, ya me considero un afortunado. Agradeceré siempre a mi padre, Oscar Manuel, por enseñarme a no desistir ante las adversidades, por colgar en la pared de mi habitación, cuando aún era muy pequeño, aquel poema de autosuperación de Christiaan Barnard, creo que eso hizo que sea la persona optimista que soy ahora. Agradeceré siempre a mi madre, Ana María, por enseñarme a hacer las cosas con pasión y siempre con una sonrisa por delante. En realidad, somos lo mismo, somos iguales.

A mi hermana por ser siempre un ejemplo de coraje y determinación, pero principalmente por darme esas dos sobrinas preciosas: Annie y Alexa, a las que siento que he abandonado un poco por dedicarme a concluir esta “aventura doctoral”.

A mis directores de tesis, la profesora María del Mar Pérez Gómez por abrirme las puertas de su laboratorio y de su casa, por hacerme sentir uno más de su familia, por las horas dedicadas, por las comidas internacionales compartidas, los fines de semana de trabajo, por su preocupación constante, por su confianza en mí. La profesora María Purificación Sánchez Sánchez por ayudarme a entender un poco más de la química inorgánica, asignatura que cuando cursé en la facultad, juré nunca más tener contacto con ella; por sus

elogios constantes. El profesor Santiago González López con quien tuve la oportunidad de trabajar en mi primer contacto con la Universidad de Granada y quien tuvo entera confianza en mí y en el desarrollo de esta tesis doctoral.

Definitivamente los siguientes en aparecer en este apartado tienen que ser Juan de la Cruz Cardona, Ana Ionescu y Razvan Ghinea, compañeros de laboratorio y muy buenos amigos. Principalmente y por sobre todas las cosas, por su amistad demostrada en más de una ocasión. Como no podría ser de otra manera, no puedo dejar de mencionar las comidas internacionales que compartimos en muchas ocasiones; los cuscús de Juancho, las comidas rumanas de Ana y los cafés de Razvan. Por las navidades y pascuas compartidas, los viajes a congresos, los de vacaciones. Por ayudarme en todo el proceso de elaboración de la presente memoria pero agradezco infinitamente por su ayuda en la edición final, en el último tramo de la elaboración, a ellos y a María del Mar por ayudarme a concluirla a tiempo.

Nuevamente a Ana y Razvan por invitarme a conocer su país, sus costumbres, sus comidas. Por contactarme con la profesora Iacobescu y poder realizar mi estancia en la Universidad de Craiova, Rumanía.

A la profesora Gabriela-Eugenia Iacobescu por permitirme trabajar con ella, aprender de ella, por enseñarme a usar el AFM y por su colaboración desinteresada en esta tesis doctoral.

A todos aquellos que hicieron de mi estancia en Craiova una experiencia inolvidable: Ozana, Octav, Mircea, a las familias Ghinea, Ionescu y Zanfir.

A Yudi Gómez, responsable del Laboratorio de Investigación de la Facultad de Odontología, por su contribución a que esta tesis se haya realizado.

A Encarni y Jose por esos cafés y conversaciones amenas a media tarde, y por esa atención tan cordial en la Biblioteca de la Facultad de Odontología.

A los protésicos dentales Juan Manuel Amor Perea (Progradent, Granada) y Alejandro Sánchez Toro (SOCIODental, Málaga) por su colaboración desinteresada en la sinterización de las muestras empleadas en la presente memoria.

A José Arturo Aguilar y Alicia Bernal por abrirme las puertas de su casa y de su clínica. A José por mostrarme el mundo de la investigación, por lo que estaré agradecido siempre.

A todos aquellos muy buenos amigos que conocí en este período: Carolina Torres (Colombia), Monica Yamauti (Brasil), Érika Navarro (Brasil), Camila Campos (Brasil), Ana Celeste Ximenes (Brasil), Diana Gómez (Colombia), Sylvie Brener (Brasil), Andrea de Huertos (Argentina), Josué Martos (Brasil), Juan Carlos López (Motril) y José Carlos Román (San José del Valle).

Y a todas aquellas personas que conocí en esta maravillosa ciudad y que de una manera u otra han contribuido a que no sea el mismo que cuando inicié esta gran aventura.

ÍNDICE

ÍNDICE GENERAL

Capítulo I: Introducción	1
Capítulo II: Revisión de la Literatura	11
II.1. Cerámicas.....	13
II.1.1. Historia de las cerámicas	13
II.1.2. Definición	15
II.1.3. Sistemas Convencionales	17
II.1.3.1. Porcelanas Feldespáticas	17
II.1.3.2. Porcelanas Aluminosas	20
II.1.4. Nuevos Sistemas Cerámicos	21
II.1.4.1. Porcelanas Vitro-cerámicas.....	22
II.1.4.2. Cerámicas Poli-cristalinas	24
II.1.5. Uso de la zirconia como biomaterial.....	24
II.1.5.1. Generalidades	24
II.1.5.2. Zirconio.....	25
II.1.5.3. Dióxido de Zirconio.....	26
II.1.5.4. Diagrama de Fases	26
II.1.5.5. Zirconia estabilizada.....	28
II.1.5.6. 3Y-TZP	29
II.1.5.7. Métodos para la fabricación de los bloques de zirconia	30
II.1.5.8. Coloreado de los bloques de zirconia.....	32
II.1.5.9. Sistemas CAD-CAM.....	33
II.1.5.10. Proceso de sinterización de la zirconia	34
II.1.5.11. Aplicaciones clínicas	35
II.1.5.12. Propiedades ópticas de la zirconia	36

II.2. Color	39
II.2.1. Fenómeno del color.....	39
II.2.2. Fisiología del color	40
II.2.3. Percepción del color.....	42
II.2.3.1. El Observador	42
II.2.3.2. Fuente de luz o iluminante	43
II.2.3.3. Objeto.....	44
II.2.4. Percepción del color cuando el objeto es el diente	44
II.2.5. Espacios de representación del color.....	45
II.2.5.1. Sistema de ordenación cromática de Munsell.....	46
II.2.5.2. Espacio cromático CIE 1931 (x,y,Y).....	47
II.2.5.3. Espacio cromático CIE 1976 (CIELAB)	48
II.2.5.4. Espacio cromático L*C*h°	50
II.2.6. Espacio Cromático Dental	51
II.2.7. Fórmulas de Diferencia de Color	53
II.2.8. Umbrales de Discriminación Cromática	56
II.2.8.1. Significancia Clínica	60
II.3. Otras propiedades ópticas	61
II.3.1. Propiedades Ópticas de los Biomateriales.....	61
II.3.1.1. Absorción	62
II.3.1.2. Scattering	63
II.3.1.3. Teoría de la Difusión	65
II.3.1.4. Teoría de Kubelka-Munk	66
II.3.1.5. Relación entre los coeficientes de transporte y los coeficientes de Kubelka-Munk.....	67
Capítulo III: Hipótesis	69

Capítulo IV: Objetivos	73
IV.1. Objetivo General.....	75
IV.2. Objetivos Específicos	76
Capítulo V: Material y Métodos	77
V.1. Material.....	79
V.1.1. Material Dental	79
V.1.2. Material para la preparación de las muestras.....	80
V.1.3. Soporte Informático	80
V.2. Métodos Experimentales	81
V.2.1. Diseño del Estudio.....	81
V.2.2. Preparación de las muestras.....	81
V.2.2.1. Sistemas de zirconia.....	81
V.2.2.2. Dientes anteriores bovinos y humanos	82
V.2.3. División de los grupos experimentales	83
V.2.4. Equipo utilizado	83
V.2.4.1. Máquina cortadora de precisión.....	83
V.2.4.2. Hornos de sinterización	84
Capítulo VI: Técnicas Analíticas	85
VI.1. Caracterización Óptica	87
VI.1.1. Medida de la Radiancia Espectral	87
VI.1.1.1. Definición de la técnica	87

VI.1.1.2. Equipo utilizado.....	88
VI.1.1.2.1. Cabina de Iluminación.....	88
VI.1.1.2.2. Espectrorradiómetro.....	88
VI.1.1.3. Preparación de las muestras	90
VI.1.1.4. Registro y análisis de las medidas.....	91
VI.1.1.4.1. Coeficientes de Scattering y Absorción de Kubelka-Munk.....	91
VI.1.1.4.2. Transmitancia.....	92
VI.1.1.4.3. Coeficiente de Albedo	92
VI.1.1.4.4. Translucidez.....	92
VI.1.1.4.5. Opalescencia	93
VI.1.1.5. Procesamiento de datos	94
VI.1.1.6. Análisis estadístico	94
VI.2. Caracterización Química Micro-estructural	95
VI.2.1. Difracción de Rayos X.....	96
VI.2.1.1. Fundamento de la técnica.....	97
VI.2.1.2. Aplicación de la técnica analítica	98
VI.2.1.3. Equipo utilizado.....	99
VI.2.1.4. Preparación de las muestras	100
VI.2.1.5. Registro y análisis de las medidas.....	100
VI.2.1.6. Procesamiento de datos	101
VI.2.2. Espectroscopia Infrarroja.....	101
VI.2.2.1. Fundamento de la técnica.....	102
VI.2.2.2. Espectrómetros con Transformada de Fourier.....	103
VI.2.2.3. Aplicación de la técnica analítica	105
VI.2.2.4. Equipo utilizado.....	105
VI.2.2.5. Preparación de las muestras	105
VI.2.2.6. Registro y análisis de las medidas.....	106
VI.2.2.7. Procesamiento de datos	106

VI.2.3. Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X	107
VI.2.3.1. Fundamento de la técnica	107
VI.2.3.2. Aplicación de la técnica analítica	110
VI.2.3.3. Equipo utilizado	110
VI.2.3.4. Preparación de las muestras	111
VI.2.3.5. Registro y análisis de las medidas	112
VI.2.3.6. Procesamiento de datos	112
VI.2.4. Isotermas de Adsorción	112
VI.2.4.1. Fundamento de la técnica	113
VI.2.4.2. Aplicación de la técnica analítica	116
VI.2.4.3. Equipo utilizado	116
VI.2.4.4. Preparación de las muestras	116
VI.2.4.5. Registro y análisis de las medidas	117
VI.2.4.6. Procesamiento de datos	119
VI.2.5. Análisis Termogravimétrico	119
VI.2.5.1. Fundamento de la técnica	120
VI.2.5.2. Aplicación de la técnica analítica	122
VI.2.5.3. Equipo utilizado	122
VI.2.5.4. Preparación de las muestras	123
VI.2.5.5. Registro y análisis de las medidas	123
VI.2.5.6. Procesamiento de datos	124
VI.2.6. Calorimetría Diferencial de Barrido	124
VI.2.6.1. Fundamento de la técnica	125
VI.2.6.2. Aplicación de la técnica analítica	125
VI.2.6.3. Equipo utilizado	126
VI.2.6.4. Preparación de las muestras	126
VI.2.6.5. Registro y análisis de las medidas	127
VI.2.6.6. Procesamiento de datos	128

VI.3. Caracterización Morfológica Micro-estructural	129
VI.3.1. Microscopía de Fuerza Atómica	129
VI.3.1.1. Fundamento de la técnica.....	131
VI.3.1.2. Aplicación de la técnica analítica	131
VI.3.1.3. Equipo utilizado.....	132
VI.3.1.4. Preparación de las muestras	132
VI.3.1.5. Registro y análisis de las medidas.....	132
VI.3.1.6. Procesamiento de datos	134
Capítulo VII: Resultados y Discusión	141
VII.1. Caracterización Óptica	143
VII.1.1. Propiedades Ópticas.....	143
VII.1.1.1. Absorción.....	143
VII.1.1.2. Scattering.....	147
VII.1.1.3. Transmitancia	152
VII.1.1.4. Translucidez	155
VII.1.1.5. Opalescencia	157
VII.1.2. Resultados Colorimétricos	160
VII.1.3. Relación entre la rugosidad superficial y el color	169
VII.2. Caracterización Química Micro-estructural	171
VII.2.1. Difracción de Rayos X.....	171
VII.2.2. Espectroscopia Infrarroja.....	178
VII.2.3. Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X.....	181
VII.2.4. Isotermas de Adsorción.....	191
VII.2.5. Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido.....	196
VII.3. Caracterización Morfológica Micro-estructural	205

Capítulo VIII: Relevancia Clínica	221
Capítulo IX: Conclusiones	224
Capítulo X: Referencia Bibliográfica.....	231
Capítulo XI: Producción Científica	243
Anexos.....	246

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.	Diagrama de fase terciaria del cuarzo, caolín y feldespato (Tomado y modificado de Kelly, 2011)	16
Figura 2.	Comportamiento de la luz en un sistema metal-cerámico y en uno de cerámica pura (Tomado de Raptis, 2006)	18
Figura 3.	Procedimientos para enmascarar el metal en las coronas metal-cerámica.....	19
Figura 4.	Desventajas del uso de las coronas metal-cerámica	20
Figura 5.	Fases cristalográficas representativas de la zirconia	27
Figura 6.	Bloques de zirconia para el sistema CAD-CAM	31
Figura 7.	Coloreado de la zirconia previa al sinterizado	32
Figura 8.	Variaciones del Sistema CAD-CAM	34
Figura 9.	Fotografía de SEM de las cerámicas en base a zirconia	35
Figura 10.	Aplicaciones clínicas de la zirconia	36
Figura 11.	Estética lograda aplicando cerámica sobre estructuras de base a zirconia	38
Figura 12.	Espectro visible de la luz.....	39
Figura 13.	Disposición de los conos y bastones en las capas histológicas del órgano de la visión (Tomado de Conti, 2010).....	40
Figura 14.	Espectro de absorción de los cuatro tipos de fotorreceptores (Tomado de Conti, 2010).....	41
Figura 15.	Representación de los matices y la saturación en el círculo cromático.....	46
Figura 16.	Diagrama de cromaticidad CIE 1931.....	48
Figura 17.	Espacio de color CIELAB	50
Figura 18.	Espacio cromático $L^*C^*h^{\circ}$	51
Figura 19.	Sub-espacio cromático dental	52
Figura 20.	Elipses de discriminación de MacAdam	57
Figura 21.	Posición del SpectraScan PR-704 con respecto a la muestra a evaluar.....	90

Figura 22. Representación de la condición necesaria para la difracción de rayos X	98
Figura 23. Difractómetro de rayos X en polvo BRUKER D2 Phaser (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA)	99
Figura 24. Espectro electromagnético	101
Figura 25. Espectrofotómetro Infrarrojos por Transformada de Fourier FT/IR-6200 (JASCO, Essex, UK)	106
Figura 26. Esquema del efecto fotoeléctrico	108
Figura 27. Espectrómetro de Fotoelectrones de Rayos X Kratos Axis Ultra-DLD.....	111
Figura 28. Subdivisión de las isoterms de adsorción de gases I, II y IV	114
Figura 29. Analizador Micromeritics, ASAP 2020 Physisorption (Micromeritics® Instrument Corporation, Norcross, GA, USA).....	116
Figura 30. Tipos de análisis termogravimétricos	120
Figura 31. Análisis termogravimétrico de una reacción sencilla	121
Figura 32. Analizador Termogravimétrico TGA-50H (SHIMADZU)	123
Figura 33. Calorímetro diferencial de barrido modelo DSC-50Q (SHIMADZU)	127
Figura 34. Imagen de punta afilada del AFM hecha con SEM a una escala de 20um	130
Figura 35. Modelo de AFM utilizado: XE100 Park System (Systems, Suwon, Korea).....	132
Figura 36. Imagen inicial obtenida por el AFM	134
Figura 37. Ejemplo de imagen después del perfilado.....	137
Figura 38. Ejemplo de imagen después de la binarización	138
Figura 39. Etiquetado de los granos de la zirconia.....	139
Figura 40. Coeficiente de Absorción del sistema IPS e.max®ZirCAD, Ivoclar Vivadentcomparado con dentina humana y dentina bovina	144
Figura 41. Coeficiente de Absorción del sistema LAVA™Zirconia,3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina	146
Figura 42. Coeficiente de Scattering del sistema IPS e.max®ZirCAD,Ivoclar Vivadentcomparado con dentina humana y dentina bovina	148
Figura 43. Coeficiente de Scattering del sistema LAVA™Zirconia,3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina	149

Figura 44.	Coeficiente de Albedo del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	151
Figura 45.	Coeficiente de Albedo del sistema LAVA [™] Zirconia, <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	151
Figura 46.	Transmitancia del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	153
Figura 47.	Transmitancia del sistema LAVA [™] Zirconia, <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	154
Figura 48.	Translucidez del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	156
Figura 49.	Translucidez del sistema LAVA [™] Zirconia, <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	156
Figura 50.	Opalescencia del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	158
Figura 51.	Opalescencia del sistema LAVA [™] Zirconia, <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	158
Figura 52.	Distribución del color en C* y h ^o para las muestras evaluadas ...	163
Figura 53.	Reflectanciaespectral del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	166
Figura 54.	Reflectanciaespectral del sistema LAVA [™] Zirconia, <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	166
Figura 55.	Comparación de ΔE^*_{ab} y ΔE_{00} del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	167
Figura 56.	Comparación de ΔE^*_{ab} y ΔE_{00} del sistema LAVA [™] Zirconia, <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina.....	167
Figura 57.	Ajuste lineal del parámetro de rugosidad (R_a) de las zirconias dentales estudiadas	169
Figura 58.	Valores de luminosidad de composites dentales para cada rugosidad evaluada (Tomado de Ghinea y col., 2011).....	170
Figura 59	Difractogramas de rayos X de muestras sólidas del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, <i>Ivoclar Vivadent</i>	172
Figura 60.	Difractogramas de rayos X de muestras sólidas del sistema LAVA [™] Zirconia, <i>3M ESPE</i>	173
Figura 61.	Correlación de las líneas de difracción con la fase tetragonal según archivo estándar de difracción 17-923.....	175

Figura 62. Correlación de las líneas de difracción con la fase cúbica según archivo estándar de difracción 27-997	176
Figura 63. Espectro Infrarrojo del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent sinterizado	179
Figura 64. Espectro Infrarrojo del sistema IPS e.max [®] ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent sinterizado.....	179
Figura 65. Espectro Infrarrojo del sistema LAVA [™] Zirconia, 3M ESPE sinterizado	180
Figura 66. Espectros completos por XPS del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent.....	182
Figura 67. Espectros completos por XPS del sistema LAVA [™] Zirconia, 3M ESPE.....	182
Figura 68. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) de ZC1	183
Figura 69. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) de ZC2.....	183
Figura 70. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) de ZC3.....	184
Figura 71. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) de LV1	184
Figura 72. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) de LV2	185
Figura 73. Espectros XPS C 1s de todas las muestras de zirconia estudiadas	188
Figura 74. Espectros XPS O 1s de todas las muestras de zirconia estudiadas	188
Figura 75. Espectros XPS Zr 3d de todas las muestras de zirconia estudiadas	189
Figura 76. Espectros XPS Y3d de todas las muestras de zirconia estudiadas	189
Figura 77. Isoterma de adsorción de N ₂ del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent sin sinterizar	192
Figura 78. Isoterma de adsorción de N ₂ del sistema LAVA [™] Zirconia, 3M ESPE sin sinterizar.....	192
Figura 79. Isoterma de adsorción de N ₂ del esmalte bovino	193
Figura 80. Isotermas de adsorción de CO ₂ para IPS e.max [®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent.....	194
Figura 81. Isotermas de adsorción de CO ₂ para LAVA [™] Zirconia, 3M ESPE.....	194
Figura 82. TG del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent.....	197

Figura 83. TG del sistema IPS e.max [®] ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent	198
Figura 84. TG del sistema LAVA [™] Zirconia, 3M ESPE	199
Figura 85. DSC del sistema IPS e.max [®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent	200
Figura 86. DSC del sistema IPS e.max [®] ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent	201
Figura 87. DSC del sistema LAVA [™] Zirconia, 3M ESPE.....	202
Figura 88. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC (IPS e.max [®] ZirCAD).....	207
Figura 89. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC.....	207
Figura 90. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC.....	207
Figura 91. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC1 (IPS e.max [®] ZirCAD).....	209
Figura 92. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC1	209
Figura 93. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC1	209
Figura 94. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC2 (IPS e.max [®] ZirCAD).....	210
Figura 95. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC2	210
Figura 96. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC2	210
Figura 97. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC4 (IPS e.max [®] ZirCAD).....	212
Figura 98. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC4	212
Figura 99. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC4	212
Figura 100. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC3 (IPS e.max [®] ZirCAD).....	213
Figura 101. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC3	213
Figura 102. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC3	213
Figura 103. Tratamiento y análisis de imagen digital para LV (LAVA [™] Zirconia).....	215
Figura 104. Frecuencia del diámetro de Feret para LV	215
Figura 105. Frecuencia del Factor de Forma Circular para LV	215
Figura 106. Tratamiento y análisis de imagen digital para LV1 (LAVA [™] Zirconia).....	216
Figura 107. Frecuencia del diámetro de Feret para LV1.....	216

Figura 108. Frecuencia del Factor de Forma Circular para LV1.....	216
Figura 109. Tratamiento y análisis de imagen digital para LV2 (LAVA™ Zirconia).....	217
Figura 110. Frecuencia del diámetro de Feret para LV2.....	217
Figura 111. Frecuencia del Factor de Forma Circular para LV2.....	217
Figura 112. Tratamiento y análisis de imagen digital para LV3 (LAVA™ Zirconia).....	219
Figura 113. Frecuencia del diámetro de Feret para LV3.....	219
Figura 114. Frecuencia del Factor de Forma Circular para LV3.....	219

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.	Escala Ampliada de Clasificación Visual (EVRSAM: Extended Visual Rating Scale).....	60
Tabla 2.	Características comerciales de los materiales estudiados	79
Tabla 3.	Datos Estadísticos del coeficiente de absorción del sistema <i>IPS e.max</i> [®] <i>ZirCAD</i> , <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	144
Tabla 4.	Datos Estadísticos del coeficiente de absorción del sistema <i>LAVA</i> TM <i>Zirconia</i> , <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	146
Tabla 5.	Datos Estadísticos del coeficiente de scattering del sistema <i>IPS e.max</i> [®] <i>ZirCAD</i> , <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	148
Tabla 6.	Datos Estadísticos del coeficiente de scattering del sistema <i>LAVA</i> TM <i>Zirconia</i> , <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	149
Tabla 7.	Datos Estadísticos de la transmitancia del sistema <i>IPS e.max</i> [®] <i>ZirCAD</i> , <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	153
Tabla 8.	Datos Estadísticos de la transmitancia del sistema <i>LAVA</i> TM <i>Zirconia</i> , <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	154
Tabla 9.	Datos Colorimétricos del sistema <i>IPSe.max</i> [®] <i>ZirCAD</i> , <i>Ivoclar Vivadent</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	161
Tabla 10.	Datos Colorimétricos del sistema <i>LAVA</i> TM <i>Zirconia</i> , <i>3M ESPE</i> comparado con dentina humana y dentina bovina	161
Tabla 11.	Energía de enlace (eV) de los niveles 3d: Zr (3d) y Y (3d).....	185
Tabla 12.	Porcentajes de las concentraciones atómicas de los elementos y el porcentaje en masa de cada uno de ellos	190
Tabla 13.	Análisis de las isothermas de adsorción mediante el método BET	191
Tabla 14.	Efectos de pérdida de peso y efectos energéticos encontrados en los diagramas de TG y DSC para los materiales de zirconia evaluados	203
Tabla 15.	Resultados del análisis morfológico digital para todas las muestras de zirconia	206

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

GLOSARIO DE ABREVIATURAS Y ACRÓNIMOS

3Y-TZP	:	Poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizados con óxido de itrio al 3mol%
AFM	:	Microscopía de Fuerza Atómica
ASTM	:	American Society for Testing and Materials
C	:	Fase cristalográfica cúbica del óxido de zirconio
CAD-CAM	:	Computer aided design - computer aided manufacturing
CIC	:	Centro de Instrumentación Científica
CIE	:	Comisión Internacional de Iluminación
DBSM	:	Dentina bovina superficial media
DHSM	:	Dentina humana superficial media
DIN	:	Deutsches Institut für Normung (Instituto alemán de Normalización)
DSC	:	Calorimetría Diferencial de Barrido
ESCA	:	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis
EVRSAM	:	Escala Ampliada de Clasificación Visual
FFC	:	Factor de Forma Circular
FTIR	:	Espectroscopia Infrarroja Transformada de Fourier
IR	:	Espectroscopia Infrarroja
ISO	:	International Organization for Standardization
IUPAC	:	International Union of Pure and Applied Chemistry
M	:	Fase cristalográfica monoclinica del óxido de zirconio
NC-AFM	:	Modo operativo No Contacto en Microscopía de Fuerza Atómica
PSZ	:	Zirconia parcialmente estabilizada
SPM	:	Scanning Probe Microscope
STM	:	Scanning Tunnelling Microscopy
T	:	Fase cristalográfica tetragonal del óxido de zirconio
TGA	:	Análisis Termogravimétrico

XPS	:	Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X
XRD	:	Difracción de Rayos X
Y-PSZ	:	Zirconia parcialmente estabilizada con óxido de itrio
Y-TZP	:	Poli-cristal de zirconia tetragonal con óxido de itrio

CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN
INTRODUCTION

A pesar del éxito innegable que las restauraciones fijas metal-cerámica han tenido durante las últimas décadas del siglo anterior, no han cesado los esfuerzos por conseguir sistemas libres de metal que proporcionen una estética superior. Las restauraciones fijas metal-cerámica tienen un limitado comportamiento estético debido a que el metal disminuye la transmisión de la luz sobre todo el sistema.

El objetivo de reemplazar la estructura metálica por una estructura cerámica es obtener restauraciones más naturales. Para ello, es necesario conocer, entre otras, la estructura dentaria a reemplazar y sus propiedades ópticas con el objetivo de utilizar materiales con un comportamiento óptico similar al de la estructura natural. La misma translucidez profunda encontrada en un diente natural tiene que reproducirse en las restauraciones, controlando la absorción, reflexión y transmisión de la luz en el material cerámico. Al mismo tiempo, estas restauraciones deben presentar los fenómenos ópticos de opalescencia y fluorescencia, características que se presentan en la estructura dental natural bajo ciertas condiciones de luz.

Es por ello, que en los últimos años, se ha desarrollado un número creciente de materiales cerámicos que pueden ser utilizados sin una infraestructura metálica, conocidos como restauraciones estéticas de cerámica

pura. Con estos materiales se puede obtener un modelo estético difícil de imitar por otros materiales restauradores, ya que permiten una mejor transmisión de la luz a través de sí mismos. Cada uno de estos materiales utiliza un enfoque diferente para intentar mejorar las cualidades estéticas sin causar perjuicio a sus propiedades mecánicas.

El dióxido de zirconio, conocido como zirconia, mantiene un único lugar entre los óxidos cerámicos debido a sus excelentes propiedades mecánicas. Este resultado se originó debido a la considerable cantidad de investigaciones que han sido llevadas a cabo desde el descubrimiento de las capacidades de transformación de la resistencia de la zirconia a mediados de los años setenta.

Sin embargo, se han creado controversias sobre su comportamiento óptico frente a la luz. Inicialmente se consideraba un material opaco pero estudios recientes indican que sin llegar a tener la translucidez de otras estructuras cristalinas utilizadas en odontología, no es tan opaco como se creía. El uso de colorantes permite lograr colores semejantes a la estructura dentinaria adyacente, lo que favorece a su integración cromática.

La justificación de este estudio se basa en que actualmente hay un interés de la sociedad moderna, y por lo tanto de los profesionales de la odontología, en obtener restauraciones estéticas con apariencia natural, debido a que se han incrementado los requerimientos estéticos. Por esta razón, los materiales cerámicos actuales deben tener propiedades ópticas similares a la estructura dentaria. Existen estudios que relacionan las propiedades mecánicas con la caracterización química micro-estructural de las cerámicas en base a poli-cristales de zirconia tetragonal parcialmente estabilizados con óxido de itrio, sin embargo, no existen estudios suficientes que evalúen sus propiedades ópticas.

La presente Tesis Doctoral se estructura en XII capítulos. En el capítulo II hacemos una amplia revisión bibliográfica sobre conceptos básicos de cerámicas, nueva clasificación de sistemas cerámicos, para luego dedicar la mayor parte de ésta, al uso de la zirconia como material dental. A continuación se describen conceptos básicos en Colorimetría, para posteriormente, desarrollar más ampliamente el tema de color en odontología, iniciando con las

propiedades ópticas de los dientes, pasando por el espacio cromático de estos, para finalmente describir las propiedades ópticas de los biomateriales utilizados en odontología, principalmente nuestro objeto de estudio, el óxido de zirconio o zirconia.

En el Capítulo III planteamos las hipótesis y en el Capítulo IV, los objetivos de nuestro estudio, tanto los objetivos generales como los específicos.

En el Capítulo V se describe el Material y Métodos utilizados para la obtención de las muestras de las cerámicas en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizados con óxido de itrio (3Y-TZP) y fabricados mediante sistema CAD-CAM, respectivamente. En el Capítulo VI se detallan, de una forma ordenada, las técnicas analíticas empleadas en las diferentes pruebas realizadas, el uso de los diferentes dispositivos de medida empleados y las condiciones experimentales realizadas. Se describen también el registro y análisis de las medidas y el procesamiento de datos.

En el Capítulo VII se presentan, de forma esquematizada, los resultados obtenidos con la discusión respectiva. En primer lugar se exponen las propiedades ópticas y los resultados colorimétricos. A continuación se analiza la caracterización química micro-estructural y el análisis morfológico micro-estructural de los materiales analizados. En el Capítulo VIII se relacionarán los hallazgos obtenidos con su relevancia clínica. Las conclusiones obtenidas se exponen en el Capítulo IX.

El Capítulo X agrupa las referencias bibliográficas utilizadas y citadas a lo largo de la presente Memoria. El Capítulo XI recoge la producción científica derivada de la presente Tesis Doctoral hasta la fecha de su presentación y publicación.

Finalmente, se recogen los diferentes Anexos en los que podremos encontrar los documentos que demuestran la realización de la estancia internacional para optar la mención de Doctor Internacional y las evaluaciones de los dos revisores externos.

Despite the undeniable success that the metal-ceramic fixed restorations had during the last decades of the past century, there were continued efforts to achieve metal-free restorations able to provide superior aesthetics. Metal-ceramic fixed restorations present a limited aesthetic behavior, basically due to the fact that the metal layer reduces the light transmission over the entire system.

The main objective of replacing the metal structure with a ceramic structure is to obtain more natural-looking restorations. To achieve it, it is necessary to have a perfect knowledge of the dental structure to be replaced and its optical properties, with the aim of using materials with an optical behavior similar to the natural structure. The same deep translucency found in a natural tooth has to be reproduced by the replacing restoration by controlling the absorption, reflection and transmission of the light through the ceramic material. At the same time, a perfect restoration has to completely reproduce the optical phenomena of opalescence and fluorescence, present in natural tooth under certain lightning conditions.

This is the reason why, in the recent years, an increasing number of ceramic materials have been developed, which can be used without a metallic structure in the so-called pure ceramic aesthetic restorations. With these

materials it can be achieved an aesthetic model hard to imitate by other restorative materials, since they allow a better transmission of the light through themselves. Each one of these materials uses a different approach to improve the aesthetic qualities without affecting its mechanical properties.

Zirconium dioxide, known as zirconia, maintains a privileged place among the ceramic oxides due to its excellent mechanical properties. This result is caused by the great amount of research developed since the discovery of the transformation capabilities of the strength of the zirconia, in the mid-seventies.

However, there is still some controversy regarding the optical behavior of this material. Initially, it was considered an opaque material but recent studies claim that, without actually having the translucency of other crystalline structures used in dentistry, it is not as opaque as it was thought. The use of coloring liquids leads to achievement of color similar to the adjacent dentin structure, favoring the chromatic integration of the restoration.

The motivation of this study stands on the fact that currently there is an interest of the modern society, and therefore of the dental professionals, to obtain natural-looking highly aesthetic restorations. For this reason, the current ceramic materials should have optical properties similar to the natural dental structure that they will replace. There are studies that relate the mechanical properties with the micro-structural chemical characterization of ceramic materials based on tetragonal poly-crystals of zirconia partially stabilized with yttrium oxide. However, there are not enough studies which evaluate the optical properties of these new materials.

This PhD Thesis is structured in XII Chapters. In Chapter II we make an extensive literature review on basic concepts of ceramic materials, new classification of ceramic systems and the major part of the chapter is focused on the use of the zirconia as dental material. The chapter is completed with basic concepts on colorimetry and an extended part of color in dentistry, starting with the optical properties of teeth, the dental color space and ending with the optical properties of the biomaterials used in dentistry.

In Chapter III we propose the hypothesis and in Chapter IV the overall and specific objectives of the study.

Chapter V describes the Materials and Methods used for obtaining the ceramic samples based on yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (3Y-TZP) and manufactured with the CAD-CAM system, respectively. In Chapter VI are detailed, in a specific order, all the analytic techniques used for the different performed measurements, the use of the different measuring devices and the experimental conditions. It is also described the recording and the analysis of data as well as data processing.

Chapter VII schematically presents the obtained results with the corresponding discussion. It starts with the optical properties and the colorimetric results, continues with the micro-structural chemical characterization and the micro-structural morphological analysis and in Chapter VIII the obtained results and the clinical significance will be associated. The conclusions are presented in Chapter IX.

Chapter X groups the references used and cited through this PhD Thesis. the Chapter XI collects the scientific production derived from this PhD Thesis until the date of submission and publication.

Finally, annexes will be attached, which are basically all the required documents to prove the 3 months research stage performed in order to fulfill the requirements for the International PhD Title and the report of two external PhD professors.

CAPÍTULO II
REVISIÓN DE LA LITERATURA

II.1. Cerámicas

II.1.1. Historia de las Cerámicas

Es probable que la odontología moderna tuviera sus inicios en el año 1728, cuando Pierre Fauchard publicó un tratado describiendo diversos tipos de restauraciones dentales, incluyendo un método para la construcción de dentaduras artificiales de marfil (Van Noort, 2002; Gomes y col., 2008; Kelly y Benetti, 2011).

En 1770, el boticario Alexis Duchateau, cansado del uso de una prótesis pigmentada y maloliente, tuvo la idea de utilizar la porcelana como material dental, al observar que los recipientes de porcelana que contenían las sustancias químicas con las que trabajaba no sufrían cambios de color ni de textura como consecuencia de los materiales que albergaban. Se le presentaron grandes problemas durante el proceso de fabricación que sólo fueron superados cuando solicitó ayuda al dentista de París, Nicholas Dubois de Chémant (Van Noort, 2002; Gomes y col., 2008; Kelly y Benetti, 2011).

En 1774, de Chémant, después de trabajar con diferentes fórmulas de porcelana y utilizando posteriormente hornos de alta tecnología de la fábrica “*Guehard Porcelain*”, logró fabricar una dentadura completa para Duchateau. Las dentaduras de porcelana representaron un gran paso adelante, y recibió honores públicos de “*Academy of Sciences*” y de “*Academy of Medicine of Paris University*”. En 1776, la fabricación de la porcelana dental fue el tópico de un artículo de revisión presentado a “*Academy of Science*”. De Chémant en 1792 patentó el proceso para la fabricación de dientes de porcelana. A esto le siguió, en el siguiente siglo (1857), la introducción de las incrustaciones de porcelana por Maynard en Washington (Van Noort, 2002; Gomes y col., 2008; Kelly y Benetti, 2011).

En 1888, Charles Henry Land, dentista en Detroit, después de varios experimentos con materiales cerámicos, proyectó y patentó una tecnología de manipulación de *inlays* cerámicos, confeccionados sobre una lámina de platino. Aunque obtuvo éxito, la aplicación de estos trabajos fue limitada, pues las

técnicas de cocción todavía no estaban totalmente dominadas, y las técnicas de fijación de las coronas sobre las estructuras dentarias remanentes sólo era por yuxtaposición de los cementos, ya que no existían aún las técnicas de adhesión (Kina y Brugueras, 2011).

Con la invención del horno eléctrico en 1894, y de la porcelana de baja fusión en 1898, Land finalmente tuvo la posibilidad de elaborar coronas totalmente cerámicas sobre la lámina de platino. Sin embargo, sólo en 1903, el perfeccionamiento de las cerámicas fundidas a altas temperaturas fue lo que permitió a Charles Land la introducción de las coronas *jacket* de porcelana, abriendo así la entrada de la cerámica en la Odontología Restauradora (Kina y Brugueras, 2011).

Sin embargo, desde que Taggart en 1907 introdujera la técnica de las incrustaciones coladas, los metales habían sido aceptados como las restauraciones dentales más seguras, debido a su mayor resistencia mecánica y a su mayor facilidad de preparación comparados con las cerámicas (Van Noort, 2002; Gomes y col., 2008).

Desde 1950 hasta la actualidad se han presentado diversas mejorías en el diseño y fabricación de los materiales cerámicos. En los años cincuenta el desarrollo de polvos cerámicos más finos, diseñados para el uso de hornos al vacío o con baja presión de aire, produjo el mayor cambio en este campo. Los años sesenta aportaron la adhesión de la porcelana a aleaciones de oro y núcleos de alúmina con alta resistencia. Durante este mismo periodo, los protésicos empezaron a entender el significado de la transmisión de luz y los diferentes índices de refracción de los materiales cerámicos con lo cual, desarrollaron técnicas para elaborar restauraciones cerámicas más naturales (Terry y col., 2009).

Los años setenta introdujeron las cerámicas de hombro y nuevas técnicas para desarrollar restauraciones metal-cerámicas con hombro cerámico. Los años ochenta representaron un punto de inflexión en el desarrollo de las cerámicas dentales con el mayor logro en la resistencia y estética con la mejora de la técnica *slip-casting* para el desarrollo de un núcleo de alúmina de mayor resistencia. Además se introdujo la técnica de adhesión

de composites dentales sobre la porcelana tratada con ácido, lo que permitió la fabricación y el uso de carillas cerámicas. Los años noventa permitieron la introducción de sistemas cerámicos prensados mediante el uso de restauraciones de porcelana reforzadas con leucita, utilizando la técnica de la cera perdida y el prensado caliente (Terry y col., 2009).

El inicio del presente siglo ha evidenciado el desarrollo continuo en resistencia y estética con la introducción del sistema CAD-CAM (*Computer aided design – Computer aided manufacturing*) para la producción de restauraciones dentales a partir de infraestructuras de zirconia. Estos avances en los materiales cerámicos han expandido y creado una nueva dimensión en las posibilidades de tratamiento para el futuro. El conocimiento de los atributos y las capacidades de cada uno de estos sistemas de restauración puede proveer una intuición para su selección (Terry y col., 2009; Miyazaki y col., 2009).

II.1.2. Definición

Etimológicamente, cerámica viene del griego *keramos* y significa tierra quemada, hecho de tierra, material quemado. Curiosamente, las cerámicas se suelen definir por lo que no son; no son metálicas y no son orgánicas, es decir, son materiales inorgánicos y no metálicos, que constituyen objetos sólidos y que son confeccionados por el hombre mediante el horneado de minerales básicos a temperaturas elevadas, y en cuya estructura final se diferencian una fase amorfa (vidrio) y otra cristalina (cristales). (Álvarez-Fernández y col., 2003).

Así, todas las cerámicas, tanto las más finas, como las más ordinarias están constituidas fundamentalmente por los mismos materiales, con la única diferencia presente en la proporción de sus componentes básicos y en el proceso de cocción empleado (Figura 1). Los productos cerámicos normalmente están compuestos por $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (caolín), SiO_2 (sílice o también llamada cuarzo) y SiAl_4O_8 (feldespato). (Van Noort, 2002; y Álvarez-Fernández y col., 2003).

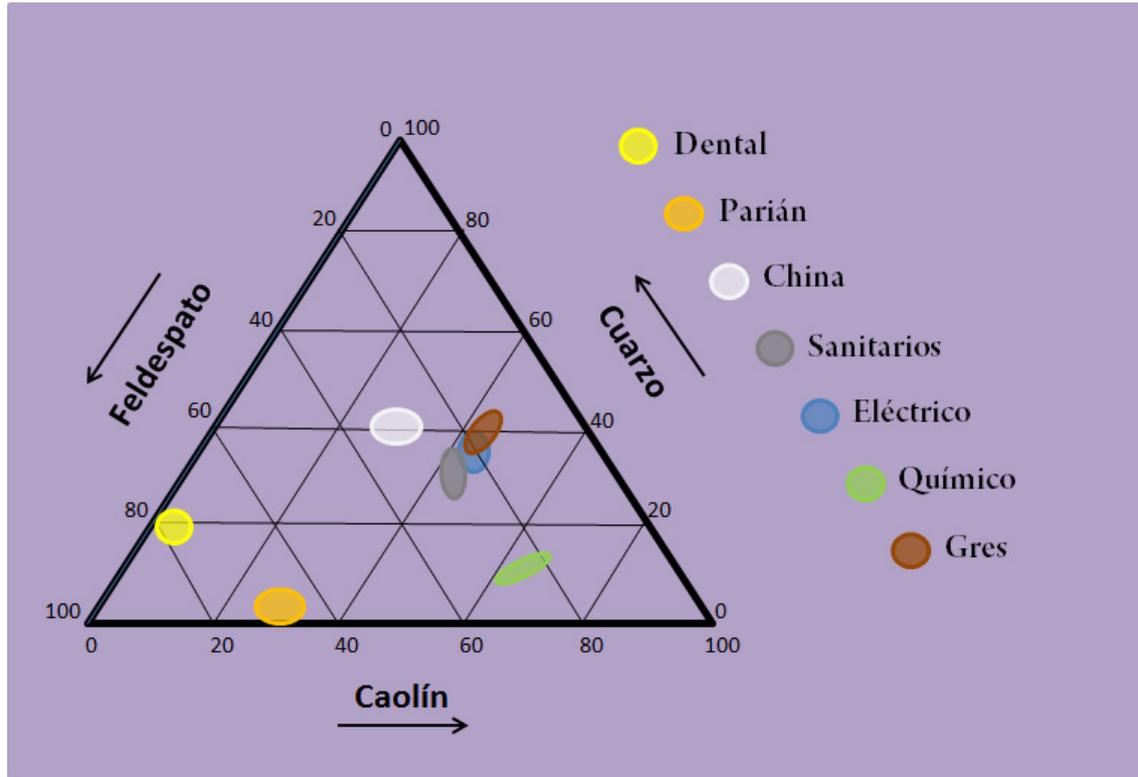


Figura 1. Diagrama de fase terciaria del cuarzo, caolín y feldespato (Tomado y modificado de Kelly and Benetti, 2011)

Dependiendo de los distintos compuestos que los integran, del tamaño del grano, la temperatura de cocción, etc., se crea un amplio espectro de materiales cerámicos que abarcan loza, gres, porcelana y vidrio; siendo las cerámicas dentales tan sólo un pequeño grupo dentro de este espectro (Van Noort, 2002; Álvarez-Fernández y col., 2003).

La porcelana dental es una cerámica de mayor calidad, menos porosa, más rígida, con excelente estética y mejores cualidades superficiales. En ella sólo se emplean componentes de gran pureza debido a los requisitos ópticos que tiene que ofrecer. El caolín es responsable de la manipulación y moldeado de la masa, pero confiere una gran opacidad cuando se presenta en cantidades mayores al 10%, motivo por el cual se redujo progresivamente su presencia hasta niveles mínimos (3-5%), por lo tanto, se considera que las porcelanas dentales son vidrios feldespáticos (75-85%), que suele ser feldespato de potasio ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$) o feldespato sódico ($Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2$), con inclusiones cristalinas de sílice (12-22%). El aumento de la cantidad de

feldespato origina una alta transmisión de luz debido a la ausencia de la porcelanita. Esto permite una migración en la composición de la porcelana, de la zona de la porcelanita a la zona de la leucita (Kelly y col., 1996; Van Noort, 2002; Álvarez-Fernández y col., 2003; y Kelly y Benetti, 2011).

La unión de sus componentes se obtiene mediante fusión a altas temperaturas, constituyendo una estructura compleja, con núcleos cristalinos no incorporados a la matriz vítrea formada que actúan como estructura de refuerzo, haciéndolos mucho más resistentes que los vidrios comunes. Debido a su naturaleza vítrea y cristalina (núcleos cristalinos), presentan una interacción de reflexión óptica más elaborada, muy semejante a la estructura dental; y gracias a su inercia química característica, y a que sus propiedades de solubilidad y corrosión son bastante adecuadas, posibilitan la construcción de restauraciones con buena apariencia y tolerancia al medio bucal. Otro atributo importante es que son excelentes aislantes, con baja conductividad y difusión térmica y eléctrica (Kina y Brugueras, 2011).

No obstante, sus cualidades mecánicas presentan un comportamiento poco plástico, con propiedades de tensión bajas, convirtiéndose en un material con baja maleabilidad y sensiblemente friable, contraindicando su utilización en zonas de soporte de carga y estrés masticatorio. Así, se consideraron diferentes mecanismos para mejorar sus características, reduciendo su potencial de fallo bajo estrés. Estos mecanismos involucran el fortalecimiento de las estructuras cerámicas mediante un soporte interno que presenta una adecuada resistencia y unión a sus estructuras, transmitiendo las tensiones de un sustrato a otro (Kina y Brugueras, 2011).

II.1.3. Sistemas Convencionales

II.1.3.1. Porcelanas Feldespáticas

Estos materiales cerámicos son minerales parcialmente cristalinos (feldespato, sílica y alúmina) dispersados en una matriz de vidrio. La ausencia

de una estructura cristalina regular es responsable de las propiedades ópticas favorables para mimetizar al esmalte dental pero también causa la fragilidad. La baja resistencia flexural (60-120MPa) de las cerámicas en base a sílica hace que requieran el soporte de estructuras de aleaciones metálicas para resistir las fuerzas oclusales naturales y algunas otras influencias intraorales. Es por este motivo que las prótesis extensas, hechas únicamente con este material, se fracturan fácilmente debido a la propagación de grietas o defectos resultantes del proceso de su elaboración (McLean, 2001; Álvarez-Fernández y col., 2003; Terry y col., 2009).

Esta observación clínica permitió la introducción de infraestructuras metálicas para compensar la baja resistencia a la fractura de la porcelana, naciendo así las prótesis metal-cerámicas. Esto marcó un hito en el avance tecnológico de la prótesis dental, y a partir de esto, la porcelana dental pudo ser utilizada para rehabilitaciones extensas. Una serie de avances contribuyó a la mejora de las cerámicas y a la disciplina de la prótesis fija, que incluyen: 1) una técnica superior en el proceso de elaboración de la cerámica, 2) la introducción de cerámicas de mediana y alta fusión, 3) el uso del horno de porcelana eléctrico, 4) los materiales de impresión elastoméricos, y 5) la turbina de alta velocidad (McLean, 2001; Álvarez-Fernández y col., 2003; Kelly y Benetti, 2011).

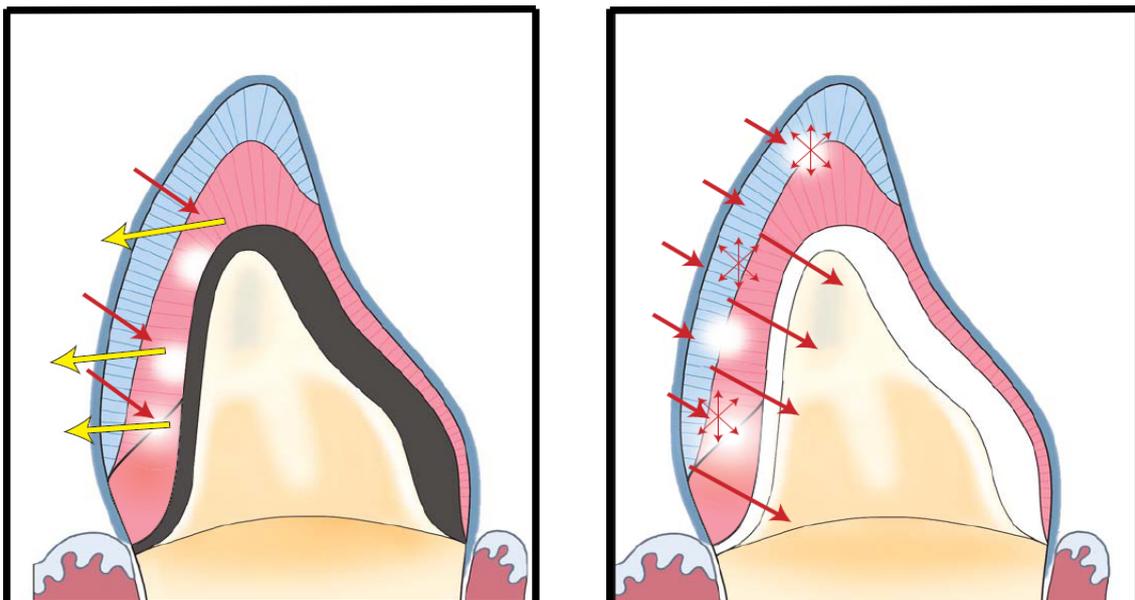


Figura 2.Comportamiento de la luz en un sistema metal-cerámico y en uno de cerámica pura (Tomado de Raptis, 2006)

El uso de estas prótesis ha minimizado el problema de la fragilidad de la porcelana; sin embargo, tienen una estética limitada debido a la presencia del metal, que actúa como una barrera para la transmisión de la luz, dándole a las restauraciones dentales un aspecto opaco antiestético. Construir prótesis a partir de una base metálica (opaca de color gris) no se asemeja nada a las estructuras dentales, y técnicamente no es tarea fácil (Figura 2).

Esconderla o enmascararla bajo finas capas de cerámica y transmitir al observador la impresión de su inexistencia, dando todas las características de color y translucidez de un diente natural, necesita una combinación de destreza y gran conocimiento técnico del dentista y de su ceramista (Figura 3). Así, es común observar situaciones clínicas en que tallados inadecuados o algunas deficiencias técnicas en la aplicación de la cerámica lleven a un efecto opaco exagerado del trabajo protésico, alejándose mucho de las características ópticas de un diente natural (Álvarez-Fernández y col., 2003; Kina y Brugueras, 2011).



Figura 3. Procedimientos para enmascarar el metal en las coronas metal-cerámica

Otra desventaja es la presencia de un halo oscuro en la región cervical y la pigmentación oscura de las encías debido a los iones metálicos de la infraestructura (Figura 4). Contrariamente, las restauraciones libres de metal preservan el color del tejido blando de una forma más similar al natural, de lo que podría hacer una restauración metal porcelana. Adicionalmente, las cerámicas no sufren acoplamiento galvánico, como se observa con los metales (Chevalier y Gremillard, 2009).



Figura 4. Desventajas del uso de las coronas metal-cerámica

Weinstein y col. introdujeron uno de los principales avances en porcelana en 1962 con el desarrollo de una fórmula que podía ser cocida sobre aleaciones dentales de oro, convirtiéndose en un avance fundamental en estética dental. Esto fue publicado en un artículo en el *Journal of American Ceramics Society*. La estructura dorada permitía obtener mejores resultados estéticos después de las aplicaciones de la cerámica dental, comparada con la estructura gris opaca ampliamente utilizada (McLean, 2001; Kelly y Benetti, 2011).

II.1.3.2. Porcelanas Aluminosas

Después de la introducción de la primera corona de porcelana feldespática hecha por Land en 1903, el interés y la demanda por materiales restauradores no metálicos y biocompatibles aumentó tanto para dentistas como para los pacientes. McLean y Hughes (1965) introdujeron el óxido de aluminio (Al_2O_3), como una fase de refuerzo (50%), a la porcelana feldespática, mejorando sus propiedades mecánicas (dos veces más resistencia a la fractura que las porcelanas feldespáticas convencionales). La incorporación de componentes para el fortalecimiento de la matriz de vidrio feldespático, permitió

la fabricación de infraestructuras cerámicas sin la presencia del metal, iniciando una era de avances en el desarrollo de nuevos sistemas cerámicos muy utilizados actualmente en las consultas dentales (Conrad y col., 2007; Volpato y col., 2010; Kelly y Benetti, 2011).

A pesar de las mejoras obtenidas, su resistencia todavía era insuficiente y los defectos clínicos de estos materiales como su fragilidad, propagación de grietas, baja resistencia a la tensión, resistencia al desgaste y adaptación marginal continuaron limitando su uso (Conrad y col., 2007; Volpato y col., 2010; Kina y Brugueras, 2011; Kelly y Benetti, 2011).

El comportamiento óptico de las cofias obtenidas con este tipo de material era diferente, obteniéndose estructuras menos translúcidas, debido a la disminución de la transmisión de luz ocasionada por los cristales de alúmina (Conrad y col., 2007; Ban, 2008; Volpato y col., 2010; Kina y Brugueras, 2011).

Si se incorpora alúmina a una porcelana feldespática por encima de un 50% se obtiene una restauración poco estética, mate y muy resistente, motivo por el cual, en el desarrollo progresivo del material, se ha combinado con otras porcelanas que aportan mejores propiedades ópticas para las capas más superficiales de la restauración dejando este compuesto para las capas más internas (Álvarez-Fernández y col., 2003).

II.1.4. Nuevos sistemas cerámicos

Entre finales de los años ochenta y finales de los años noventa se desarrollaron seis enfoques diferentes para evitar la contracción de las cerámicas dentales.

II.1.4.1. Porcelanas vitro-cerámicas

1) Fundición de un vidrio especial (cristales de fluormica tetrasilícica) dentro de un molde de cera perdida, conocidas como **vitro-cerámicas coladas** (p.e. *Dicor® Dentsply International*, York, PA, USA). Compuestas por alúmina y leucita (aluminosilicato potásico). Mayor resistencia que las feldespáticas y

mejor ajuste marginal que los *jackets* convencionales. Cambio de color ocasionado por el agente cementante debido a la presencia de translucidez y mimetismo. En las cerámicas coladas *Dicor*® la translucidez es máxima al carecer de decoloración interna por lo que su efecto de mimetismo es importante aunque tiende ligeramente al gris por la formación de cristales de mica durante el proceso térmico (Van Noort, 2002; Álvarez-Fernández y col., 2003; Kina y Brugueras, 2011).

2) Una cerámica prensada con un aglutinante polvo/polimérico que se expande y cristaliza durante la quema de la cerámica para rellenar el molde de cera perdida, conocidas como ***vitro-cerámicas inyectadas o prensadas*** (p.e. *Cerestore*; Johnson & Johnson, New Brunswick, NJ, USA). Compuestas por alúmina, vidrio de bario y sílice (>50%). Son las de mayor contenido en leucita. Las propiedades físico-mecánicas de las porcelanas inyectadas son buenas, con resistencia a la flexión variable entre 180-200MPa, el doble que las feldespáticas convencionales y su resistencia a la abrasión es similar o algo mayor que el diente natural. Su estética es superior que la aportada por las porcelanas aluminosas, y similar a la conseguida con cerámica infiltrada con vidrio. Además son muy resistentes a la acción de disolventes (sólo tiene acción sobre ellas el ácido fluorhídrico) y la cocción en horno al vacío mejora la resistencia a la fractura, pero no evita la rotura ante impactos (Van Noort, 2002; Álvarez-Fernández y col., 2003; Kina y Brugueras, 2011).

En concreto, la cerámica *IPS Empress*®; (Ivoclar Vivadent, Schann, Liechtenstein), se presenta como lingotes sólidos prensados de fibra de vidrio (leucita o disilicato de litio) y se prensa a alta temperatura en el interior de un revestimiento con base de fosfato. Posteriormente, se desarrolló un segundo tipo de esta porcelana (*IPS Empress*® 2) con una composición química a base de disilicato de litio en elevada proporción (60% en volumen) y ortofosfato de litio en menor proporción, lo cual le confiere distinta microestructura que la *IPS-Empress*® convencional y le proporciona ventajas como un aumento de resistencia a la flexión (350±50MPa). Ello ha conducido a un aumento de las indicaciones para puentes de hasta tres unidades en el sector anterior (Van Noort, 2002; Álvarez-Fernández y col., 2003; Kina y Brugueras, 2011).

3) En el polvo de la alúmina ligeramente sinterizada se infiltra vidrio entre sus partículas porosas, también conocidas como ***vitro-cerámicas infiltradas con vidrio*** (p.e. *VITA In-Ceram® Alúmina*; Vita Zahnfabrick, BadSäckingen, Germany). Son las de mayor contenido de alúmina (85%) y, por tanto, las de más elevada resistencia flexural (500-630MPa), por lo que se pueden indicar no sólo para coronas unitarias sino también para puentes anteriores de pequeño tamaño. En esta cerámica entre las partículas del polvo sinterizado de alúmina, se infiltra vidrio, lo que proporciona una estructura sumamente resistente, debido en parte, a que los cristales de óxido de aluminio muy condensados limitan la propagación de fisuras y a que la infiltración de vidrio elimina la porosidad residual. Precisa una técnica muy elaborada y debido a su elevado contenido en alúmina (75-85% para *VITA In-Ceram®* frente al 50% para las porcelanas aluminosas) es muy opaca, por lo que debe ser recubierta con porcelana por sinterizado para obtener las características ópticas adecuadas (Van Noort, 2002; Álvarez-Fernández y col., 2003; Kina y Brugueras, 2011).

Basado en el mismo sistema, Vita presenta dos variaciones del sistema original: *VITA In-Ceram® Spinell*, que agrega además del óxido de aluminio, el óxido de magnesio (aluminato de magnesio $MgAl_2O_4$) cristalizado. Las estructuras obtenidas son muy traslúcidas, pero esto conlleva a una resistencia a la flexión menor (15 al 40% menos que las de alto contenido en alúmina), limitando su uso a restauraciones únicas anteriores, por lo que nunca deberán utilizarse en dientes posteriores (Van Noort, 2002; Álvarez-Fernández y col., 2003; Kina y Brugueras, 2011).

El sistema se completa con *VITA In-Ceram® Zirconio*, que está constituido por una mezcla de óxido de alúmina (69%) con óxido de zirconio tetragonal (31%), que resulta en un aumento significativo de la resistencia a la flexión, dando uno de los valores de tenacidad más altos entre los sistemas cerámicos y una resistencia de 700MPa. Esta mejora en la resistencia mecánica origina un detrimento en la calidad óptica, generando un sistema sensiblemente opaco. Sus indicaciones son, por lo tanto, para coronas unitarias como para prótesis fijas de tres elementos (Van Noort, 2002; Álvarez-Fernández y col., 2003; Kina y Brugueras, 2011).

II.1.4.2. Cerámicas poli-cristalinas

1) Fresado, asistido por ordenador, de bloques sólidos completamente densos (p.e. *CEREC*[®]; Sirona, Bensheim, Germany);

2) Fabricación asistida por ordenador de un molde (de mayor tamaño), a partir de un bloque prensado de polvo de alúmina, del cual al ser sinterizado se obtiene un tamaño menor, debido a la contracción del material (p.e. *Procera*[®]; Nobel Biocare, Zürich, Switzerland);

3) Fresado asistido por ordenador de un molde (de mayor tamaño) a partir de bloques de zirconia ligeramente sinterizados, que luego serán sinterizados a su tamaño final (p.e. *LAVA*[™], *3M ESPE*; *VITA In-Ceram*[®] YZ, *Vita-Zahnfabrik*; *IPS e.maxZirCAD*, *Ivoclar Vivadent*, *Procera*[®] Zirconia, *Nobel Biocare*).

II.1.5. Uso de la zirconia como biomaterial

II.1.5.1. Generalidades

La mejora progresiva de las propiedades mecánicas de las cerámicas dentales ha dado lugar a un aumento de las restauraciones libres de metal. Los sistemas de zirconia disponibles en odontología incluyen cerámicas infiltradas de vidrio con un contenido al 35% de zirconia parcialmente estabilizada y cerámicas con un contenido de óxido de zirconio mayor al 90%, la cual es zirconia tetragonal estabilizada con itria (Y-TZP). Debido a las propiedades mecánicas superiores de las cerámicas Y-TZP, estos materiales tienen un amplio rango de aplicaciones clínicas, desde pilares para implantes y restauraciones de coronas únicas hasta dentaduras parciales fijas que involucran varios elementos (Cavalcanti y col., 2009).

Actualmente, la zirconia es usada ampliamente con propósitos industriales. Las investigaciones y el posterior desarrollo de la zirconia como biomaterial, comenzó al final de los años sesenta, cuando Helmer y Driskell en 1969 publicaron el primer artículo sobre las diferentes aplicaciones biomédicas

de la zirconia. Desde entonces, la investigación basada en el trabajo de Garvie y Nicholson (1972) se ha enfocado en la cerámica en base a zirconia parcialmente estabilizada con óxido de itrio (Y-PSZ), así como también al policristal de zirconia tetragonal con óxido de itrio (Y-TZP), debido a que ambos exhiben alta biocompatibilidad y una resistencia a la fractura mejorada (Piconi y Maccauro, 1999; Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

En general, los biomateriales modernos en base a zirconia deberían cumplir los requerimientos descritos por la norma ISO (International Organization for Standardization) 13556. Este material tiene diferentes aplicaciones en la medicina contemporánea pero la más extendida es la fabricación de cabezas de fémur en base a Y-TZP para el reemplazo total de cadera. La primera publicación de este uso fue realizada por Christel y col. en 1988 (Piconi y Maccauro, 1999; Vagkopoulou y col., 2009).

II.1.5.2. Zirconio

Se ha dado el nombre de *zircon* a una gema en tiempos remotos. El nombre del metal, zirconio, viene de la palabra árabe *zargon* (de color dorado), que a su vez viene de dos palabras persas *Zar* (oro) y *Gun* (color). En 1789, el químico alemán Martin Heinrich Klaproth identificó el óxido de zirconio (ZrO_2), también conocido como zirconia, y fue aislado por el químico sueco Jöns Jakob Berzelius en 1824 (Piconi y Maccauro, 1999; Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

El zirconio es un metal de transición cuyo símbolo es Zr, su número atómico es 40 y su peso atómico 91,22. Es lustroso y excepcionalmente resistente a la corrosión. El zirconio puro existe en una forma cristalina como un metal blanco y dúctil, y de un modo amorfo, como un polvo negro azulado. El zirconio tiene un punto de fusión de 2128°K (1855°C) y un punto de ebullición de 4682°K (4409°C). Es el número 18 en abundancia entre todos los elementos de la corteza terrestre, sin embargo no se encuentra en estado puro sino como óxido: ZrO_2 o unido a óxidos de silicato: $ZrO_2 \times SiO_2$ (Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

II.1.5.3. Dióxido de Zirconio

El dióxido de zirconio (ZrO_2), conocido como zirconia, es un óxido cristalino blanco. Aunque la zirconia no existe en la naturaleza en estado puro, se encuentra en un estado más natural y con estructura monoclinica, conocido como badelita; y sintéticamente como derivado de la arena del zircón ($ZrSiO_4$). A temperatura normal, tiene una estructura cristalina hexagonal compacta. El interés de usar la zirconia como un biomaterial es debido a su resistencia mecánica, química y estabilidad dimensional, y a su módulo elástico similar al acero inoxidable (Piconi y Maccauro, 1999; Terry y col., 2009, Vagkopoulou y col., 2009;). La zirconia tiene una densidad normal de $6,0g/cm^3$, mientras que la densidad teórica (100% densa) del óxido de zirconio es $6,51g/cm^3$. Mientras más cercanos estén estos dos valores de densidad, menos espacio habrá entre las partículas, lo que significa una mayor resistencia y una superficie más lisa (Terry y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

La zirconia se obtiene como un polvo blanco, el cual posee propiedades ácidas y básicas. Los cristales están organizados en células cristalinas (malla), las cuales pueden ser categorizadas en 3 fases cristalográficas: 1) la *cúbica* (C) en la forma de un prisma recto con lados cuadrados, 2) la *tetragonal* (T) en la forma de un prisma recto con lados rectangulares, y 3) la *monoclinica* (M) en la forma de un prisma deforme con lados paralelepípedos (Piconi y Maccauro, 1999; Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

II.1.5.4. Diagrama de Fases

La fase cúbica ($Fm3m$) es estable por encima de los $2370^\circ C$ y tiene propiedades mecánicas moderadas. Esta fase tiene una forma cúbica con lados cuadrados, tiene una densidad de $6,27g/cm^3$.

La fase tetragonal ($P4_2/nmc$) es estable entre 1170 y $2370^\circ C$, esta estructura tiene un prisma recto con lados rectangulares. Permite obtener una cerámica con propiedades mecánicas mejoradas, con una densidad de $6,1g/cm^3$.

La fase monoclinica ($P2_1/c$), la cual es estable desde temperatura ambiente hasta 1170°C , se presenta como un paralelepípedo deforme. Presenta un reducido rendimiento mecánico con una densidad de $5,6\text{g/cm}^3$, y puede contribuir a una reducción en la cohesión de las partículas cerámicas y también en la densidad (Figura 5). En términos de resistencia, es esencial limitar la cantidad de fase monoclinica debido a su baja densidad (Piconi y Maccauro, 1999; Denry y Kelly, 2008; Cavalcanti y col., 2009; Terry y col., 2009; Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

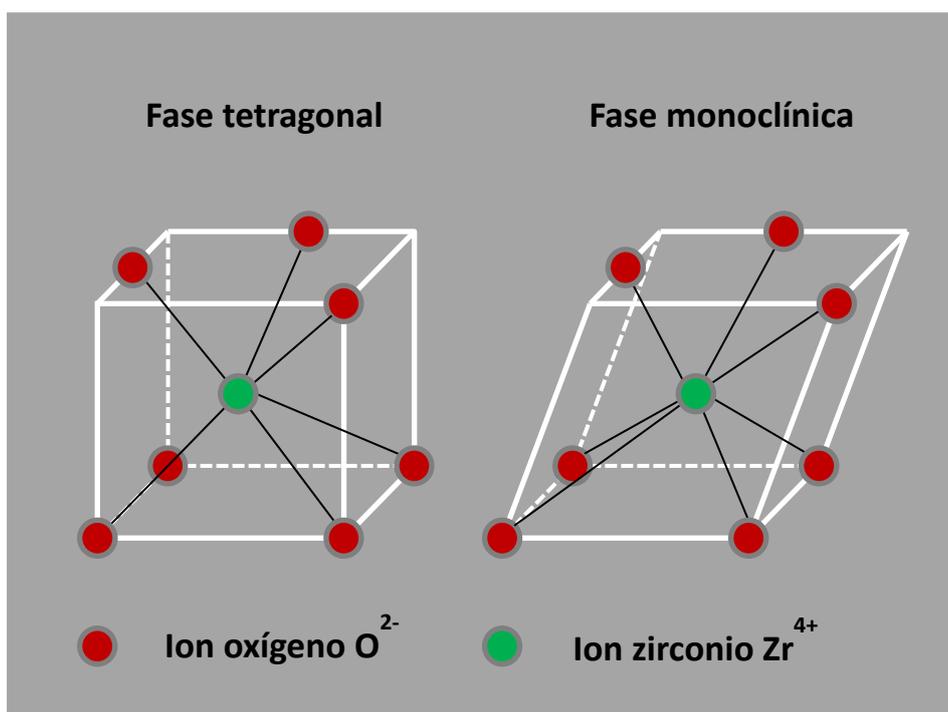


Figura 5. Fases cristalográficas representativas de la zirconia

Durante el enfriamiento, en una temperatura alrededor de 100° por debajo de los 1070°C , ocurre una transformación $T \rightarrow M$, la cual se asocia a una expansión volumétrica del 3-4%. Las fuerzas generadas por dicha expansión originan grietas en las cerámicas de zirconia pura, las cuales, después de haber sido sinterizadas entre $1500\text{-}1700^\circ\text{C}$, pueden romperse en pedazos a temperatura ambiente. Ruff y col. describieron en 1929 la viabilidad para estabilizar la fase C a temperatura ambiente agregando cantidades pequeñas de CaO (Piconi y Maccauro, 1999; Denry y Kelly, 2008; Cavalcanti y col., 2009; Vagkopoulou y col., 2009; Terry y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

II.1.5.5. Zirconia estabilizada

La zirconia estabilizada es una mezcla de polimorfos de zirconia, ya que se han añadido insuficientes óxidos cúbicos en fase de formación (estabilizador) y se obtiene una mezcla de zirconia cúbica y tetragonal metaestable. Agregar una cantidad pequeña de este estabilizador a la zirconia pura producirá una estructura de fase tetragonal a una temperatura mayor a 1000°C y una mezcla de fase cúbica y fase monoclinica (o tetragonal) a una temperatura menor. Esta zirconia parcialmente estabilizada se conoce como (PSZ) de sus siglas en inglés *Partially Stabilized Zirconia* (Piconi y Maccauro, 1999; Terry y col., 2009; Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

Se pueden agregar diversos óxidos para estabilizar las fases tetragonal y/o cúbica, por ejemplo: óxido de magnesio (MgO), óxido de itrio (Y_2O_3), óxido de calcio (CaO) y óxido de cerio (Ce_2O_3). Cualquiera de estos óxidos genera un material multifásico a temperatura ambiente, conocido como poli-cristal tetragonal de zirconia (TZP, *Tetragonal Zirconia Polycrystals*). La microestructura de este material a temperatura ambiente, generalmente consiste de zirconia cúbica (fase mayor) con precipitados de zirconia tetragonal y monoclinica (fase menor). Estos precipitados pueden existir como granos fronterizos o dentro de los granos cúbicos de la matriz (Piconi y Maccauro, 1999; Terry y col., 2009; Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

Garvie y Nicholson (1972) demostraron que mejoró la resistencia mecánica de la PSZ debido a la distribución fina y homogénea de la fase monoclinica dentro de la matriz cúbica. El desarrollo de la zirconia como material de ingeniería estuvo marcado por el aporte de Garvie y col. (1975), quienes demostraron cómo obtener la mejor transformación de las fases T→M para lograr mejoras en la resistencia mecánica y dureza de las cerámicas PSZ. Estos autores observaron que los precipitados tetragonales meta-estables finamente dispersos dentro de la matriz cúbica eran capaces de transformarse en precipitados monoclinicos cuando se aliviaba la fuerza ejercida sobre ellos por la matriz (por ejemplo: el avance de una grieta sobre el material). En este caso, el campo de fuerza asociado con la expansión, debido a la

transformación de fases, actúa en contra del campo de fuerza que promueve la propagación de la grieta. Con esto se logra una mayor dureza del material debido a que la energía asociada con la propagación de la grieta se disipa, tanto en la transformación T→M como en superar la fuerza de compresión generada por el aumento de volumen (Piconi y Maccauro, 1999; Denry y Kelly, 2008; Vagkopoulou y col., 2009).

Se puede lograr el desarrollo de los precipitados tetragonales por la adición de alrededor de un 8mol% de MgO a la ZrO₂. Esto permite la formación de una microestructura totalmente cúbica a 1800°C y la nucleación dentro de la matriz de la fase tetragonal metaestable durante el enfriamiento y envejecimiento. Las cerámicas PSZ se pueden obtener también en el sistema ZrO₂-Y₂O₃. Sin embargo, como ya se conoce, en este sistema es posible obtener también cerámicas que a temperatura ambiente presentan sólo fase tetragonal (TZP). Este resultado fue presentado por primera vez por Riethy col. (1976) y por Gupta col. (1978). Los materiales de TZP contienen aproximadamente 2-3mol% de Y₂O₃(itria) y están totalmente compuestos por granos tetragonales con tamaños del orden de los cientos de nanómetros. La fracción de la fase tetragonal retenida a temperatura ambiente depende del tamaño de los granos del contenido de itria y del grado de constreñimiento impuesto por la matriz (Piconi y Maccauro, 1999; Denry y Kelly, 2008; Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

II.1.5.6. 3Y-TZP

La zirconia de uso biomédico normalmente contiene 3mol% de itria (Y₂O₃) como estabilizador (3Y-TZP). La estabilización de los cationes Y³⁺ y Zr⁴⁺ son distribuidos de forma aleatoria en los lugares catiónicos, mientras que la neutralidad eléctrica es conseguida por la creación de vacancias de oxígeno. 3Y-TZP está disponible en odontología para la fabricación de coronas dentales y dentaduras parciales fijas. Estas restauraciones son fabricadas por un fresado suave de bloques pre-sinterizados y una posterior sinterización a altas temperaturas, o por un fresado rígido de bloques completamente sinterizados (Denry y Kelly, 2008; Kelly y Benetti, 2011).

Las propiedades mecánicas de 3Y-TZP dependen notablemente del tamaño del grano. Por encima de un tamaño crítico, será menos estable y más susceptible a la transformación espontánea $T \rightarrow M$, mientras que granos más pequeños ($<1\mu\text{m}$) estarán asociados con una baja tasa de transformación. Por otra parte, por debajo de cierto tamaño ($\sim 0,2\mu\text{m}$) no será posible dicha transformación, lo que llevará a una reducida resistencia a la fractura. Consecuentemente, las condiciones de sinterización tienen un fuerte impacto en la estabilidad y en las propiedades mecánicas del producto final, ya que ellas determinan el tamaño del grano. Altas temperaturas de sinterización y tiempos de sinterización prolongados originarán granos de mayor tamaño (Denry y Kelly, 2008).

Los sistemas en base a 3Y-TZP disponibles actualmente para bloques pre-sinterizados utilizan, dependiendo del fabricante, temperaturas de sinterización entre 1350 a 1550°C. Este rango bastante amplio de temperatura origina el tamaño del grano del producto final y su posterior estabilidad (Denry y Kelly, 2008). Los sistemas sinterizados de Y-TZP mostraron una resistencia flexural promedio de 900-1000MPa (Luthardt y col., 2004).

Lefevre en 1963, en un estudio detallado de la zirconia, informó de la existencia de una fase tetragonal estable a temperatura ambiente. Esta fase no había sido reportada antes. Scott (1975) estableció que el diagrama de fases de 3Y-TZP contenía alguna cantidad de zirconia cúbica. Chevalier y col. (2004) demostró que se debería evitar la presencia de la fase cúbica en 3Y-TZP para aplicaciones biomédicas, ya que causa una distribución desigual de los iones estabilizadores de itria. Los granos cúbicos están enriquecidos con itrio mientras que los granos tetragonales alrededor están mermados en su presencia, y por lo tanto, se hacen menos estables (Scott, 1975; Chevalier y col., 2004; Denry y Kelly, 2008).

II.1.5.7. Métodos para la fabricación de los bloques de zirconia

Normalmente, los polvos utilizados en la fabricación de los bloques de 3Y-TZP (Figura 6) tienen un aglutinante que lo hace apto para el prensado. También contiene alrededor del 2% en peso de HfO_2 , clásicamente difícil de

separar del ZrO_2 . Estos polvos tienen variaciones pequeñas en su composición química y consisten de aglomerados secados por aspersion (~60 μ m de diámetro) de cristales mucho más pequeños, mayor a los 40nm en diámetro. Los bloques son fabricados mediante un prensado frío isostático y el tamaño del poro promedio del polvo compactado es muy pequeño (20-30nm) con una distribución muy estrecha (Terry y col., 2009).



Figura 6. Bloque de zirconia para el sistema CAD-CAM

El aglutinante es después eliminado con un tratamiento de calor previo al sinterizado. Este paso debe ser controlado cuidadosamente por el fabricante, sobre todo la velocidad de calentamiento y la temperatura del pre-sinterizado. Si la velocidad es muy rápida, la eliminación del aglutinante y los productos asociados podría generar grietas en los bloques, por lo que se prefieren velocidades de calentamiento más lentas (Terry y col., 2009).

La temperatura de pre-sinterización de los bloques afecta la dureza y el fresado. Estas dos características actúan en direcciones opuestas: se necesita una adecuada dureza para el manejo de los bloques pero si la dureza es muy alta, puede ser perjudicial para el fresado. Esta temperatura también puede afectar la rugosidad de los bloques, temperaturas globales mayores genera superficies más rugosas. La elección de una adecuada temperatura es crítica.

El fresado será mejor si se realiza en dos pasos. Se hace primero un fresado brusco a una velocidad de avance baja y luego un fresado fino a una velocidad mayor (Terry y col., 2009).

II.1.5.8. Coloreado de los bloques de zirconia

Las restauraciones pueden ser coloreadas después del fresado, mediante inmersión en soluciones de varias sales metálicas como cerio, bismuto, hierro o una combinación de ellas. El color se obtendrá durante el estado final de sinterización. La concentración de la solución influirá en el color final, sin embargo, concentraciones tan bajas como 0,01mol% son suficientes para producir una coloración satisfactoria. La temperatura de sinterización final también influirá en el color obtenido, por lo que es importante respetar las indicaciones del fabricante. Esta coloración con varios dopantes parece no afectar a la fase cristalina o a las propiedades mecánicas del producto final. Alternativamente, se pueden agregar pequeñas cantidades de varios óxidos metálicos al polvo inicial como otro método de coloración (Denry y Kelly, 2008).



Figura 7. Coloreado de la zirconia previa al sinterizado

II.1.5.9. Sistemas CAD-CAM

La utilización de la tecnología computarizada está empezando a ser una parte más integral de cómo los clínicos restauran la dentición humana. La tecnología CAD-CAM, que ha sido utilizada en la industria automovilística y aeroespacial por mucho tiempo, viene siendo utilizada en los últimos 25 años en Odontología. El desarrollo en la exactitud de los escáneres 3D, la expansión en la capacidad de los software, el fresado a precisión en los sistemas CAD-CAM y los nuevos materiales no metálicos hacen de la odontología una de las disciplinas con cambios constantes y que suceden rápidamente (Terry y col., 2009; Davidowitz, 2011).

Esta tecnología fue desarrollada con el fin de resolver 3 desafíos: 1) Garantizar una adecuada resistencia a la restauración, especialmente para dientes posteriores; 2) Crear restauraciones con una apariencia natural; 3) Hacer restauraciones más exactas, en menos tiempo y de una manera más fácil (Terry y col., 2009; Davidowitz, 2011).

Desde su desarrollo en 2001, el fresado directo de cerámicas de bloques pre-sinterizados de 3Y-TZP se ha hecho cada vez más popular en odontología y es ofrecido por un creciente número de fabricantes. Se escanea rápidamente el molde de escayola, el patrón de cera o directamente la preparación en boca (ésta es la última versión de estos sistemas), y utilizando un software computarizado (*Computer Aided Design; CAD*) se obtiene el diseño de una restauración más amplia; luego, un bloque de cerámica es fresado por asistencia computarizada (*Computer Aided Machining; CAM*), para finalmente ser sinterizado a altas temperaturas (Luthardt y col., 2004; Miyazaki y col., 2009; Davidowitz, 2011).

Existen diversas variaciones de este proceso dependiendo de cómo se realiza el escaneado y cómo se compensa la alta contracción del 3Y-TZP (~25%) en el proceso de sinterización (Figura 8).

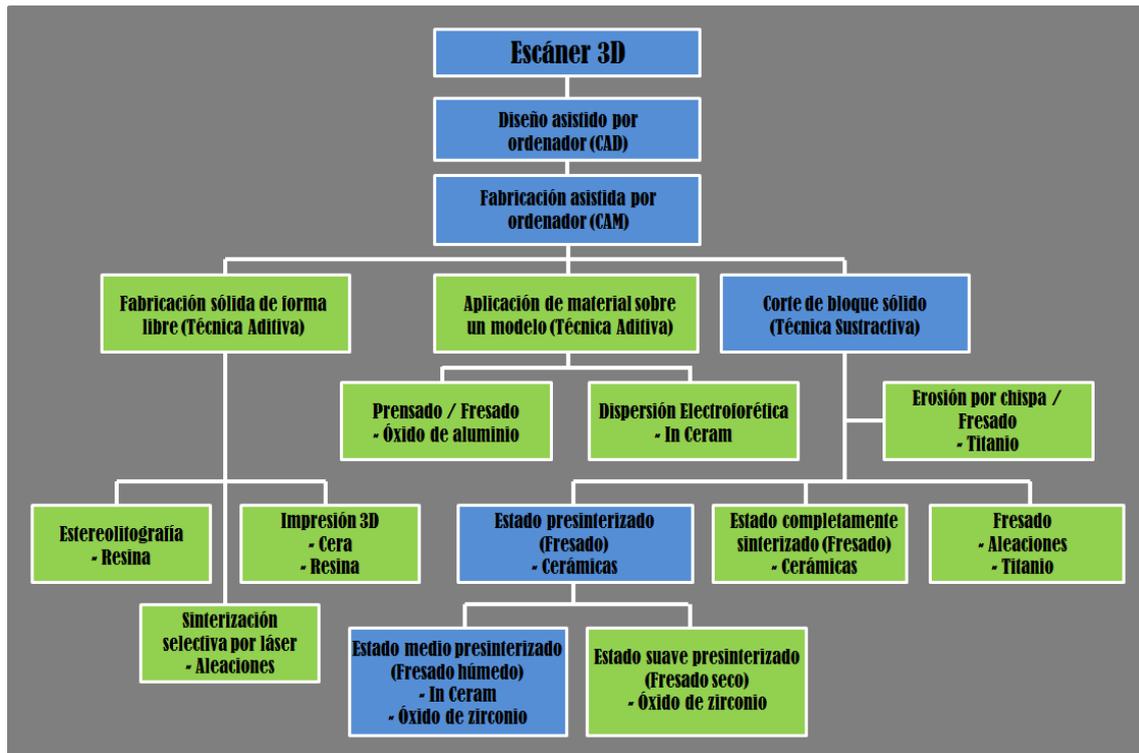


Figura 8. Variaciones del Sistema CAD-CAM

II.1.5.10. Proceso de sinterización de la zirconia

La sinterización de las restauraciones fresadas tiene que ser cuidadosamente controlada, utilizando hornos programados y respetando las condiciones que dan los fabricantes. La contracción empieza a los 1000°C y suele ser ~25%. Las temperaturas finales alcanzadas suelen estar entre los 1350 y 1550°C con tiempos de permanencia de 2-5 horas para dar lugar a densidades mayores al 99% de la densidad teórica. Estas variaciones en las condiciones de sinterización es probable que se deba a la composición química inicial del polvo de 3Y-TZP. Por ejemplo, adicionar cantidades pequeñas de alúmina actúa favorablemente en la sinterización, permitiendo el uso de temperaturas de sinterización más bajas y tiempo menores (Denry y Kelly, 2008).

Previo a la sinterización, las estructuras son colocadas sobre esferas de zirconia sinterizadas para evitar la deformación. El grosor mínimo para las cofias debe ser de 0,5mm, ya que por debajo de éste, puede ocurrir deformación. Las restauraciones son enfriadas en el horno a una temperatura

por debajo de los 200°C para minimizar el estrés residual. Como se ha mencionado anteriormente, las temperaturas y tiempos de sinterización influyen determinadamente en la obtención del tamaño del grano (Figura 9) (Denry y Kelly, 2008).

Chevalier y col. (2004) demostraron que la cantidad de fase cúbica en 3Y-TZP aumenta cuando las temperaturas de sinterización alcanzan los 1500°C con un tiempo de sinterización de 5h. La presencia de granos cúbicos más grandes es perjudicial para la resistencia de la cerámica. Esto demuestra la importancia de controlar cuidadosamente el proceso de sinterización.

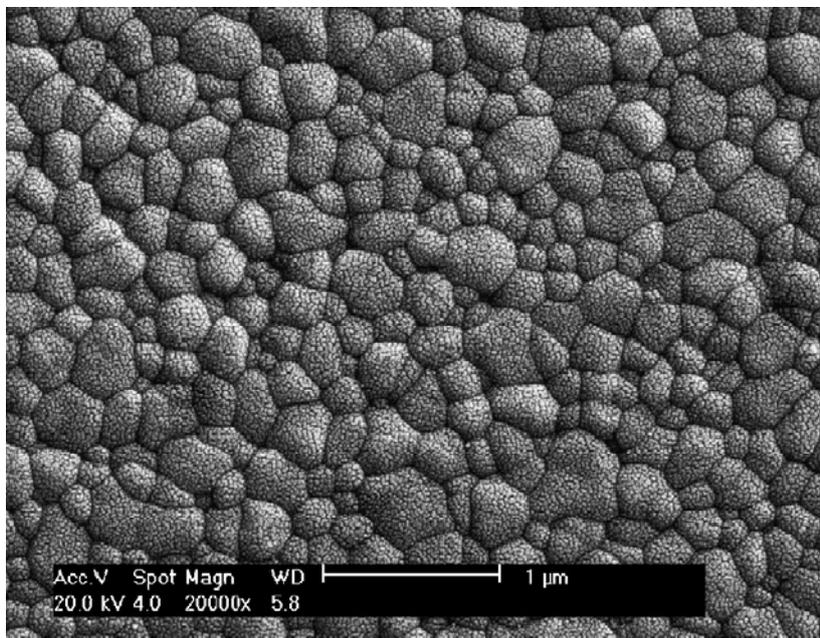


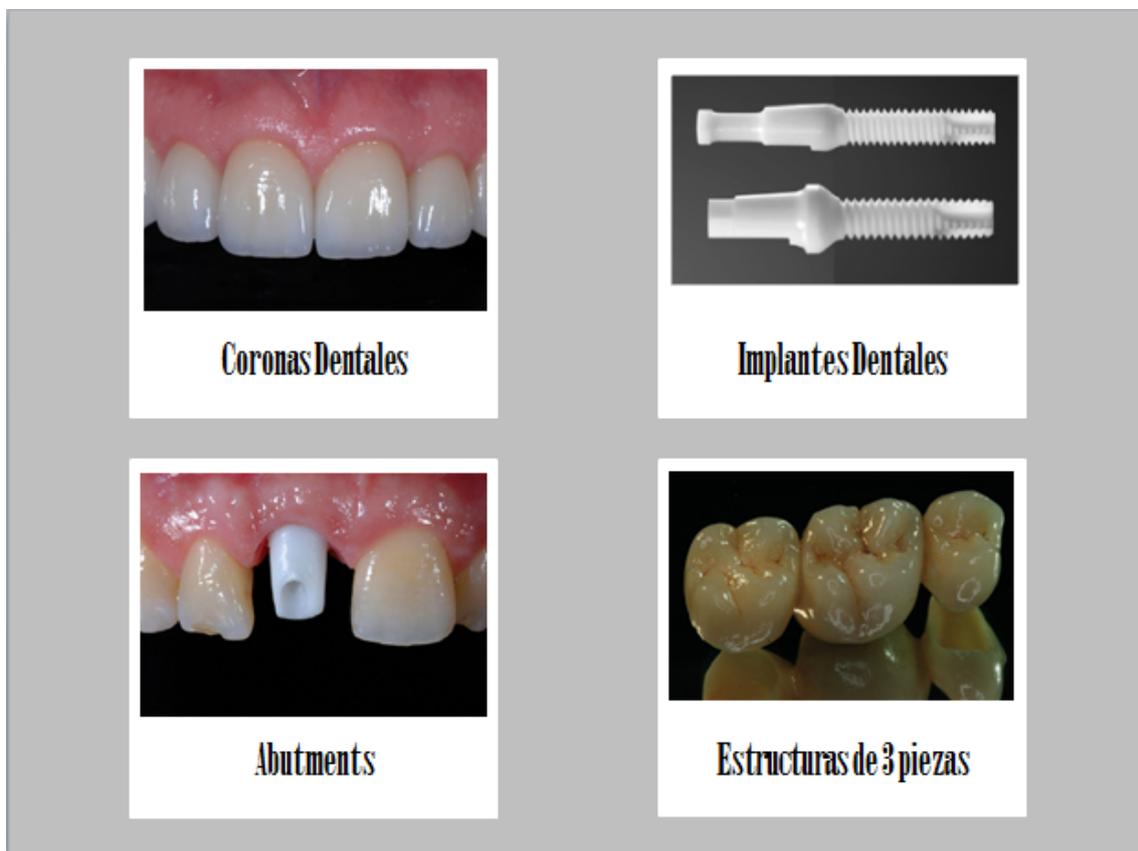
Figura 9. Fotografía de SEM de las cerámicas en base a zirconia

II.1.5.11. Aplicaciones Clínicas

Las propiedades físicas superiores (alta resistencia flexural), estética y biocompatibilidad han convertido a las cerámicas en base a zirconia en un material popular altamente resistente utilizado como núcleo. Su resistencia inherente ofrece una amplia variedad de aplicaciones clínicas (Figura 10).

Este material puede ser utilizado, con resultados satisfactorios, en la confección de carillas de dos capas (Koutayas y col., 2009) sobre dientes decolorados, debido a su inherente opacidad; en prótesis fijas, debido a su alta

resistencia flexural (Denry y Kelly, 2008; Koutayas y col., 2009; Özkurt y Kazazoğlu, 2010); se utiliza también para la confección de implantes dentales (Volz, 2004; Kohal, 2004; Koutayas y col., 2009; Özkurty y Kazazoğlu, 2010), para la confección de *abutments*, para evitar la opacidad de los metales y la decoloración por el efecto iónico de estos sobre los tejidos gingivales (Walkin, 2008; Koutayas y col., 2009; Özkurt y Kazazoğlu, 2010); para la confección de *brackets* ortodóncicos y ataches de precisión (Koutayas y col., 2009), entre otras (Figura 10).



II.1.5.12. Propiedades ópticas de la zirconia

El alto índice de refracción, bajo coeficiente de absorción y alta opacidad en el espectro invisible e infrarrojo de la zirconia estabilizada con itria ha permitido su uso para aplicaciones ópticas. Su alto índice de refracción (2,1-

2,2) y su opacidad total a la luz visible hacen de este material un buen opacificante u *opaquer* (Vagkopoulou y col., 2009).

El efecto opaco máximo de la zirconia es atribuido a las partículas dispersas ligeramente más grandes en tamaño que la longitud de onda de la luz visible y al índice de refracción diferente de las partículas y la matriz. Esta opacidad de las cerámicas de zirconia puede ser muy conveniente en ciertas situaciones clínicas que demandan estética, como por ejemplo, en el caso que se requiera enmascarar pilares de dientes discromáticos o núcleos y postes metálicos (Vagkopoulou y col., 2009; Kelly y Benetti, 2011).

Con respecto a su translucidez relativa, Heffernany col. (2002) evaluaron diversos materiales cerámicos y encontraron que las cerámicas en base a zirconia poseían la mayor translucidez relativa comparada con las metal-cerámicas.

Kina y Brugueras (2011) informaron que con el transcurso del tiempo, las opiniones con respecto a las estructuras de zirconio variaron mucho y dieron lugar a muchas discusiones. Sin embargo, lo más interesante es que la estructura de los materiales de zirconio aplicados en Odontología experimentó pocas variaciones. Esto significa, en principio, que todavía no se ha llegado al pleno entendimiento de este material y que hay muchas informaciones y opiniones desencontradas sobre el asunto que irremediablemente terminan por crear mitos. El zirconio en un inicio fue considerado un material muy opaco (Heffernan y col., 2002), lo cual no es verdad del todo. No podemos compararlo con la translucidez de una estructura de disilicato de litio, pero tampoco es tan opaco, al extremo de ser capaz de neutralizar al 100% el paso de la luz.

Kelly y Denry (2011) reportaron que aunque muchos materiales dentales hechos en base a zirconia son un poco opacos y que se necesita colocar cerámica dental sobre las cofias para lograr una buena estética (Figura 11), estas restauraciones pueden ser bastante naturales. La zirconia no es tan opaca como las restauraciones hechas con *VITAIn-Ceram*® alumina y pueden ser coloreadas internamente como el disilicato de litio.



Figura 11. Estética lograda aplicando cerámica sobre estructuras en base a zirconia

II.2. COLOR

II.2.1. Fenómeno del Color

El color es un fenómeno psicobiofísico complejo, resultante del comportamiento de la luz sobre un objeto, a través de sus longitudes de onda, y que es captado por el ojo humano. El color no es una propiedad del objeto sino de la luz proveniente del objeto, que entra a nuestros ojos. Sin embargo, el factor realmente responsable de la percepción visual del color, es la luz, que es una onda electromagnética. Estas ondas pueden ser descompuestas en múltiples longitudes de onda (λ), dando lugar a un amplio espectro desde ondas de radio (con λ en kilómetros) hasta las ondas de los rayos cósmicos (λ menores a 10^{-13} m). La región de la luz que nuestros ojos son capaces de ver se denomina luz visible y está comprendida en el rango de 400 a 700nm (λ), estando en esta región todos los colores que conocemos (Figura 12) (Pascual y Camps, 2006; Volpato y col., 2010).

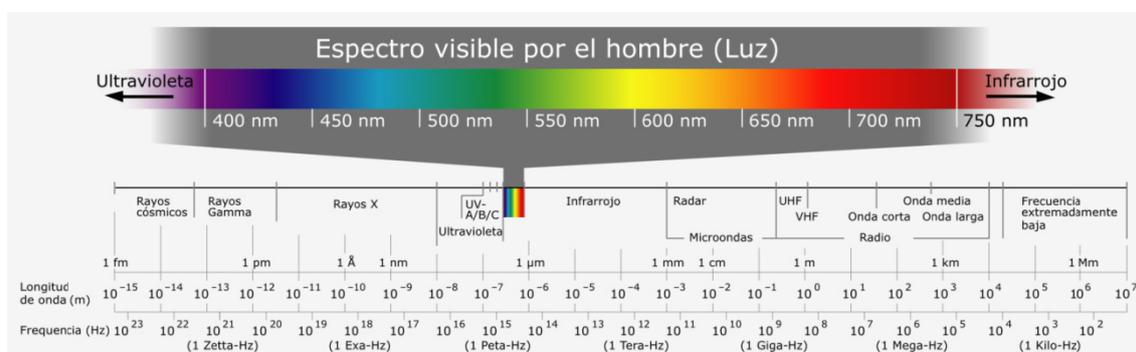


Figura 12. Espectro visible de la radiación electromagnética

La luz visible también es conocida como luz blanca. En contraste, la luz monocromática es producida por la energía luminosa de espacios cortos de longitudes de onda, mostrándose como un color único (Volpato y col., 2010).

De acuerdo con la Comisión Internacional de Iluminación (CIE), el color percibido se define como el aspecto de la percepción visual mediante el cual un observador puede distinguir entre dos campos del mismo tamaño, forma y

textura basándose en las diferencias de la composición espectral de las radiaciones relacionadas con la observación (Westland, 2003).

II.2.2. Fisiología del Color

En nuestros ojos hay dos tipos de células sensibles a la luz o fotorreceptores: *bastones*, los cuales son responsables de definir las formas de los objetos, de la visión monocromática en bajos niveles de iluminación (visión nocturna) y de percibir la luminosidad, y *conos*, ubicados en la zona central, responsables de la identificación y diferenciación de los colores a niveles normales de iluminación (visión diurna). Existen tres tipos de conos para la captación de los diferentes colores: rojo, azul y verde (Paravina y Powers, 2004; Conti, 2010; Volpato y col., 2010;).

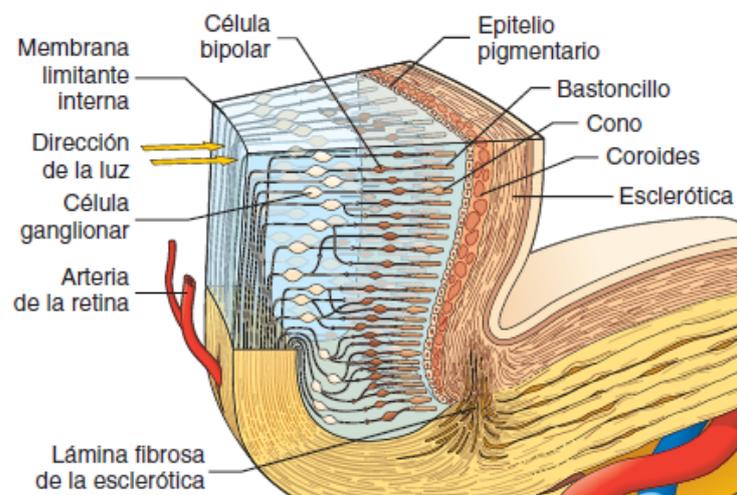


Figura 13. Disposición de los conos y bastones en las capas histológicas del órgano de la visión (Tomado de Conti, 2010)

Cuando la luz incide sobre los ojos, se asimila inmediatamente por intermedio de las células presentes en la retina, la cual contiene un mosaico de cuatro tipos de receptores: los bastones y los tres tipos de conos (Figura 13). Cada uno de estos cuatro tipos de receptores contiene un pigmento diferente, con el cual interactúan. Estos pigmentos visuales están situados en el segmento externo de los bastones y los conos, los cuales tienen una elevada

capacidad de captación de la luz ya que poseen una gran concentración de pigmentos visuales capaces de absorberla. Cada pigmento es una molécula de pequeñas dimensiones, capaz de absorber la luz, ligada de modo covalente a una proteína de membrana de grandes dimensiones (Conti, 2010; Volpato y col., 2010).

Los pigmentos son diferentes en su estructura química y, por lo tanto, en las capacidades relativas de absorber luz de diferentes longitudes de onda (Figura 14). Los bastones son responsables de la capacidad de ver con poca luz (*visión escotópica*), un tipo de visión que es bastante rudimentaria y sin color. El pigmento de los bastones, llamado rodopsina, tiene un pico de sensibilidad alrededor de 510nm, en la parte verde-azul del espectro (Conti, 2010).

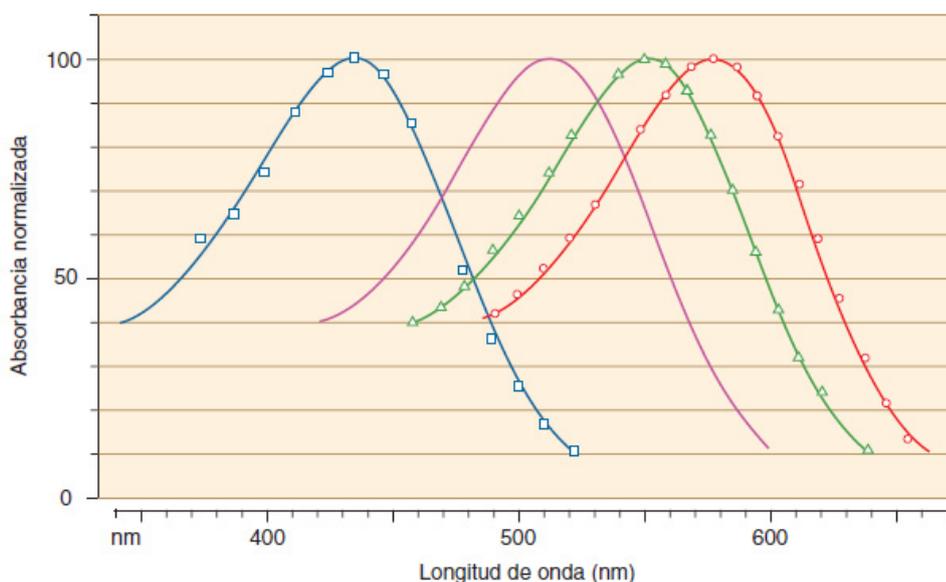


Figura 14. Espectro de absorción de los cuatro tipos de fotorreceptores (Tomado de Conti, 2010)

Los tres tipos de conos son diferentes entre ellos por el tipo de pigmento fotosensible que contienen. Los pigmentos en los tres tipos de conos tienen picos de absorción en aproximadamente 430nm (trazo azul de la Figura 14: receptores para el violeta-azul, pigmento cianolábil, conos S), 530nm (trazo

verde de la figura: receptores para el azul-verde, pigmento clorable, conos M) y 560nm (trazo rojo de la figura: receptores para el amarillo-verde, pigmento eritrolábil, conos L). De acuerdo a la concentración de cada pigmento se generarán los diversos colores del objeto (Westland, 2003; Paravina y Powers, 2004; Conti, 2010).

Un 65% de estos fotorreceptores son sensibles al color rojo, un 33% al verde y aproximadamente un 2% al azul. Esto último explica que la sensibilidad cromática del ojo humano esté basada en el sistema RGB (Santana, 2010)

II.2.3. Percepción del color

La percepción del color involucra la participación de tres factores:

II.2.3.1. El Observador

La visualización de un objeto puede ser de una forma visual o instrumental. En un análisis visual, la percepción del color es un proceso subjetivo y la interpretación depende de la visión individual del observador. Pueden ocurrir cambios en la percepción del color debido a la edad, tiempo de exposición de la luz sobre el ojo, fatiga o enfermedades relacionadas a la percepción del color. Si el observador es un individuo entrenado en el análisis del color, podrá identificar diferencias sutiles en el color (Volpato y col., 2010).

En el análisis instrumental, se utilizan equipos colorimétricos que observan y registran objetivamente el color, como los colorímetros y espectrofotómetros. Los colorímetros analizan los valores para rojo, verde y azul reflejados a través de filtros que simulan las células sensibles fotorreceptoras del ojo humano. Las coordenadas triestímulo (X , Y , Z) son automáticamente convertidas a los valores L^* , a^* y b^* del sistema CIEL*a*b*. Los espectrofotómetros miden y registran la cantidad de luz reflejada o transmitida del objeto a través de su longitud de onda. Estos aparatos tienen alta precisión, sensibilidad para medir colores absolutos y están equipados con distribuciones espectrales de varios iluminantes. Los espectrofotómetros más exactos son las esferas integradoras, en las cuales los objetos son expuestos a

la luz en diferentes ángulos y direcciones para su análisis (Volpato y col., 2010).

II.2.3.2. Fuente de luz o iluminante

El iluminante puede ser una fuente de luz natural o artificial, la cual, de acuerdo a su origen, puede cambiar el color percibido de un objeto. Por ejemplo, un folio de papel blanco puede verse azulado bajo luz fluorescente, y más amarillento bajo la luz de una bombilla, regresando a su color original en presencia de luz diurna. La CIE, con el objetivo de estandarizar el análisis visual e instrumental del color, ha clasificado los iluminantes de acuerdo a su efecto en la percepción del color. La CIE listó tres iluminantes estándar: *A*, *B* y *C*. Luego se agregaron los iluminantes de la serie *D*, el hipotético iluminante *E* y extraoficialmente la serie del iluminante *F* (Volpato y col., 2010).

- A* : Fuente de luz de tungsteno con una temperatura promedio de 2856K, lo cual produce una luz amarilla-rojiza. Generalmente usada para simular condiciones de luz incandescente.
- B* : Luz de tungsteno acoplado a un filtro líquido para simular luz solar directa con una temperatura promedio de 4874K.
- C* : Luz de tungsteno acoplado a un filtro líquido para simular luz solar indirecta con una temperatura promedio de 6774K. Sin embargo, no es una perfecta simulación de luz solar porque contiene una gran cantidad de luz ultravioleta, necesaria en el análisis de fluorescencia.
- D* : Series de iluminantes que representan diferentes condiciones del día. D50 y D65 (llamados así debido a la temperatura de 5000K y 6500K, respectivamente) cuyas reflectancias coinciden con la reflectancia de la luz azul y que son usados como iluminantes patrón.
- E* : Es una fuente de luz teórica, en la cual una cantidad igual de energía estaría presente en todas las longitudes de onda. Actualmente, esta iluminación no existe, pero este valor es usado como una herramienta para los que estudian colorimetría hipotética.

F : Involucra una serie de luces fluorescentes. Las lámparas fluorescentes tienen picos que son evidentes en sus curvas espectrales y no se ajustan a la temperatura del color, por lo tanto, no son consideradas oficialmente como un patrón iluminante.

II.2.3.3. Objeto

El color de los objetos se caracteriza, desde un punto de vista físico, por la reflectancia espectral difusa, que nos indica qué fracción de luz de una determinada longitud de onda es reflejada por el cuerpo. La parte de luz que no se refleja puede transmitirse, absorberse o dispersarse (Hita, 2001).

II.2.4. Percepción del color cuando el objeto es el diente

Desde el punto de vista de un observador humano, la apariencia de un diente es un proceso sensorial psico-fisiológicamente complicado, la cual está influenciada por diferentes factores como la distribución de la energía espectral de la fuente de luz (conocida como iluminante), la sensibilidad del ojo del observador y las características espectrales del diente con respecto a la absorción, reflexión y transmisión de la luz. Adicionalmente se pueden incluir también las características específicas del diente, las cuales incluyen forma, tamaño, posición y color. El color de un diente está determinado por una combinación de sus propiedades ópticas (Lee, 2007).

El *scattering* o dispersión de la luz junto con la opacidad y el brillo influyen en la percepción del color del diente y su apariencia. El color del diente está determinado por la trayectoria de la luz en su interior y la absorción a lo largo de estas vías de acceso, y la trayectoria de la luz dentro del diente está determinada por el *scattering*. Cuando la luz pasa a través de sustancias translúcidas, como el diente, se pueden describir 4 fenómenos asociados, relacionados con las interacciones entre el diente y la luz: transmisión especular del flujo de luz a través del diente, reflexión especular en la superficie, reflexión de luz difusa en la superficie, absorción y *scattering* del flujo de luz dentro de los tejidos dentales (Lee, 2007; Villarroel y col., 2011).

Adicionalmente debemos recordar que los dientes están compuestos por dos estructuras histológicamente diferentes, y que se comportan de manera diferente al paso de la luz. De la misma manera los materiales dentales estéticos pueden presentar diversos comportamientos físicos con relación a la luz incidente. Si el objeto a evaluar es transparente, actúa transmitiendo la luz, permitiendo el paso de ésta a través del objeto. Si es translúcido, una parte de la luz lo atraviesa y la otra parte es reflejada o absorbida. Si el objeto es opaco, la reflexión de la luz ocurre de una manera difusa, lo cual es responsable de la “conciencia colorimétrica” de nuestros ojos. Asimismo, si el objeto absorbe toda la luz incidente, no hay reflexión, así es que veríamos un color oscuro o negro. Sin embargo, si parte de la energía luminosa es reflejada y parte es absorbida, el resultado es un objeto coloreado (Volpato y col., 2010; Villarroel y col., 2011).

Algunas otras características como la rugosidad y el brillo, entre otras, así como la forma y el tamaño del objeto, influyen en la percepción del color en los dientes (Lee, 2007; Volpato y col., 2010; Villarroel y col., 2011).

II.2.5. Espacios de representación del color

A lo largo de la historia se ha intentado ordenar el color de diferentes formas, ya sea bidimensionalmente o tridimensionalmente, tomando de referencia distintas variables. El objetivo de la Colorimetría es introducir un sistema de medida del color que permita asignar una magnitud medible a cada uno de los atributos perceptivos y, además determinar el color de una forma numérica que permita su especificación en un espacio de representación (Corbalán y col., 1996)

Un sistema de ordenación del color o espacio cromático es un medio sistemático para organizar los colores en un espacio tridimensional. Este tipo de sistemas ha sido ampliamente usado para especificarlos, tanto en la enseñanza del color como en la industria. Todos estos sistemas están basados en los principios de la percepción del color (Paravina y Powers, 2004).

II.2.5.1. Sistema de ordenación cromática de Munsell

En 1905, Munsell describió las tres dimensiones del color de objetos opacos: matiz, croma y valor. Es importante comprender el concepto tridimensional del color para realizar análisis visual e instrumental (Volpato y col., 2010).

Hue o matiz: el primer atributo por el cual se identifica y distingue un color, o el nombre del color (Figura 15): azul, rojo, verde, entre otros (Joiner, 2004). Corresponde a la longitud de onda de la luz reflejada por los objetos, es decir, está directamente relacionado con la longitud de onda de la radiación lumínica (Pascual y col., 2006).

Chroma o saturación: indica la pureza del color, cuantifica su saturación. Indica la intensidad o viveza de un color (Joiner, 2004). Cuanto más claro es un color, está menos saturado y cuanto más oscuro, más saturado (Figura 15).

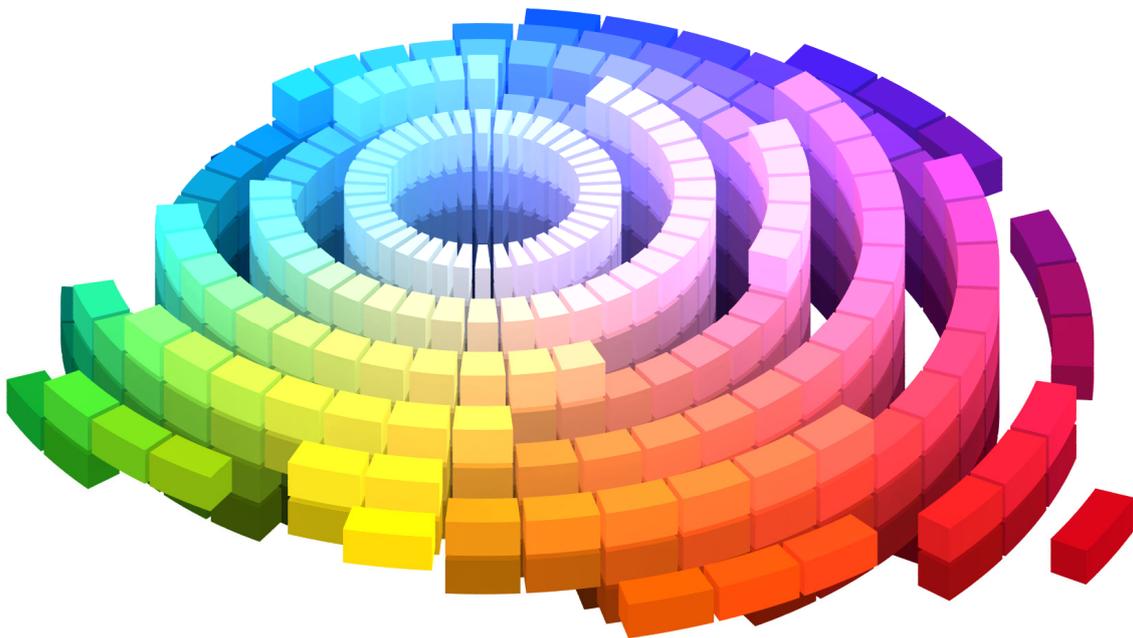


Figura 15. Representación de los matices y la saturación en el círculo cromático

Valor o intensidad: la propiedad por la cual se distingue la luminosidad u oscuridad de un color (Joiner, 2004). Cuanto más claro el color, será mayor su valor y cuanto más oscuro, tendrá un valor más bajo. Así, en una escala de

tonalidades de grises, la luminosidad del blanco puro será representada por 100 mientras que el negro mostrará el valor absoluto 0, que representa la ausencia total de luz (Pascual y col., 2006).

II.2.5.2. Espacio Cromático CIE 1931 (x,y,Y)

En 1931, la CIE creó el sistema x,y,Y para la representación del color siendo X,Y,Z los valores triestímulo basados en la respuesta del ojo humano promedio a diferentes longitudes de onda (Paravina y Powers, 2004).

Dada la validez de la generalización tricromática, resulta adecuado representar el color mediante vectores en un espacio tridimensional llamado espacio triestímulo (Figura 16). Supongamos un color Q y un conjunto de valores primarios R, G, B . El color Q podrá obtenerse de la mezcla de los colores primarios de la siguiente forma:

$$Q = R_Q R + G_Q G + B_Q B$$

donde los valores R_Q, G_Q y B_Q representan las “cantidades” de cada color primario que deben ser mezcladas para obtener el color Q , y se llaman valores triestímulo de Q .

En 1931, la CIE estableció las funciones de mezcla correspondientes a un observador estándar, denominadas $X(\lambda), Y(\lambda)$ y $Z(\lambda)$.

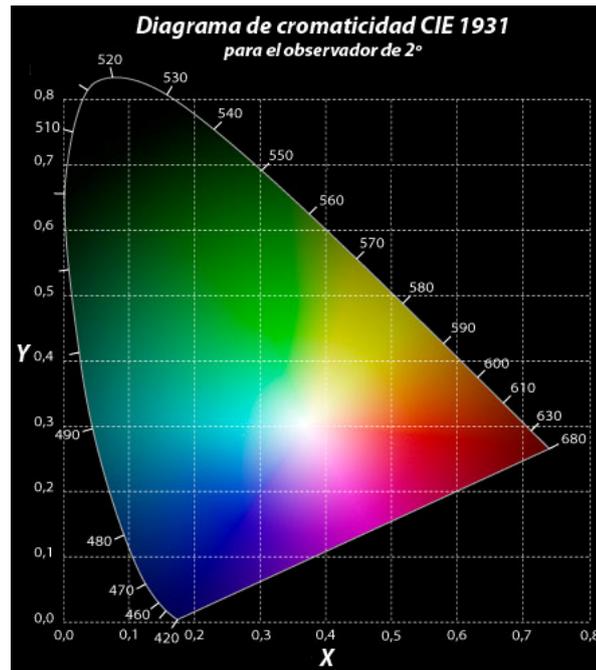


Figura 16. Diagrama de cromaticidad CIE 1931

En este nuevo sistema, los valores triestímulo del color Q serían X, Y, Z. Las coordenadas cromáticas de cada estímulo son x, y, z, obtenidas a partir de los valores triestímulo como:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

de modo que

$$x + y + z = 1$$

II.2.5.3. Espacio Cromático CIE 1976 (CIELAB)

En 1976, la CIE definió un nuevo espacio cromático (CIELAB), derivado del espacio CIE1931, el cual sostiene la teoría aceptada de la percepción del color basada en los tres receptores del color (rojo, azul y verde) existentes en

el ojo. Este sistema representa un espacio cromático tridimensional, donde los ejes están representados por las coordenadas L^* , a^* y b^* (Figura 17). La coordenada L^* expresada en el eje vertical y dos ejes horizontales que representan a^* y b^* . El valor L^* es la medida de luminosidad de un objeto y está cuantificada en una escala que va de 0 (negro) a 100 (blanco). El valor a^* es la medida del rojo ($a^*>0$) o del verde ($a^*<0$) y el valor b^* es la medida del amarillo ($b^*>0$) o del azul ($b^*<0$). Estas dos últimas coordenadas se aproximan a un valor de 0 para los colores neutros (blanco, grises) y aumentan su valor para colores más intensos o saturados (Joiner, 2004).

Las ecuaciones que definen CIELAB en función de los valores triestímulo son las siguientes:

$$L^* = 116 \left(\frac{Y}{Y_0} \right)^{1/3} - 16 \quad \text{si } \left(\frac{Y}{Y_0} \right) > 0,008856$$

$$L^* = 903,3 \left(\frac{Y}{Y_0} \right) \quad \text{si } \left(\frac{Y}{Y_0} \right) \leq 0,008856$$

$$a^* = 500 \left[f \left(\frac{X}{X_0} \right) - f \left(\frac{Y}{Y_0} \right) \right]$$

$$b^* = 200 \left[f \left(\frac{Y}{Y_0} \right) - f \left(\frac{Z}{Z_0} \right) \right]$$

donde la función $f(a)$ es de la siguiente forma:

$$f(a) = a^{1/3} \quad \text{si } (a) > 0,008856$$

o también,

$$f(a) = 7,787(a) + \left(\frac{16}{116} \right) \quad \text{si } (a) \leq 0,008856$$

y X_0 , Y_0 y Z_0 son los valores triestímulo del blanco de referencia.

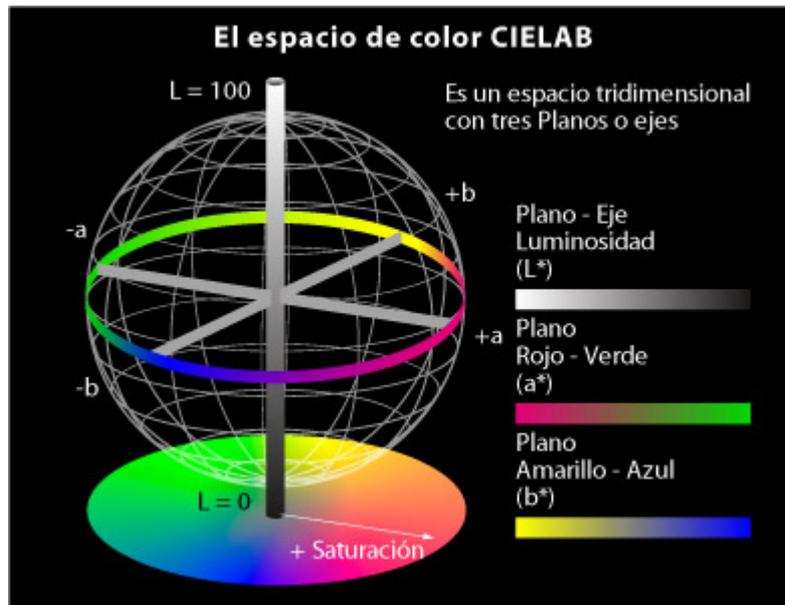


Figura 17. Espacio de color CIELAB

II.2.5.4. Espacio Cromático $L^*C^*h^\circ$

Como se comentó anteriormente, los atributos cromáticos derivados de las coordenadas L^* , a^* , b^* están correlacionados con la percepción del color. El valor L^* corresponde a la claridad de un estímulo, y de las coordenadas a^* y b^* se obtiene los valores del croma C^* y del ángulo de tono h° , creando el sistema CIE $L^*C^*h^\circ$ (Figura 18).

$$C^* = \sqrt{(a^*)^2 + (b^*)^2}$$

$$h^\circ = \arctg(b^*/a^*)$$

Este sistema es una representación del espacio cromático en coordenadas cilíndricas del espacio cromático CIELAB. En cada plano cromático horizontal del espacio CIELAB, C^* (croma) se mide como la distancia con respecto al eje vertical (neutro o gris) y h° (tonalidad cromática) es el ángulo de desplazamiento medio desde el eje rojo/verde. Esto es, el croma C^* nos indica si en el diagrama CIELAB un estímulo está más o menos cerca del estímulo acromático situado en el centro (0,0) del diagrama. El ángulo de tono h° , que varía desde 0° hasta 360° , nos indica la zona del diagrama en la que se encuentra el estímulo, es decir, el tono del mismo. Los ángulos de 0° a 90° se

corresponden con los colores rojos, naranjas y amarillos, los ángulos de 90° a 180° son colores amarillos, amarillos verdosos y verdes, los ángulos de 180° a 270° son colores verdes, verdes azulados (cian) y azules y los ángulos de 270° a 360° son colores azules, lilas y magenta, que pasan nuevamente por el rojo al llegar a los 360° .

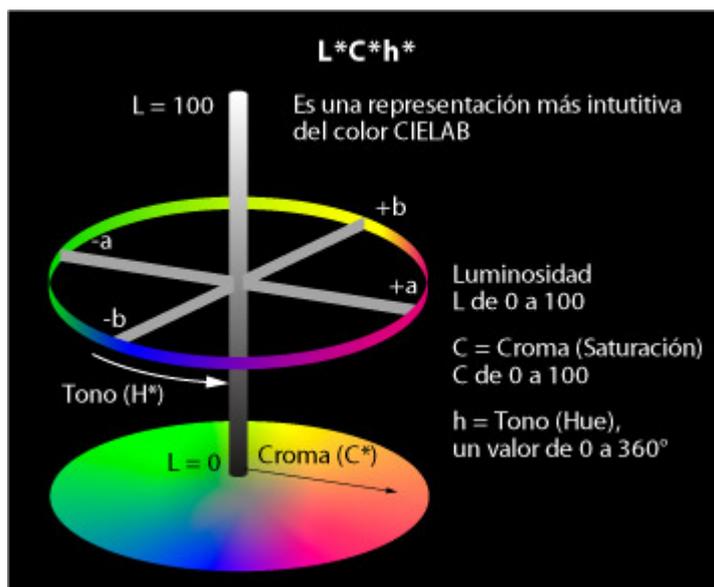


Figura 18. Espacio cromático $L^*C^*h^\circ$

II.2.6. Espacio Cromático Dental

Recientemente, para su mejor comprensión por parte de los clínicos, la zona del espacio cromático correspondiente a los dientes naturales ha sido descrita como un sub-espacio cromático, en forma de plátano (Figura 19), en los sistemas CIELAB y CIE $L^*C^*h^\circ$. Este espacio cromático está situado entre el rojo claro y el amarillo claro, tiene forma alargada y se extiende paralelamente al eje de luminosidad. Los valores extremos de este sub-espacio cromático son $78/1/12$ y $62/6/31$, en el sistema CIELAB, y $78/12/86$ y $62/33/78$, en el sistema CIE $L^*C^*h^\circ$ (Baltzer y Kaufmann-Jinoian, 2004).

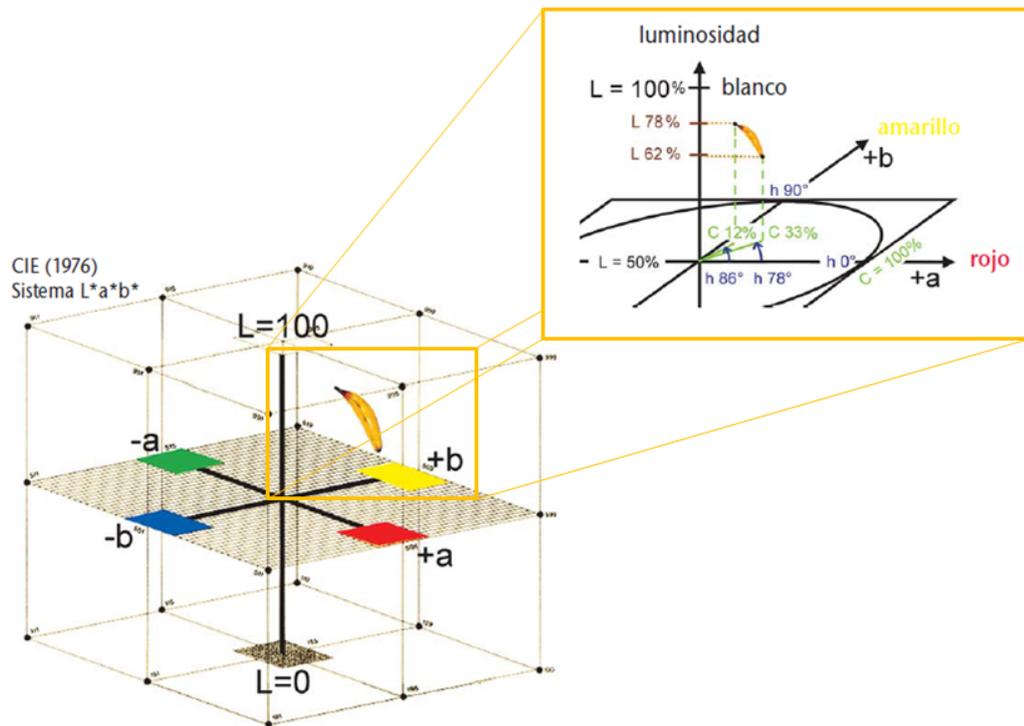


Figura 19. Sub-espacio cromático dental

Con la transposición de los valores $L^*C^*h^\circ$ a una representación gráfica del espacio cromático se visualiza la posición del espacio cromático dental (Figura 19). La punta clara del plátano se halla a una magnitud de luminosidad de $L^* = 78$ (value), muestra una intensidad reducida de $C^* = 12$ (chroma) y, con un ángulo de $h^\circ = 86$ (hue), se encuentra muy alejada del eje positivo del rojo (+a) y casi encima del eje positivo del amarillo (+b). La punta oscura del plátano se sitúa más abajo, a una magnitud de luminosidad de $L^* = 62$ (value), demuestra con $C^* = 33$ (chroma) una intensidad tres veces mayor, y se orienta con un ángulo de $h^\circ = 78$ (hue) más hacia el eje positivo del rojo (+a). El espacio cromático dental en forma de plátano, por tanto, se ubica en el espacio cromático, doblemente inclinado y a un nivel de luminosidad alta entre 78 y 62. En relación con la vertical, su eje longitudinal se inclina por su extremo superior hacia el eje de luminosidad y por su extremo inferior hacia el color amarillo. Partiendo de la posición del espacio cromático dental dentro del espacio cromático psicométrico, por tanto, también es posible determinar colorimétricamente lo que cualquier protésico dental y odontólogo saben sobradamente, esto es (Baltzer y Kaufmann-Jinoian, 2004):

- Los dientes más claros (mayor luminosidad) presentan una intensidad cromática menor (menor croma) y una mayor proporción de amarillo (mayor ángulo de tono).
- Cuanto más oscuros sean los dientes (menor luminosidad), mayor es su intensidad cromática (mayor croma) y su proporción de rojo (menor ángulo de tono).

II.2.7. Fórmulas de Diferencia de Color

La diferencia de color asociada al espacio de color CIELAB, ΔE^*_{ab} , viene dada por la distancia euclídea entre dos puntos de este espacio tridimensional, y cuya expresión es:

$$\Delta E^*_{ab} = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2}$$

donde ΔL^* , Δa^* y Δb^* indican la diferencia en cada una de las coordenadas

$$\Delta L^* = L^*_2 - L^*_1 \qquad \Delta a^* = a^*_2 - a^*_1 \qquad \Delta b^* = b^*_2 - b^*_1$$

Cuando dos puntos que representan dos mediciones están superpuestos en el espacio, el valor de la diferencia de color es cero. Si la distancia entre dos puntos (L^*_1, a^*_1, b^*_1) y (L^*_2, a^*_2, b^*_2) en el espacio cromático aumenta, parece lógico suponer que aumenta en consecuencia, la diferencia de color percibida entre los estímulos que desencadenan estos dos puntos.

En la actualidad, el uso de CIELAB está ampliamente difundido (Ragain y Johnston, 2000; Wee y col., 2007). Además en base a este sistema se han desarrollado muchas de las fórmulas de diferencia de color que actualmente se emplean, en particular la fórmula CIE94 (CIE 2001) y la fórmula CIEDE2000 (CIE, 2004; Luo y col., 2001). En cualquier caso, el uso de estas nuevas fórmulas no reemplaza aún (según la CIE), el empleo de CIELAB como sistema de especificación del color.

La fórmula de diferencia de color CIEDE2000 (CIE, 1995; CIE, 2001; Luo y col., 2001) viene dada por la expresión:

$$\Delta E_{00} = \left[\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H} \right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C} \right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H} \right) \right]^{1/2}$$

donde $\Delta L'$, $\Delta C'$ y $\Delta H'$ son las diferencias en luminosidad, croma y tono para un par de muestras en CIEDE2000, y R_T es una función, llamada término de rotación que da cuenta de la interacción entre las diferencias en croma y tono en la región de los azules.

$\Delta L'$, $\Delta C'$ y $\Delta H'$ se calculan según las ecuaciones:

$$\Delta L' = L_2^* - L_1^*$$

$$\Delta C' = C_2^* - C_1^*$$

$$\Delta h' = \begin{cases} 0 & \text{si } C_1' C_2' = 0 \\ h_2' - h_1' & \text{si } C_1' C_2' \neq 0, |h_2' - h_1'| \leq 180^\circ \\ (h_2' - h_1') - 360 & \text{si } C_1' C_2' \neq 0, (h_2' - h_1') > 180^\circ \\ (h_2' - h_1') + 360 & \text{si } C_1' C_2' \neq 0, (h_2' - h_1') < -180^\circ \end{cases} \begin{matrix} \Delta L' = L_2^* - L_1^* \\ \Delta C' = C_2^* - C_1^* \end{matrix}$$

$$\Delta H' = 2\sqrt{C_1' C_2'} \sin\left(\frac{\Delta h'}{2}\right)$$

Además de los términos antes mencionados, en la fórmula se incluye una modificación del eje a^* de CIELAB, con el fin de lograr un mejor acuerdo con las diferencias de color percibidas para los colores de bajo croma, colores neutros. La modificación incrementa la magnitud de valores a' comparados con los valores de a^* para dichos colores. Cabe hacer notar que esta transformación de a^* en a' , no supone una redefinición de CIELAB, sólo tiene efectos en cuanto al cálculo posterior de la diferencia de color.

La transformación es como sigue:

$$L' = L^*$$

$$a' = a^*(1 + G)$$

$$b' = b^*$$

Los valores transformados L' , a' y b' se usan en el cálculo del ángulo de tono, croma y las diferencias en luminosidad, croma y tono; y estas cantidades se designan con una prima ($'$). Su cálculo se realiza de acuerdo a las siguientes expresiones:

1. Cálculo de C_i' y h_i'

$$C_{i,ab}^* = \sqrt{(a_i^*)^2 + (b_i^*)^2} \quad i = 1,2$$

$$\bar{C}_{ab}^* = \frac{C_{1,ab}^* + C_{2,ab}^*}{2}$$

$$G = 0,5 \left(1 - \sqrt{\frac{\bar{C}_{ab}^{*7}}{\bar{C}_{ab}^{*7} + (25)^7}} \right)$$

$$a_i' = (1 + G)a_i^* \quad i = 1,2$$

$$C_i' = \sqrt{(a_i')^2 + (b_i')^2}$$

$$h_i' = \begin{cases} 0 \\ \tan^{-1}(b_i/a_i) \end{cases} \quad i = 1,2$$

2. Cálculo $\Delta L'$, $\Delta C'$ y $\Delta H'$

$$\bar{L}' = \frac{(L_1^* + L_2^*)}{2}$$

$$\bar{C}' = \frac{(C_1' + C_2')}{2}$$

$$\bar{h}' = \begin{cases} \frac{h'_1 + h'_2}{2} |h'_1 - h'_2| \leq 180^\circ; & C'_1 C'_2 \neq 0 \\ \frac{h'_1 + h'_2 + 360^\circ}{2} |h'_1 - h'_2| > 180^\circ; & (h'_1 + h'_2) < 360^\circ C'_1 C'_2 \neq 0 \\ \frac{h'_1 + h'_2 - 360^\circ}{2} |h'_1 - h'_2| > 180^\circ; & (h'_1 + h'_2) \geq 360^\circ C'_1 C'_2 \neq 0 \\ (h'_1 + h'_2) C'_1 C'_2 \neq 0 \end{cases}$$

$$T = 1 - 0,17 \cos(\bar{h}' - 30^\circ) + 0,24 \cos(2\bar{h}') + 0,32 \cos(3\bar{h}' + 6^\circ) - 0,20 \cos(4\bar{h}' - 63^\circ)$$

$$\Delta\theta = 30 \exp \left\{ - \left[\frac{\bar{h}' - 2,75^\circ}{25} \right]^2 \right\}$$

$$R_c = 2 \sqrt{\frac{\bar{C}'^7}{\bar{C}'^7 + 25^7}}$$

$$S_L = 1 + \frac{0,015 (\bar{L}' - 50)^2}{\sqrt{20 + (\bar{L}' - 50)^2}}$$

$$S_c = 1 + 0,045 \bar{C}'$$

$$S_H = 1 + 0,015 \bar{C}' T$$

$$R_T = -\sin(2\Delta\theta) R_c$$

II.2.8. Umbrales de Discriminación Cromática

Bajo un punto de vista tanto científico como técnico, a veces ofrece más interés la evaluación de diferencias entre colores, o del color de un estímulo respecto a un color patrón, que la medida en sí de un color. Por lo tanto, se plantea una doble necesidad: cuantificar estas diferencias y hacerlas reproducibles en un sistema de representación, lo que es tanto para conocer la métrica del espacio de color o el elemento de línea asociado a ella (Pérez, 1994).

Tradicionalmente se han abordado estos problemas de la medida experimental de diferencias de color, entendiéndolas como “mínimas diferencias perceptibles” o “umbrales diferenciales de color”, para una posterior generalización al elemento de línea que satisfaga la predicción de dichos resultados experimentales. En este sentido y, si bien, a veces ha surgido la polémica aún no resuelta sobre si hay diferencias entre los criterios de perceptibilidad y aceptabilidad de diferencias de color, la mayoría de los estudios en los que se basa la Colorimetría Diferencial, optan por criterios de evaluación de diferencias perceptibles. No obstante, en determinadas aplicaciones industriales sí se emplean, a veces, criterios de aceptabilidad en los procesos de control colorimétrico. Podemos decir, que el estudio de diferencias de color es más bien un problema científico, mientras que el establecimiento de tolerancias es una cuestión derivada de tipo técnico ligadas a las necesidades industriales (Pérez, 1994). En el campo de la Colorimetría Industrial existen numerosos trabajos sobre la estimación de umbrales de discriminación cromática, tanto de aceptabilidad como perceptibilidad (Wyszecki, 1972). No obstante, la mayoría de ellos muestran la falta de uniformidad de los sistemas de representación del color como podemos observar en la Figura 20 correspondiente a las clásicas elipses de MacAdam en el espacio CIE1931.

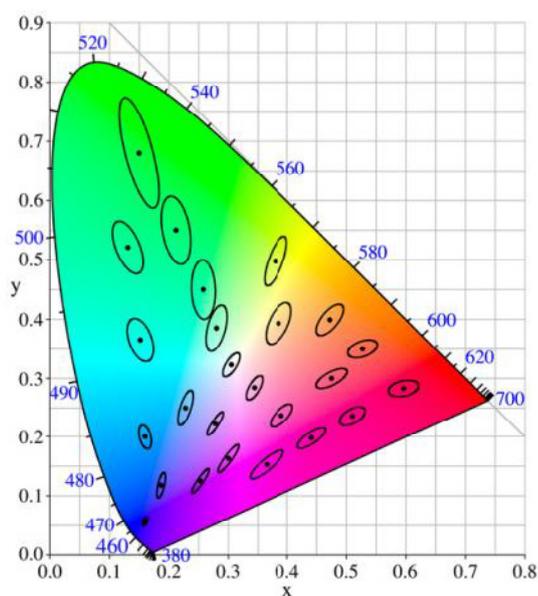


Figura 20. Elipses de discriminación de MacAdam

Se observa que dichas elipses son diferentes en tamaño, orientación y forma a lo largo del diagrama cromático, siendo más pequeñas en la zona de los azules, intermedias en la de los rojos, y más grandes en las zonas verdes. Si tomamos la distancia desde el centro a cada punto de la elipse como la unidad de diferencia de color, un espacio cromático uniforme sería aquel en el que al representar dichas diferencias los resultados serían circunferencias de igual radio, es decir, que exista una correlación entre la diferencia de color y la medida de la distancia.

En la Figura 20 comprobamos que esa distancia no es la misma ni a lo largo de cada elipse ni de una elipse a otra. Por lo tanto, se deduce que el espacio CIE1931 no es un espacio uniforme, lo que ha llevado a la búsqueda de representación de color uniforme y a pesar de que no se ha conseguido, sí que se ha llegado a otros espacios mucho más homogéneos como CIELAB y CIEDE2000, empleados en esta Tesis Doctoral.

El estudio de Kuehni y Marcus (1979) es una de las principales referencias para establecer los umbrales de aceptabilidad y perceptibilidad para pequeñas diferencias de color. Los autores encontraron que la diferencia de color media para el 50% de los observadores es de una unidad CIELAB ($\Delta E^*_{ab}=1$). Posteriormente, Seghi y col. (1989) evaluaron umbrales de perceptibilidad para un grupo de profesionales en odontología. Sus resultados demuestran que las diferencias de color mayores a 2 unidades CIELAB ($\Delta E^*_{ab}\geq 2$) son detectadas por el 100% de los observadores. Ragain y Johnston (2000) evaluaron umbrales de aceptabilidad en discos de porcelanas translúcidas y encontraron un valor medio de diferencia de color de $\Delta E^*_{ab}=2,72$. Ruyter y col (1987) calcularon umbrales de aceptabilidad y establecen para la comparación de composites dentales, que las diferencias de color son inaceptables cuando su umbral de aceptabilidad es de aproximadamente $\Delta E^*_{ab}=3,3$ unidades.

Douglas y Brewer (1998) determinaron umbrales de perceptibilidad y aceptabilidad cromática, pero considerando independientes las direcciones en a^* y b^* en CIELAB. Los resultados mostraron que las diferencias en color en aceptabilidad para los ejes a^* y b^* son de 1,1 y 2,1 unidades CIELAB, respectivamente. Además, señalan que mientras los umbrales de aceptabilidad (50% aceptabilidad) son de 2,1 unidades CIELAB, los de perceptibilidad eran sólo de 0,7 unidades CIELAB. En este sentido, Sim y col. (2001) estiman los umbrales de discriminación cromática independientemente para los ejes L^* , a^* y b^* . Las diferencias de color perceptibles halladas fueron de 4,5, 0,69 y 2,4 respectivamente.

Lindsey y Wee (2007) evaluaron umbrales de discriminación cromática, aceptabilidad y perceptibilidad empleando simulaciones generadas mediante ordenador. Los resultados obtenidos muestran, para las direcciones L^* , a^* y b^* , que los umbrales medios de aceptabilidad eran de $\Delta E_{ab}^* = 1$ (para L^* y a^*) y de $\Delta E_{ab}^* = 2,6$ (para el eje b^*). No se encontraron diferencias entre umbrales de aceptabilidad y perceptibilidad. De acuerdo con estos resultados, el umbral no es uniforme en todas las direcciones y se requieren de cambios mayores en el eje b^* para que puedan ser detectados por el observador.

Las últimas investigaciones sobre discriminación cromática muestran una comparación de resultados realizados con los sistemas CIELAB y CIEDE2000 (Ghinea y col, 2010; Pérez y col, 2011).

Ghinea y col. (2010) determinaron umbrales de aceptabilidad y perceptibilidad cromática con el sistema CIELAB y CIEDE2000. Utilizando el procedimiento de ajuste S-shaped, encontraron que las diferencias en color en aceptabilidad (50:50%) fueron de $\Delta E_{00} = 2,25$ ($r^2 = 0,88$) y de $\Delta E_{ab} = 3,46$ ($r^2 = 0,85$). Los valores correspondientes al procedimiento de aproximación TSK Fuzzy fueron de $\Delta E_{00} = 2,23$ ($r^2 = 0,89$) y de $\Delta E_{ab} = 3,48$ ($r^2 = 0,86$). Mientras que las diferencias en perceptibilidad con el ajuste S-shaped fueron de $\Delta E_{00} = 1,30$ ($r^2 = 0,74$) y de $\Delta E_{ab} = 1,80$ ($r^2 = 0,70$). Y de $\Delta E_{00} = 1,25$ ($r^2 = 0,75$) y de $\Delta E_{ab} = 1,74$ ($r^2 = 0,71$), con el procedimiento de aproximación TSK Fuzzy. Con esto concluyen que la fórmula de diferencia de color CIEDE2000 provee un mejor

ajuste que la fórmula CIELAB, y que el procedimiento de aproximación TSK Fuzzy es una alternativa confiable para el cálculo de umbrales de color.

II.2.8.1. Significancia Clínica

Como el juicio final de la evaluación colorimétrica es visual, se ha establecido una relación entre el análisis visual y el instrumental. Kuehni y Marcus (1979) demostraron que las diferencias de color (ΔE) entre varias muestras fueron percibidas y aceptadas por el 50% de observadores, bajo condiciones ideales de iluminación. En base a esta investigación, Johnston y Kao (1989) llevaron esta relación a la odontología. Debido a que hay dificultad en controlar las condiciones de luz en la cavidad bucal, consideraron aceptable una diferencia promedio por encima de 3,7 (ΔE). Estos autores sugirieron una escala visual extendida EVRSAM (Extended Visual Rating Scale) para entender la significancia clínica de los resultados numéricos obtenidos de la evaluación del color del análisis instrumental para los materiales dentales (Volpato y col., 2010).

Tabla 1. Escala Ampliada de Clasificación Visual (EVRSAM: Extended Visual Rating Scale)

ΔE^*_{ab}	Significancia Clínica
0	Estética excelente con exactitud del color. No percibido clínicamente o sólo con gran dificultad.
2	Muy pequeña diferencia de color, con muy buena estética.
4	Diferencia obvia pero con un promedio aceptable para la mayoría de los pacientes.
6	Estética pobre, pero en los límites de aceptabilidad.
8	La estética es muy pobre y no es aceptada por la mayoría de los pacientes.
10	Totalmente inaceptable estéticamente.

Tomada de Johnston y Kao (1989)

II.3. Otras propiedades ópticas

II.3.1. Propiedades Ópticas de los Biomateriales

Boulnois (1986) ha identificado cuatro grandes categorías de procesos foto-físicos que pueden ocurrir cuando la radiación (luz) interacciona con un tejido biológico o con su sustituyente (conocido como biomaterial):

- 1) *Procesos foto-químicos*: Implican la absorción de la luz por las moléculas del tejido. Este tipo de interacciones es la base de la terapia foto-dinámica.
- 2) *Procesos térmicos*: Se caracterizan por la deposición de energía térmica en la muestra. Estas interacciones son utilizadas en la cirugía láser.
- 3) *Procesos foto-ablativos*: Sólo pueden ocurrir en el rango de los rayos UV porque en esa zona los fotones poseen suficiente energía para provocar la disociación de los bio-polímeros.
- 4) *Procesos electromecánicos*: Se producen a tasas de fluencia muy grandes, cuando el intenso campo eléctrico presente puede causar la ruptura dieléctrica del tejido y la formación de un plasma de pequeño volumen. La expansión rápida de este plasma crea una onda de choque que puede romper el tejido de una forma mecánica.

En la práctica, las primeras dos interacciones son las más frecuentes, mientras que las otras dos suelen ser interacciones muy complejas, y sus efectos generalmente son despreciables.

La absorción y la dispersión (conocida comúnmente como *scattering*), son los dos principales fenómenos físicos que afectan la propagación de la radiación (luz) en un tejido biológico. Aunque el efecto de ambos es importante, el del *scattering* es el más dominante (Cheong y col., 1990) porque incluso para muestras muy finas (espesor sub-milimétrico), es muy probable que los fotones sufran varias dispersiones (debidas a los múltiples choques con los átomos) antes de atravesar todo el espesor de la muestra. La probabilidad relativa de aparición de estos procesos en un material determinado depende de la longitud de onda de la radiación incidente.

II.3.1.1. Absorción

El coeficiente de absorción (μ_a) se define como:

$$dI = \mu_a I dx$$

donde dI es la variación diferencial de la intensidad (I) de un haz de luz colimado que hace un recorrido infinitesimal dx a través de un medio homogéneo que tiene el coeficiente de absorción μ_a .

Si integramos sobre un espesor x , obtenemos:

$$I = I_0 e^{-\mu_a x}$$

El coeficiente de absorción también se puede expresar en términos de la densidad de partículas (ρ) y sección transversal de absorción (σ_a):

$$\mu_a = \rho \sigma_a$$

lo que nos lleva a la Ley de Lambert-Beer:

$$I = I_0 e^{-\rho \sigma_a x}$$

La inversa de μ_a ($1/\mu_a$), se denomina penetración de absorción y es igual al camino libre medio que hace un fotón entre dos absorciones consecutivas. Otra cantidad utilizada para caracterizar la absorción del tejido biológico es el coeficiente específico de extinción (α), que representa el nivel de absorción por μmol de compuesto por litro de solución por centímetro ($\mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$). Se define utilizando el logaritmo en base 10, y se relaciona con el coeficiente de absorción a través de la siguiente expresión:

$$\alpha = \log_{10}(e) \frac{\mu_a}{c}$$

Donde c es la concentración del compuesto.

La transmitancia (T) se define como la proporción entre la intensidad de la luz transmitida a través del material y la intensidad de la luz incidente sobre el mismo:

$$T = \frac{I_o}{I}$$

La atenuación, o densidad óptica (OD), de un medio es:

$$OD = \log_{10} \frac{1}{T} = -\log_{10} \frac{I_o}{I}$$

Por lo tanto:

$$OD = \log_{10}(e)\mu_a x = acx$$

II.3.1.2. *Scattering*

El *scattering* de la luz en tejidos biológicos se produce debido a las variaciones del índice de refracción a nivel microscópico. De manera análoga a la absorción, se puede definir un coeficiente de *scattering* (μ_s), de forma que:

$$I = I_o e^{-\mu_s x}$$

donde I es la componente no dispersada de la luz después de atravesar una muestra no-absorbente de espesor x . Si lo escribimos en función de la densidad de partículas (ρ) y la sección transversal de *scattering* (σ_s):

$$\mu_s = \rho \sigma_s \mu$$

La penetración de *scattering* ($1/\mu_s$) es el camino medio de un fotón entre dos dispersiones consecutivas. La expresión $\mu_s x$ se denomina espesor óptico de una muestra y es adimensional. Cuando un fotón que incide con una dirección descrita por el vector unitario e_s sufre una dispersión, la probabilidad de que su nueva dirección sea descrita por otro vector e_s' viene dada por la función de la

fase normalizada $f(e_s, e'_s)$. Para los tejidos biológicos se puede asumir que la probabilidad de distribución es una función que depende solamente del ángulo que forman las direcciones del fotón incidente y el fotón dispersado. Por lo tanto, la función de fase se puede expresar, de una forma muy conveniente, como una función del coseno del ángulo de dispersión $e_s \cdot e'_s = \cos\theta$:

$$f(e_s, e'_s) = f(\cos\theta)$$

Mie (1908) desarrolló una teoría que estableció que las soluciones analíticas de la función de fase son funciones derivadas y así determinó la dispersión de una onda electromagnética plana por partículas esféricas isotrópicas de cualquier tamaño. Para partículas de tamaño mucho menor que la longitud de onda incidente, la teoría de Mie se puede aproximar con la teoría de Rayleigh (Rayleigh, 1871).

La anisotropía de un medio se puede caracterizar utilizando el valor medio del coseno del ángulo de dispersión (θ). El parámetro utilizado se denomina factor de anisotropía (g):

$$g = \int_{-1}^1 \cos\theta [f(\cos\theta)] d \cos\theta$$

Para $g = 0$ tenemos una dispersión perfectamente isotrópica mientras que para $g = 1$ tendríamos una dispersión completa. Los tejidos biológicos (o los biomateriales que los sustituyen) tienen factores de anisotropía comprendidos en el rango $0,690 \leq g \leq 0,992$. El coeficiente reducido de transporte de *scattering* (μ'_s) se define como:

$$\mu'_s = \mu_s(1 - g)$$

Esta cantidad puede ser interpretada como un equivalente al coeficiente de *scattering* isotrópico y es un parámetro fundamental en la teoría de difusión de la propagación de la luz a través de medios turbios.

Combinando la absorción y el *scattering*, se puede definir el coeficiente de atenuación total (μ_t), como:

$$\mu_t = \mu_s + \mu_a$$

Conociendo el μ_t se puede definir el camino libre medio de un fotón como $1/\mu_t$

Por analogía, el coeficiente de transporte de atenuación (μ_{tr}) es:

$$\mu_{tr} = \mu_a + \mu_s(1 - g) = \mu_a + \mu'_s$$

II.3.1.3. Teoría de la Difusión

En la teoría difusa, la función de fase es representada por el valor medio del ángulo de *scattering* (g = factor de anisotropía), que esta combinado con el coeficiente de *scattering* para obtener el coeficiente reducido de transporte de *scattering*:

$$\mu'_s = \mu_s(1 - g)$$

El albedo óptico reducido (a') es definido como:

$$a' = \frac{\mu'_s}{\mu_a + \mu'_s}$$

Utilizando la teoría de la difusión, Flock y col. (1989) han encontrado una ecuación que expresa la reflectancia difusa (R) como una función del albedo óptico (a'):

$$R_\infty = \frac{a'}{1 + 2k(1 - a') + \left\{1 + \frac{2k}{3}[3(1 - a')]^{1/2}\right\}}$$

siendo $k = (1 - r_d)/(1 + r_d)$, donde r_d es el coeficiente de reflexión interna del medio. Esta ecuación se puede emplear para calcular la reflectancia difusa de un medio cuyo albedo reducido y coeficiente de reflexión interna sean conocidos. También hay que suponer que los fotones que se detectan han viajado difusamente dentro del medio, lo que supone que hayan sufrido múltiples dispersiones. Por lo tanto, la ecuación de arriba no sirve si la gran mayoría de los fotones que se detectan provienen de capas superficiales del material, lo que supone que los fotones hayan sufrido pocas dispersiones dentro de la muestra.

II.3.1.4. Teoría de Kubelka-Munk

La teoría de Kubelka-Munk describe la propagación de la luz difusa a través de una muestra isotrópica. El modelo de Kubelka y Munk (Kubelka y Munk, 1931; Kubelka, 1954) es un modelo de doble flujo que solamente considera el flujo en dos sentidos que se propaga en una muestra de grosor d . La reflectancia de Kubelka-Munk (R) y la transmitancia de Kubelka-Munk (T) tienen las siguientes expresiones:

$$R = \frac{\sinh(Sbd)}{a \cdot \cosh(Sbd) + b \cdot \sinh(Sbd)}$$

$$T = \frac{b}{a \cdot \cosh(Sbd) + b \cdot \sinh(Sbd)}$$

$$S = \frac{1}{bd} \ln \left[\frac{1 - R(a - b)}{T} \right]$$

$$K = (a - 1)S$$

$$a = \frac{1 + R^2 - T^2}{2R}$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1}$$

donde S y K son los coeficientes de *scattering* y absorción de Kubelka- Munk. La ventaja de la teoría de Kubelka-Munk es que los coeficientes de *scattering* y absorción se pueden expresar en función de la reflectancia y la transmitancia.

Los modelos que tienen en cuenta cuatro o más flujos, proporcionan resultados mucho más precisos y están en concordancia con los datos experimentales. La principal limitación de esta teoría es que solamente se puede aplicar a muestras con geometría simple.

La simplicidad del modelo de Kubelka-Munk lo ha convertido en un método muy popular para evaluar las propiedades ópticas de los tejidos biológicos.

II.3.1.5. Relación entre los coeficientes de transporte y los coeficientes de Kubelka-Munk

Como hemos mencionado anteriormente, la propagación de la luz se puede describir rigurosamente utilizando la ecuación de transferencia radiativa, pero su complejidad computacional (sobre todo cuando se quiere llegar a una solución exacta) hace que sea muy difícil de aplicar en la práctica. Aunque se han obtenido valores aproximados derivados de la ecuación de transferencia de radiación, la simplicidad de la teoría de Kubelka-Munk y su simple solución analítica son los principales motivos de su uso generalizado.

La teoría de Kubelka-Munk no proporciona una conexión explícita entre sus coeficientes y las propiedades ópticas de partículas individuales, como es el caso de las teorías basadas en la ecuación de transferencia radiativa. Un método para obtener esta conexión es precisamente buscar una relación entre los coeficientes de transporte y los coeficientes de Kubelka-Munk. Esta relación ha sido estudiada por varios autores (Brinkworth, 1972; Star y col., 1988) partiendo siempre de la ecuación de transferencia radiativa. Para la relación entre el coeficiente de absorción de Kubelka-Munk (K) y el coeficiente de transporte de absorción (μ_a) se ha establecido la siguiente ecuación:

$$K = 2\mu_a$$

En el caso del coeficiente de *scattering* de Kubelka-Munk (S) y el coeficiente de transporte de *scattering* (μ_s), la forma general de la relación es:

$$S = y\mu'_s - x\mu_a$$

donde $\mu'_s = \mu_s(1 - g)$ es el coeficiente reducido de transporte de *scattering*, μ_s es el coeficiente de transporte de *scattering* y g es el factor de anisotropía. La fórmula de Brinkworth (1972) se obtiene para $x = 1$, la fórmula de Star y col. (1988) para $x = 1/4$ y las fórmulas de Gate (1974) y Thennadil (2008) se obtienen para $x = 0$. En todos los casos $y = 3/4$. Se ha demostrado (Thennadil, 2008) que la presencia del término que incluye una contribución de μ_a al coeficiente de *scattering* de Kubelka-Munk conduce a valores físicamente imposibles, especialmente para valores grandes de μ_s . Por lo tanto, en este trabajo vamos a considerar $x = 0$, por lo que la relación entre S y μ'_s es:

$$S = \frac{3}{4}\mu'_s$$

La utilización de esta fórmula tiene un error menor del 3% sobre el rango de las propiedades ópticas consideradas.

El propósito de la presente tesis doctoral es evaluar las propiedades ópticas y los valores colorimétricos de las cerámicas en base a zirconia, en muestras no coloreadas y coloreadas y cómo influye su composición química y morfología micro-estructural en ellas. A su vez, es de interés comparar estas propiedades con la estructura biológica a la que se va a reemplazar, la dentina humana superficial. Debido a la dificultad de conseguir dientes anteriores humanos sanos y a la escasez de estudios que hayan comparado sus propiedades ópticas con las de la dentina bovina, se realizarán también dichas comparaciones en el presente estudio.

CAPÍTULO III

HIPÓTESIS

Las hipótesis nulas de este proyecto fueron las siguientes:

1. No hay diferencias en las propiedades ópticas, características químicas micro-estructurales y morfología micro-estructural de las cerámicas en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizadas con óxido de itrio (3Y-TZP) fabricadas mediante sistema CAD-CAM cuando se comparan muestras no coloreadas y coloreadas.
2. No hay diferencias en las propiedades ópticas entre las cerámicas en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizadas con óxido de itrio (3Y-TZP) fabricadas mediante sistema CAD-CAM y la dentina humana.
3. No hay diferencias en las propiedades ópticas entre la dentina superficial media humana y la dentina superficial media bovina.

CAPÍTULO IV

OBJETIVOS

IV.1. Objetivo General

Evaluar las propiedades ópticas (y compararlas con las de la dentina humana y bovina), las características químicas micro-estructurales y la morfología micro-estructural de las cerámicas en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizadas con óxido de itrio (3Y-TZP) fabricadas mediante sistema CAD-CAM (en muestras no coloreadas y coloreadas).

IV.2. Objetivos Específicos

1. Evaluar y comparar las propiedades ópticas, como son la absorción, el scattering y la transmitancia, los parámetros de translucidez (TP) y opalescencia de las cerámicas en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizadas con óxido de itrio (3Y-TZP) fabricadas mediante sistema CAD-CAM (en muestras no coloreadas y coloreadas) empleando la medida de la reflectancia difusa.
2. Evaluar y comparar los valores colorimétricos: L^* , a^* , b^* , C^* , h° y los valores de diferencia de color CIELAB (ΔE_{ab}) y CIEDE2000 (ΔE_{00}), utilizando de referencia la dentina humana, de las cerámicas en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizadas con óxido de itrio (3Y-TZP) fabricadas mediante sistema CAD-CAM (en muestras no coloreadas y coloreadas) empleando la medida de la reflectancia difusa.
3. Evaluar y comparar la composición y estructura de las cerámicas en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizadas con óxido de itrio (3Y-TZP) fabricadas mediante sistema CAD-CAM (en muestras no coloreadas y coloreadas) empleando las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopia Infrarroja, Espectroscopia fotoeléctrica de Rayos X, Análisis Termogravimétrico y Calorimetría Diferencial de Barrido
4. Evaluar y comparar la textura y superficie de las cerámicas en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizadas con óxido de itrio (3Y-TZP) fabricadas mediante sistema CAD-CAM (en muestras no coloreadas y coloreadas) empleando las técnicas de Isotermas de Adsorción de gases CO₂ y N₂, Microscopía de Fuerza Atómica..

CAPÍTULO V
MATERIAL Y MÉTODOS

V.1. MATERIAL

V.1.1. Material Dental

Se emplearon 2 sistemas cerámicos en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizados con itria (3Y-TZP) y fabricados mediante sistema CAD-CAM:

- IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent* (Schaan, Liechtenstein).
- LAVA[™] Zirconia, *3M ESPE* (St. Paul, MN, USA).

La Tabla 2 muestra las características comerciales que proporcionan los fabricantes para cada uno de los materiales estudiados.

Tabla 2. Características comerciales de los materiales estudiados

CARACTERÍSTICAS	IPS e.max [®] ZirCAD (Ivoclar Vivadent)	LAVA [™] Zirconia (3M ESPE)
Componentes	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , HfO ₂ , Al ₂ O ₃	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , HfO ₂ , Al ₂ O ₃
Contenido de Itria	3 mol%	3 mol%
Densidad	6.045 - 6.065g/cm ³	6.08 g/cm ³
Temperatura	1500°C	1500°C
Tamaño del grano	0.52±0.05um	0.5um
Lote	16861	318814

Para el sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent* se analizaron 3 muestras diferentes: a) zirconia *regular*; b) muestras de zirconia coloreadas (previamente a la sinterización) con IPS e.max[®] ZirCAD Colouring Liquid *CL1* (correspondiente al color del grupo A en la guía Chromascop); c) muestras de zirconia coloreadas previamente a la fabricación de los bloques IPS e.max[®] ZirCAD MO1.

Para el sistema LAVA[™] Zirconia, *3M ESPE* se analizaron las siguientes muestras: a) zirconia *regular*; b) zirconia coloreada (previamente a la sinterización) con LAVA[™] Frame Shading Liquids *FS1* (correspondiente a

A1/B1); y c) muestras coloreadas con LAVA™Frame Shading Liquids FS3 (correspondiente a A2/A3 del sistema VITAPAN Classical).

Se utilizaron también 5 dientes anteriores y superiores de origen bovino y 5 dientes anteriores y superiores de origen humano.

V.1.2. Material para la preparación de las muestras

- Cortadora y esmeriladora de sobremesa de precisión Acccutom-50 *Struers* (Ballerup, Denmark)
- Turbina de alta velocidad
- Fresa diamantada cilíndrica de grano grueso
- Discos de lija de agua grano P-220, 500, 800, 1200, 2000, 4000 (WS *Struers* 18-B, Denmark)
- Horno de sinterización Programat S1 para el sistema IPS e.max® *ZirCAD, Ivoclar Vivadent*
- Horno de sinterización Lava™ Furnace 200 de 3M™ ESPE™ para el sistema Lava™ Zirconia, *3M-ESPE*
- Ultrasonido

V.1.3. Soporte Informático

- Para el tratamiento de las coordenadas cromáticas obtenidas se emplearon hojas de cálculo del tipo Excel, del paquete informático Microsoft Office 2010 y para la representación de las gráficas se utilizó el programa Origin 6.1

- Para el análisis estadístico de los datos de las pruebas ópticas se utilizó el programa SPSS 15.0.1 (Chicago, USA)

- Para la escritura de todos los capítulos de la presente Tesis Doctoral se utilizó el programa de edición de textos Word, del paquete informático Microsoft Office 2010.

V.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

V.2.1. Diseño del Estudio

El presente trabajo es un estudio experimental *in vitro*, ejecutado en el laboratorio de investigación de la Facultad de Odontología, en el Laboratorio de Óptica de Biomateriales del Departamento de Óptica, en el Laboratorio del Departamento de Química Inorgánica, ambos en la Facultad de Ciencias y en los laboratorios del Centro de Instrumentación Científica (CIC) de la Universidad de Granada. Las pruebas en las que se utilizó el AFM se realizaron en el Laboratorio de Cristales Líquidos del Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Craiova en Rumanía.

V.2.2. Preparación de las muestras

V.2.2.1. Sistemas de zirconia

Los bloques de zirconia fueron obtenidos con la colaboración de las diferentes casas comerciales. Se cortaron los bloques utilizando la máquina de corte de precisión Accutom-50 (Struers, Ballerup, Denmark) del Laboratorio de Investigación de la Facultad de Odontología. Como las muestras finales debían ser de 0,5mm de grosor y considerando el 25% de contracción tras el proceso de sinterización de los sistemas cerámicos en base a zirconio (a la que hacen referencia las distintas casas comerciales), se obtuvieron muestras de 0,625mm para el sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent y para el sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE.

Tras el corte, los especímenes fueron cuidadosamente pulidos con discos de papel lija de 500 *grits* y enviados a laboratorios de protésicos dentales para su posterior coloreado y sinterizado según las indicaciones del fabricante. Este tipo de preparación de las muestras fue empleado para todas las pruebas de caracterización óptica, algunas pruebas químicas (difracción de Rayos X, espectrofluorometría, adsorción de gases de CO₂ y N₂ y espectroscopia eléctrica de rayos X) y para las pruebas de análisis estructural

(AFM). Para las demás pruebas químicas (TG/DSC y Espectroscopia Infrarroja) se molturaron láminas del material de ambos sistemas.

V.2.2.2. Dientes anteriores bovinos y humanos

Mediante una cuidadosa inspección visual se seleccionaron dientes incisivos bovinos, sin signos de caries, fractura o anomalías estructurales o de desarrollo. En el caso de los dientes humanos se utilizaron dientes anterosuperiores extraídos por problemas periodontales y, al igual que los dientes bovinos, que no presentasen ningún defecto estructural. Los dientes fueron almacenados en solución de agua destilada saturada con cristales de timol al 1% y refrigerados a 6° C.

Cada diente seleccionado fue seccionado con un micrótopo Accutom-50 (Struers, Ballerup, Denmark) a nivel de la unión amelo-dentinaria, de esta manera descartándose la raíz. Mediante un corte coronal de la corona dentaria, se obtuvieron dos fragmentos: uno vestibular y otro palatino. El fragmento palatino fue también descartado. La superficie cóncava, originada por la cámara pulpar, del fragmento vestibular fue pulida utilizando una pulidora mecánica (Exakt-Apparatebau D-2000, Norderstedt, Germany) y discos de pulido de 500 grits, hasta dejar una superficie perfectamente plana. Después de este procedimiento se procedió a desgastar la superficie convexa (formada por el esmalte) hasta lograr ver una circunferencia de dentina superficial de 10mm de diámetro cuya superficie sea paralela a la lograda anteriormente. Después se continuó desgastando la superficie interna, hasta lograr un disco de 0,6mm.

Finalmente se procedió a desgastar las muestras manualmente utilizando discos de pulido (800, 1000, 1200, 2000 y 4000 *grits*) hasta obtener discos de 0,5mm de espesor, puliéndose con un gel de alúmina de 1, 0,3 y 0,05 μ m sobre un fieltro. De esta manera se obtuvieron las muestras de dentina humana superficial media (DHSM) y de dentina bovina superficial media (DBSM).

V.2.3. División de los grupos experimentales

Para poder obtener un orden en el posterior procesamiento de los datos, los grupos fueron codificados de la siguiente forma:

- DHSM : Dentina Humana Superficial Media
- DBSM : Dentina Bovina Superficial Media
- ZC : Muestras del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent* sin el proceso de sinterización.
- ZC1 : Muestras sinterizadas del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent*.
- ZC2 : Muestras del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent* coloreadas con *CL1* y sinterizadas.
- ZC3 : Muestras del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent* previamente coloreadas de fábrica (MO1) y sinterizadas.
- ZC4 : Muestras del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent* previamente coloreadas en fábrica (MO1).
- LV : Muestras del sistema LAVA[™] Zirconia, *3M-ESPE* sin el proceso de sinterización.
- LV1 : Muestras sinterizadas del sistema LAVA[™] Zirconia, *3M-ESPE*.
- LV2 : Muestras del sistema LAVA[™] Zirconia, *3M-ESPE* coloreadas con *FS1* y sinterizadas.
- LV3 : Muestras del sistema LAVA[™] Zirconia, *3M-ESPE* coloreadas con *FS3* y sinterizadas.

V.2.4. Equipo utilizado

V.2.4.1. Máquina Cortadora de precisión

Se utilizó la máquina cortadora automática de precisión de sobremesa Accutom-50, Struers (Ballerup, Denmark) del Laboratorio de Investigación de la Facultad de Estomatología.

Es una cortadora y esmeriladora de sobremesa de precisión que puede realizar un corte preciso y libre de deformación:

- Equipada con oscilación o rotación de la muestra.
- Preselección de velocidad constante de corte en el rango de 0,005 - 3,00 mm/s.
- Velocidad variable de rotación del disco hasta 5.000 rpm, precisión de posicionamiento de 5 μ m, y fuerza límite ajustable.

Los bloques de los sistemas cerámicos en base a policristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizados con óxido de itrio (3Y-TZP) se fijaron en el aditamento de las muestras y se lograron cortes de 0,625mm considerando la contracción al 25% tras el proceso de sinterización (que sugieren los fabricantes).

V.2.4.2. Hornos de Sinterización

Se emplearon 2 sistemas cerámicos en base a poli-cristales tetragonales de zirconia parcialmente estabilizados con óxido de itrio (3Y-TZP):

1. Sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *IvoclarVivadent*; para el que se utilizó el Horno de sinterización Programat S1.
2. Sistema Lava[™] Zirconia, *3M-ESPE* que trabaja con el horno de sinterización Lava[™] Furnace 200 de 3M[™] ESPE

CAPÍTULO VI
TÉCNICAS ANALÍTICAS

A continuación describiremos brevemente cada una de las técnicas analíticas utilizadas para cada una de las áreas de evaluación.

VI.1. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

VI.1.1. Medida de la Radiancia Espectral

VI.1.1.1. Definición de la técnica

Se sabe que las condiciones experimentales de medida influyen de forma significativa en la medida del color. De hecho, en la literatura para estudios en odontología, las condiciones experimentales varían entre los diferentes estudios, lo que dificulta la interpretación de los resultados. Para la realización de nuestro estudio hemos empleado una fuente simuladora del iluminante D65. La geometría de iluminación/medida fue CIE $d/0^\circ$ y el Observador Patrón CIE 1964, 10° . Empleamos este iluminante y geometría por ser uno de los recomendados por la CIE (CIE, 2004).

Para realizar las medidas, las muestras se colocaron sobre fondos de cerámica (50x50mm) diseñados para la toma del color (Ceram, Staffordshire, England) de color blanco ($L^*=93,2$, $a^*=0,7$ y $b^*=1,7$) y negro ($L^*=2,8$, $a^*=0,7$ y $b^*=1,9$), y éstos a su vez, sobre un soporte con una inclinación de 45° para obtener la geometría descrita anteriormente. El soporte se situó en todo momento en la parte central de la cabina de iluminación para evitar posibles cambios en diferentes puntos de la cabina (Huertas y col., 2002). Una vez situada la muestra sobre el soporte, se ubicó el espectrorradiómetro frente a la muestra y se realizaron 3 medidas sobre fondo blanco y 3 sobre fondo negro. Adicionalmente se midió la radiancia espectral de ambos fondos y de un blanco de referencia hecho con sulfato de bario (BaSO_4) (SRS-2, S/N 3122), conocido como un difusor perfecto, debido a que siguiendo la ley de Lambert, posee una iluminación constante independientemente del ángulo de incidencia del haz de luz que lo ilumina.

VI.1.1.2. Equipo utilizado

VI.1.1.2.1. Cabina de Iluminación

Para obtener la reflectancia espectral y los valores del color de cada material estudiado, se colocaron las muestras dentro de una cabina Verivide CAC 60 Portable (Leslie Hubble Limited, Leicester, UK), con el objetivo de estandarizar las condiciones de iluminación en todas las medidas. La Figura 21 muestra una imagen de esta cabina.

Las dimensiones de la cabina son 1290x755x620mm de medida global y 1260x545x590mm de medida utilizable para las mediciones. Dispone de cuatro fuentes de iluminación: D65, F, TL84, UVB. En la presente investigación utilizamos la fuente D65, que es una lámpara fluorescente de espectro visible cercano al de la luz día. La Comisión Internacional de Iluminación (CIE) recomienda esta fuente de luz ya que entra en las tolerancias fijadas por el British Standard BS 950.Part1. Para las mediciones de fluorescencia se utilizaron las fuentes de iluminación D65 y UVB.

VI.1.1.2.2. Espectrorradiómetro

Para medir de forma objetiva la reflectancia espectral y obtener posteriormente las coordenadas de cromaticidad de las muestras estudiadas utilizamos un espectrorradiómetro SpectraScan modelo PR 704[®] PhotoResearch (Figura 21) con su correspondiente software. Este aparato consta de un cabezal óptico con un espejo de apertura tipo Pritchard que dirige la radiación óptica incidente hacia una red de difracción o hacia el ocular. A continuación de la red de difracción se halla una matriz lineal de fotodiodos detectores que tiene 256 elementos o píxeles, enfriados termoeléctricamente a 0°C en una cámara sellada. Esta configuración tiene como objetivo eliminar cualquier tipo de contaminación y evitar los cambios de temperatura. Además está presurizada con nitrógeno para prevenir la condensación.

Aproximadamente 245 de los píxeles son los responsables de obtener las medidas, y los restantes no se usan. Teniendo en cuenta que el rango

espectral de este instrumento es de 380-780nm, cada píxel mide en incrementos de 1,6nm, aunque los resultados se expresan en incrementos de 2nm por conveniencia.

Antes de realizar una medida cada detector se carga eléctricamente disminuyendo dicha carga al incidir la radiación sobre el detector y generándose una señal analógica que se transmite a la tarjeta controladora instalada en un ordenador. Un convertidor analógico digital de 12 bits transforma la señal analógica a su equivalente digital proporcionando los datos que permiten realizar la medida deseada.

Con referencia al software que controla al espectrorradiómetro, se dispuso del programa Spectra-View 2.10 desarrollado por PhotoResearch y que incluye, entre otras opciones las siguientes:

- Cálculo de Luminancia, Iluminancia, Radiancia, Irradiancia, y Temperatura de color.
- Valores triestímulo X , Y , Z , coordenadas de cromaticidad en los sistemas CIE 1931, CIE 1960, CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) y CIE 1976 (L^* , u^* , v^*), longitud de onda dominante y pureza colorimétrica.
- Diferencias de color en los sistemas CIELUV y CIELAB.
- Cálculo de reflectancia y transmitancia fotométrica o radiométrica.

Según el fabricante, la exactitud del espectrorradiómetro PR-704 es de $\pm 0,0015$ para la coordenada x , $\pm 0,001$ para la coordenada y , $\pm 4\%$ en la luminancia para una fuente patrón con temperatura de color de 2856 K. Para el desarrollo de nuestro trabajo, las condiciones de trabajo del espectrorradiómetro fueron campo de medida de 1° y Observador Patrón CIE1964.

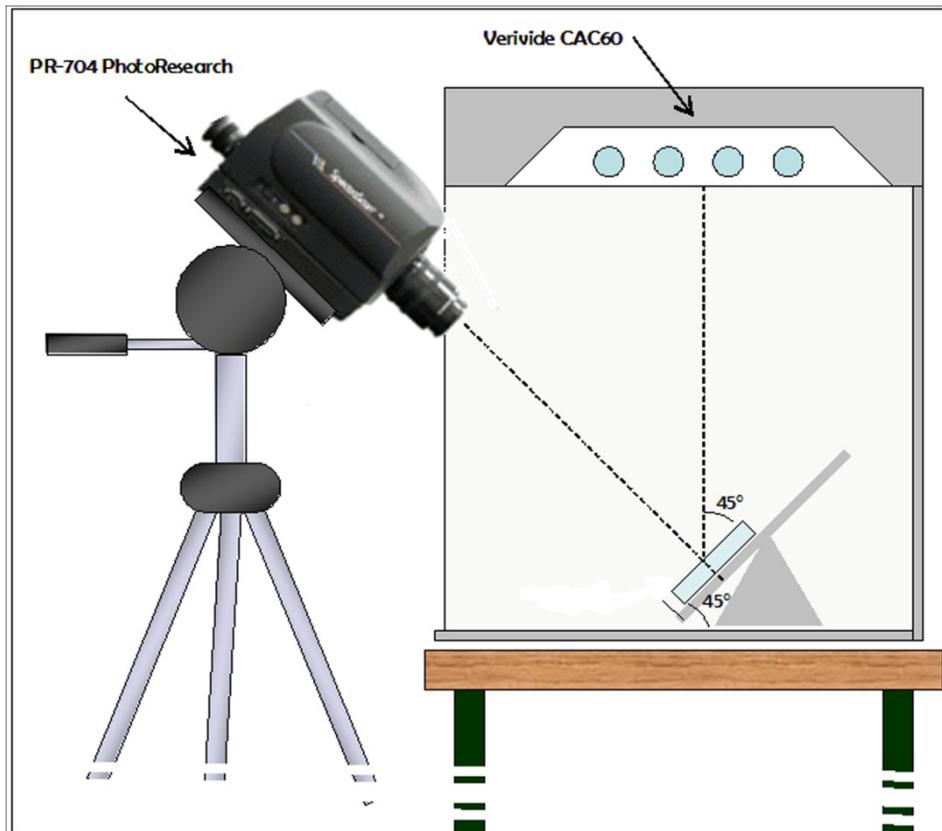


Figura 21. Posición del SpectraScan PR-704 con respecto a la muestra a evaluar

Se decidió utilizar el espectrorradiómetro SpectraScan PR-704 de PhotoResearch como instrumento de medida objetiva, principalmente por dos motivos: 1) las condiciones de medida de este dispositivo son similares a las que realiza la observación por el ojo humano, y 2) el espectrorradiómetro no requiere contacto directo con la superficie del diente o biomaterial a medir, evitando de este modo la reflexión no uniforme de la luz hacia el detector del aparato (Luo y col., 2005). No obstante, el uso en clínica de este dispositivo de medida está limitado por sus grandes dimensiones y elevado coste.

VI.1.1.3. Preparación de las muestras

No se necesitó ningún tratamiento adicional para las muestras que se utilizaron para medir la radiancia espectral.

VI.1.1.4. Registro y Análisis de las medidas

Después de obtener las medidas, se procedió a descargar los datos en formato *.txt que estaban almacenados en el ordenador conectado al espectrorradiómetro. Se abrió una hoja de trabajo del programa Microsoft Excel para obtener los valores de los parámetros colorimétricos y de las diferentes propiedades ópticas a evaluar en la presente tesis.

VI.1.1.4.1. Coeficientes de Scattering y Absorción de Kubelka-Munk

El coeficiente de *scattering* de Kubelka-Munk (S) y el coeficiente de absorción de Kubelka-Munk (K) se han calculado algebraicamente de los datos de reflectancia espectral obtenidos de cada muestra de zirconia utilizando las ecuaciones de Kubelka-Munk (K-M) descritas a continuación.

Las constantes ópticas secundarias (a y b) fueron calculadas a partir de los valores de la reflectancia espectral obtenidos experimentalmente con el fondo negro y con el fondo blanco mediante las expresiones:

$$a = \frac{1}{2}R + \left[\frac{R_0 - R + R_g}{R_0 R_g} \right]$$

$$b = (a^2 - 1)^{1/2}$$

donde R_g es la reflectancia del fondo blanco, R_0 es la reflectancia de la muestra con el fondo negro y R es la reflectancia de la muestra con el fondo blanco. El coeficiente de *scattering* (S) por unidad de espesor de los materiales se define como:

$$S(mm^{-1}) = \frac{1}{bX} \operatorname{arctgh} \left[\frac{1 - aR_0}{bR_0} \right]$$

Donde X es el espesor real de la muestra, $arctgh$ es la arcotangente hiperbólica inversa. En las fórmulas que se utilizan en la práctica, S siempre se emplea junto con el espesor X de la muestra, es decir, como el producto SX denominado el poder de *scattering* de la muestra. El coeficiente de absorción (K) se calcula como:

$$K(mm^{-1}) = S(a - 1)$$

VI.1.1.4.2. Transmitancia

La transmitancia se define como:

$$T(x) = \frac{b}{a \cdot \sinh(bSX) + b \cdot \cosh(bSX)}$$

VI.1.1.4.3. Coeficiente de Albedo

Un parámetro de gran interés es el Coeficiente de Albedo de Kubelka-Munk (K/S), el cual nos aportan información sobre la relación entre el *scattering* y la absorción de un determinado medio, en concreto en nuestro caso las zirconias y la dentina empleadas en el presente estudio. Además, es bien conocido que, la absorción y el *scattering* fenomenológicos de Kubelka-Munk, son funciones de la absorción y el *scattering* físico, respectivamente, por lo que su relación es proporcional a la proporción correspondiente de las propiedades ópticas del material.

VI.1.1.4.4. Translucidez

Una de las dificultades que se encuentran para la especificación de la translucidez en los biomateriales, es que ésta depende de la longitud de onda de la luz incidente. Johnston y Reisbick (1997) proponen la determinación de la translucidez a partir de un único parámetro (TP) y que se define a partir de la diferencia de color.

$$TP = \sqrt{(L_B - L_N)^2 + (a_B - a_N)^2 + (b_B - b_N)^2}$$

donde los subíndices B y N corresponden a las coordenadas cromáticas de la muestra cuando es medida sobre un fondo blanco ($L^*= 93,2$; $a^*=0,7$ y $b^*=1,7$) y fondo negro ($L^*= 2,8$; $a^*=0,7$ y $b^*=1,9$).

VI.1.1.4.5. Opalescencia

Ardu y col. (2008) en un estudio *in vivo* para la evaluación clínica de las propiedades estéticas de los incisivos, utilizando un espectrofotómetro dental, proponen y validan una nueva fórmula para determinar la opalescencia a partir de las coordenadas de cromaticidad medidas con un fondo blanco y un fondo negro, de forma similar a la empleada para la obtención del parámetro de translucidez. De acuerdo a la experiencia de los autores se necesitan menos de 20 minutos para obtención de los datos clínicos, por lo cual es un método sencillo y aplicable para un gran número de sujetos. Una de las conclusiones de dicho trabajo de investigación es que las fórmulas propuestas son útiles y aplicables para el futuro desarrollo de materiales restauradores estéticos. Las expresiones matemáticas utilizadas fueron las siguientes:

$$Opalescencia_1 = \sqrt{(a_B - a_N)^2 + (b_B - b_N)^2}$$

tomando en cuenta sólo la coordenada b^*

$$Opalescencia_2 = \sqrt{(b_B - b_N)^2}$$

donde los subíndices B y N corresponden a las coordendas cromáticas de la muestra cuando es medida sobre un fondo blanco ($L^*= 93,2$; $a^*=0,7$ y $b^*=1,7$)y fondo negro ($L^*= 2,8$; $a^*=0,7$ y $b^*=1,9$).

Para obtener los valores de opalescencia, decidimos utilizar la fórmula de Ardu y col. (2008) ya que se puede emplear el mismo dispositivo que para la medida del parámetro TP.

VI.1.1.5. Procesamiento de datos

Las fórmulas correspondientes fueron escritas en diferentes hojas Excel (Microsoft® Office) y se ingresaron los datos obtenidos en las medidas de radiancia espectral. Los resultados se almacenaron también en hojas Excel y las gráficas se hicieron en el programa OriginPro 8 (OriginLab® Corporation, Northampton, MA, USA).

VI.1.1.6. Análisis Estadístico

Para describir los parámetros objeto de este estudio, se hallaron el promedio y la desviación estándar. Para evaluar la significancia de las diferencias observadas entre las muestras, se asume que la normalidad y la homogeneidad de varianzas fueron satisfechas usando el test de Levene, el análisis de varianza ANOVA de una vía. La prueba de comparación múltiple de Tukey se usó para comparar los valores promedio de TP , L^* , a^* , b^* , C^* y h^o . Se consideraron diferencias significativas con la corrección de Bonferroni ($p \leq 0.0012$). Todos los análisis estadísticos fueron realizados usando el paquete informático de estadística SPSS 15.0.1 (Chicago, USA).

Para completar el estudio y comprobar que las diferencias entre materiales son uniformes para todas las longitudes de onda, para las propiedades ópticas (*scattering*, absorción y transmitancia) se calculó el coeficiente VAF (*Variance Accounting For*) con la desigualdad de Cauchy-Schwarz, mediante la expresión:

$$VAF = \frac{\left(\sum_{k=380}^{780} a_k b_k \right)^2}{\left(\sum_{k=380}^{780} a_k^2 \right) \left(\sum_{k=380}^{780} b_k^2 \right)}$$

donde a_k es el valor de la propiedad óptica a evaluar para cada longitud de onda de una muestra y b_k es el equivalente para la otra muestra a comparar. Una medida cercana al 100% significa que las dos curvas son muy similares, lo que indicaría un comportamiento espectral similar.

VI.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA MICRO-ESTRUCTURAL

El primer paso antes de iniciar el conocimiento de una materia es definir la materia que se pretende estudiar. Por ello, vamos a proceder a definir lo que entendemos por:

- **Análisis:** Distinción y posible separación de las partes de un todo, hasta llegar a conocer sus principios o elementos.
- **Caracterización:** Determinación de los atributos peculiares de un material de modo que permita distinguirlo de los demás.

Por lo tanto, el análisis pretende siempre un conocimiento más profundo de un determinado material, mientras que su caracterización es en general más limitada y puede llegar a ceñirse a uno sólo de los atributos del material.

La ciencia que tradicionalmente se ha ocupado de las técnicas de análisis es la *Química Analítica*. Este conjunto de técnicas forma lo que se ha dado en llamar *Métodos Clásicos de Análisis*.

Existen diferentes posibles clasificaciones que se pueden hacer de las técnicas instrumentales de análisis. Las clasificaciones según la señal estímulo/señal analítica nos ayudan a relacionar unas técnicas con otras desde el punto de vista de su fundamento. Sin embargo, desde el punto de vista práctico, es más útil clasificarlas según el tipo de información analítica que proporcionan. Así, para la caracterización de la cerámica en base a polí-cristales de zirconia parcialmente estabilizada con itria (3Y-TZP) utilizaremos las siguientes técnicas analíticas:

- Composición** : Difracción de Rayos X (XRD)
Espectroscopia Infrarroja (IR)
Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X (XPS)
- Estructura** : Difracción de Rayos X (XRD)
Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)
Análisis Termogravimétrico (TGA)
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Textura	:	Medida de Isotermas de adsorción de gases CO ₂ y N ₂ Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)
Superficie	:	Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X (XPS) Medida de la Dureza Superficial Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

VI.2.1. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (XRD) es una parte de la llamada espectroscopia de rayos X, que al igual que la espectroscopia óptica, se basa en la medida de la emisión, absorción, dispersión, fluorescencia y difracción de la radiación electromagnética. Con estas medidas podemos obtener una información muy útil de la composición y estructura de la materia (Faraldos y Goberna, 2002).

El empleo y comercialización de los difractómetros de rayos X que utilizan la difracción de rayos X con fines analíticos, es relativamente reciente. Actualmente se considera una técnica de extraordinaria utilidad analítica, siendo la única que resuelve con toda evidencia las estructuras cristalinas o la diferenciación de formas alotrópicas o isomórficas. No obstante, el conocimiento de los procesos de difracción obtenidos con la radiación característica de los rayos X se remonta a 1912 cuando Laue comprobó la naturaleza ondulatoria de los mismos y logró medir su longitud de onda. Estos trabajos precedieron a los de Bragg y Scherrer sobre estructuras cristalinas (Faraldos y Goberna, 2002).

Además de los diversos fenómenos mencionados, se produce una dispersión de rayos X que mantienen la misma longitud de onda que el haz incidente, dispersión conocida como dispersión de rayos X coherente, que no está distribuida uniformemente en el espacio, sino que es una función de la distribución electrónica de la muestra (Faraldos y Goberna, 2002).

VI.2.1.1. Fundamento de la Técnica

El fundamento del método de difracción de rayos X, como demostró Laue, radica en que un cristal es una distribución regular en el espacio de sus átomos, iones o moléculas constituyentes, y que la distancia entre ellos es del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de los rayos X, por lo que los cristales, de acuerdo con las leyes ópticas, pueden producir fenómenos de difracción de la radiación característica (Faraldos y Goberna, 2002).

De una forma muy simple, la difracción de Rayos X por un cristal y la reflexión de luz por un espejo son parecidas, ya que en ambos fenómenos el ángulo de incidencia es igual al ángulo de reflexión. Si la muestra tiene sus átomos ordenados periódicamente, la intensidad y distribución de los rayos X dispersados forman un patrón de difracción del material (Figura 22).

El fenómeno de la difracción puede describirse con la ley de Bragg que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$\text{Ley de Bragg: } n\lambda = 2d\sin\theta$$

donde:

- n : número entero
- λ : longitud de onda del haz de rayos X incidente
- d : espaciado de los planos cristalográficos, y
- θ : ángulo de Bragg al que se produce la difracción (un ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión).

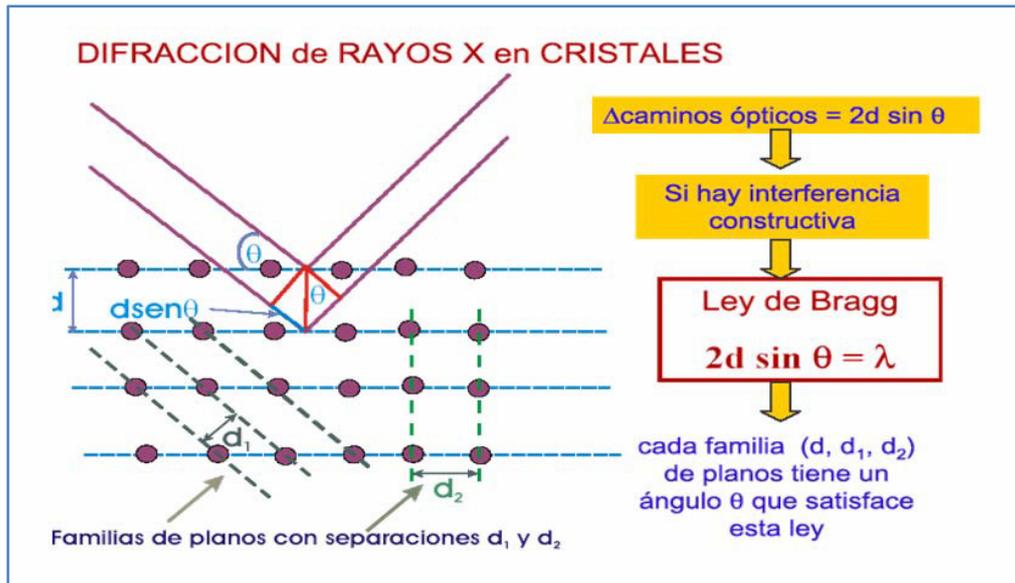


Figura 22. Representación de la condición necesaria para la difracción de rayos X

El espacio que hay entre dos átomos vecinos en una red cristalina actúa como pequeños agujeros por los que la luz pasa y produce la difracción. De esta manera se pueden originar diferentes patrones de difracción dependiendo del orden cristalino. Una especie cristalina es una sustancia de composición definida cuyos átomos están dispuestos de una forma ordenada en sus tres dimensiones. Ese orden se debe al apilamiento de una unidad fundamental que se repite y cuyo empaquetamiento define la simetría del cristal (Faraldos y Goberna, 2002).

La difracción de rayos X es una característica de la estructura cristalina de la materia. Como cada sustancia cristalina tiene determinados parámetros característicos, como por ejemplo los espacios entre planos atómicos, el conocimiento de esta sustancia es suficiente para identificarla de una manera inequívoca y definitiva.

VI.2.1.2. Aplicación de la técnica analítica

Evaluar y comparar la cantidad relativa (%) de las fases tetragonal [t] y monoclinica [m] de las cerámicas en base a poli-cristales de zirconia parcialmente estabilizadas con itria, en muestras no coloreadas y coloreadas (Garvie y Nicholson, 1972; Hartmanova y col., 2000).

VI.2.1.3. Equipo utilizado

La función del aparato de rayos X consiste en proporcionar una intensidad suficiente y controlada del flujo de electrones para producir un haz de rayos X con la intensidad y calidad deseadas.

Cualquier aparato de rayos X, con independencia de su diseño, consta de las siguientes partes principales:

- Fuente de radiación X
- Dispositivos para seleccionar u orientar la radiación: Colimadores
- Consola de control
- Soporte para la muestra
- Detector de radiación o transductor
- Procesador de la señal
- Dispositivos de lectura

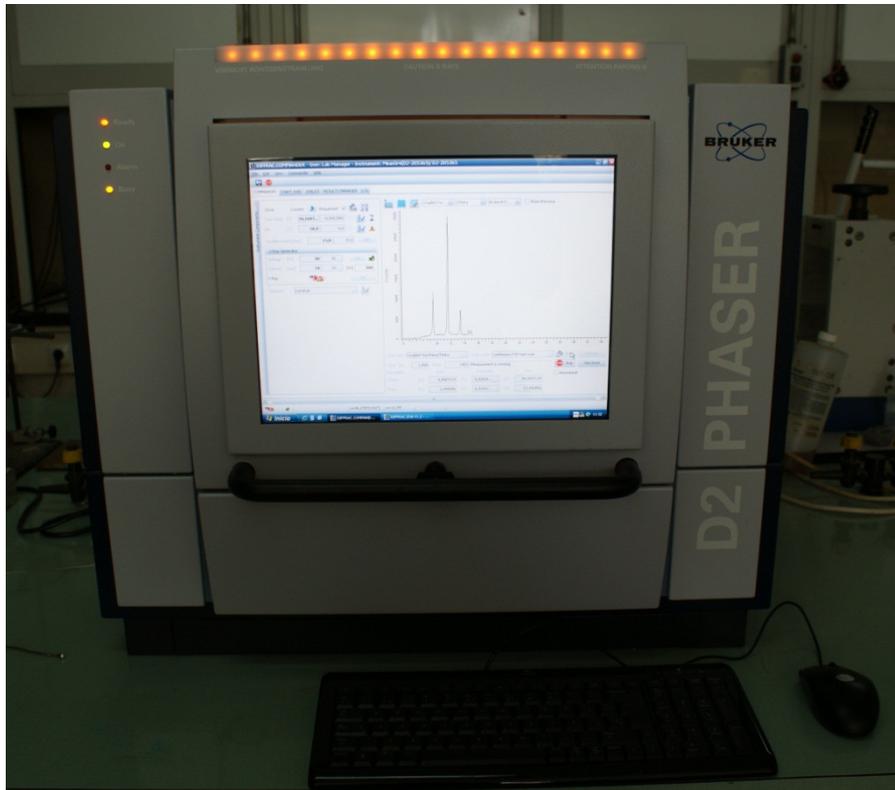


Figura 23. Difractómetro de rayos X en polvo BRUKER D2Phaser (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA)

El equipo utilizado para la presente tesis doctoral fue el Difractómetro de rayos X en polvo D2 Phaser (Bruker AXS Inc., Madison, WI, USA) (Figura 23) del Laboratorio del Departamento de Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, Universidad de Granada.

VI.2.1.4. Preparación de las muestras

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 monocristal o como polvo cristalino.

Las muestras de los poli-cristales de zirconia parcialmente estabilizados con óxido de itrio al 3% sin sinterizar fueron molturadas en un mortero de ágata y todas las muestras que fueron sinterizadas, simplemente se analizaron manteniendo sus dimensiones iniciales (ver preparación de la muestra en materiales y métodos).

VI.2.1.5. Registro y análisis de las medidas

Los datos fueron obtenidos por medio del programa del difractómetro, llamado Diffrac.Commander. El 2θ inicial fue de 5° y el 2θ final de 70° . Los datos fueron grabados en formato *.txt y en formato *.raw. Para abrir las gráficas de las muestras se utilizó el programa Diffrac.EVA.

La identificación de cristales es empírica. Existen miles de patrones registrados y publicados por la ASTM (*American Society for Testing and Materials*), en particular la sección JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) que aparece en 1969 y que en 1977 cambia su nombre por ICDD (*International Center for Diffraction Data*). Actualmente son asequibles programas de búsqueda por ordenador que permiten seleccionar los parámetros más convenientes y evitan el tedio del proceso de búsqueda.

La cantidad relativa de la fase monoclinica fue determinada utilizando la ecuación sugerida por Garvie y Nicholson (1972):

$$x_M = \frac{I_{M(111)} + I_{M(11\bar{1})}}{I_{M(111)} + I_{M(11\bar{1})} + I_{T(111)}}$$

donde I es la intensidad del pico, $M_{(111)}$ corresponde a la fase monoclinica que se relaciona con el plano (111), $T_{(111)}$ corresponde a la fase tetragonal en el plano cristalográfico (111) y $M_{(11\bar{1})}$ corresponde a la fase monoclinica en el plano cristalográfico (11 $\bar{1}$). (Schmid, 1987; Guazzato y col., 2005; Hjerpe y col., 2009).

VI.2.1.6. Procesamiento de datos

Los datos de los archivos fueron abiertos y ordenados en una hoja Excel (Microsoft® Office) y se crearon las gráficas en el programa OriginPro8 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

VI.2.2. Espectroscopia Infrarroja

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 longitudes de onda entre 0,7 y 1 μ m (Figura 24).

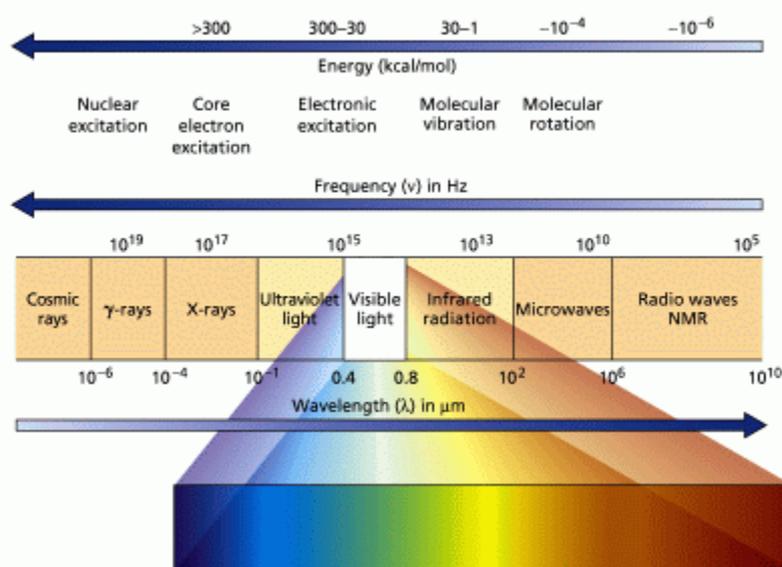


Figura 24. Espectro electromagnético

La espectroscopia IR es sensible a la presencia de grupos funcionales en una molécula, es decir fragmentos estructurales con propiedades químicas comunes (un metileno, $-\text{CH}_2-$, en un hidrocarburo, un carbonilo, $\text{C}=\text{O}$, en una cetona, o un hidroxilo, $-\text{OH}-$, 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 a las que distintos grupos funcionales presentan bandas de absorción en el espectro IR (Chalmers y Griffiths, 2002). 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 (Faraldos y Goberna, 2002).

Esta espectroscopia presenta importantes ventajas como técnica analítica, ya que permite analizar todo tipo de muestras sólidas, líquidas o gaseosas. Es una técnica sencilla, rápida (en muchos casos, se puede preparar la muestra, registrar el espectro y representarlo en pocos minutos) y de alta sensibilidad. Una de sus principales desventajas, consiste en que para que una muestra presente un espectro IR debe 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 y presenta limitaciones para el análisis de mezclas complejas y de disoluciones acuosas (ya que el agua absorbe fuertemente la radiación infrarroja) (Chalmers y Griffiths, 2002).

VI.2.2.1. Fundamento de la Técnica

El espectro infrarrojo muestra la intensidad de la 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 $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ (IR medio) y en orden decreciente, es decir que de izquierda a derecha se hace un barrido de mayor a menor energía de la radiación infrarroja. En el eje de las ordenadas

se representa, generalmente, absorbancia o transmitancia (Chalmers y Griffiths, 2002).

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

$$T = \frac{I}{I_0}$$

$$T(\%) = 100 \cdot T$$

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 lo tanto, al calcular la relación entre I y I_0 , es decir, la transmitancia, las contribuciones del equipo y del 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:

$$A = \log\left(\frac{1}{T}\right) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right)$$

VI.2.2.2. Espectrómetros con Transformada de Fourier

El desarrollo de la espectroscopía FTIR tuvo su inicio en la invención por Michelson, en 1891, del interferómetro de doble haz, en el que se basan la mayoría de los interferómetros usados en la actualidad en espectroscopía IR (Chalmers y Griffiths, 2002).

El método de espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier rápida presenta importantes ventajas con respecto a los espectrómetros dispersivos, que han hecho que, junto con la popularización de los ordenadores, los espectrómetros FTIR hayan sustituido en la actualidad, de

forma prácticamente total a los equipos dispersivos (Faraldos y Goberna, 2002).

La principal de estas ventajas es que, para un mismo tiempo de adquisición, el interferómetro genera un espectro con una relación señal/ruido muy superior, o de forma equivalente, el interferómetro permite adquirir un espectro en un tiempo mucho más corto que un equipo dispersivo, para una misma relación señal/ruido. Esta mejora en la relación señal/ruido se debe a que en un espectrómetro FTIR el interferómetro recibe simultáneamente todas las longitudes de onda del espectro, mientras que en un equipo dispersivo, cada punto del espectro se va registrando sucesivamente (Faraldos y Goberna, 2002).

Por otra parte Pierre Jacquinot señaló que en los espectrómetros FTIR la intensidad del haz puede ser mayor que en un equipo dispersivo (ventaja de Jacquinot), lo que también contribuye a mejorar la relación señal/ruido (Clarke y col., 2002). La ventaja de Jacquinot se deriva de la mayor apertura que presenta el interferómetro en comparación con la apertura de las rendijas de un monocromador. Otra ventaja que presenta la espectroscopia FTIR es su mayor precisión en la longitud de onda. Una transformación precisa del interferograma en espectro requiere que los puntos del interferograma sean registrados a intervalos de retraso exactamente iguales. Además de estas ventajas, los espectrómetros FTIR, a diferencia de los equipos dispersivos, proporcionan una resolución constante en todo el espectro, no presentan los efectos de polarización de la luz que son típicos de las redes de difracción, ni tampoco producen saltos en la línea base como los producidos por cambios bruscos en la apertura de las rendijas de un monocromador (Faraldos y Goberna, 2002).

En espectroscopia de IR se cumple la conocida regla de Lambert-Beer, que relaciona la intensidad de la banda con la concentración de la muestra medida.

$$A = -\log T(\nu) = a(\nu)bc$$

donde A es la absorbancia, y $T(\nu)$ y $a(\nu)$ son la transmitancia y el coeficiente de absorción a un valor de frecuencia dado, b es la longitud de paso óptico y c es la concentración de la muestra. El coeficiente de absorción es propio de cada modo vibracional y depende de la variación del momento bipolar de la molécula durante la vibración. De la regla de Lambert-Beer se deduce que la intensidad de la banda (absorbancia) medida en el infrarrojo varía linealmente con la concentración de la muestra, y por tanto es posible realizar análisis cuantitativos por espectroscopia infrarroja (Chalmers y Griffiths, 2002).

VI.2.2.3. Aplicación de la técnica analítica

Evaluar y comparar los grupos funcionales presentes en las cerámicas en base a poli-cristales de zirconia parcialmente estabilizadas con itria, y si se presenta alguna alteración en las muestras coloreadas con respecto a las no coloreadas.

VI.2.2.4. Equipo utilizado

Los espectros de infrarrojo se registraron empleando un espectrofotómetro Infrarrojos por Transformada de Fourier FT/IR-6200 (JASCO, Essex, UK) (Figura 25), con su respectivo software SPECTRA MANAGER v2 y el accesorio: ATR (Reflectancia Total Atenuada).

VI.2.2.5. Preparación de las muestras

La preparación de la muestra suele ser la parte más tediosa y larga de un experimento de espectroscopia infrarroja. La calidad del espectro dependerá del grado de perfección que se haya alcanzado en la preparación de la muestra, ya que las muestras sólidas reflejan y dispersan la radiación incidente lo que conlleva a una transmitancia baja.

La muestra debe estar completamente seca pues el agua absorbe en gran parte del espectro electromagnético energía, con lo que puede enmascarar las bandas de la muestra problema.



Figura 25. Espectrofotómetro Infrarrojos por Transformada de Fourier FT/IR-6200 (JASCO, Essex, UK)

La técnica utilizada es la preparación de pastillas utilizando como dispersante el KBr, compuesto que no absorbe en la región del espectro 4000-600 cm^{-1} .

VI.2.2.6. Registro y análisis de las medidas

Los espectros se registraron utilizando el paquete informático EZ-OMNIC[®] en modo de absorbancia entre las frecuencias 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 0,5 cm^{-1} y un total de 256 barridos por muestra, pudiendo hacer: espectros infrarrojos de sólidos y líquidos por transmisión y espectros infrarrojos de líquidos y sólidos por Reflectancia Total Atenuada (ATR).

Una pastilla de referencia con composición constante (95mg de BrK) se utilizó para corregir la línea base y el fondo (*background*), que fundamentalmente correspondía al dióxido de carbono CO_2 y agua H_2O .

VI.2.2.7. Procesamiento de datos

Los datos de los archivos fueron abiertos y ordenados en una hoja Excel (Microsoft[®] Office) y se crearon las gráficas en el programa OriginPro8 (Origin Lab Corporation, Northampton, MA, USA).

VI.2.3. Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X

La espectroscopia fotoeléctrica se basa en el descubrimiento experimental del efecto fotoeléctrico a finales del siglo pasado (Hertz en 1887); posteriormente Einstein en 1905 propuso los principios teóricos mediante la formulación de la ley de conservación de la energía del efecto fotoeléctrico (Faraldos y Goberna, 2002).

La espectroscopia fotoeléctrica de rayos X (XPS) es el método de caracterización de superficies más ampliamente utilizado hoy en día, debido al alto contenido de información que suministra y la flexibilidad para ser utilizada en una gran variedad de muestras. El más básico análisis XPS de una superficie puede proporcionar información cualitativa y cuantitativa de todos los elementos presentes, excepto H y He. Con aplicaciones más sofisticadas de la técnica se obtiene información detallada de la química, organización y morfología de la superficie (Faraldos y Goberna, 2002).

VI.2.3.1. Fundamento de la técnica

Los rayos X son muy útiles para caracterizar los sólidos y sus estructuras. Ya hemos visto los fenómenos de difracción (interacción elástica) en la que no hay transferencia de energía entre los átomos y la radiación sino un simple cambio de dirección de la radiación electromagnética incidente. Sin embargo, los rayos X también son absorbidos por la materia (interacción inelástica) que producen consecuencias como transiciones electrónicas de los niveles internos de los átomos (Faraldos y Goberna, 2002).

Esta espectroscopia se basa en la interacción entre la materia y los fotones; en este caso, el principio físico aplicado es el efecto fotoeléctrico. Este principio se basa en que cuando se irradia una muestra con fotones con una energía superior a la de ligadura de los electrones de los átomos, los electrones salen de la muestra con una energía cinética igual al exceso de energía del fotón respecto a la citada energía de ligadura (Figura 26) y

proporcionan información sobre la energía de cada nivel y, por lo tanto, sobre la naturaleza del átomo emisor (Faraldos y Goberna, 2002).

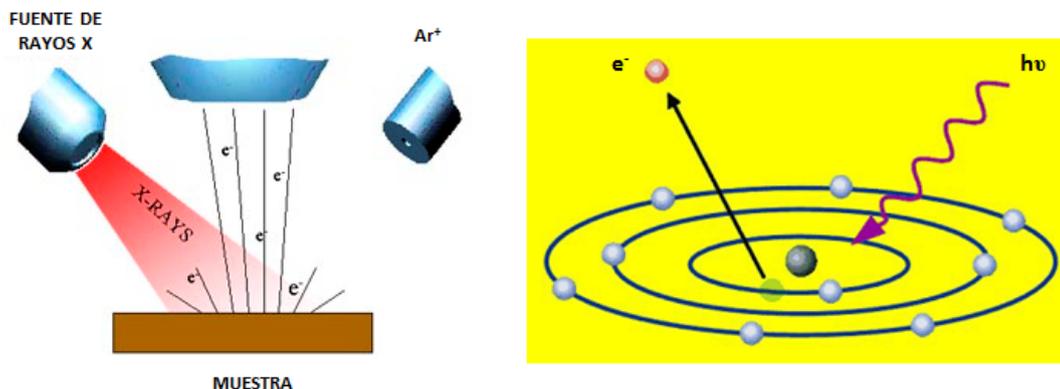


Figura 26. Esquema del efecto fotoeléctrico

La incidencia de rayos X (fotón de energía $h\nu$) sobre la muestra, provoca por efecto fotoeléctrico, la emisión de fotoelectrones con una energía de ligadura, EB (parámetro que identifica al electrón de forma específica, en términos del elemento y nivel atómico):

$$EB = h\nu - EK - W$$

- EB = Energía de ligadura
- $h\nu$ = Energía de los fotones
- EK = Energía cinética del fotoelectrón producido
- W = Función de trabajo del espectrómetro

La técnica XPS también es conocida por el acrónimo ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*) que indica claramente el uso de esta herramienta para análisis químico. Como fuentes de excitación se usa las líneas $K\alpha_{1,2}$ de Mg o Al que tienen energías de 1253,6 y 1486 eV, respectivamente. Esto hecho mediante el uso de un tubo de rayos X. Hay que medir la energía cinética de los fotoelectrones una vez que salen de la superficie de la muestra. Existen varias técnicas para este análisis aunque el más común es el cambio de dirección de los electrones mediante analizadores electrostáticos o magnéticos. Los electrostáticos son los más utilizados para el

análisis de energías cinéticas de electrones del orden de 1keV (poca penetración), que es lo común (Faraldos y Goberna, 2002).

Las aplicaciones más importantes de la técnica XPS se basan en el hecho de que la interacción de los electrones con la materia es muy fuerte y las energías de los electrones emitidos son relativamente bajas ($\leq 1,5\text{keV}$) por lo que son detenidos muy fácilmente. Sólo electrones emitidos o que han interaccionando en la superficie de la muestra pueden alcanzar el detector para ser analizados, por esto, la técnica XPS es superficial (informa sobre tres o cuatro capas de átomos en la superficie de la muestra).

La preparación de la muestra es fundamental para que lo que se mida sea representativo de la muestra bajo estudio. Las superficies se pueden contaminar o modificar por reacciones con el entorno y el resultado de un estudio XPS puede originar confusión. Por esto, la preparación y manipulación de la muestra es cada vez más importante en los estudios por XPS. Hay que mencionar que al emitir los electrones, la muestra queda cargada positivamente aunque el soporte esté conectado a tierra. Puesto que el voltaje que se desarrolla depende de la conductividad de la muestra (y otros factores) las energías que se detectan están sujetas a una desviación que hay que calibrar. Este paso se conoce como calibración del cero de energía y es un problema muy difícil de corregir con exactitud (Faraldos y Goberna, 2002).

XPS es una poderosa fuente de análisis químico superficial (máximo 10nm). No solo se pueden cuantificar la relación atómica de los constituyentes de la superficie (mediante las intensidades de los picos) sino que se puede tener idea de los estados de oxidación y de las geometrías de coordinación por la posición de dichas bandas (valor de las energías de ligadura). Así, esta técnica nos permite conocer la evolución del porcentaje atómico en la superficie de cualquier material, como resultado de algún tratamiento realizado y obtener correlaciones entre el contenido de un elemento y el comportamiento de dicho material. Conociendo esta información y utilizando las teorías de enlace podemos deducir el tipo de superficie y sus propiedades (Faraldos y Goberna, 2002).

VI.2.3.2. Aplicación de la técnica analítica

Análisis químico (mide la composición elemental, fórmula empírica, estado químico y estado electrónico de los elementos existentes) de la superficie de las muestras de las cerámicas en base a poli-cristales de zirconia parcialmente estabilizadas con itria, en muestras no coloreadas y coloreadas.

VI.2.3.3. Equipo utilizado

Espectrómetro de Fotoelectrones de Rayos X Kratos Axis Ultra-DLD (KratosAnalytical LTD, A Shimadzu Group Company, Manchester, UK) (Figura 27).

Cámara de análisis con accesorio de calentamiento (hasta 600 °C) y enfriamiento (hasta -150 °C) de las muestras.

- Fuente de rayos-X de doble ánodo (Mg/Al). Potencia 450 W.
- Monocromador Al K α . Potencia 600 W.
- Manipulador de muestras automático de alta precisión (x, y, z, θ).
- Cámara de admisión de muestras.
- Analizador hemisférico de electrones conectado a un detector DLD (*delay-line* detector).
- Cañón de iones con entrada de gas integrada (Ar) para decapado y desbastado de superficies.
- Fuente de electrones para neutralización de cargas.
- Sistema de video-microscopio.
- Célula de reacción catalítica de alta temperatura.
- Sistema de generación y medida de ultra alto vacío (10⁻⁹ torr) compuesto de bomba turbomolecular (cámara de admisión) y bomba iónica con bomba de sublimación de titanio (cámara de análisis).
- Computador y Software para adquisición y procesamiento de datos.

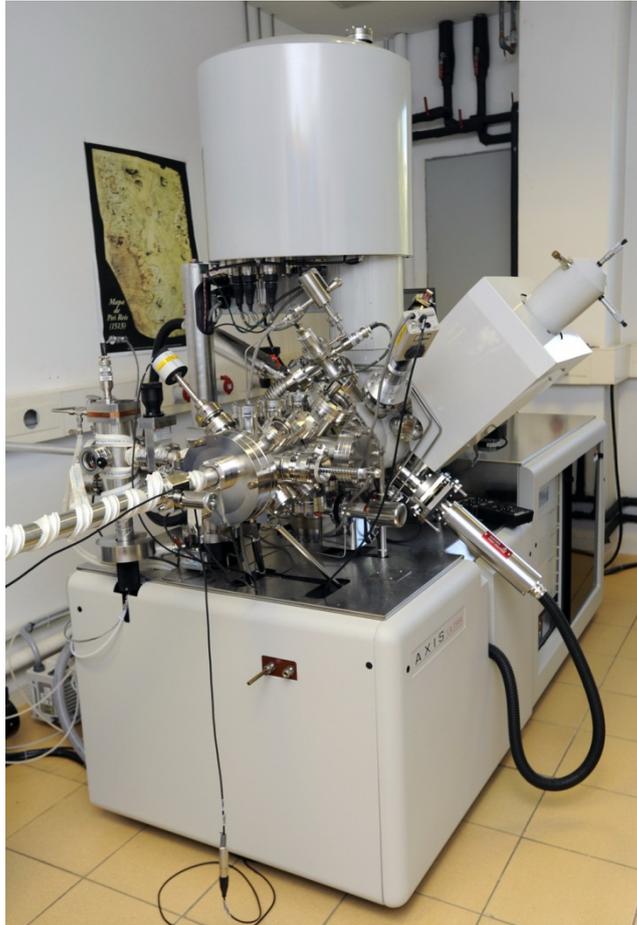


Figura 27. Espectrómetro de Fotoelectrones de Rayos X Kratos Axis Ultra-DLD

VI.2.3.4. Preparación de las muestras

Se trata de un proceso fundamental ya que las superficies se pueden contaminar o modificar y originar confusiones. Para evitar estos fallos se sugiere:

Ultravacío (presión de 10^{-6} torr en la cámara de análisis).

- Los electrones han de viajar desde la muestra hasta el detector sin colisionar con ninguna partícula de fase gaseosa.
- Algunos componentes, como los rayos X, requieren condiciones de vacío para mantener la operatividad.
- La composición superficial de la muestra debe permanecer invariable durante el experimento.

Ar^+ :

- Eliminación de impurezas de la superficie de la muestra.
- Alto poder oxidante.
- Elimina elementos ligeros (C, H, O). También se puede utilizar plasma de oxígeno.

VI.2.3.5. Registro y análisis de las medidas

En los análisis de los estados elementales se utilizó el sistema Kratos Analytical Axis Ultra-DLD, una fuente monocromática Al $K\alpha$ con un paso de energía de 50eV para obtener un espectro con Zr 3d, Y 3d, O 1s y C 1s.

Los datos obtenidos serán guardados en formato de archivos *.kal para que puedan ser leídos en la base de datos La surface (Thermo Fisher Scientific, France www.lasurface.com)

Esta página permite acceder a la base de datos XPBASE, la cual permite hacer una búsqueda rápida de referencias de publicaciones relativas a XPS. En ella se pueden visualizar todas las uniones químicas para los elementos seleccionados, todas las uniones químicas en un intervalo de energía de (300 ± 2) eV.

VI.2.3.6. Procesamiento de datos

Mediante la utilización del mismo programa del que se hacer referencia en VI.2.3.5.

VI.2.4. Isotermas de Adsorción

La técnica de Isotermas de Adsorción sirve para evaluar el área superficial, textura y la distribución porosa. El término adsorción fue usado por primera vez por Kayser en 1881 para describir la condensación de gases sobre una superficie distinguiendo el proceso del fenómeno de la absorción donde el gas puede penetrar en la masa del sólido (Faraldos y Goberna, 2002).

La adsorción, en el contexto de la interfase gas/sólido, implica el enriquecimiento o agotamiento de uno o más componentes en la capa interfacial. Las fuerzas implicadas en el proceso de adsorción pueden ser de naturaleza física o química.

Cuando un sólido se expone en un recipiente cerrado a un gas a una determinada presión, el sólido adsorbe el gas y la presión en el recipiente disminuye. Al cabo de un tiempo la presión en el recipiente se estabiliza y la cantidad adsorbida se puede calcular a partir de la caída de presión aplicando la ecuación de los gases, siempre que los volúmenes del recipiente y del sólido sean conocidos. En este tipo de experimento el sólido se conoce como adsorbente y el gas adsorbido por el sólido es el adsorbato (Faraldos y Goberna, 2002).

VI.2.4.1. Fundamento de la técnica

Las isothermas de adsorción son la representación gráfica de la cantidad de gas adsorbida por gramo de sólido frente a la presión relativa a la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción. Estas isothermas presentan formas diversas condicionadas por la naturaleza del adsorbente y del adsorbato, pero la mayoría puede clasificarse en alguno de los seis tipos establecidos en la clasificación de la IUPAC (Figura 28).

La isoterma tipo I se caracteriza por una abrupta subida inicial a presión relativa baja seguida por una meseta que se extiende hasta presiones relativas elevadas. Este tipo de isothermas corresponde a sólidos microporosos (tamaño de los poros menor de 2nm). Representa la adsorción en poros de tamaño similar al tamaño molecular del adsorbato (Faraldos y Goberna, 2002).

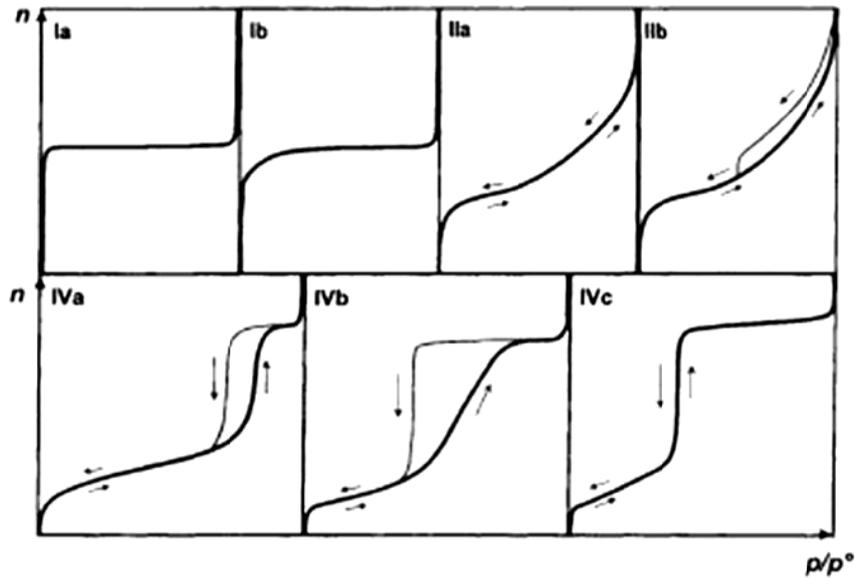


Figura 28. Subdivisión de las isothermas de adsorción de gases I, II y IV

La isoterma tipo II es típica de sólidos no porosos o macroporosos (tamaño de los poros superior a 50nm). Representa la adsorción en monocapa y multicapa sin restricciones. Una isoterma tipo II completamente reversible se asocia a una adsorción monocapa-multicapa sobre una superficie externa abierta y estable de un sólido no poroso. Esta forma de isoterma se designa con la subdivisión tipo IIa (Figura 28).

Pero hay algunos casos en los que la isoterma de adsorción parece ser tipo II pero la rama de desorción presenta un ciclo de histéresis en la región de altas presiones relativas, en estos casos las isothermas se denominan tipo IIb (Figura 28). En las isothermas tipo IIb la histéresis se debe a que la adsorción en multicapa tiene lugar sobre la superficie del sólido hasta que se alcanza una presión relativa elevada y finalmente se produce lo que se denomina condensación capilar. Una vez que se ha producido la condensación, el estado del adsorbato cambia y la curva de desorción sigue un camino distinto hasta que el condensado se vuelve inestable a un determinado valor crítico de presión relativa. Se encuentra descrito y es común a muchos ciclos histéresis el que la región con una gran pendiente de la rama de desorción se une a la rama de adsorción (el ciclo se cierra o casi se cierra) a un determinado valor de

presión relativa (P/P_0). El punto en el que se cierra el ciclo depende del adsorbato y de la temperatura de adsorción pero no del adsorbente, para N_2 a 77K se recoge en la bibliografía, que este punto se localiza a $P/P_0 = 0,42$ (Faraldos y Goberna, 2002).

La isoterma tipo III es convexa hacia el eje de P/P_0 en todo el intervalo de presiones relativas, indica poca afinidad entre el adsorbente y el adsorbato. Este tipo de isotermas es poco común. La isoterma tipo IV tiene una región inicial semejante a la de las isotermas tipo II pero después presenta una fuerte subida a presiones relativas elevadas. En estas isotermas la adsorción y la desorción transcurren por diferentes caminos por lo que presentan un ciclo de histéresis que se asocia con el llenado y vaciado de mesoporos (poros de tamaño entre 2 y 50nm) por condensación capilar. Se llama condensación capilar al llenado de los poros con líquido condensado a una presión inferior a la de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción.

La isoterma tipo V es, en la región de bajas presiones relativas, convexa respecto al eje de P/P_0 y semejante en lo demás a la isoterma tipo IV. Este tipo de isotermas son también raras e indican baja afinidad adsorbato-adsorbente (Faraldos y Goberna, 2002).

La isoterma tipo VI se asocia con una adsorción en multicapa sobre una superficie muy uniforme. Cada escalón corresponde a la formación de una capa adsorbida.

La caracterización de la textura porosa de un material se realiza habitualmente a partir de las isotermas de adsorción de N_2 a 77°K y CO_2 a 273K aunque se pueden utilizar también otros gases y vapores para obtener un conocimiento más preciso de la textura del material. Obtener a partir de las isotermas de adsorción los valores de parámetros texturales tales como superficie específica y volumen de microporos (poros de tamaño inferior a 2nm) requiere analizar las isotermas aplicando el modelo teórico apropiado a cada caso (Faraldos y Goberna, 2002).

VI.2.4.2. Aplicación de la técnica analítica

Evaluar y comparar la cantidad de poros de las cerámicas en base a poli-cristales de zirconia parcialmente estabilizadas con itria, en muestras no coloreadas y coloreadas.

VI.2.4.3. Equipo utilizado

Equipo para análisis por Isotermas de adsorción. Analizador, ASAP 2020 Physisorption (Micromeritics® Instrument Corporation, Norcross, GA, USA) acelerado de área superficial y porosimetría.



Figura 29. Analizador Micromeritics, ASAP 2020 Physisorption (Micromeritics® Instrument Corporation, Norcross, GA, USA)

VI.2.4.4. Preparación de las muestras

Las isotermas de adsorción de N_2 a 77K y de CO_2 a 273K se llevaron a cabo en un analizador automático Micromeritics, ASAP 2020. Una cantidad de muestra entre 0,25 y 0,30 gramos de muestras de zirconia sólida sin sinterizar y sinterizadas (con y sin tratamiento de color previo a este procedimiento), se colocó en el bulbo de adsorción. Las muestras fueron desgasificadas en el ASAP usando una velocidad de calentamiento de $10^\circ C/min$ y mantenidas a

130°C y con vacío inferior a 10^{-7} mmHg durante 12 horas. No se observó pérdida de peso durante el proceso de desgasificación. El espacio libre se determinó con He a la temperatura de adsorción.

P/P_0 , P_0 para el N_2 a 77K es la presión atmosférica y para CO_2 a 273K P_0 es de 26142 mmHg.

VI.2.4.5. Registro y análisis de las medidas

Los datos de adsorción de N_2 se analizaron mediante el modelo de BET, la ecuación final a la que llega este modelo es:

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

donde:

- P es la presión en la cámara de adsorción.
- P_0 es la presión de saturación del adsorbato a la temperatura de adsorción.
- n es el número de moles de gas adsorbidos por gramo de adsorbente a la presión relativa P/P_0 .
- n_m es el número de moles de adsorbato por gramo de adsorbente en la monocapa, o capacidad de la monocapa. La capacidad de la monocapa se define como la cantidad de adsorbato que puede acomodarse en una capa sencilla (monocapa) y completa de moléculas sobre la superficie de una masa unidad del adsorbente.
- C es un parámetro relacionado con la energía de la interacción adsorbato- adsorbente.

Representando $P/[n(P_0 - P)]$ frente a P/P_0 se obtiene una recta a partir de la cual, conociendo la pendiente y la ordenada en el origen se puede calcular la capacidad de la monocapa, n_m .

Conocida la capacidad de la monocapa se obtiene la superficie de 1g de sólido, por la simple ecuación:

$$S = n_m \cdot a_m \cdot L$$

donde:

- n_m tiene el significado comentado anteriormente.
- a_m es el área de una molécula de adsorbato en la monocapa, para el N_2 este valor es de $0,1620 \text{ nm}^2$.
- L es el número de Avogadro.

Otra forma de obtener la superficie específica a partir de una isoterma tipo II es a partir de la cantidad adsorbida en el denominado punto B. Las isotermas tipo II suelen presentar un tramo recto en la región de presiones relativas intermedias, el punto en el que comienza esta porción lineal se denomina punto B y se considera que indica que se ha completado la monocapa (Gregg y Sing, 1982), así la adsorción en el punto B debería ser igual a la capacidad de la monocapa estimada aplicando la ecuación de BET. Los resultados recogidos en la bibliografía indican que los valores de la razón n_m/n_B oscilan entre 0,75 y 1,53 aunque la mayoría de los resultados se encuentran en torno a la unidad. Los valores del punto B sirven para validar los resultados obtenidos al aplicar BET para obtener la capacidad de la monocapa.

Modelo de Dubbin-Radushkevich (1935): se fundamenta en la teoría del potencial de Polanyi. Considera que el proceso de llenado de los microporos se produce tal como un líquido llena una botella, en lugar de mediante el cubrimiento de la superficie de los poros capa a capa. Como consecuencia, el concepto de superficie específica es reemplazado por el de volumen de microporos.

Ecuación de Dubbin-Radushkevich:

$$\log W = \log W_0 - D \cdot \log^2(P_0/P)$$

donde:

D	:	constante relacionada con el tamaño medio de los poros
W_0	:	volumen de microporos
W	:	cantidad de gas adsorbido expresado como V líquido
P_0	:	presión de saturación del líquido a la T de trabajo
P	:	presión del gas

VI.2.4.6. Procesamiento de datos

Los datos de los archivos fueron abiertos y ordenados en una hoja Excel (Microsoft® Office) y se crearon las gráficas en el programa OriginPro8 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

VI.2.5. Análisis Termogravimétrico

El análisis térmico incluye un conjunto de técnicas analíticas que estudian el comportamiento térmico de los materiales. Un material, al ser calentado o enfriado, sufre cambios en su estructura y composición química: fusión, solidificación, cristalización, oxidación, descomposición, transición, expansión, sinterización, etc. Estas modificaciones pueden ser analizadas midiendo la variación de distintas propiedades de la materia en función de la temperatura (Faraldos y Goberna, 2002).

La Termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. La variación de masa puede ser una pérdida de masa o una ganancia de masa. Se pueden definir básicamente tres tipos de análisis térmicos gravimétricos (Figura 30):

- Análisis térmico gravimétrico isotérmico, en el que los cambios de masa se registran a una temperatura constante (A).
- Análisis térmico gravimétrico cuasi-isotérmico, en el que la muestra a analizar se calienta mientras la masa es constante y se estabiliza la temperatura mientras se van produciendo los cambios de masa (B).

- Análisis térmico gravimétrico dinámico, en el que la muestra se calienta, a una atmósfera determinada, con una rampa de temperatura controlada (C).

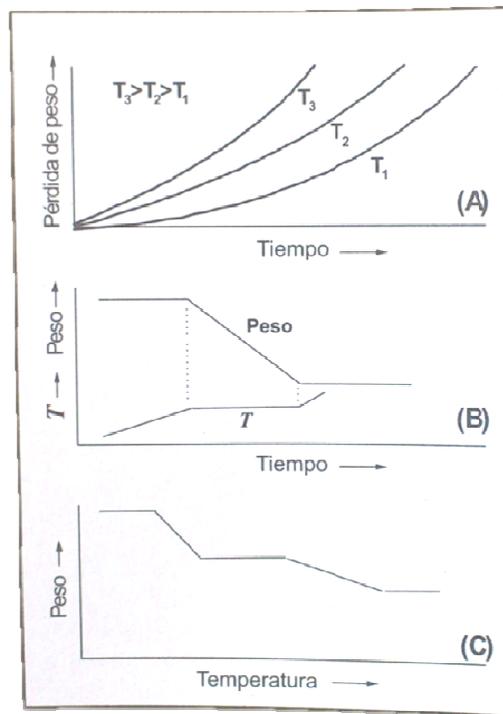


Figura 30. Tipos de análisis termogravimétricos

VI.2.5.1. Fundamentos de la Técnica

La curva que representa la variación de la masa en función de la temperatura suministra información sobre la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la estabilidad térmica y composición de los intermedios que pueden formarse durante el análisis y de la composición del residuo que queda al final del mismo (Faraldos y Goberna, 2002).

En la Figura 31 se representa de forma esquemática el diagrama del análisis térmico gravimétrico de un proceso sencillo, donde el sólido A se descompone en el sólido B y en el gas C , que desprende, con una pérdida de peso ΔM . La temperatura inicial (T_i) se define como la temperatura a la cual se comienza a registrar la pérdida de peso, mientras que la temperatura final (T_f) viene definida como el punto en el que alcanza la máxima pérdida de peso o, lo que es lo mismo, la temperatura a la que finaliza el proceso. Se conoce como

intervalo de temperatura del proceso (ΔT) al rango $T_f - T_i$, que cuando la velocidad de calentamiento es lineal y el proceso endotérmico siempre es positivo (Faraldos y Goberna, 2002).

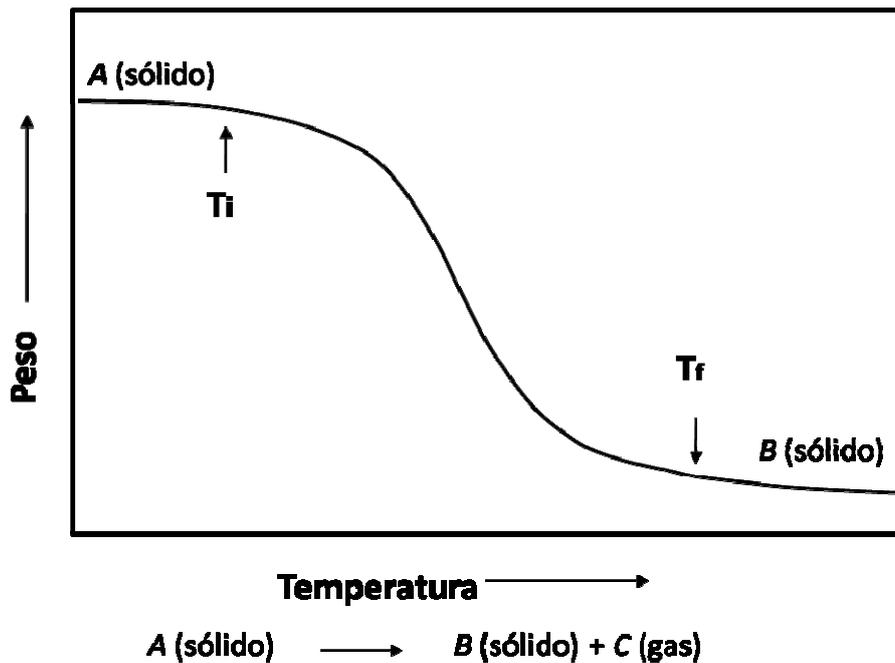


Figura 31. Análisis termogravimétrico de una reacción sencilla

De forma general, se define como estabilidad térmica a la propiedad de una sustancia o material de mantener sus propiedades sin cambio durante un proceso de calentamiento. Así, TG es una herramienta extremadamente útil para estudiar la estabilidad térmica de los materiales bajo distintas condiciones experimentales.

Existen diversos factores que afectan a la naturaleza, precisión y optimización de las medidas. Debido a la naturaleza dinámica de los cambios producidos en la muestra en función de la temperatura, hay un elevado número de factores que pueden influir en la medida:

- Velocidad de calentamiento de la muestra
- Atmósfera en la que se realiza el análisis

- Geometría del horno y del portamuestras
- Sensibilidad del equipo
- Composición del portamuestras

VI.2.5.2. Aplicación de la técnica analítica

Evaluar y comparar la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a la temperatura de sinterización de las cerámicas en base a poli-cristales de zirconia parcialmente estabilizadas con itria, en muestras no coloreadas y coloreadas.

VI.2.5.3. Equipo utilizado

Para saber con exactitud la temperatura a la cual se produce la pérdida de disolvente en algunos compuestos se ha utilizado un Analizador Termogravimétrico (TG) modelo TGA-50H (SHIMADZU) (Figura 32) con un espectrómetro de Infrarrojos por transformada de Fourier (IRFT) NICOLET mod. 550 acoplado. Se ha trabajado en atmósfera de aire y a una velocidad de calentamiento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

El intervalo de temperatura de medida para todas las muestras estuvo comprendido entre $25-950^{\circ}\text{C}$. Para la pesada se utilizó una microbalanza de precisión AX26 DELTA RANGE (Mettler-Toledo Int. Inc.)



Figura 32. Analizador Termogravimétrico TGA-50H (SHIMADZU)

VI.2.5.4. Preparación de las muestras

Las muestras de los policristales de zirconia parcialmente estabilizados con óxido de itrio al 3% sin sinterizar fueron molturadas en un mortero de ágata. Se evaluaron los polvos de los materiales sin sinterizar de IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent, IPS e.max[®] ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent y LAVA[™] Zirconia, 3M-ESPE.

VI.2.5.5. Registro y análisis de las medidas

Los datos fueron analizados aplicando el programa informático Mettler-Toledo STARe v.10.00b (Build 2968), que permite el cálculo de los porcentajes de pérdida de masa en los procesos involucrados en el calentamiento de las muestras. Las muestras pueden analizarse desde temperatura ambiente hasta 1500°C, pudiendo controlar la velocidad de calentamiento por minuto y la naturaleza y flujo del gas entrante.

VI.2.5.6. Procesamiento de datos

Los datos de los archivos fueron abiertos y ordenados en una hoja Excel (Microsoft® Office) y se crearon las gráficas en el programa OriginPro8 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

VI.2.6. Calorimetría Diferencial de Barrido

De entre las técnicas que permiten medir una propiedad de una sustancia en función de la temperatura, cabe destacar los métodos térmicos y calorimétricos de análisis. El análisis térmico diferencial (DTA, *Differential Thermal Analysis*) se basa en registrar la temperatura de una muestra en comparación con la de un material térmicamente inerte cuando la muestra es calentada o enfriada a una velocidad constante en una atmósfera controlada. Los cambios de temperatura en la muestra con respecto a la referencia se deben a los procesos exotérmicos o endotérmicos que tienen lugar en ella, como son los producidos por fusión, ebullición, sublimación, vaporización, cambios de fase, inversiones de estructura cristalina, procesos de adsorción, reacciones químicas de deshidratación, disociación, descomposición, oxidación, reducción, etc. Fenómenos como los de deshidratación, reducción o cambios de fase, darán lugar a efectos endotérmicos; mientras que reacciones de oxidación, descomposición o procesos de adsorción producirán efectos exotérmicos.

Si en lugar de medir cambios de temperatura entre la muestra y la referencia lo que se miden son diferencias en la cantidad de calor absorbido o desprendido lo que tendremos son los métodos calorimétricos de análisis. La calorimetría de barrido diferencial (DSC, *Differential Scanning Calorimetry*) mide por tanto, las diferencias entre la cantidad de calor absorbido o desprendido entre una sustancia y una referencia en función de la temperatura cuando ambas son sometidas a un calentamiento generalmente a velocidad constante.

La Calorimetría Diferencial de Barrido puede ser de flujo de calor o de potencia compensada. En el primer caso, se mide la variación en el flujo de calor entre la muestra y la referencia cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada. En el segundo caso se mide la potencia que hay que aportar o retirar del sistema para que la muestra y la referencia se mantengan a la misma temperatura cuando dicha muestra se somete a un programa de temperatura en una atmósfera controlada.

La DSC es una técnica cuantitativa que permite obtener información de la temperatura a la cual tiene lugar el cambio energético en estudio y del calor involucrado en el proceso

VI.2.6.1. Fundamento de la técnica

El resultado de un experimento DSC es una curva de flujo calorífico *versus* temperatura o *versus* tiempo. Existen dos convenciones diferentes al representar los efectos térmicos: las reacciones exotérmicas que exhibe la muestra pueden ser mostradas como picos positivos o negativos dependiendo del tipo de tecnología o de instrumentación utilizadas en la realización del experimento. Los efectos sobre o bajo una curva DSC pueden ser utilizados para calcular entalpías de transiciones. Este cálculo se realiza integrando el pico correspondiente a una transición dada. Así, la entalpía de la transición puede ser expresada por la siguiente ecuación:

$$\Delta H = KA$$

donde ΔH es la entalpía de la transición, K es la constante calorimétrica y A es el área bajo la curva. La constante calorimétrica variará de instrumento a instrumento, y puede ser determinada analizando una muestra bien caracterizada con entalpías de transición conocidas.

VI.2.6.2. Aplicación de la técnica analítica

Medir los cambios físicos y químicos generados por los procesos endotérmicos o exotérmicos que se dan en el proceso de sinterización de las

cerámicas en base a policristales de zirconia parcialmente estabilizadas con itria, en muestras no coloreadas y coloreadas.

VI.2.6.3. Equipo utilizado

- Calorímetro diferencial de barrido modelo DSC-50Q (SHIMADZU) de tipo flujo de calor (Figura 33). El diseño del detector le proporciona sensibilidad suficiente como para analizar los materiales más difíciles con respuesta rápida y óptima relación señal/ruido. Es un sistema capaz de detectar cambios de flujo de calor tan pequeños como $10\mu\text{W}$, especialmente diseñado para caracterización de polímeros y capaz de trabajar acorde a normas ASTM y DIN.

- Calorímetro diferencial de barrido modelo DSC1 (Mettler Toledo) de tipo flujo de calor dotado con robot para cambio automático con capacidad para 34 muestras. El DSC1 es un equipo DSC de altas prestaciones diseñado con un horno de plata muy robusto. El sensor FRS5 utiliza una tecnología patentada con 56 termopares en serie para conseguir el máximo de sensibilidad con una resolución de hasta $0,04\ \mu\text{W}$. Los termopares están protegidos con una capa cerámica que ofrece una gran resistencia frente a la corrosión.

VI.2.6.4. Preparación de las muestras

Las muestras de los policristales de zirconia parcialmente estabilizados con óxido de itrio al 3% sin sinterizar fueron molturadas en un mortero de ágata. Se evaluaron los polvos de los materiales sin sinterizar de IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent, IPS e.max[®] ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent y LAVA[™] Zirconia, 3M-ESPE.



Figura 33. Calorímetro diferencial de barrido modelo DSC-50Q (SHIMADZU)

VI.2.6.5. Registro y análisis de las medidas

Los datos fueron analizados aplicando el programa informático Mettler-Toledo STARe v.10.00b (Build 2968) que permite calcular la energía de los procesos endotérmicos y exotérmicos involucrados en el calentamiento de las muestras. Se puede controlar la velocidad de calentamiento y analizar simultáneamente TG y DSC para poder correlacionar ambos análisis en cada proceso TG/DSC.

VI.2.6.6. Procesamiento de datos

Los datos de los archivos fueron abiertos y ordenados en una hoja Excel (Microsoft® Office) y se crearon las gráficas en el programa OriginPro8 (OriginLab Corporation, Northampton, MA, USA).

VI.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA MICRO-ESTRUCTURAL

VI.3.1. Microscopía de Fuerza Atómica

Los microscopios de barrido con sonda (SPM) definen un grupo general de instrumentos usados para generar imágenes y medir propiedades superficiales de materiales. Las imágenes por SPM son obtenidas mediante la exploración de una sonda afilada sobre una superficie mientras monitorea y compila las interacciones entre punta-muestra para proveer una imagen. Las dos formas básicas de SPM son: microscopía de efecto túnel (STM) y microscopía de fuerza atómica (AFM). El STM fue desarrollado en Zurich por Binnig y col. en 1982, y recibió el Premio Nobel en Física en 1986.

El AFM presenta un mayor número de ventajas sobre las técnicas convencionales de microscopía. Los AFMs sondan la muestra y obtienen medidas en las 3 dimensiones (x, y, z), lo que permite la representación de imágenes en 3D. Esto da una gran ventaja sobre cualquier microscopio disponible anteriormente. Con muestras adecuadas (limpias, sin características superficiales excesivamente grandes), los rangos de la resolución en los planos x-y son de 0,1 a 1nm y en el plano z es de 0,01nm (resolución atómica). El uso del AFM no requiere un ambiente de vacío, ni ninguna preparación especial de las muestras. Con estas ventajas, este tipo de microscopios ha impactado significativamente en el campo de la ciencia de los materiales, química, biología, física y el campo especializado de los semiconductores. Recientemente las capacidades del AFM en el campo de los polímeros han hecho que la microscopía de fuerza atómica se revele como una técnica complementaria de otras técnicas de caracterización microscópicas y difractivas en la caracterización morfológica, micro- y nanoestructural, así como en un gran número de aplicaciones en las que es la única técnica disponible.

El AFM consiste de un puente (cantiléver) a microescala con una sonda afilada en su parte final que es usada para escanear la superficie del espécimen. Este puente está hecho de silicio o nitruro de silicio con un radio de curvatura de la punta en un orden de nanómetros. Las imágenes son obtenidas

al medir la fuerza sobre la punta afilada creada por la proximidad de la superficie de la muestra (Binning y Quate, 1986).

Dependiendo de la situación, las fuerzas que son medidas en el AFM incluyen fuerzas de contacto mecánico, fuerzas Van der Waal, fuerzas de adhesión química, fuerzas capilares y fuerzas electrostáticas.

Para prevenir el daño de la punta, se mantiene constante la deflexión angular, así como la fuerza aplicada de la punta sobre la superficie. Esto se logra usando un mecanismo de retroalimentación, que ajusta la distancia entre la punta y la superficie para mantener la fuerza aplicada constante. Las fuerzas que se aplican entre la punta y la superficie de la muestra, son normalmente del rango de 10^{-11} a 10^{-7} N.

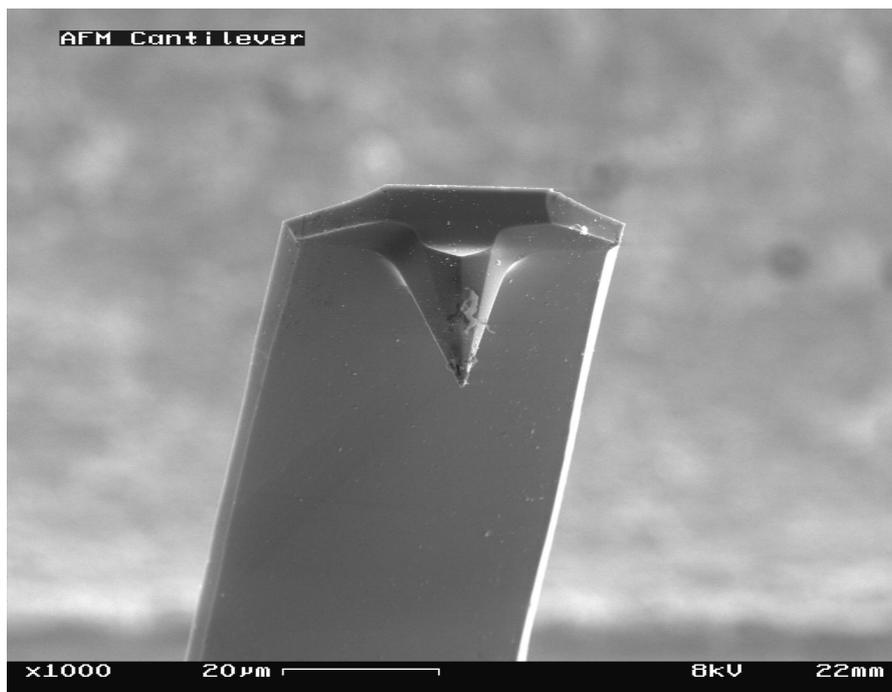


Figura 34. Imagen de punta afilada del AFM hecha con SEM a una escala de 20um

Para medir la fuerza a través de la sonda del AFM, se pueden utilizar dos métodos. En el primer método, la deflexión del cantiléver es medida directamente. En el segundo método, el cantiléver vibra y se miden los cambios en las propiedades de vibración.

VI.3.1.1. Fundamento de la técnica

La técnica se basa en la medida de pequeñas fuerzas las interacciones atómicas (atractivas y repulsivas), entre una punta y la superficie de la muestra. El valor de la fuerza de interacción típicamente de 10^{-7} a 10^{-9} N, depende de la distancia entre una punta muy fina (normalmente de silicio o de nitruro de silicio) montada sobre una micropalanca y la superficie, lo que permite obtener mapas de la topografía superficial con resolución prácticamente atómica. Estas fuerzas de interacción entre la punta y la muestra pueden ser de los siguientes tipos:

- Fuerzas repulsivas de corto alcance (distancias $\approx 0,1$ nm), que son consecuencia de la interacción entre las nubes electrónicas de los átomos de la punta y la muestra.
- Fuerzas de largo alcance (≈ 1 nm), que son provocadas por fuerzas de Van der Waals (atractivas) o por fuerzas eléctricas y/o magnéticas (atractivas o repulsivas).

Dado que estas fuerzas no dependen de la naturaleza de la muestra, la técnica es aplicable a prácticamente todos los materiales sin necesidad de una preparación previa específica (como es el caso de otras microscopías). Por otro lado, nos permite determinar cualitativamente la composición de la muestra analizada, siendo la topografía y otras propiedades (eléctricas, mecánicas, etc.) susceptibles de ser mapeadas mediante AFM.

VI.3.1.2. Aplicación de la técnica analítica

Evaluar y comparar el diámetro del grano tetragonal y la rugosidad superficial de las cerámicas en base a poli-cristales de zirconia parcialmente estabilizadas con itria, en muestras no coloreadas y coloreadas.

VI.3.1.3. Equipo utilizado

El modelo de microscopio de fuerza atómica empleado fue el XE-100 Park (Systems, Suwon, Korea; www.parkafm.com) en el Laboratorio de Líquidos Cristalinos, Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad de Craiova.



Figura 35. Modelo de AFM utilizado: XE100 Park System (Systems, Suwon, Korea)

VI.3.1.4. Preparación de las muestras

Como se ha descrito anteriormente, no se necesita realizar ninguna preparación previa de las muestras analizadas. Esta es una de las ventajas del uso de este tipo de microscopio.

VI.3.1.5. Registro y análisis de las medidas

Se analizó la topografía de todas las muestras en modo operativo No contacto (NC-AFM). Este modo es una de las diversas técnicas *vibrating cantilever*, en la que el cantiléver del AFM vibra cerca a la superficie analizada. El espacio entre la punta y la muestra para los AFM de la serie XE es en el

orden de 10 a 100Å. Este espacio es indicado en la curva Van der Waals del régimen del modo no contacto.

El *cantilever* tenía una longitud nominal de 125mm, una fuerza nominal de 40N/m y frecuencias de oscilación en el rango de 275-373kHz. Se utilizó la línea horizontal como línea de aplanamiento.

Se grabaron las imágenes ópticas con el microscopio óptico Direct On-Axis Optical Microscope del XE-100 (Magnificación: 780×). La resolución fue de 1µm (0,28 N.A.) y el campo de visión: 480 × 360µm.

Todo el proceso del escaneado de cada muestra fue realizado en el programa XE Data Acquisition Program, programa diseñado para el AFM XE-100 (Park Systems). Para la evaluación de la morfología micro-estructural (topografía) se hicieron 3 imágenes de 2 y de 5µm respectivamente para cada muestra. Las imágenes capturadas fueron tratadas (nitidez y contraste) y almacenadas en formato .tiff mediante el programa XEI (Park Systems), para finalmente ser procesadas por el programa de análisis de imágenes ImageJ.

Adicionalmente, se evaluó la rugosidad superficial, ya que estudios anteriores (Ghinea y col., 2011) indican que la rugosidad puede influir en la evaluación del color. Se ha establecido claramente en la literatura (Stanford y col., 1985; Lee y col., 2002; Reis y col., 2003; Paravina y col., 2004) el uso de aparatos mecánicos (perfilómetros táctiles) para medir la rugosidad superficial. Sin embargo, estos dispositivos están limitados en la dimensión espacial de la aguja, la fuerza de medición, la frecuencia de las medidas y la calibración del eje Z (Wennerberg y col., 1996).

Recientes investigaciones han enfatizado la importancia de la topografía superficial en tres dimensiones (3D) para aplicaciones científicas debido a que la topografía superficial es en 3D por naturaleza (Al-Shammery y col., 2007). En contraste con las técnicas perfilométricas ópticas o táctiles, estos métodos pueden hacer un barrido de la superficie y pueden ser visualizadas directamente en imágenes topográficas en 3D (Al-Shammery et al., 2007). Se puede calcular el parámetro de rugosidad (Ra), normalmente usado en Odontología para evaluar el perfil topográfico (Gadelmawla et al., 2002).

VI.3.1.6. Procesamiento de datos

Las imágenes obtenidas fueron procesados mediante el Programa Informático ImageJ, Image Processing and Analysis in Java (Figura 36).

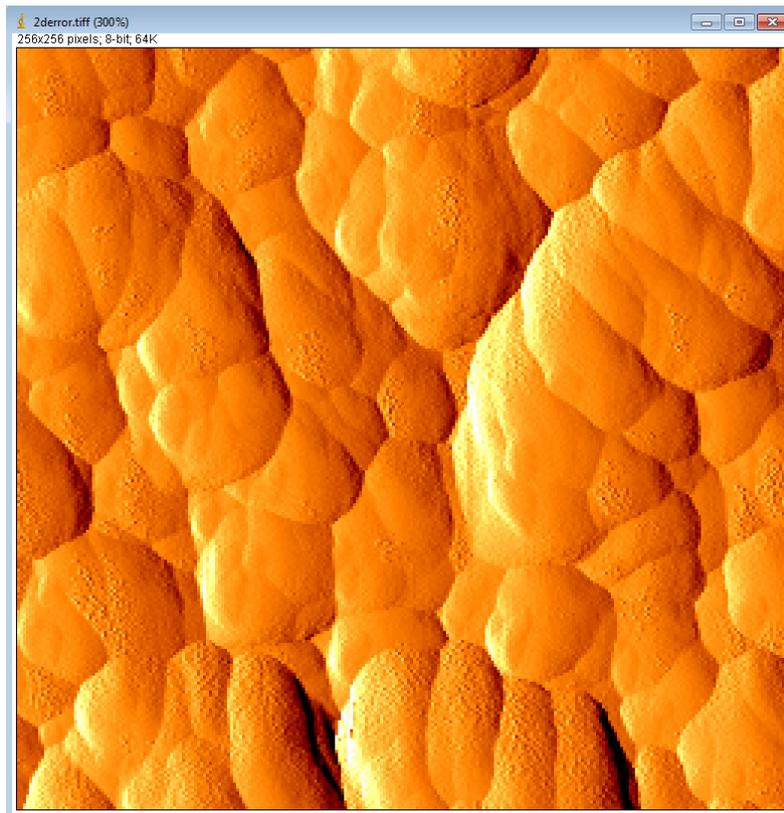


Figura 36. Imagen inicial obtenida por el AFM

Ghinea (2008) estudió y validó el uso del programa informático ImageJ para el análisis de imagen y la evaluación cuantitativa de las partículas del relleno inorgánico de las resinas compuestas. El programa ImageJ fue creado por Wayne Rasband del National Institute of Health (NIH, EEUU) y es un programa de dominio público y de libre distribución, generado en lenguaje Java y que funciona en el entorno Windows. Se trata de un programa muy dinámico, capaz de funcionar sin demasiadas dificultades.

Para realizar la segmentación de la imagen digital se activa la ventana del histograma de gris que permite seleccionar y trabajar con dos umbrales

separadamente (el umbral inferior y el umbral superior de grises). La binarización sigue el criterio de asignar el color negro (nivel 0) al valor lógico 1 y el color blanco (nivel 255) al valor lógico 0. No obstante, se puede seleccionar de manera invertida por el usuario antes de que la función de binarización concluya. Una opción interesante de la función de segmentación de ImageJ es que se pueden seleccionar los umbrales y dejar la selección como máscara sobreimpresa, lo que es interpretado por el programa como una máscara binaria utilizable para la obtención de parámetros densitométricos (nivel de gris medio, valor medio de gris o centro de masa). Aunque el programa dispone, por defecto, de las operaciones de procesado de imagen más corrientes (suavizado, realce, marcado de bordes), se puede emplear un filtro genérico que contiene un editor con el que el usuario puede utilizar la matriz de coeficientes de cualquier filtro a voluntad (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010).

En el apartado del procesado de imagen binaria, podemos encontrar las principales operaciones de erosión y dilatación, junto con las correspondientes operaciones combinadas de apertura y cierre, o la operación de esqueletizado. Este apartado incluye la obtención del mapa de distancias euclídeas y el último píxel erosionable. A pesar de ello, el escalado de la imagen tanto lineal como densitométrica es muy sencillo de realizar y muy preciso. La posibilidad de marcar regiones de interés en la imagen permite realizar los procesos de análisis sobre ventanas de trabajo que respetan el resto de la imagen no seleccionada. Se pueden encontrar en la página oficial del programa una gran cantidad de rutinas compiladas (plug-ins) que son un excelente complemento para poder extender más aún el uso de ImageJ (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010).

Dentro del menú de análisis de partículas, se encuentra la herramienta de medida que incluye como opción el relleno de agujeros. Además de contar las partículas que hay en la imagen, el programa calcula automáticamente parámetros como: área, perímetro, diámetro Feret, circularidad, área ocupada por partículas, etc. La tabla de resultados es un fichero *.xls que se puede trabajar y exportar fácilmente y del que se pueden sacar otros nuevos parámetros (distribuciones, d90, etc) (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010).

La imagen que nos proporciona el AFM es una imagen a color con un tamaño de 2048x1536 píxeles (longitud x anchura) a una resolución de 128 píxeles/cm. Los píxeles de la pantalla se encienden con una intensidad proporcional al valor numérico con el que se digitalizó. A estas fotografías se le aplica un procesado de imagen con el fin de poder observar mejor los detalles (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010).

Normalmente, cuando se trata de aplicar un procedimiento de análisis de imagen sobre una imagen digital, se buscan imágenes en las cuales el fondo tiene un nivel de gris sobre el que contrastan los objetos. Puede que esto parezca una simpleza pero no lo es en absoluto, ya que, sirviéndonos de esa propiedad, podemos separar lo que son los objetos de lo que es el fondo e incluso, separar unos objetos de otros en función del nivel de gris que cada uno de ellos tenga. La manera más sencilla de proceder será indicándole al ordenador que estudie los valores de gris de la matriz de información y que marque aún más las diferencias entre fondo y objetos, poniendo todo el fondo blanco y los objetos en negro (proceso conocido como binarización) (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010).

La mayoría de los programas de análisis de imagen disponen de una herramienta que permite al usuario comprobar si se están seleccionando adecuadamente los elementos de interés. Se trata de la superposición de una máscara de color intenso que marca, precisamente, los píxeles que se encuentran dentro del rango que se está seleccionando. Esta máscara es transitoria y aparece solamente durante el proceso de segmentación. Cuando ha concluido la operación, el resultado es una nueva imagen con tan sólo dos niveles de grises. En la práctica, como el nivel de gris del fondo no es siempre constante y tampoco es muy diferente de los niveles de gris de los objetos, para poder distinguir los objetos del fondo y los objetos entre ellos se tiene que recurrir a una selección manual de estos. En nuestro caso, esta selección manual se ha llevado a cabo empleando una tabla digitalizadora (CadBoyDrawing Tablet, NGS Technology), un lápiz óptico y el programa de análisis de imágenes ImageJ. Una vez concluida la selección, se han separado

perfectamente los objetos (“zonas de interés”) del fondo (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010) (Figura 37).

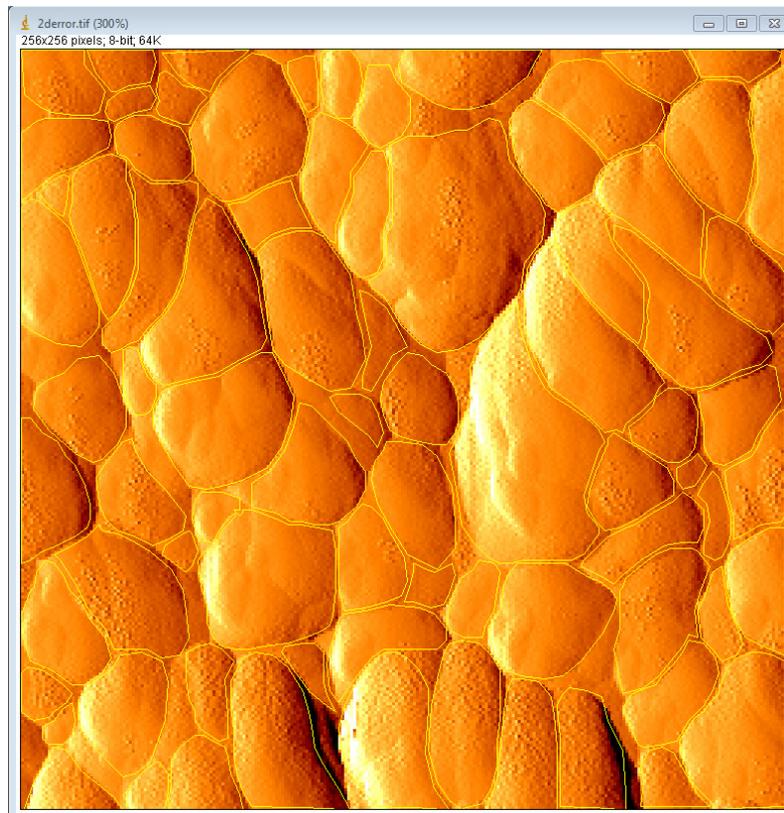


Figura 37. Ejemplo de imagen después de perfilado

En el caso que nos ocupa podemos asignar el valor 1 a los objetos y 0 al fondo. Nosotros hemos adoptado el criterio de presentar los fondos blancos y los elementos seleccionados negros porque el programa informático que hemos utilizado interpreta exclusivamente los objetos como las regiones negras de la imagen, aunque debemos advertir que esto no es un criterio general en todos los programas de análisis de imagen e incluso algunos de ellos adoptan el criterio contrario. Una vez concluido el proceso de segmentación y selección de partículas, la imagen se muestra como un fondo homogéneo blanco sobre el que se dibujan los objetos de manera contrastada (negros). Esta nueva imagen se puede interpretar como una imagen binaria, ya que aparecen únicamente dos estados posibles de información (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010) (Figura 38).

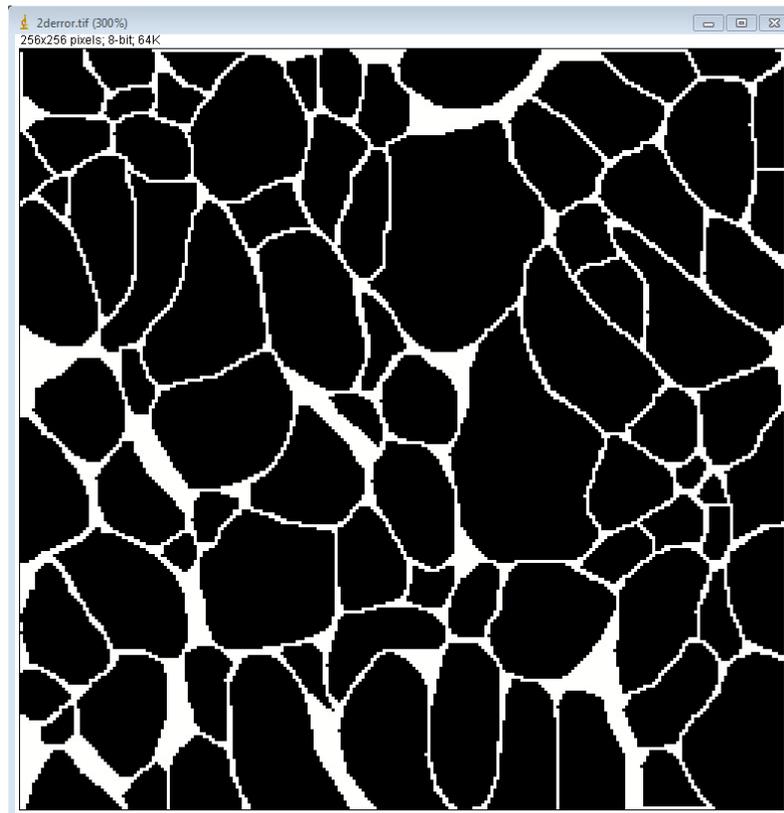


Figura 38. Ejemplo de la imagen después de la binarización

A partir de la imagen binaria se puede realizar un reconocimiento de los objetos presentes, su posición relativa y su número. Es necesario que el ordenador cuente con algún medio con el que pueda identificar cada elemento de la matriz. Para nosotros cada conjunto de píxeles oscuros es un objeto. Para el ordenador, que estudia la matriz de información (en la que se ha convertido la imagen), no es más que un conjunto de puntos, cada uno con un valor numérico igual a uno. Para que el ojo del observador perciba adecuadamente el resultado de la selección, el programa de análisis de imagen identifica cada uno de los objetos seleccionados empleando una función que se denomina etiquetado. En nuestro caso se hace un perfilado de cada estructura con un trazo de color alrededor de todo su perímetro. No es más que una forma de facilitar al usuario una herramienta para comprobar el resultado de todo el proceso (Figura 39).

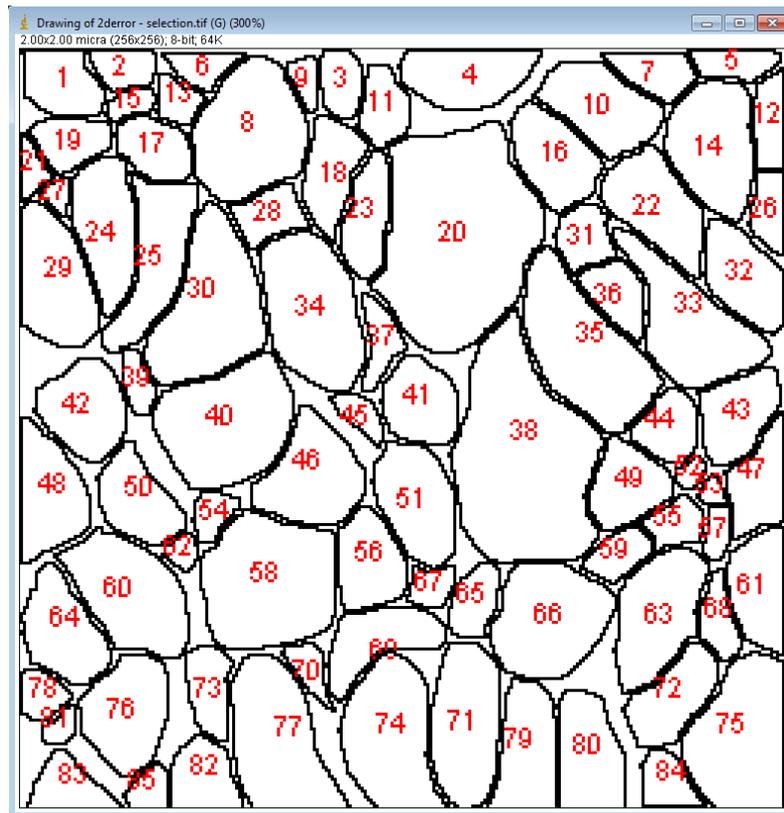


Figura 39. Etiquetado de los granos de la zirconia

Aplicar el etiquetado sirve también para comprobar si algunos objetos han quedado unidos y son reconocidos por el ordenador como un único objeto. Si ocurre esto tenemos que utilizar una herramienta que permita romper las uniones y reconstruir los objetos originales (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010).

El tamaño del grano es la suma de todos los píxeles que las constituyen y, si sabemos cuál es tamaño real de un píxel (la escala), el tamaño final es un simple producto, aunque el programa utilizado permite un escalado previo del píxel con el fin de proporcionar directamente las medidas en las unidades que el usuario está acostumbrado a manejar. El sistema de análisis de imagen determina un punto característico para cada elemento (generalmente el primer píxel del objeto) que se suele denominar la coordenada característica del objeto. A partir de aquí comienza el análisis (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010).

Una vez que se han realizado las medidas, se deben analizar los resultados para tomar algún tipo de decisión o para realizar alguna clasificación, ya que del estudio de los datos no se suelen deducir fácilmente

conclusiones. Es preciso acometer un análisis que nos lleve a unas pocas conclusiones, lo más comprensibles y útiles posibles, para saber qué hacer tras el estudio. Por esta razón, los programas de análisis de imagen suelen incluir aplicaciones para el análisis estadístico de los datos, o permiten almacenar las tablas de datos con formatos compatibles para su procesado con otros programas analíticos. En nuestro caso, el programa nos permite hacer la distribución sobre 100% de cada uno de los parámetros medidos, como también exportar los ficheros de resultados a otro programa, para poder evaluarlos (Ghinea, 2008; Ugarte, 2010).

CAPÍTULO VII
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.1. CARACTERIZACIÓN ÓPTICA

De acuerdo con los objetivos planteados en este estudio, pasaremos a exponer los resultados más significativos.

En primer lugar, se exponen los resultados correspondientes a las propiedades ópticas objeto de estudio, *scattering*, absorción y transmitancia, para los diferentes sistemas de zirconia evaluados y las diferentes formas de colorear, empleadas por cada casa comercial; posteriormente se expondrán los resultados colorimétricos en el espacio CIELAB y CIE L^*C^*h , y los hallazgos obtenidos para los parámetros de *opalescencia* y *translucidez*, los cuales han sido determinados a partir de las coordenadas de cromaticidad y finalmente las diferencias de color en los sistemas CIELAB y CIEDE2000.

En todas las pruebas realizadas se utilizaron la dentina humana y la dentina bovina como control.

VII.1.1. Propiedades Ópticas

VII.1.1.1. Absorción

La Figura 40 muestra la distribución espectral del coeficiente de absorción Kubelka-Munk (K) para cada bloque de zirconia evaluado del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent junto con las correspondientes de la dentina humana y bovina control. El comportamiento espectral indica que existe una dependencia de la absorción con la longitud de onda, como muestran trabajos previos que estudian composites dentales (Lee, 2007). La absorción es mayor para longitudes de onda cortas y decrece a medida que aumentan las longitudes de onda hasta 550nm, aproximadamente, donde se mantiene constante.

A diferencia de los demás especímenes, ZC1 muestra valores muy bajos para longitudes de onda cortas, manteniéndose casi estable hasta longitudes de ondas medias y largas. El comportamiento espectral de todos los

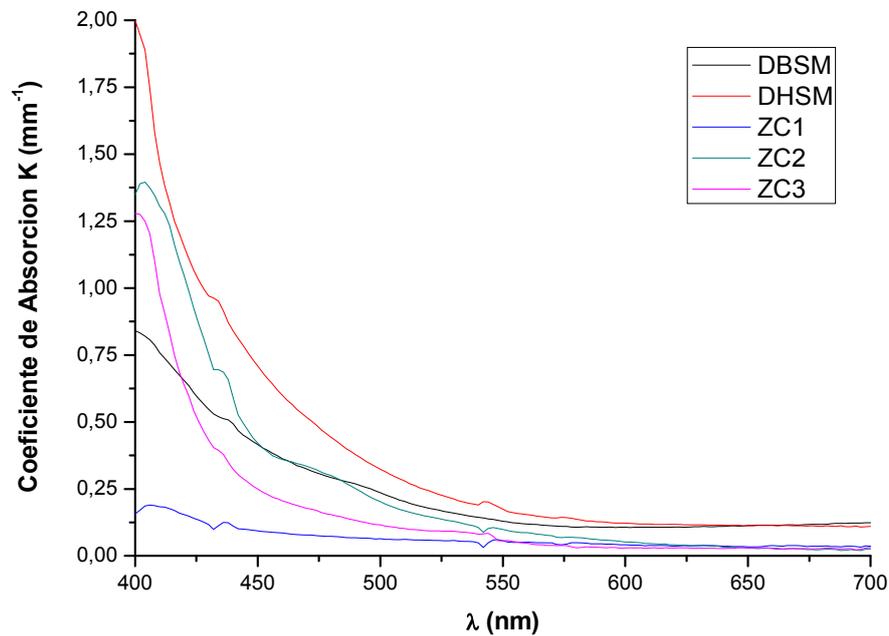


Figura 40. Coeficiente de Absorción del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

Tabla 3. Datos Estadísticos del coeficiente de absorción del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

COMPARACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN DEL SISTEMA IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent										
	ZC1		ZC2		ZC3		DBSM		DHSM	
	p	VAF	p	VAF	p	VAF	P	VAF	P	VAF
ZC1	---	100	*	83,70		75,60	*	96,97	*	89,68
ZC2			---	100	*	96,20	*	91,93	*	97,34
ZC3					---	100	*	84,38	*	93,99
DBSM							---	100	*	96,75
DHSM									---	100

Prueba Estadística: Prueba no paramétrica de Mann-Whitney; VAF (%)
 $p \leq 0.05$: Diferencia estadísticamente significativa (*)

grupos es similar (Tabla 3), aunque difieran en el valor del coeficiente de absorción. Esto se puede comprobar analizando los valores de la prueba estadística VAF entre los diferentes especímenes analizados, con diferentes formas de colorear las muestras de zirconia del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent. No obstante, encontramos que los valores del VAF son inferiores cuando se comparan la zirconia sin colorear con las coloreadas: ZC1 con ZC3 (75,60%) y ZC1 con ZC2 (83,70%). Además, la comparación entre ZC3 y DBSM nos indica un valor VAF de 84,38%, para todas las demás comparaciones encontramos valores VAF>90% (Tabla 3).

Aunque presente el valor más bajo de la prueba estadística VAF (75,60%), no se encontraron diferencias estadísticamente significativas cuando se compararon las curvas espectrales de absorción entre ZC1 y ZC3 ($p \leq 0,05$). Para todas las demás comparaciones sí se encontraron diferencias, indicando, como hemos comentado anteriormente que, los valores del coeficiente de absorción difieren entre los materiales y con las dentinas humana y bovina control.

Cuando analizamos los grupos del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE, encontramos picos en la curva espectral del coeficiente de absorción de LV1, siendo el mayor pico el ubicado en 440nm. Se observa también que las curvas espectrales del coeficiente de absorción de los especímenes coloreados presentan varios picos, siendo los dos valores más altos, los ubicados en 520nm y a los 650nm (Figura 41).

Los valores del estadístico VAF, al comparar los grupos, nos indican que LV1 presenta un comportamiento espectral diferente al resto de los materiales y las dentinas analizadas, dando el menor valor cuando es comparado con LV2 (27,10%) y el mayor, para DBSM (51,60%). Para todas las demás comparaciones entre los grupos del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE observamos valores VAF>88% (Tabla 4).

Estadísticamente se demuestra que todos los grupos presentan diferencias estadísticas cuando son comparados entre ellos, con la excepción del grupo LV3 que no presenta diferencias estadísticamente significativas con la dentina humana ($p > 0,05$).

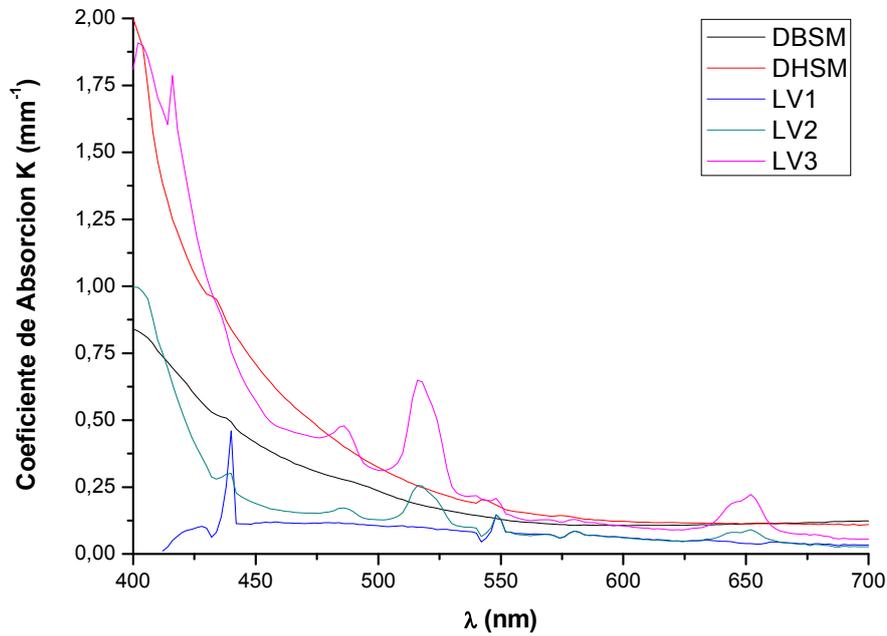


Figura 41. Coeficiente de Absorción del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

Tabla 4. Datos Estadísticos del coeficiente de absorción del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

COMPARACIÓN DEL COEFICIENTE DE ABSORCIÓN DEL SISTEMA LAVA™ Zirconia, 3M ESPE										
	LV1		LV2		LV3		DBSM		DHSM	
	P	VAF	p	VAF	P	VAF	P	VAF	P	VAF
LV1	---	100	*	27,10	*	33,98	*	51,60	*	36,46
LV2			---	100	*	96,44	*	88,49	*	94,14
LV3					---	100	*	93,89		96,37
DBSM							---	100	*	96,75
DHSM									---	100

Prueba Estadística: Prueba no paramétrica de Mann-Whitney; VAF (%)
 p ≤ 0.05: Diferencia estadísticamente significativa (*)

En resumen, el comportamiento espectral de las curvas espectrales del coeficiente de absorción de ambos sistemas indica que las zirconias coloreadas presentan un comportamiento espectral similar a las dentinas control, aunque su valor difiere, especialmente en las longitudes de onda cortas y medias. Para el sistema IPS e.max[®]Z irCAD, *Ivoclar Vivadent*, encontramos que el método que utiliza líquidos para colorear los especímenes, logra obtener una curva espectral similar al de la dentina humana. En el sistema LAVA[™] Zirconia, *3M ESPE* ocurre el mismo efecto, y observamos valores más altos para LV2 (A1) y valores similares a la dentina humana para LV3 (A2/A3).

VII.1.1.2. *Scattering*

La Figura 42 muestra que la distribución espectral del coeficiente de scattering Kubelka-Munk (S) para los diferentes bloques de zirconia evaluados del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent* y las dentinas control.

La Tabla 5 muestra los valores del análisis estadístico realizado y los valores VAF entre las diferentes muestras de zirconia empleadas para el sistema IPS e.max[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent*. Al analizar estos resultados podemos deducir que aunque las curvas espectrales del *scattering* tengan un comportamiento espectral similar ($VAF > 98,77\%$), presentaron diferencias estadísticamente significativas cuando se compararon todos los grupos ($p \leq 0,05$), indicando que difieren en los valores del coeficiente de *scattering*, siendo superior para el sistema IPS que para las dentinas control.

Igualmente que para el coeficiente de absorción, existe una dependencia de los valores del coeficiente de *scattering* con la longitud de onda, pero con un comportamiento diferente. Así, observamos que para longitudes de onda cortas presentan un incremento pronunciado hasta llegar a un pico en 440nm aproximadamente, dependiendo del material. A partir de esta longitud de onda, los valores disminuyen a medida que ésta aumenta.

La DHSM fue la que presentó los valores más bajos y ZC3 los valores más altos (Figura 42).

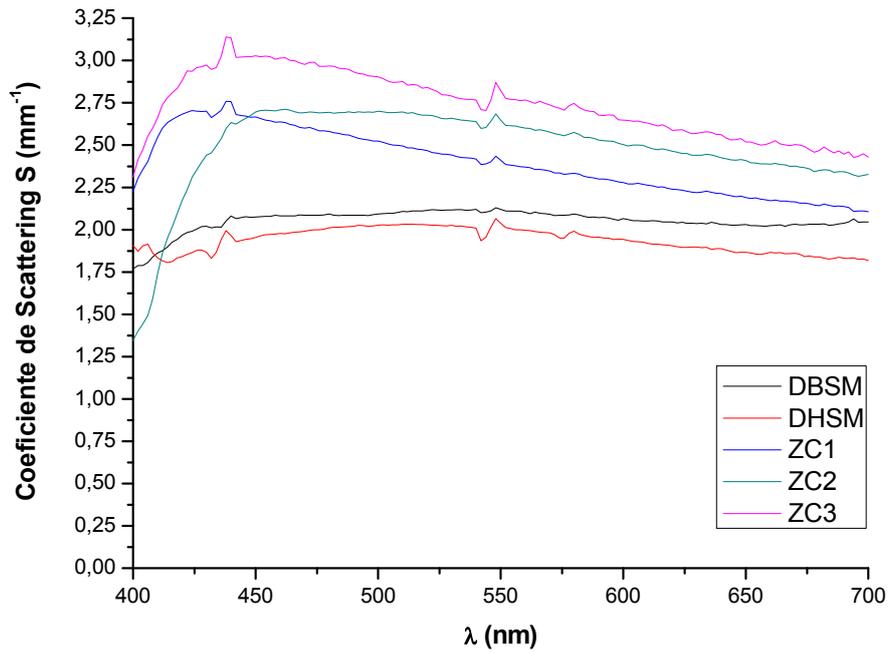


Figura 42. Coeficiente de *scattering* del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

Tabla 5. Datos Estadísticos del coeficiente de *scattering* del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

COMPARACIÓN DEL COEFICIENTE DE SCATTERING DEL SISTEMA IPS e.max [®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent										
	ZC1		ZC2		ZC3		DBSM		DHSM	
	P	VAF	P	VAF	p	VAF	P	VAF	P	VAF
ZC1	---	100	*	98,77	*	99,93	*	99,36	*	99,52
ZC2			---	100	*	99,26	*	99,47	*	99,31
ZC3					---	100	*	99,59	*	99,70
DBSM							---	100	*	99,92
DHSM									---	100

Prueba Estadística: Prueba no paramétrica de Mann-Whitney; VAF (%)
 p ≤ 0.05: Diferencia estadísticamente significativa (*)

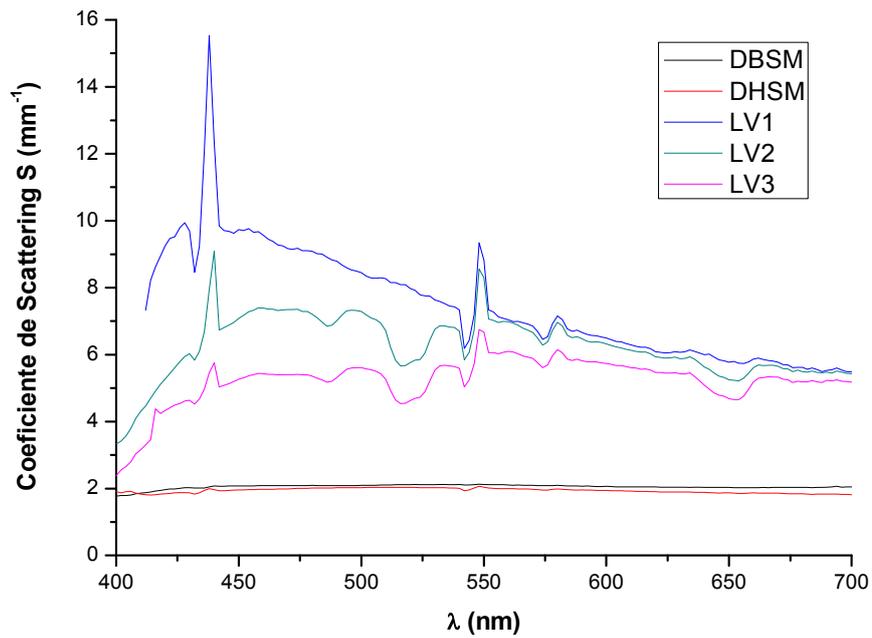


Figura 43. Coeficiente de *scattering* del sistema LAVA™Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

Tabla 6. Datos Estadísticos del coeficiente de *scattering* del sistema LAVA™Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

COMPARACIÓN DEL COEFICIENTE DE SCATTERING DEL SISTEMA LAVA™Zirconia, 3M ESPE										
	LV1		LV2		LV3		DBSM		DHSM	
	P	VAF	p	VAF	p	VAF	P	VAF	P	VAF
LV1	---	100		96,17		93,72		93,17		92,98
LV2			---	100		99,10		98,47		98,48
LV3					---	100		98,82		98,51
DBSM							---	100		99,92
DHSM									---	100

Prueba Estadística: Prueba no paramétrica de Mann-Whitney, VAF (%)

p ≤ 0.05: Diferencia estadísticamente significativa (*)

El análisis del comportamiento espectral del coeficiente de *scattering* de los grupos del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE, nos indica un comportamiento similar al anterior sistema evaluado aunque más pronunciado. Podemos observar que, al igual que para el coeficiente de absorción de este sistema, existen picos que se presentan a lo largo de las curvas espectrales (Figura 43).

La comparación de todos los grupos muestra que existen diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$) entre ellos aunque, el análisis de los valores estadísticos VAF, demuestra un similar comportamiento de las curvas espectrales ($VAF > 92,98\%$)(Tabla 6).

A diferencia del comportamiento observado en las curvas espectrales de las muestras del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent, cuyos valores aumentan cuando son coloreados (independientemente del método de coloreado), en el sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE ocurre el efecto contrario, observándose valores más bajos para LV2 (A1) y que disminuyen aún más para LV3 (A2/A3).

Un parámetro de gran interés es el coeficiente de Albedo de Kubelka-Munk (K/S), el cual nos aporta información sobre la relación entre el *scattering* y la absorción en un determinado medio ya que es bien conocido que, la absorción y el *scattering* fenomenológicos de Kubelka- Munk, son funciones de la absorción y el *scattering* físicos, respectivamente, por lo que su correspondencia es proporcional a la relación adecuada de las propiedades ópticas del material.

Las Figuras 44 y 45 indican la distribución espectral del coeficiente de Albedo en la región del espectro visible para las variantes del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent y del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE, respectivamente. Igualmente se muestra el coeficiente de Albedo para las dos dentinas control.

Para las muestras analizadas, el *scattering* es predominante frente a la absorción, excepto para la DSHM en 400nm. Cheong y col. (1990), demuestran que en los tejidos biológicos el *scattering* es predominante, lo que coincidiría

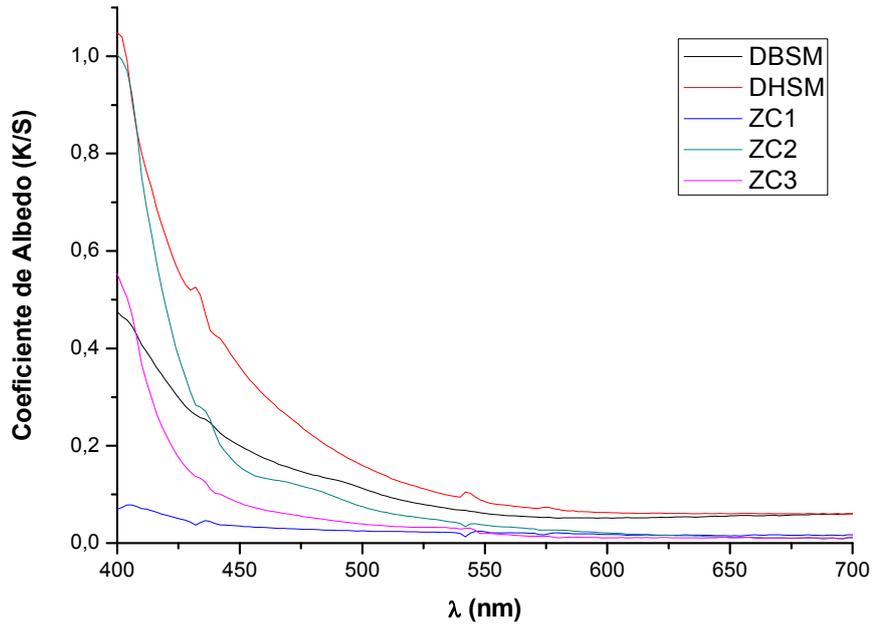


Figura 44. Coeficiente de Albedo del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con la dentina humana y dentina bovina

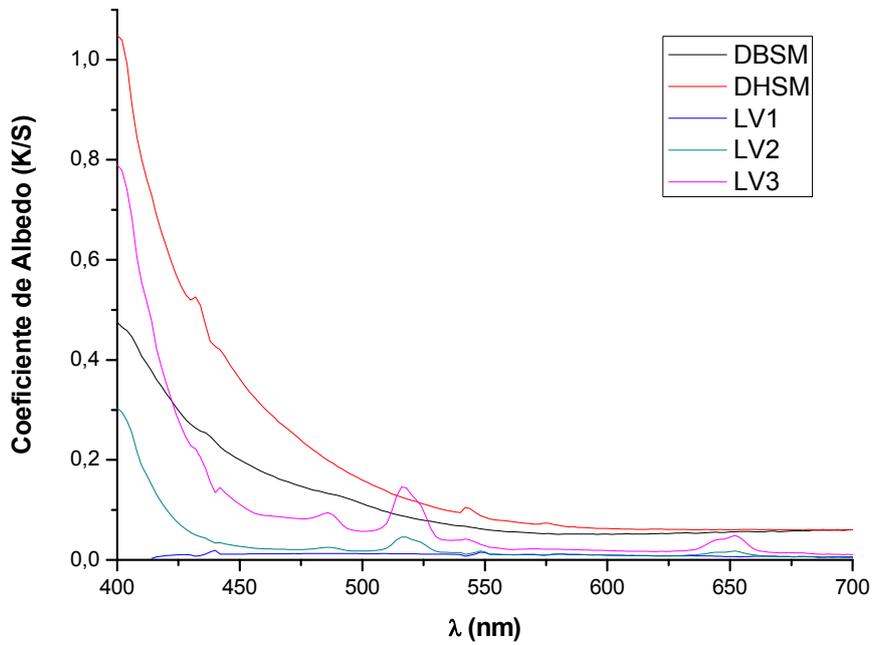


Figura 45. Coeficiente de Albedo del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE comparado con la dentina humana y dentina bovina

con nuestros resultados experimentales para el caso de las dos dentinas control. Además el comportamiento del coeficiente de Albedo de los sistemas de zirconia difiere del encontrado para otros materiales dentales, tales y como los composites dentales (Ugarte-Alván, 2010), donde la absorción es predominante frente al *scattering*. Cabe esperar por tanto diferentes valores de translucidez entre dichos materiales.

VII.1.1.3. Transmitancia

La Figura 46 muestra la distribución espectral de la transmitancia calculada para los diferentes bloques de zirconia evaluados del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent.

En general, el comportamiento espectral de la transmitancia es similar para todos los grupos como muestran los valores elevados del estadístico $VAF > 98\%$ (Tabla 7). Sólo ZC1 y ZC2 muestran una disminución inicial hasta 420nm. A partir de esa longitud de onda, la transmitancia aumenta progresivamente a medida que las longitudes de onda aumentan.

Los resultados del análisis estadístico nos indican que ZC1 no presenta diferencias estadísticamente significativas cuando se compara con DBSM y DHSM, probablemente debido a sus valores elevados de transmitancia para longitudes de onda medias y largas, similares a las encontradas para las dentinas control. Independientemente del método de coloración, las muestras de zirconia coloreadas (ZC2 y ZC3) sí presentaron diferencias ($p \leq 0,05$) con la dentina humana y bovina.

El comportamiento observado en las curvas espectrales de las muestras del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent, indica que sus valores disminuyen cuando son coloreados (independientemente del método).

La Figura 47 presenta la distribución espectral de la transmitancia calculada para los diferentes bloques de zirconia evaluados del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE, y, como podemos observar, indica valores más bajos con referencia a las dentinas evaluadas.

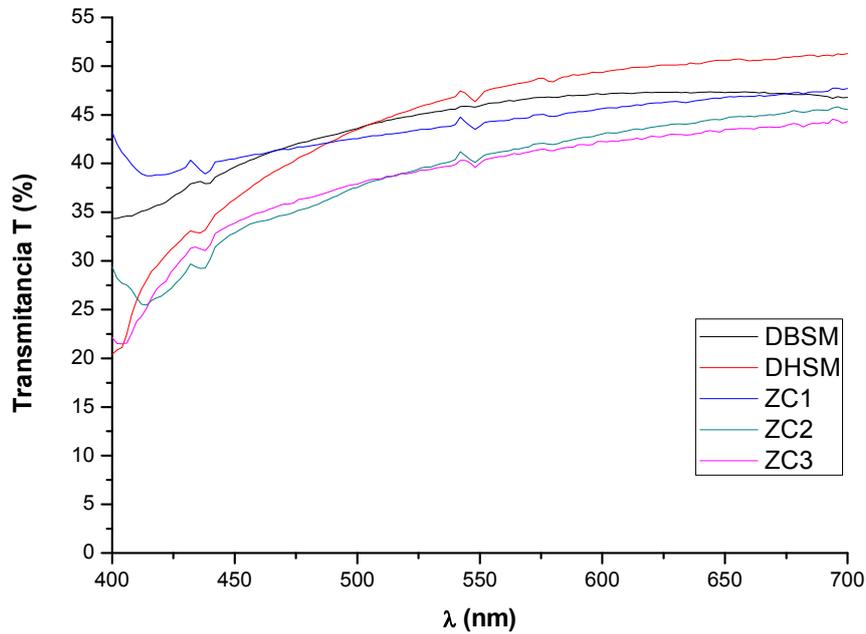


Figura 46. Transmitancia del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

Tabla 7. Datos Estadísticos de la transmitancia del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

COMPARACIÓN DE LA TRANSMITANCIA DEL SISTEMA IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent											
	ZC1		ZC2		ZC3		DBSM		DHSM		
	p	VAF	P	VAF	p	VAF	P	VAF	p	VAF	
ZC1	---	100	*	99,16	*	99,08		99,80		98,53	
ZC2			---	100	*	99,87	*	99,62	*	99,80	
ZC3					---	100	*	99,66	*	99,91	
DBSM							---	100		99,33	
DHSM									---	100	

Prueba Estadística: Prueba no paramétrica de Mann-Whitney; VAF (%)
 p ≤ 0.05: Diferencia estadísticamente significativa (*)

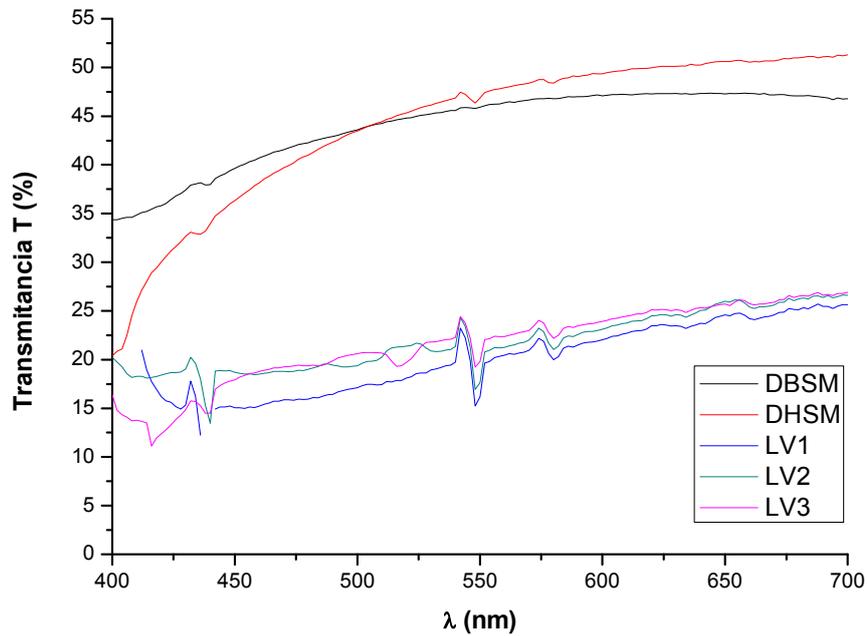


Figura 47. Transmitancia del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

Tabla 8. Datos Estadísticos de la transmitancia del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

COMPARACIÓN DE LA TRANSMITANCIA DEL SISTEMA LAVA™ Zirconia, 3M ESPE										
	LV1		LV 2		LV 3		DBSM		DHSM	
	P	VAF	p	VAF	p	VAF	P	VAF	p	VAF
LV1	---	100	*	96,65	*	97,53	*	96,06	*	97,94
LV2			---	100		99,25	*	99,29	*	98,83
LV3					---	100	*	98,98	*	99,61
DBSM							---	100		99,33
DHSM									---	100

Prueba Estadística: Prueba no paramétrica de Mann-Whitney; VAF (%)
 p ≤ 0.05: Diferencia estadísticamente significativa (*)

El comportamiento de las curvas espectrales, para este sistema, es similar para todos los grupos analizados ($VAF > 96\%$), aunque presentaron diferencias estadísticamente significativas cuando fueron comparados entre ellos ($p \leq 0,05$), con la excepción de los grupos coloreados (LV2 y LV3), los cuales presentan valores no estadísticamente diferentes (Tabla 8).

Aunque con valores más bajos que DSHM y DBSM, en el sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE ocurre el efecto contrario que el sistema anterior, y observamos que las curvas espectrales de la transmitancia tienden a aumentar cuando son coloreadas. Así observamos valores más altos para LV2 (A1) y LV3 (A2/A3), debido al menor valor del *scattering* para este tipo de materiales, lo que implica un mayor valor de la transmitancia.

Finalmente, cabe destacar que no existen diferencias estadísticamente significativas cuando se comparan las curvas espectrales de la transmitancia de ambas dentinas evaluadas (DHSM y DBSM). Este hallazgo es importante dada la dificultad de realizar estudios en dentina humana en dientes anteriores.

VII.1.1.4. Translucidez

La translucidez es una de las características ópticas más importante de los dientes, tanto esmalte como dentina. Los materiales dentales de restauración deben tener características similares a las de los tejidos dentales a reemplazar para así ofrecer la mayor naturalidad posible. Es usual en Odontología evaluar la translucidez a partir del llamado parámetro de translucidez (*TP*), que se define como la diferencia de color de una determinada muestra cuando se mide sobre un fondo blanco y un fondo negro. Así, cuando un material es absolutamente opaco, el valor *TP* es igual a cero (Lee y Powers, 2006; Paravina R y col., 2005; Kim y col., 2006).

La Figura 48 muestra los valores obtenidos para el parámetro de translucidez del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparando sus tres variantes con dentina humana y dentina bovina. El menor valor hallado fue para ZC ($2,79 \pm 0,24$), que a su vez, presentó diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$) cuando se comparó con los demás grupos. Se tomó

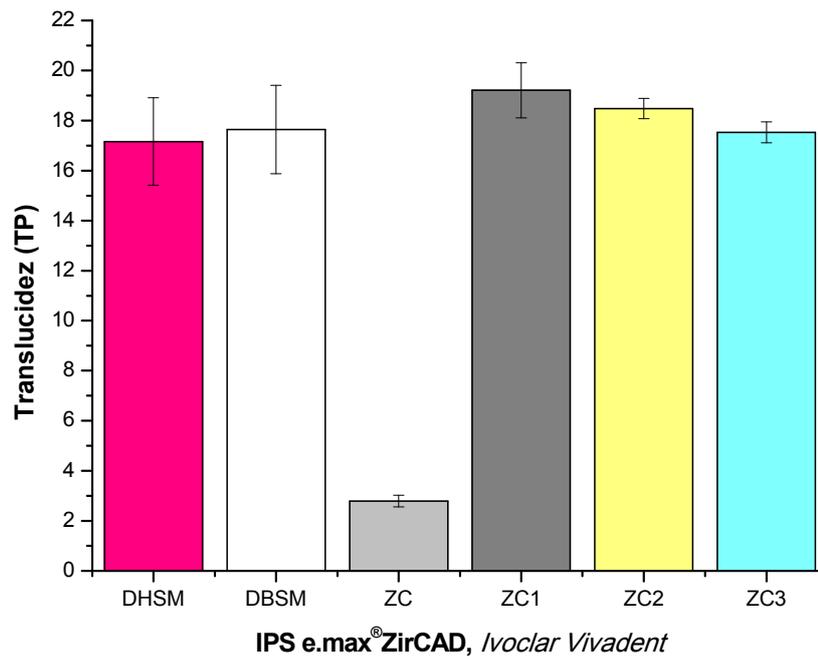


Figura 48. Translucidez del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

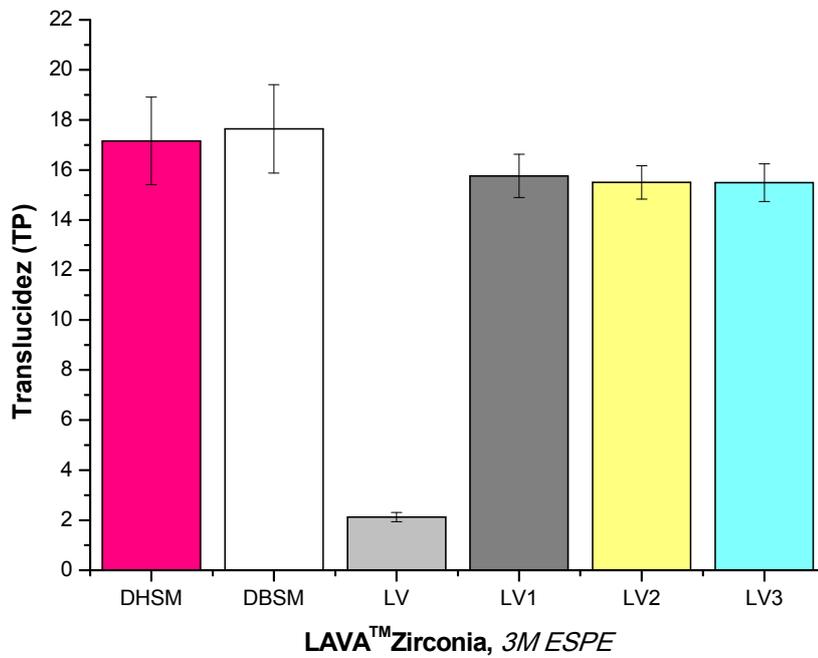


Figura 49. Translucidez del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

como referencia ZC (que es el material sin sinterizar) ya que es conocido que en su estado inicial este material es opaco.

Tanto la translucidez del grupo de las muestras ZC1 como el de las coloreadas (ZC2 y ZC3) del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent no presentaron diferencias estadísticamente significativas cuando se compraron con la translucidez de DHSM ($p \leq 0,05$).

La translucidez de las muestras sinterizadas sin colorear y coloreadas del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE indica valores menores que para DHSM (Figura 49) con diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$), sin embargo cuando se compararon entre ellas no se encontraron diferencias estadísticamente significativas LV1 y LV2 ($p = 0,65$), LV1 y LV3 ($p = 0,62$) y LV2 y LV3 ($p = 1,00$).

Cabe destacar también que la translucidez de DBSM ($17,60 \pm 1,66$) no presentó diferencias estadísticamente significativas cuando se comparó con DHSM ($17,16 \pm 1,75$). Estos datos obtenidos en nuestra investigación se parecen a los hallados por Yu y col. (2009) en el que evaluaron la translucidez en láminas de 1mm de grosor de dentina humana y bovina (16,4 y 15,2 respectivamente). Estos datos son ligeramente menores pero debemos tener en consideración que son muestras más gruesas que las usadas en nuestro estudio y la translucidez está inversamente relacionada con el espesor del material.

VII.1.1.5. Opalescencia

Aunque la opalescencia es una característica óptica propia del esmalte, estudiamos esta propiedad con el fin de comparar los datos obtenidos de los materiales dentales estudiados con los de la dentina y observar si se comportaban de modo similar. Ardu y col. (2008) encontraron valores de opalescencia de esmalte dental de $OP1 = 7,38$ y $OP2 = 6,98$ para un grosor de esmalte dental de 2mm mientras que Lee y Yu (2007) con un método diferente encuentra valores de OP en esmalte bovino de 7,6 - 22,17 y en esmalte humano de 19,8 - 27,6. En nuestro estudio los valores encontrados para la

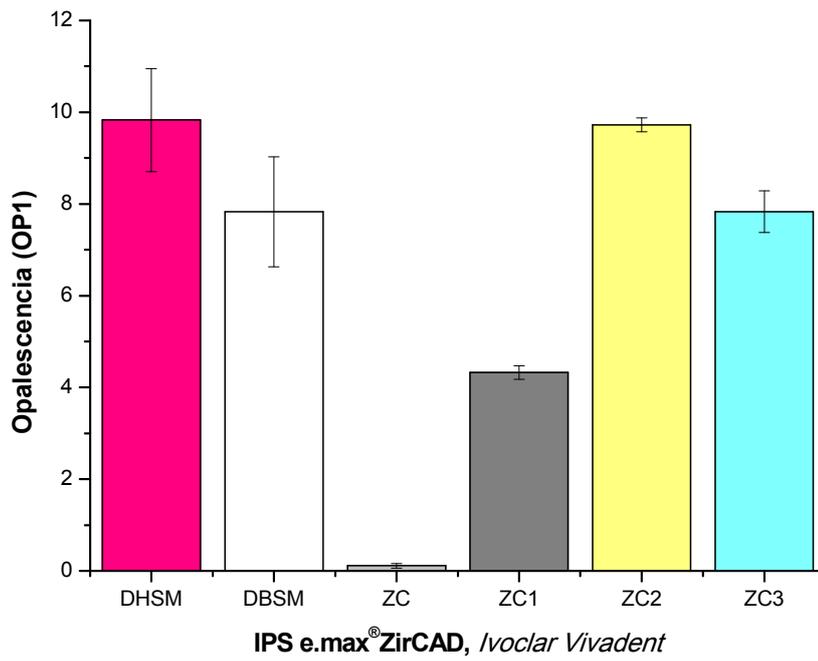


Figura 50. Opalescencia del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

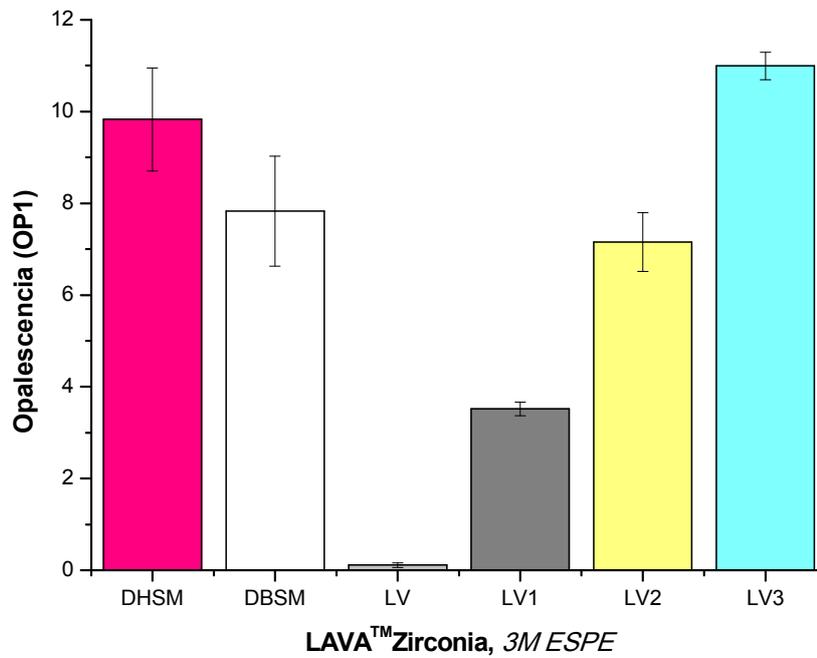


Figura 51. Opalescencia del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

dentina humana fueron de $9,34\pm 0,80$ y $9,29\pm 0,79$ para *OP1* y *OP2*, respectivamente; y para la dentina bovina fue de $7,83\pm 1,20$ (*OP1*) y $7,82\pm 1,20$ (*OP2*).

La Figura 50 nos muestra los valores de opalescencia del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent. Nuevamente tomamos ZC, que es el material sin sinterizar, como material de referencia. El menor valor hallado fue para ZC ($0,11\pm 0,05$), lo que nos indica que el cambio en la estructura química después de sinterizar las muestras de zirconia, origina cambios en esta propiedad. Observamos también que los valores de este parámetro se incrementan aún más cuando las muestras son coloreadas (independientemente del método de coloración). No hay diferencia estadísticamente significativa entre ZC2 y DHSM ($p\leq 0,05$).

Cuando evaluamos los resultados obtenidos para el sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE, podemos observar el mismo comportamiento que para el sistema anterior (Figura 51), el incremento del parámetro de opalescencia cuando se colorean las muestras. Todos los grupos presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p\leq 0,05$) cuando se compararon con DHSM.

Al contrario de lo que ocurre con el parámetro de translucidez, los valores de opalescencia de la dentina bovina presentaron diferencias estadísticamente significativas cuando fueron comparados con los de la dentina humana.

VII.1.2. Resultados Colorimétricos

Como se ha comentado en el Capítulo II, el objetivo de colorear los sistemas de zirconia parcialmente estabilizada con itria es lograr que estos biomateriales restauradores tengan características ópticas y colorimétricas similares ala dentina, obteniéndose restauraciones naturales y lo más similar a los dientes adyacentes. De esta manera comenzaremos a describir y analizar los valores de las coordenadas cromáticas obtenidas para cada uno de los sistemas estudiados. A continuación, evaluaremos las diferencias de color CIELAB y CIEDE2000 utilizando como objeto de comparación la dentina humana y bovina.

Las Tablas 9 y 10 muestran los valores de las coordenadas cromáticas (a^* , b^* , L^* , C^* y h°) de los sistemas IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent y LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE, respectivamente.

Analizando las coordenadas cromáticas (a^* , b^* y L^*) para el sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent (Tabla 9) podemos observar que, la coordenada a^* presenta una disminución de sus valores cuando la zirconia es coloreada (ZC2 y ZC3), presentando una diferencia estadísticamente significativa con respecto a ZC1. El único grupo que no presentó diferencias estadísticamente significativas con la dentina humana fue ZC2 ($p > 0,05$). Para la coordenada b^* , el valor más alto fue para la dentina humana ($9,14 \pm 1,20$) y el valor más bajo para ZC1 ($-1,33 \pm 0,11$), indicando que este material es claramente acromático. Observamos que tras la coloración, los valores aumentan (independientemente del método empleado), obteniéndose un valor más cercano a DSHM para ZC2 ($7,37 \pm 0,40$), sin embargo presentaron diferencias al ser analizados estadísticamente ($p \leq 0,05$). Finalmente, respecto a la luminosidad, coordenada L^* , se observan valores más elevados que los que presenta la dentina humana ($DHSM < DBSM < ZC1 < ZC2 < ZC3$), aunque ZC2 y ZC3 no presentaron diferencias estadísticamente significativas ($p \leq 0,05$).

Para el sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE observamos que al igual que el sistema anterior, la coordenada a^* presenta valores mayores con respecto a la dentina humana y una disminución de sus valores cuando la zirconia es coloreada (LV2 y LV3), presentando diferencias estadísticamente

Tabla 9. Datos Colorimétricos del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

DATOS COLORIMÉTRICOS DEL SISTEMA					
IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent					
	DHSM	DBSM	ZC1	ZC2	ZC3
a*	-2,10 ± 0,23	-1,04 ± 0,11	-0,83 ± 0,07	-2,18 ± 0,19	-1,75 ± 0,44
b*	9,14 ± 1,20	5,65 ± 0,52	-1,33 ± 0,11	7,37 ± 0,40	2,46 ± 0,51
L*	73,33 ± 2,25	77,52 ± 2,06	79,47 ± 1,25	79,95 ± 1,26	83,51 ± 1,16
C*	9,39 ± 1,01	5,74 ± 0,52	1,56 ± 0,11	7,69 ± 0,41	3,06 ± 0,46
h°	103,26 ± 2,51	100,42 ± 0,71	238,04 ± 2,41	106,47 ± 1,17	125,58 ± 9,54
ΔE*_{ab}	0	5,69 ± 1,68	12,25 ± 0,58	6,86 ± 1,31	12,21 ± 0,99
ΔE₀₀	0	4,26 ± 1,19	10,09 ± 0,33	4,94 ± 0,90	8,96 ± 0,68

Tabla 10. Datos Colorimétricos del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

DATOS COLORIMÉTRICOS DEL SISTEMA					
LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE					
	DHSM	DBSM	LV1	LV2	LV3
a*	-2,10 ± 0,23	-1,04 ± 0,11	-0,44 ± 0,09	-0,62 ± 0,12	-0,00 ± 0,10
b*	9,14 ± 1,20	5,65 ± 0,52	-2,86 ± 0,06	1,57 ± 0,74	8,83 ± 0,79
L*	73,33 ± 2,25	77,52 ± 2,06	89,81 ± 0,89	88,63 ± 1,27	85,92 ± 1,41
C*	9,39 ± 1,01	5,74 ± 0,52	2,90 ± 0,06	1,95 ± 0,63	8,83 ± 0,79
h°	103,26 ± 2,51	100,42 ± 0,71	261,26 ± 1,82	109,27 ± 6,25	90,04 ± 0,70
ΔE*_{ab}	0	5,69 ± 1,68	20,46 ± 0,73	17,41 ± 1,11	12,79 ± 1,40
ΔE₀₀	0	4,26 ± 1,19	15,55 ± 0,41	12,35 ± 0,72	9,20 ± 0,87

significativas entre todos los grupos ($p \leq 0,05$). Para la coordenada b^* , el valor más alto fue para la dentina humana ($9,14 \pm 1,20$) y al igual que el sistema anterior el valor para LV1 fue negativo. Observamos que tras la coloración, los valores aumentan, siendo más alto para LV3, el cual no presentó diferencia estadísticamente significativa respecto a la dentina humana. Finalmente, respecto a la coordenada L^* , a diferencia del sistema anterior donde los valores aumentaban tras la coloración, en el sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE los valores de L^* disminuían. Todos los grupos presentaron diferencias estadísticamente significativas (Tabla 10).

La Figura 52 muestra los datos colorimétricos en coordenadas polares (C^* y h°). Valores del croma próximos a cero indican que los especímenes son más acromáticos. En este sentido, las dentinas humana y bovina presentan un ángulo similar ($103,26 \pm 2,51$ y $100,42 \pm 0,71$; respectivamente), sin embargo difieren en el croma, siendo la dentina bovina la más acromática. Los sistemas de zirconia sinterizados sin colorear (ZC1 y LV1) presentan valores que se corresponden con colores acromáticos con tonalidad azul, claramente diferentes a las dentinas control. Una vez que son coloreados, ZC2 y LV2, adquieren una tonalidad amarilla, con valores del ángulo de tono próximos a los de las dentinas analizadas ($106,47 \pm 1,17$ y $109,27 \pm 6,25$; respectivamente), y con valores de croma cercanos a los obtenidos para la dentina humana. Al contrario, la zirconia ZC3, difiere cromáticamente de las dentinas control, especialmente en cuanto a su croma, siendo más acromática que éstas.

El umbral de perceptibilidad constituye el límite perceptivo inferior y permite estimar cuál es el número máximo de colores que puede discernir el sistema visual humano en una determinada región del espacio cromático. No obstante, y especialmente en el ámbito industrial, se trabaja también con diferencias de color de tamaño superior al umbral de perceptibilidad, definidas como umbrales de aceptabilidad o tolerancias de color.

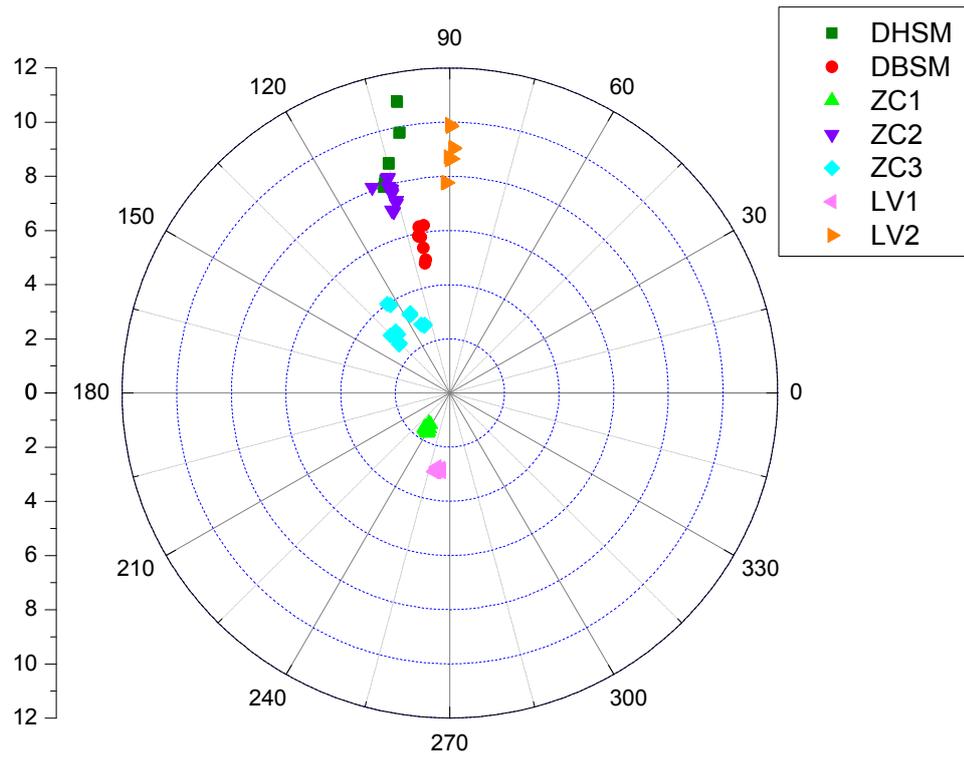


Figura 52. Distribución del color en C^* y h° para las muestras evaluadas

Son numerosos los estudios que han evaluado los límites de las diferencias de color perceptibles/aceptables en la práctica dental. El estudio de Khueni y Marcus (1979) es una de las principales referencias para establecer los umbrales de aceptabilidad y perceptibilidad para pequeñas diferencias de color. Los autores encontraron que la diferencia de color media para el 50% de los observadores fue de una unidad CIELAB ($\Delta E^*_{ab}=1$). Posteriormente, Seghi y col. (1989), evaluaron umbrales de perceptibilidad para un grupo de profesionales en Odontología, sus resultados mostraron que las diferencias de color mayores a 2 unidades CIELAB ($\Delta E^*_{ab}=2$) eran detectadas por el 100% de los observadores. Posteriormente, Ragain y Johnston (2000) evaluaron umbrales de aceptabilidad en discos de porcelana translúcidas y encontraron un valor medio de $\Delta E^*_{ab}=2,72$. Ruyter y col. (1987) calcularon umbrales de aceptabilidad y establecieron que, para pares de resinas, las diferencias de color eran inaceptables cuando su umbral de aceptabilidad era de aproximadamente $\Delta E^*_{ab}=3,3$ unidades. Trabajos recientes de nuestro laboratorio (Ghinea y col., 2010, Pérez y col., 2011) han establecido umbrales de aceptabilidad y perceptibilidad usando la fórmula de diferencia de color CIEDE2000 y CIELAB. En concreto, la diferencia umbral de aceptabilidad encontrada fue $\Delta E_{00}=2,23$ y $\Delta E^*_{ab}=3,48$, y para el umbral de perceptibilidad $\Delta E_{00}=1,25$ y $\Delta E^*_{ab}=1,74$. Por otra parte, evaluando los valores de $\Delta L'$, $\Delta C'$ y $\Delta H'$ para cada una de las direcciones del espacio cromático, el umbral de aceptabilidad 50%:50% encontrado fue: $\Delta L'=2,92$, $\Delta C'=2,25$ y $\Delta H'=1,90$, indicando que diferencias menores en tono son detectadas por un observador frente a diferencias en croma y luminosidad.

Como se puede deducir del párrafo anterior, son muchos los trabajos que estudian y establecen umbrales para dientes o biomateriales de restauración dental. Sin embargo, dada la diversidad de los métodos empleados en su cálculo, número de observadores, materiales, etc, es difícil establecer un único umbral de perceptibilidad o de aceptabilidad. No obstante, los resultados de dichos trabajos permiten, evaluar de forma adecuada las diferencias de color que pueden sufrir tanto los dientes como los biomateriales de restauración dental en diferentes procesos. En concreto, en nuestro estudio consideraremos como valor umbral, para la evaluación de las diferencias de

color entre los sistemas de zirconia o entre dichos sistemas y las dentinas control, los umbrales obtenidos en nuestro laboratorio (Ghinea y col., 2010; Pérez y col., 2011). Las Tablas 9 y 10 (dos últimas filas) muestran los valores de las diferencias de color CIELAB y CIEDE2000 entre la dentina humana y el resto de especímenes estudiados.

En principio, cabe destacar la diferencia de color encontrada entre las dos dentinas control $\Delta E^*_{ab}=5,69$ y $\Delta E_{00}=4,26$. Esta diferencia de color, superior a la diferencia umbral (3,48 y 2,23, respectivamente), es debida a la diferencia de la reflectancia espectral de ambos grupos de dentinas. Como se observa en las Figuras 53 y 54, los valores superiores de la reflectancia espectral para las longitudes de onda cortas e inferiores para las longitudes de onda largas de las dentinas de bovinas suponen un ligero aumento en el valor de la luminosidad y especímenes más acromáticos respecto al grupo de dentina humana.

Las diferencias de color encontradas entre la dentina humana control y todos los materiales dentales (Figuras 55 y 56) son claramente superiores a la diferencia umbral, indicando que en una restauración dental, desde el punto de vista colorimétrico, estos no serían aceptables. Fundamentalmente, las diferencias de color son debidas al elevado valor de la luminosidad de los especímenes de zirconia (sistema *IPS e.max*[®] ZirCAD, *Ivoclar Vivadent* y *LAVA*[™] Zirconia, *3M ESPE*) frente a la dentina humana control. Ten Bosch y Coops (1995) reportaron que el color de los dientes es determinado principalmente por el color de la dentina, sin embargo, las diferencias encontradas pueden ser usadas como referencia al aplicar la cerámica de recubrimiento sobre la superficie de la estructura de zirconia. Se deberían desarrollar futuros trabajos al respecto.

Del análisis de las Tablas 9 y 10 podemos deducir que conforme las zirconias se colorean, los valores de las diferencias de color disminuyen, como cabría esperar. Este resultado es debido a la disminución de la reflectancia espectral para las longitudes de onda cortas una vez que éstas son coloreadas.

Es de resaltar el resultado obtenido para ZC2, con un valor de la diferencia de color de $\Delta E^*_{ab}=6,86$ y $\Delta E_{00}=4,94$. Este valor aunque superior al umbral de aceptabilidad, es menor al obtenido con el resto de materiales.

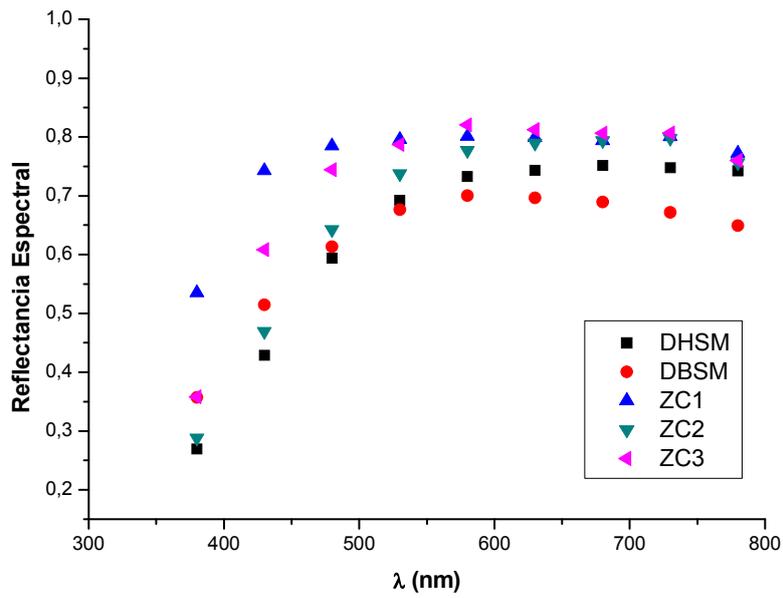


Figura 53. Reflectancia espectral del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana y dentina bovina

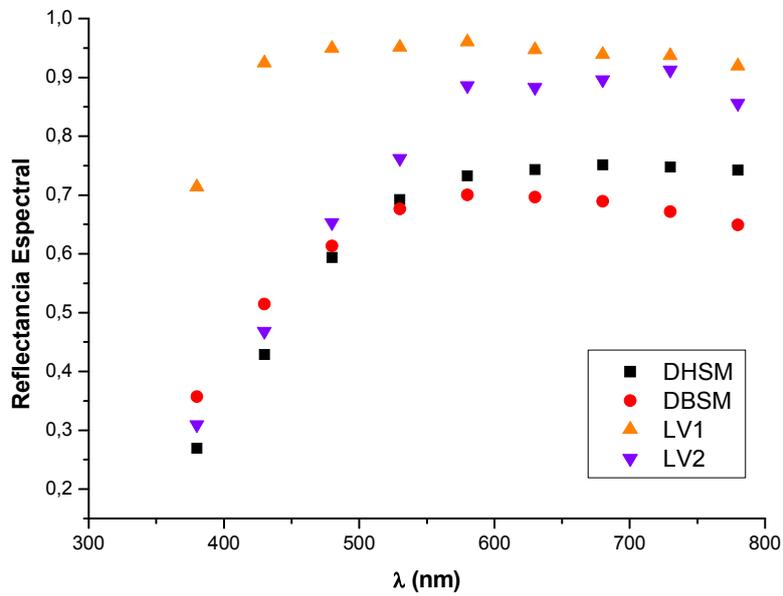


Figura 54. Reflectancia espectral del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE comparado con dentina humana y dentina bovina

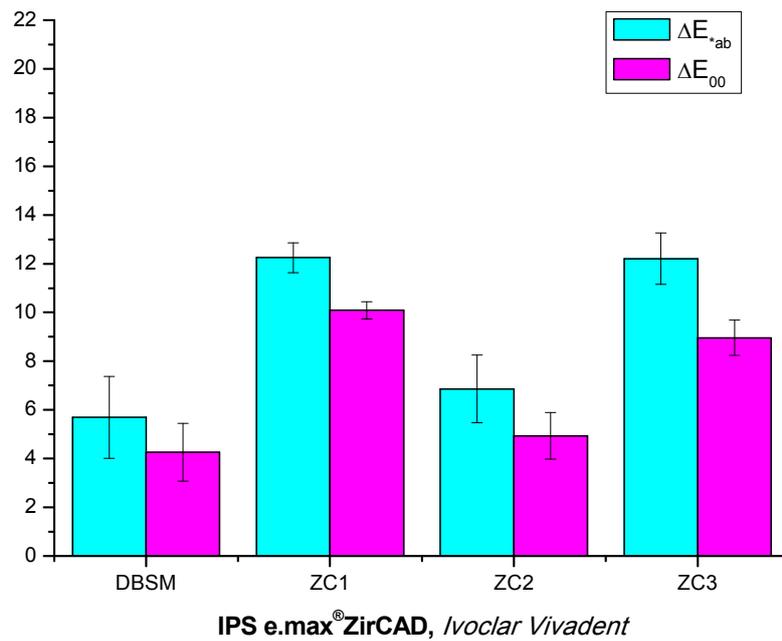


Figura 55. Comparación de ΔE_{ab}^* y ΔE_{00} del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana

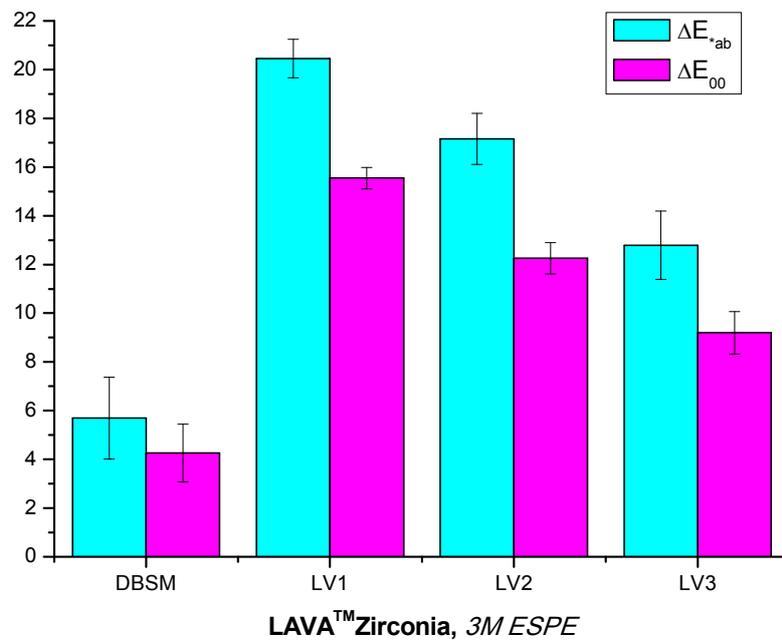


Figura 56. Comparación de ΔE_{ab}^* y ΔE_{00} del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent comparado con dentina humana

Además como se observa en la Figura 55, el comportamiento espectral es similar al de la dentina humana, aunque con valores superiores.

Recientes estudios (Ghinea y col., 2010; Pérez y col., 2011) establecen la adecuación de la actual fórmula de diferencia de color CIEDE2000 (recomendada por la CIE) frente a CIELAB en la evaluación de diferencias de color en odontología. Los resultados obtenidos en nuestro trabajo muestran que en la zona del espacio cromático donde se encuentran los materiales dentales y la dentina humana control, el valor de las diferencias de color obtenidas con ambas fórmulas difiere (Figuras 55 y 56). Esto debe ser tenido en cuenta para futuros trabajos en este campo.

VII.1.3. Relación entre la rugosidad superficial y el color

La Figura 57 muestra los valores del parámetro de rugosidad (R_a) frente a los valores de luminosidad para las muestras de zirconia (coloreadas y no coloreadas) analizadas. En general, los valores de L^* aumentan a medida que incrementa el valor del parámetro de rugosidad (R_a).

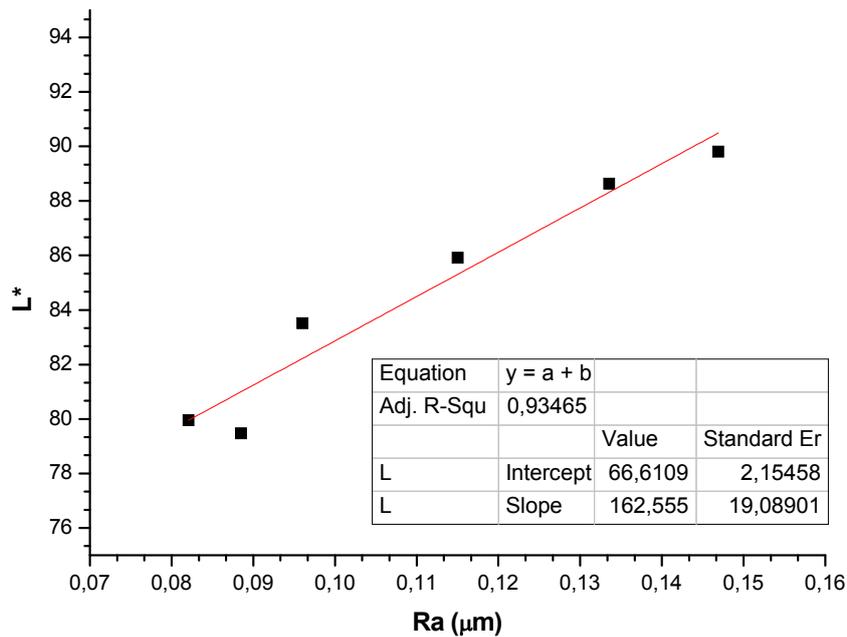


Figura 57. Ajuste lineal del parámetro de rugosidad (R_a) de las zirconias dentales estudiadas

Recientes trabajos (Ghinea y col., 2011) realizados en nuestro laboratorio, donde se estudia la influencia de la rugosidad de la superficie sobre el color de los composites dentales, establecen que existe una dependencia de la luminosidad con la rugosidad del material. Así, los composites que presentan mayor rugosidad presentan menor valor en de luminosidad, tal y como muestra la Figura 58.

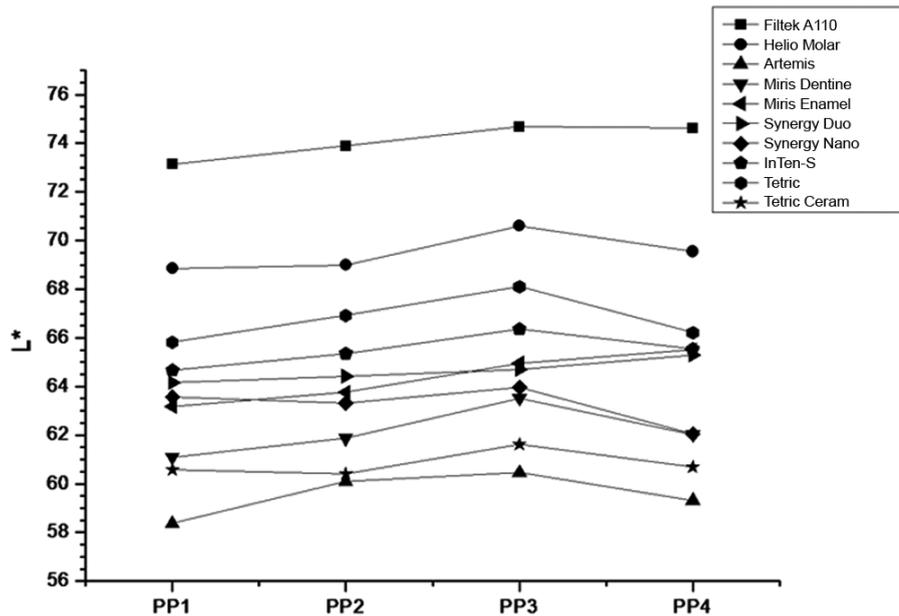


Figura 58. Valores de luminosidad de composites dentales para cada rugosidad evaluada (Tomado de Ghinea y col., 2011)

Sin embargo, conforme a nuestros resultados, los materiales de zirconia analizados, aunque muestran una dependencia de la luminancia con la rugosidad del material, ésta es contraria a los de los composites dentales o a otros materiales (pinturas, textiles, etc). Este resultado es, en principio, anómalo ya que los materiales más rugosos presentan menor reflectancia difusa y por tanto, un menor valor de la luminosidad. En nuestro estudio, los valores de la luminosidad también vienen afectados por el colorante empleado, lo que podría afectar a los resultados obtenidos.

Se deberían realizar estudios con diferentes procedimientos de pulido para un mismo material (coloreado o no coloreado), para la obtención de resultados concluyentes a este respecto para los sistemas de zirconia.

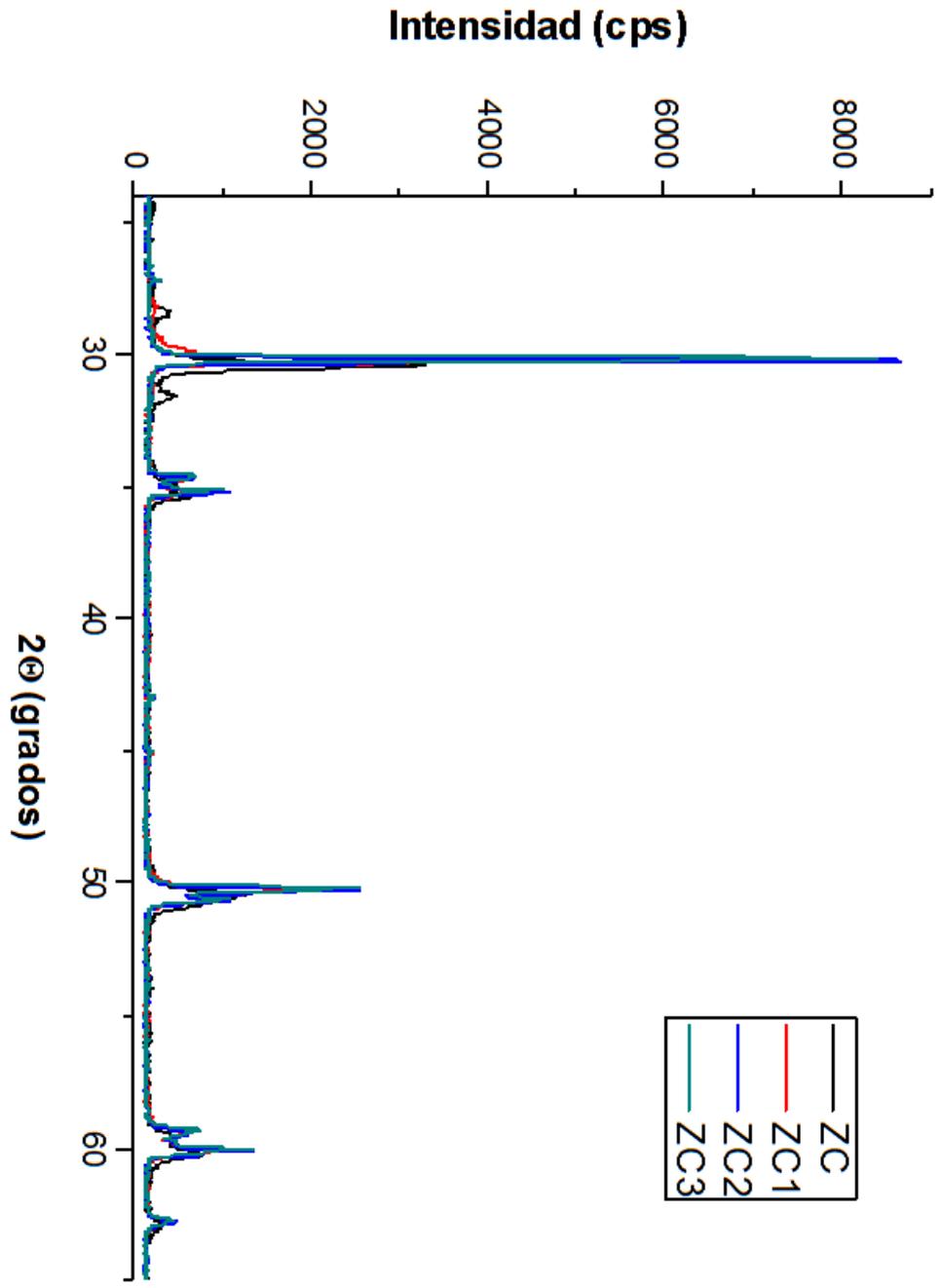
VII.2. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y ESTRUCTURAL

Los estudios de caracterización química se han centrado en estudios de difracción de rayos X en polvo, análisis de los espectros de infrarrojo (ATR y FTIR), espectros XPS y medidas de isothermas de adsorción, que indica la porosidad del material mediante adsorción de gases. Así mismo, se ha realizado el análisis del comportamiento térmico de las muestras de zirconia, para lo cual se han empleado las técnicas de Termogravimetría (TG y DTG) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). De acuerdo con los objetivos planteados en este estudio, pasaremos a exponer los resultados más significativos.

VII.2.1. Difracción de Rayos X

En las figuras 59y 60 se muestran los análisis de difracción de rayos X de las muestras IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent y LAVA[™]Zirconia 3M ESPE, respectivamente. La técnica de difracción de rayos X tiene un inconveniente para estos materiales, puesto que las líneas de difracción de las fases tetragonal y cúbica se superponen. A pesar de este inconveniente, se puede determinar que la microestructura está formada casi totalmente por fase tetragonal; sólo se puede deducir la presencia de una pequeña cantidad de fase cúbica, debido al ensanchamiento asimétrico de los picos de fase tetragonal. También la superposición de picos múltiples (dobletes y tripletes) en la posición en que debería aparecer la fase cúbica, dificulta extraordinariamente la cuantificación de las fases.

Las líneas que aparecen en los difractogramas de rayos X corresponden principalmente al ZrO₂. La microestructura está formada fundamentalmente por la fase tetragonal que es la más definida en todas las muestras analizadas mostrando sus principales picos en 30,01, 34,50 y 35,20°(en el rango de 20-40° 2θ) correspondientes a los planos cristalográficos (111), (002) y (200), siendo el de mayor intensidad el (111) (Guazzato y col., 2005). En la Figura 61 se ven los picos correspondientes a los planos cristalográficos (111), (002), (200), (112),



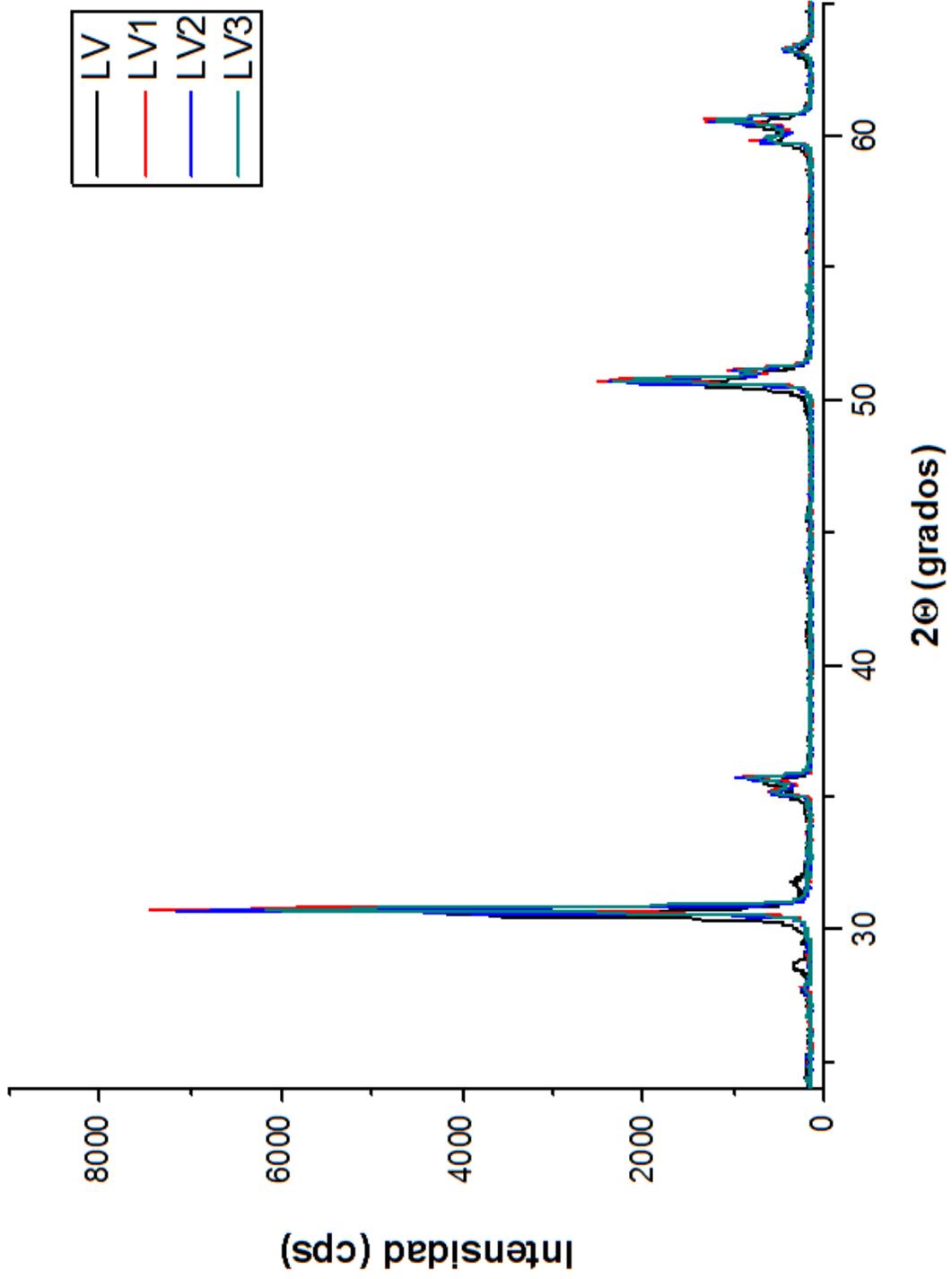


Figura 60. Difractogramas de rayos X de muestras sólidas del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE

(202), (220), (221), (113), (311) y (222) según los archivos estándar de difracción 17-923.

En la Figura 62 se observa el difractograma de rayos X (en el rango $30-65^\circ 2\theta$) en donde aparecen picos a $30,5$; $35,1$; $50,8$; $60,1$ y $63,3^\circ$ correspondientes a los planos cristalográficos (111), (200), (220), (311) y (222) (archivo estándar de difracción 27-997), característicos de la fase cúbica de la zirconia. Todas las muestras presentaron un difractograma similar, diferenciándose sólo en la intensidad de los picos, así la mayor diferencia se presentó en el pico (111), pico principal característico de la fase cúbica, en donde la intensidad era mayor para las muestras sinterizadas, indicando mayor cristalinidad.

En las muestras sin sinterizar podemos observar dos picos a $28,5$ y $31,7^\circ$ (en el rango $20-40^\circ 2\theta$) correspondientes a los planos cristalográficos (111) y $(11\bar{1})$ que son asignados a la fase monoclinica (Figuras 59 y 60), con menos simetría respecto a las anteriores y por ello se produce un desdoblamiento de los picos (Guazzato y col., 2005).

Bicalho y col. (2007) indican que después del proceso de sinterización de este tipo de materiales, sólo es posible detectar la fase tetragonal (ZrO_2), indicando que toda la fase monoclinica residual es convertida a dicha fase. Ghosh y col. (2006) observaron que es difícil distinguir la presencia de dos fases diferentes en estos materiales debido a la superposición de sus líneas de difracción, sin embargo, enfatizan que es apropiado mencionar que el desdoblamiento de los picos (110) y (002) para $\sim 35^\circ(2\theta)$ se usa como una marca de identificación para la presencia de la fase tetragonal y en sus resultados señalan que para 3Y-TZP, las divisiones de los picos, vistas claramente a ~ 35 , 50 y $59^\circ(2\theta)$ indican la presencia de dos fases.

La cantidad relativa de la fase monoclinica determinada por el método de Garvie y Nicholson (1972) para el sistema ZirCAD fue para ZC (21,88%), ZC1 (8,50%), ZC2 (5,70%), ZC3 (4,75%). En el sistema LAVA la cantidad relativa de fase monoclinica fue para LV (15,30%), LV1 (5,14%), LV2 (5,56%)

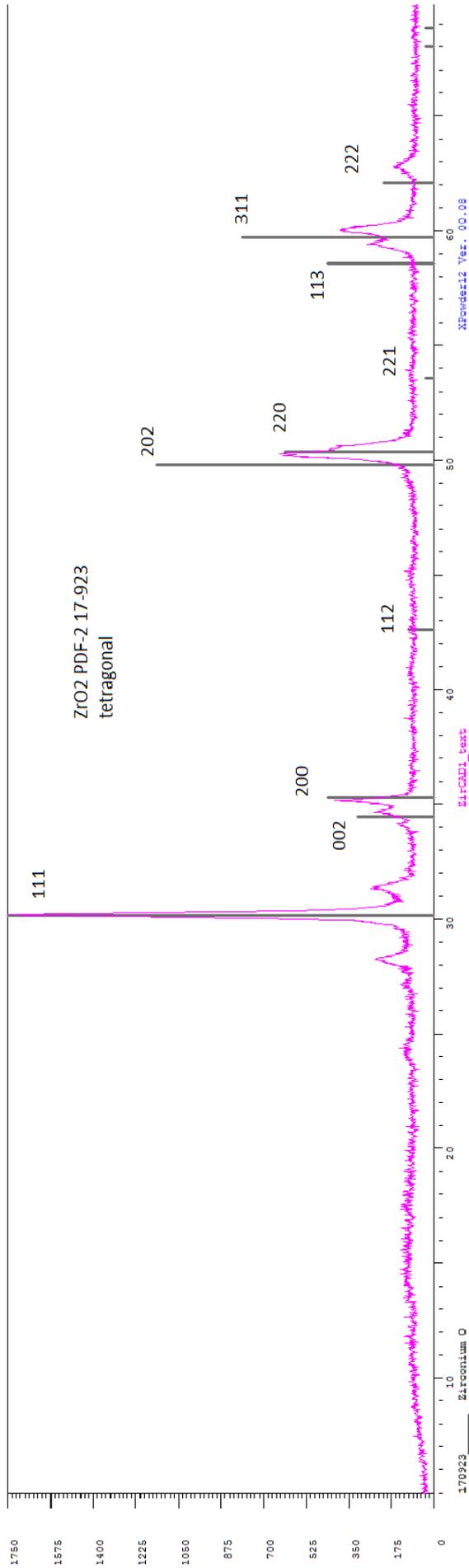


Figura 61. Correlación de las líneas de difracción con la fase tetragonal según archivo estándar de difracción 17-923

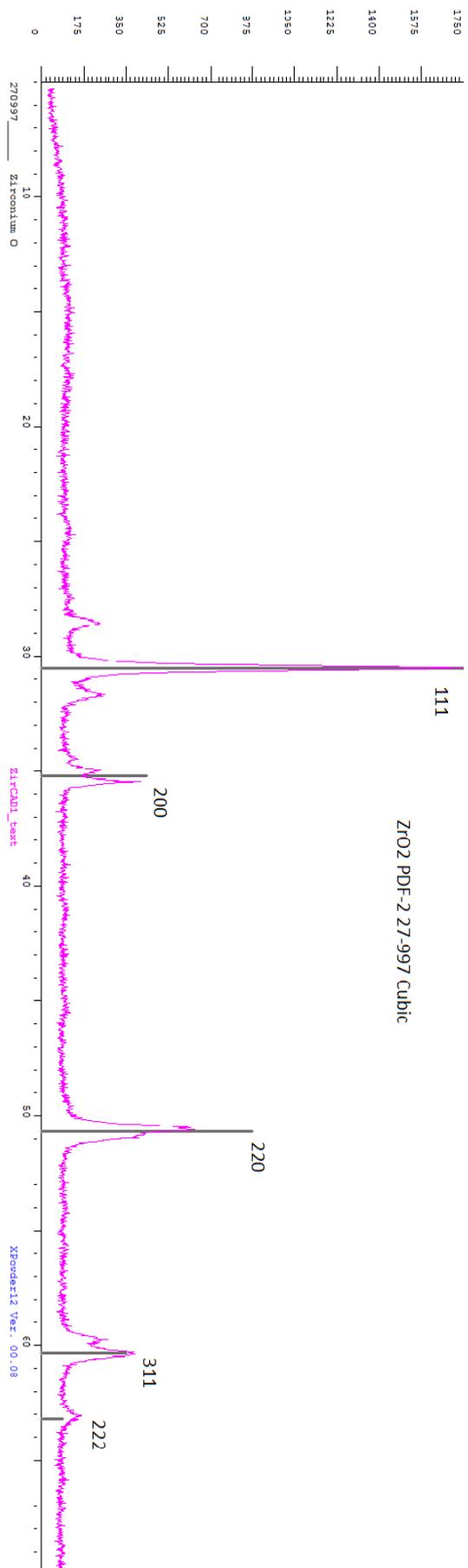


Figura 62. Correlación de las líneas de difracción con la fase cúbica según archivo estándar de difracción 27-997

y LV3 (6,65%). Este método ha sido utilizado en otros trabajos como los de Schmid (1987), Guazzato y col. (2005), Hjerpe y col. (2009), entre otros.

Después del proceso de sinterización, se observan comportamientos diferentes para ambos sistemas. El desplazamiento hacia menor ángulo 2θ del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent implica una expansión de la red cristalográfica, es decir, los planos están más separados. Esta expansión puede ser debida a una relajación que da lugar al aumento del tamaño del grano debido a la sinterización; por el contrario, el desplazamiento hacia un mayor ángulo 2θ del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE indica una compresión de la red, esto se podría corresponder con el contenido de óxido de itrio en las muestras evaluadas. La mayor intensidad de los picos significa una mayor cristalinidad.

VII.2.2. Espectroscopia infrarroja

Se han registrado los espectros IR de las muestras de estudio utilizando la dispersión de las muestras en KBr y también mediante la técnica de ATR (Reflectancia Total Atenuada) desde 4000 a 400 cm^{-1} (figuras 63, 64 y 65).

Los espectros son muy parecidos, como cabría esperar. Como más significativo, los espectros presentaron una doble banda de vibración alrededor de 582 y 519 cm^{-1} que puede ser asignada a las bandas M-O de los óxidos correspondientes, óxido de zirconio. Narváez y col. (2007) indican que las bandas asociadas a los enlaces de la zirconia a 748 y 525 cm^{-1} son características de la fase monoclinica y que si estas bandas son desplazadas hacia la derecha (como los datos obtenidos en el presente estudio) es debido a la presencia de otras fases cristalográficas.

En los espectros se observan bandas a 3450 cm^{-1} , que se asocia a la vibración de tensión de los grupos νOH , bandas correspondientes a moléculas de agua poco retenida. Una banda pequeña alrededor de 2930 cm^{-1} que puede ser asociada a la vibración de tensión νCH de los componentes utilizados como estabilizantes. La banda hallada alrededor de los 1640 cm^{-1} se puede asociar a bandas de vibración de tensión de los grupos carbonilos (νCO) de restos orgánicos.

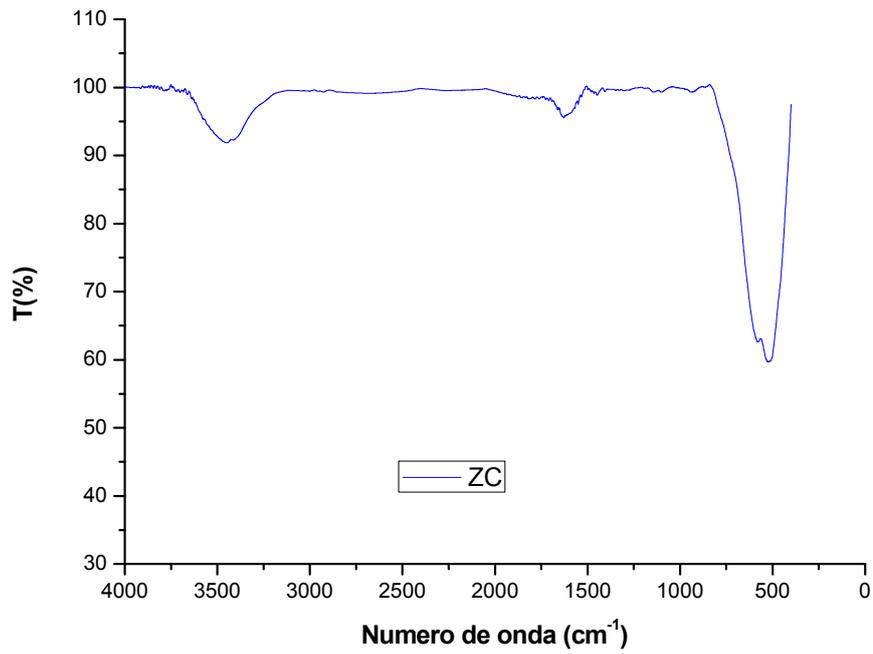


Figura 63. Espectro Infrarrojo del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent sinterizado

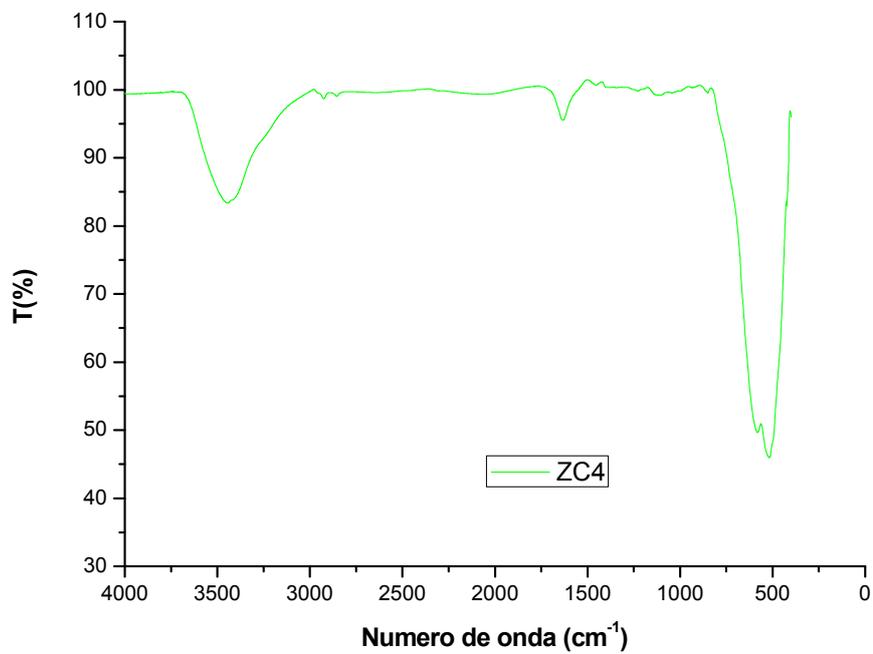


Figura 64. Espectro Infrarrojo del sistema IPS e.max® ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent sinterizado

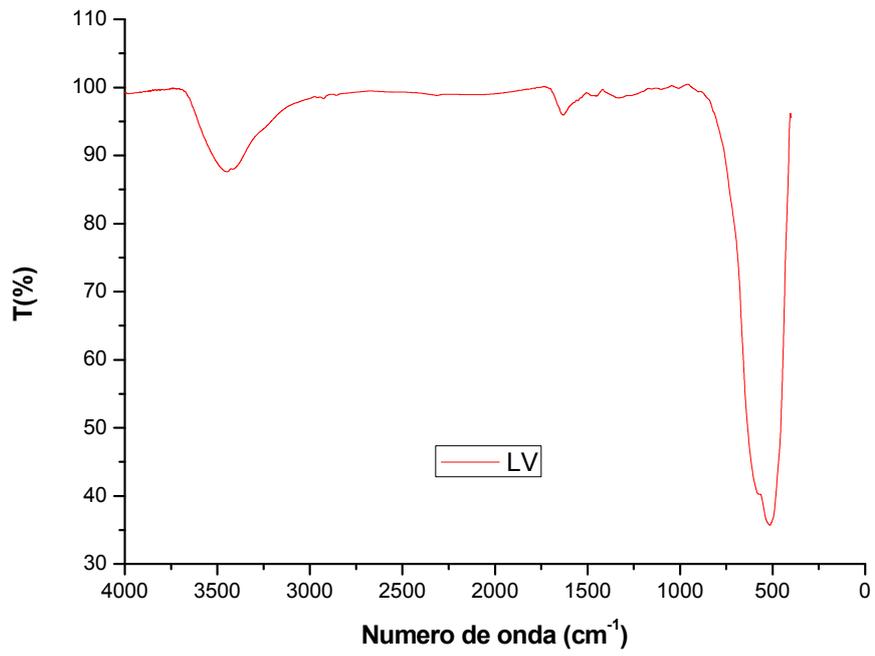


Figura 65. Espectro Infrarrojo del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE sinterizado

VII.2.3. Espectroscopia Fotoeléctrica de Rayos X

Los espectros completos mediante la técnica XPS de las muestras analizadas se encuentran recogidos en las figuras 66 y 67. Como se puede observar aparecen bien definidos los picos de Zr 3d y O 1s, apareciendo también el de Y 3d como consecuencia del dopaje con este elemento, aunque con menor intensidad. En su estado puro, el óxido de zirconio es monoclinico a temperatura ambiente; sin embargo, la fase tetragonal, de temperatura más alta, puede ser parcialmente estabilizada a temperaturas más bajas a través de la adición de pequeñas fracciones de óxidos; en este caso Y_2O_3 (Piconi y Maccauro, 1999; Wolter, 2011). Además aparece también un intenso pico debido a C 1s.

El doblete 3d de Zr se resuelve en sus componentes 5/2 y 3/2 con bastante facilidad, al igual que Y 3d y O 1s con sus energías de enlace características (Figuras 68, 69, 70, 71 y 72).

La Tabla 11 recoge los datos de las energías de enlace para Zr e Y, siendo datos coherentes con los indicados en la bibliografía. Si comparamos las curvas obtenidas para cada elemento por esta técnica podemos establecer las siguientes observaciones:

Cuando analizamos los espectros (O 1s, Zr 3d, Y 3d y C 1s) de IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent para sus diferentes tratamientos observamos lo siguiente (Figura 68): Los espectros de ZC1 muestran para O 1s un doblete correspondiente al electrón 1s, lo cual es indicativo de que al menos existen dos entornos electrónicos diferentes para este átomo, con la energía indicada en la tabla 11. En Zr 3d se observa el doblete típico para este elemento, como consecuencia de un acoplamiento spin-órbita. Para C 1s, se observa un máximo muy acusado (a una energía de 282,5eV) y dos picos de menor intensidad. Estos aparecen a energías más altas, lo que es indicativo de un entorno más electronegativo (como mínimo hay C en tres entornos diferentes). Para los espectros de Y 3d, observamos también el doblete típico de los electrones 3d (ver energías en tabla 11).

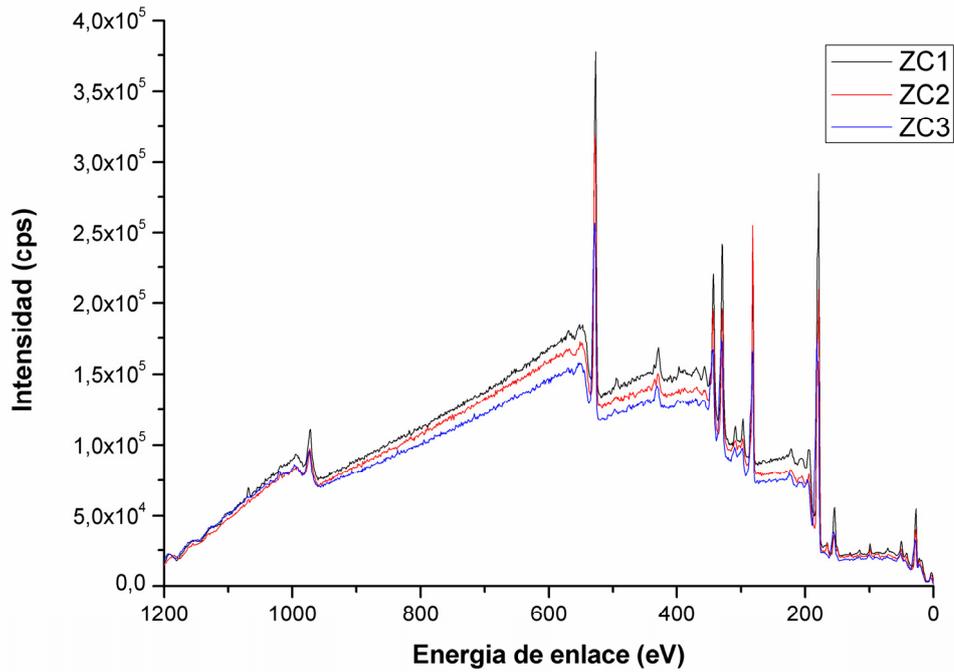


Figura 66. Espectros completos por XPS del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent

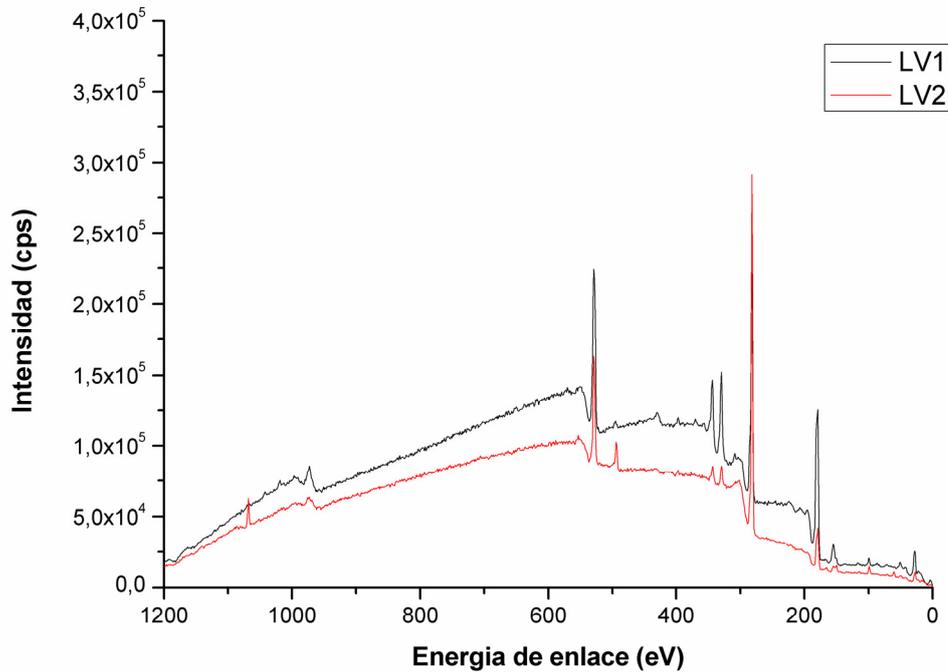


Figura 67. Espectros completos por XPS del sistema LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE

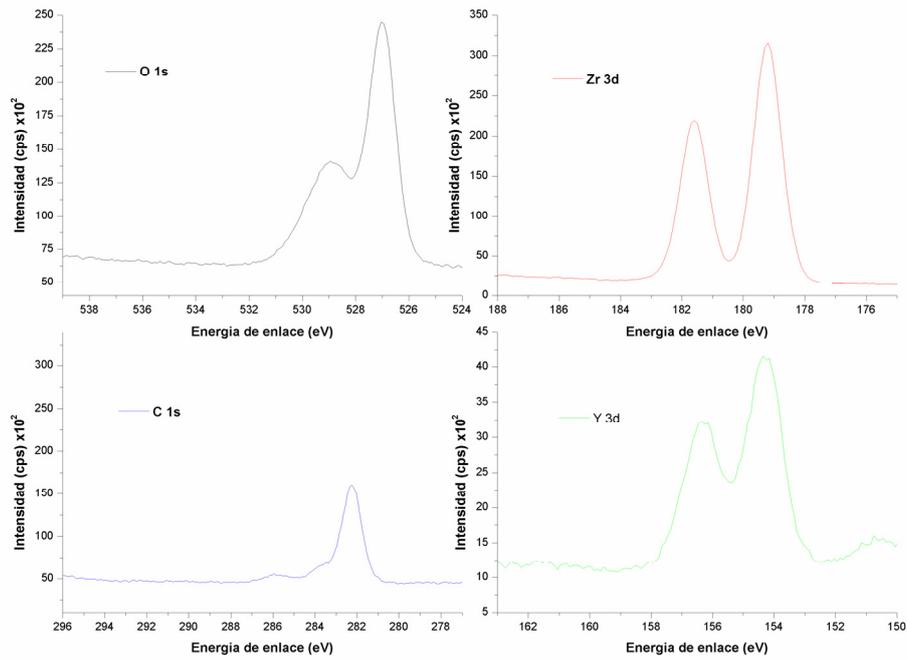


Figura 68. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) de ZC1

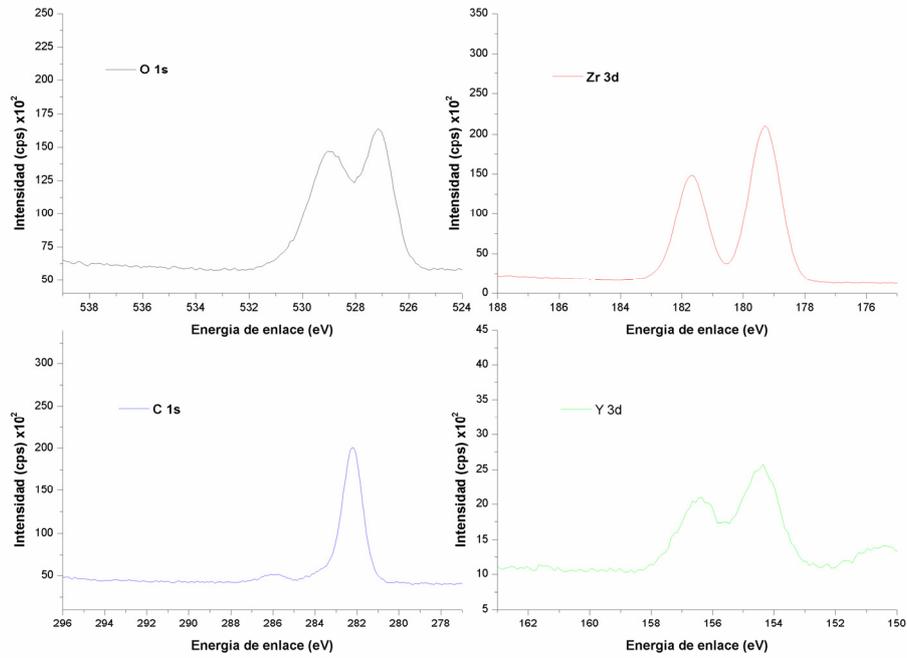


Figura 69. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) ZC2

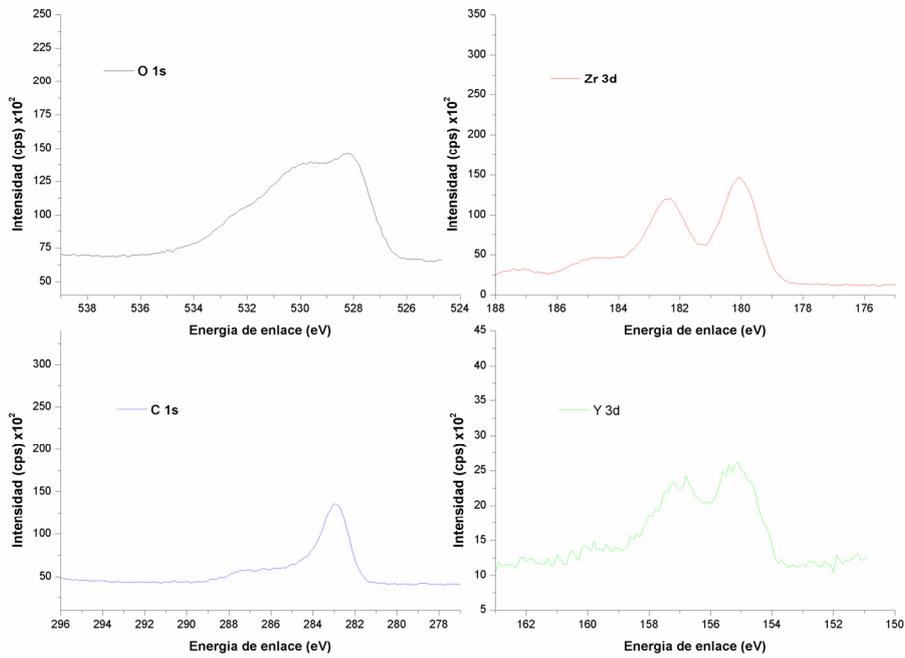


Figura 70. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) ZC3

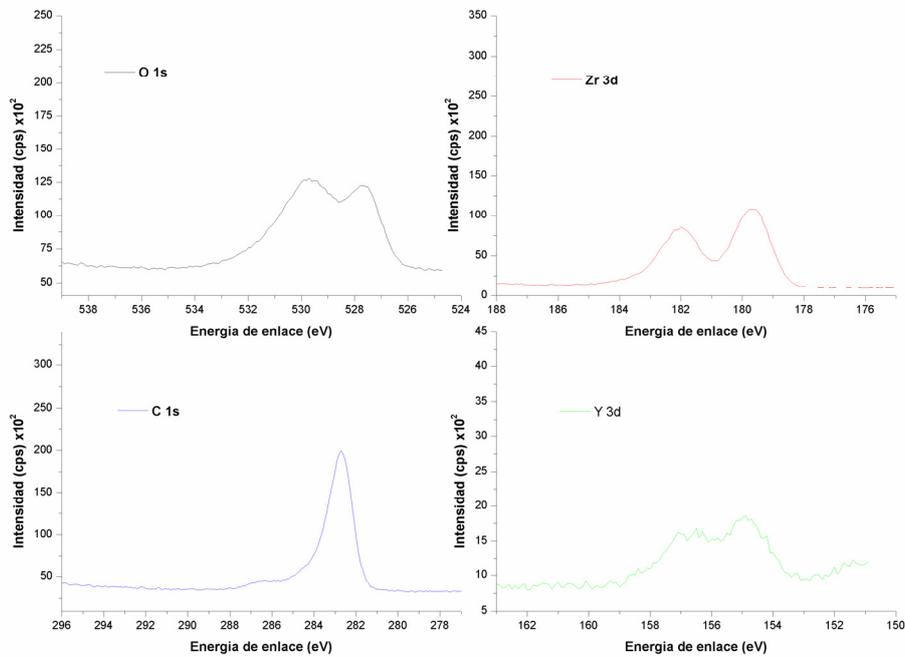


Figura 71. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) LV1

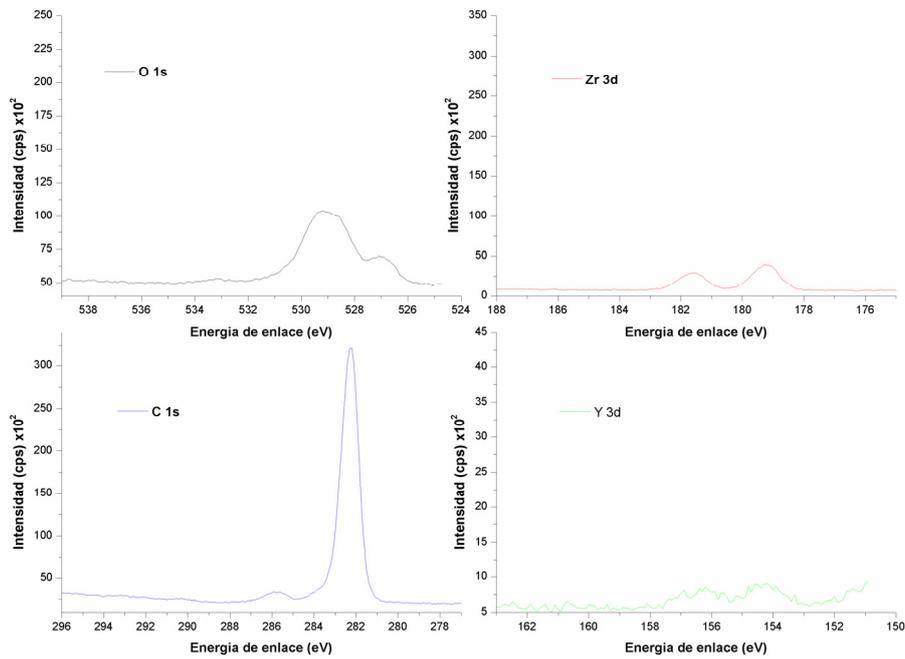


Figura72. Espectros XPS (O 1s, C 1s, Zr 3d y Y 3d) LV2

Tabla 11. Energía de enlace (eV) de los niveles 3d: Zr (3d) y Y (3d)

Zirconia		Energía de enlace (eV)			
Muestra	Tratamiento	Zr 3d _{5/2}	Zr 3d _{3/2}	Y 3d _{5/2}	Y 3d _{3/2}
ZC1	Normal	179,2	181,6	154,3	156,3
ZC2	Coloreada líquido	179,3	181,7	154,3	156,3
ZC3	Coloreada fábrica	180,1	182,3	155,1	156,8
LV1	Normal	179,7	182,0	154,9	156,5
LV2	Coloreada líquido	179,3	181,6	154,2	156,2

Por otro lado, los espectros de las muestras tratadas con líquidos colorantes (ZC2) presentaron algunas diferencias cuando fueron comparados con los espectros de las muestras control: El espectro de O 1s, presentó una disminución de la intensidad de la banda de menor energía ($164,30 \times 10^2$ cps comparados con $244,87 \times 10^2$ cps de las muestras blanco), lo que indica una disminución en la proporción de oxígeno en este entorno. Al analizar el espectro para Zr 3d, se observa una disminución en sus picos, $210,87 \times 10^2$ cps, para el de menor energía (179,3eV) y $148,08 \times 10^2$ cps, para el de mayor energía (181,7eV), lo que indica también una disminución en la proporción. En C 1s, el pico más alto aumenta de intensidad, de $160,30 \times 10^2$ cps (muestras control) a $200,23 \times 10^2$ cps. Para Y 3d, se mantiene el doblete pero disminuye la proporción con respecto a la muestra sin tratamiento (Figura 69).

Al evaluar los espectros del material, previamente coloreado al momento de su fabricación (ZC3), podemos concluir que es la que presenta más cambios con respecto a la no tratada (Figura 70): para O 1s la variación es drástica (100×10^2 cps); aunque se aprecia el doblete, el pico más alto disminuye en intensidad y se desplaza hacia la izquierda (1eV). La curva del perfil nos indica la presencia de otros entornos a mayor energía. La anchura del pico es considerablemente mayor como consecuencia del solapamiento de las curvas correspondientes a otros entornos próximos en energía. Para Zr 3d, se aprecian dos dobletes indicativos de dos zirconios en diferentes entornos. El primero se ve desplazado hacia mayores energías de enlace, cuando se compara con el material blanco ($182,3 \times 10^2$ cps y $180,1 \times 10^2$ cps); y el nuevo doblete, de menor intensidad que el principal, se localiza a energías aún mayores ($187,1 \times 10^2$ cps y $184,8 \times 10^2$ cps). En C 1s, se observa un desplazamiento a mayor energía de 1eV, y disminuye la intensidad. Aparentemente aparecen más entornos de este elemento. Para Y 3d, aunque aparece el doblete, se reduce la proporción y se desplaza a mayor energía, es decir hacia un entorno más electronegativo. Aparece también un doblete hacia las zonas de mayor energía, como en el caso del Zr 3d.

Para el sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE, al evaluar los espectros de las muestras sinterizadas (Figura 71) se observan los mismos picos característicos de O 1s, Zr 3d, Y 3d y C 1s que aparecían en las muestras de

IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent. Al colorear la zirconia (Figura 72), se observa disminución de intensidad de todos los picos (con inversión de la intensidad en el doblete del oxígeno), y un aumento considerable de la intensidad del pico del C 1s.

Comparando ambos sistemas (para las muestras no coloreadas y sinterizadas), se observa que el doblete característico del O 1s, en el sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE disminuye su intensidad. El pico más alto (el de menor energía) presenta una disminución drástica de su intensidad. De la misma forma se comportan Zr 3d e Y 3d, donde los espectros presentan una menor intensidad. Así mismo, se observan desplazamientos hacia una mayor energía de enlace, indicando entornos más electronegativos. El C 1s muestra un aumento de intensidad y también un ligero desplazamiento hacia la izquierda. Cuando ambos sistemas se colorearon se observaron cambios en sus entornos (Y 3d, Zr 3d, C 1s y O1s), siendo el sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE el que mayor diferencias presentó (Figuras 73, 74, 75 y 76).

En la Tabla 12 se recogen los porcentajes de las concentraciones atómicas de los elementos y el porcentaje en masa de cada uno de ellos. Se puede observar que en los espectros aparece un intenso pico debido al C 1s a 282 eV en una alta concentración. Como se deduce de la tabla anterior, el porcentaje de Carbono es muy alto por lo que se intuye que pueda ser un componente más de la muestra.

Con el fin de comprobar si el carbono era superficial se volvieron a realizar los espectros XPS utilizando un flujo de iones argón durante 10 minutos (en cada muestra) con el objetivo de provocar una eliminación superficial. Se consiguió una eliminación del 5% del carbono. Un raspado manual con una turbina de alta velocidad y una punta diamantada, permitió la eliminación de un 20% aproximadamente, por lo que pensamos que el carbón debe provenir de un recubrimiento de la muestra con algún tipo de polímero, posiblemente polietilenglicol, como indican algunas casas comerciales.

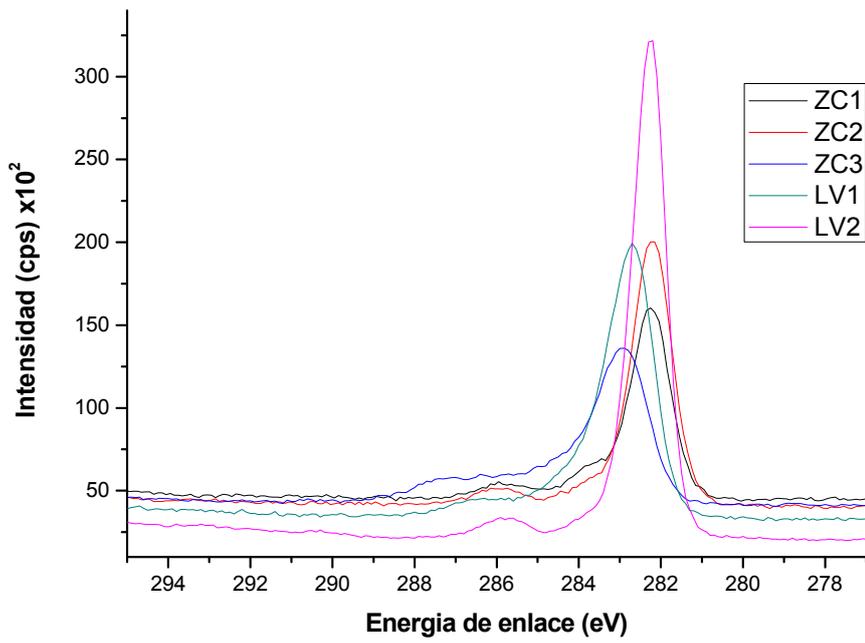


Figura 73. Espectros XPS C 1s de todas las muestras de zirconia estudiadas

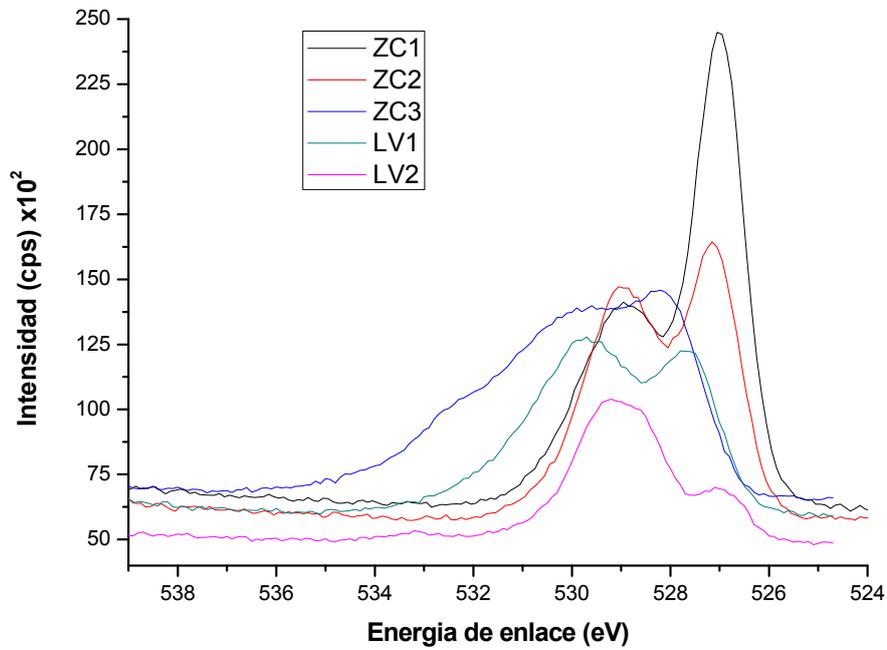


Figura 74. Espectros XPS O 1s de todas las muestras de zirconia estudiadas

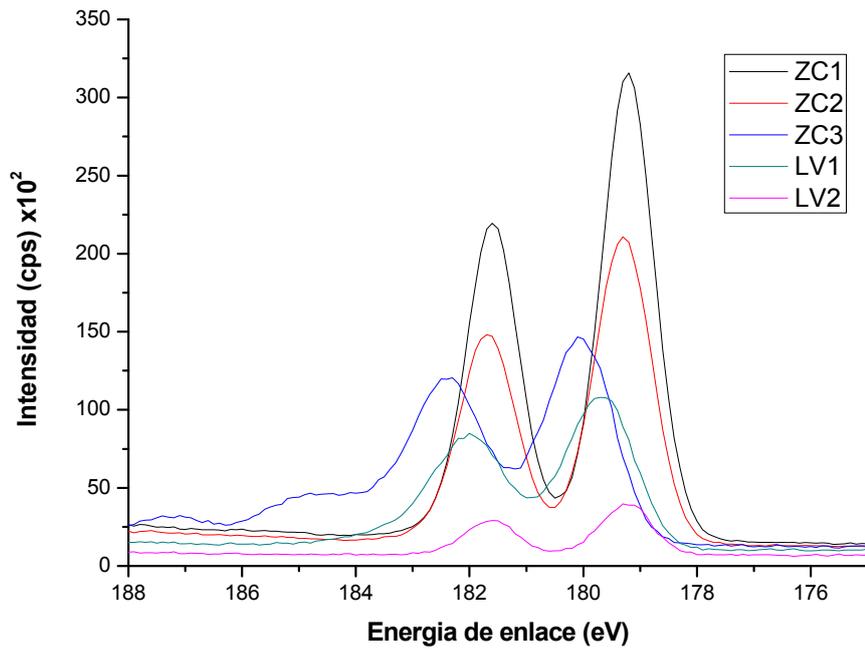


Figura 75. Espectros XPS Zr 3d de todas las muestras de zirconia estudiadas

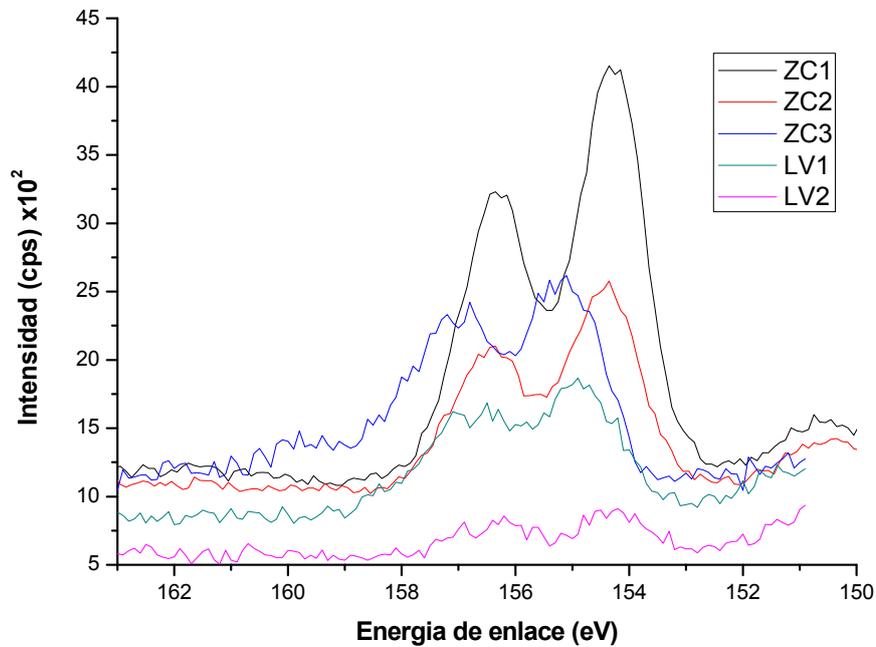


Figura 76. Espectros XPS Y 3d de todas las muestras de zirconia estudiadas

Tabla 12. Porcentajes de las concentraciones atómicas de los elementos y el porcentaje en masa de cada uno de ellos

Muestra	O 1s		C 1s		Zr 3d		Y 3d	
	Conc. Atómica (%)	Conc. Masa (%)						
ZC1	33,82	25,71	56,45	32,22	8,79	38,12	0,94	3,95
ZC2	39,74	25,79	46,25	22,53	12,26	45,36	1,75	6,31
ZC3	33,55	22,82	53,54	27,34	10,90	42,25	2,01	7,59
LV1	22,93	19,80	69,97	45,36	6,03	29,67	1,08	5,16
LV2	13,13	14,94	94,94	72,57	1,52	9,83	0,42	2,66

La relación Zr/Y es aproximadamente 5 en todos los casos excepto en la muestra ZC2, con un valor aproximadamente de 9. El pico de Y aparece en el espectro con muy baja intensidad con respecto al de Zr. La proporción Zr/Y en las muestras coloreadas disminuye posiblemente por la presencia de trazas de otros óxidos metálicos, responsables del cambio cromático.

VII.2.4. Isotermas de Adsorción

Las isotermas de adsorción de N₂ de las muestras de cerámicas en base a policristales de zirconia parcialmente estabilizados con itria (3Y-TZP) sin sinterizar, tanto de IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent (figura 77) como de LAVA™ Zirconia, 3M ESPE (Figura 78) pertenecen al tipo II de la clasificación de BDDT (Brunauer y col., 1940) típicas de sólidos no porosos. Las isotermas totalmente reversibles (coinciden las ramas de adsorción y desorción) están asociadas normalmente con procesos de adsorción en monocapa – multicapa sobre una superficie abierta y estable. Esta forma de isotermas se denomina tipo IIa. Ambos materiales presentaron datos muy parecidos, cabe recordar que aunque sean de diferentes casas comerciales, presentan aparentemente los mismos componentes químicos en su estructura.

El tratamiento de sinterización produce un cambio en la textura superficial de las muestras y éstas no adsorben N₂ a 77K. La cinética de adsorción del N₂ es extremadamente lenta a 77K, y haría falta mucho tiempo para alcanzar el equilibrio en cada punto de la isoterma. Por el contrario, sí se produce una adsorción de CO₂ a 273K.

Las isotermas de adsorción de nitrógeno se analizaron mediante el método BET. Aunque este modelo se admite como excesivamente simple y es muy criticado, la teoría conduce a una expresión, la ecuación de BET, que cuando se aplica racionalmente ha demostrado ser bastante buena para estimar la superficie específica a partir del valor calculado de capacidad de la monocapa. Los resultados se presentan en la tabla. Nuestros hallazgos más relevantes indican que ZC y LV presentan una superficie específica similar (4,4 y 4,7m²/g, respectivamente), como lo podemos observar en la Tabla 13.

Tabla 13. Análisis de las isotermas de adsorción mediante el método BET

MUESTRA	ADSORCION N ₂ 77K S (BET) (m ² /g)
ZC1	4,4
LV1	4,7

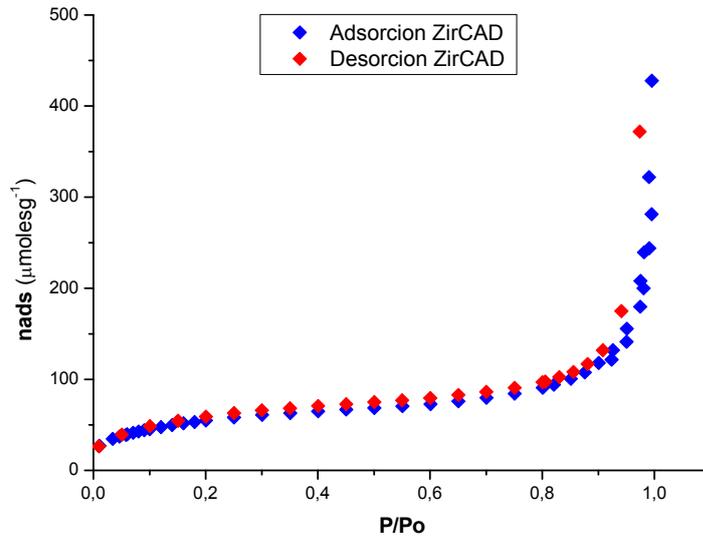


Figura 77. Isotherma de adsorción de N₂ del sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent sin sinterizar

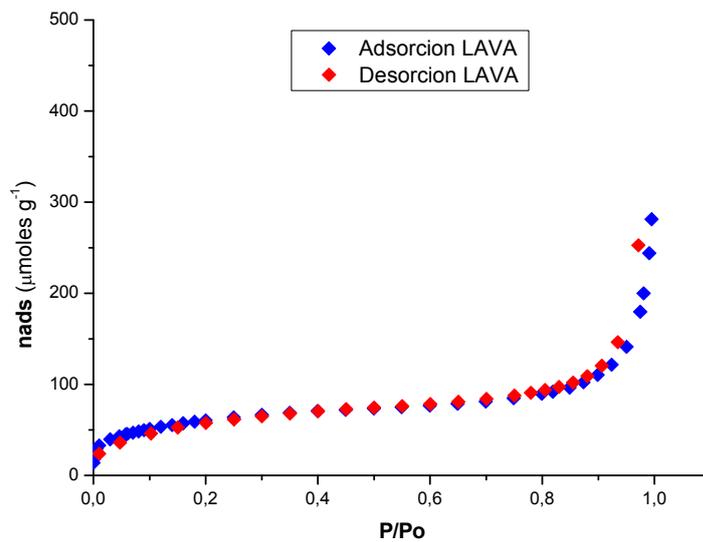


Figura 78. Isotherma de adsorción de N₂ del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE sin sinterizar

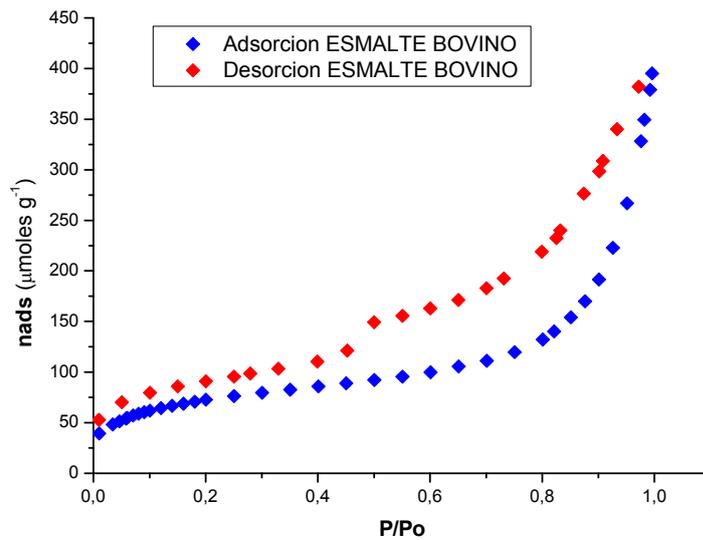


Figura 79. Isotherma de adsorción de N₂ del esmalte bovino

Con el objetivo de ver la diferencia entre las isothermas del tipo IIa y IIb se muestra la Figura 79 en donde se estudia la isoterma del esmalte bovino, que es una típica isoterma del tipo IIb. La presencia de histéresis (no hay diferencia entre la curva de adsorción y desorción) en estas isothermas podría deberse a la existencia de cavidades en las que se produce la adsorción en multicapa hasta que se produce la condensación, que en nuestro caso no existe.

El uso del CO₂ es especialmente útil para caracterizar la microporosidad estrecha no accesible al N₂. Cuando se comparan las isothermas de las diferentes muestras en el sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent, observamos que después del proceso de sinterización se produce una disminución de la adsorción del CO₂ (Figura 80). El mismo efecto se ve en las muestras ZC2 (coloreadas antes del proceso de sinterización) y ZC3 (coloreadas previamente de fábrica).

Se han realizado también las isothermas de adsorción de CO₂ sobre las muestras de los sistemas LAVA™ Zirconia, 3M ESPE (Figura 81). La

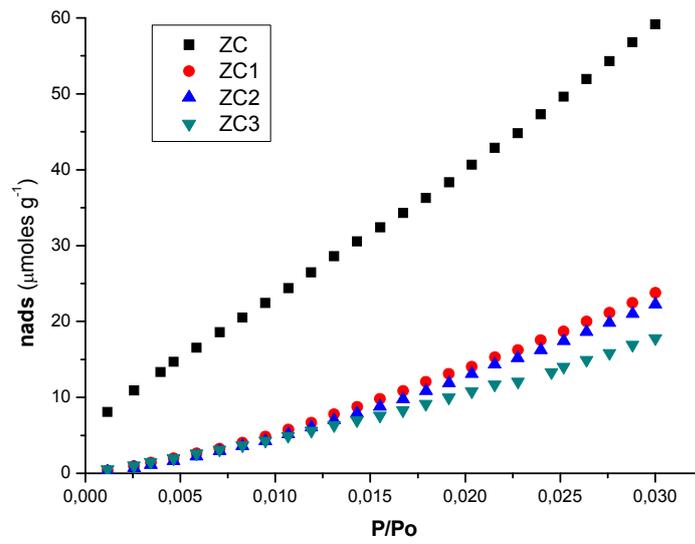


Figura 80. Isotermas de adsorción de CO₂ para IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent

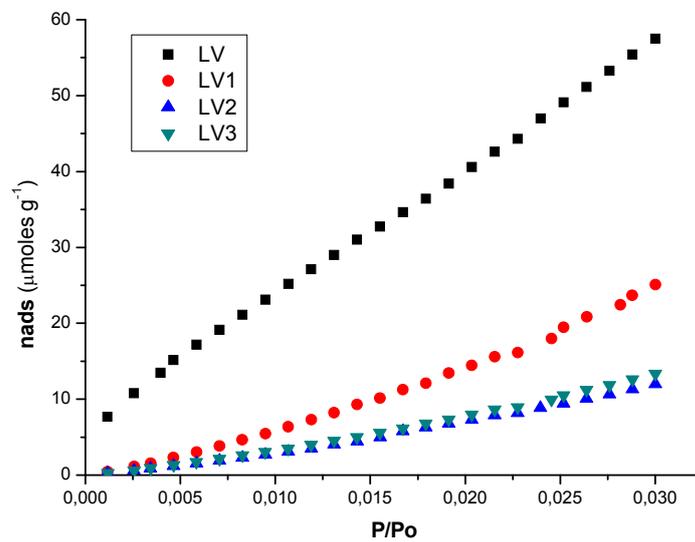


Figura 81. Isotermas de adsorción de CO₂ para LAVA[™] Zirconia, 3M ESPE

polarizabilidad de esta molécula ($2,93 \cdot 10^{-40} \text{ C m}^2 \text{ J}^{-1}$) y su alto momento cuadrupolar ($13,4 \cdot 10^{40} \text{ C m}^2$) hace que sus isothermas de adsorción sean muy sensibles a la presencia de defectos, grupos polares o iones en la superficie del sólido. Como se puede ver en las Figuras 80 y 81, la sinterización y los tratamientos de coloreado producen una disminución clara en la capacidad de adsorción de CO_2 .

VII.2.5. Termogravimetría y Calorimetría Diferencial de Barrido (950 °C)

En las Figuras 82, 83 y 84 se recogen los diagramas de TG de las muestras LAVA™ Zirconia, y de IPS e.max® ZirCAD realizados en atmósfera de aire y a una velocidad de 10°C/min desde temperatura ambiente hasta 950°C, y en las Figuras 85, 86 y 87 se muestran los análisis de calorimetría diferencial de barrido realizados hasta una temperatura de 500 °C. En los diagramas de TG se observa que no hay variaciones significativas de pérdida de peso con la temperatura lo que indica una gran estabilidad térmica de las muestras. Los correspondientes diagramas de DSC confirman la estabilidad térmica y no se observan procesos relevantes, si bien se pueden hacer algunas observaciones:

En los diagramas de TG/DSC se aprecian pequeñas pérdidas de peso que no se corresponden con ningún pico endo o exotérmico significativo en los diagramas de DSC. No obstante, se pueden vincular con la eliminación de moléculas de agua poco retenida. La mayor variación ocurre en las muestras LAVA™ Zirconia (LV) donde se observan mejor los intervalos de pérdida de peso, por otro lado insignificante dado sus porcentajes. Le siguen las muestras de IPS e.max® ZirCAD MO1 (ZC4) e IPS e.max® ZirCAD (ZC). De estas últimas, en las muestras coloreadas aparece un pequeño pico exotérmico en el diagrama de DSC, posiblemente debido a la combustión de material orgánico y que se corresponde alrededor de 295°C, asociado a una pequeña energía de 1,33KJ/mol.

Hay que indicar que entre 700 y 950 °C ocurre un ligero aumento de masa en las tres muestras: la muestra LV aumenta aunque la pérdida global es de 0,18%, ZC aumenta en 0,11% y ZC4 no varía la masa en relación con la muestra original. Las muestras se analizaron en corriente de aire por lo que puede haber ocurrido una oxidación a altas temperaturas lo que justificaría la incorporación de oxígeno en la matriz. En cualquier caso el aumento no supera el 0,1% lo cual es poco significativo en cuanto a la estabilidad del material.

En la Tabla 14 se muestran los efectos de pérdida de peso y efectos energéticos encontrados en los diagramas de TG y DSC.

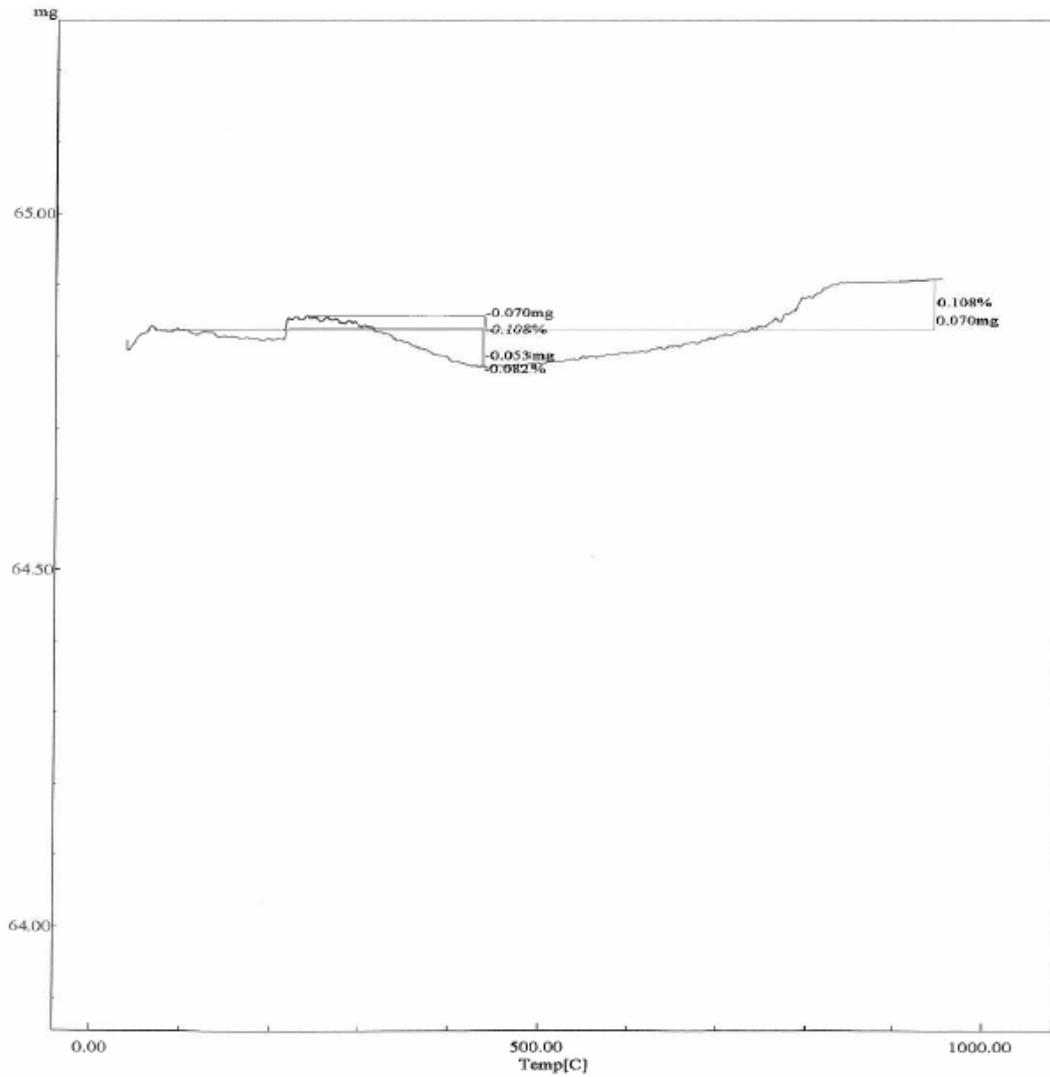


Figura 82. TG del sistema IPS e.max[®] ZirCAD, Ivoclar Vivadent

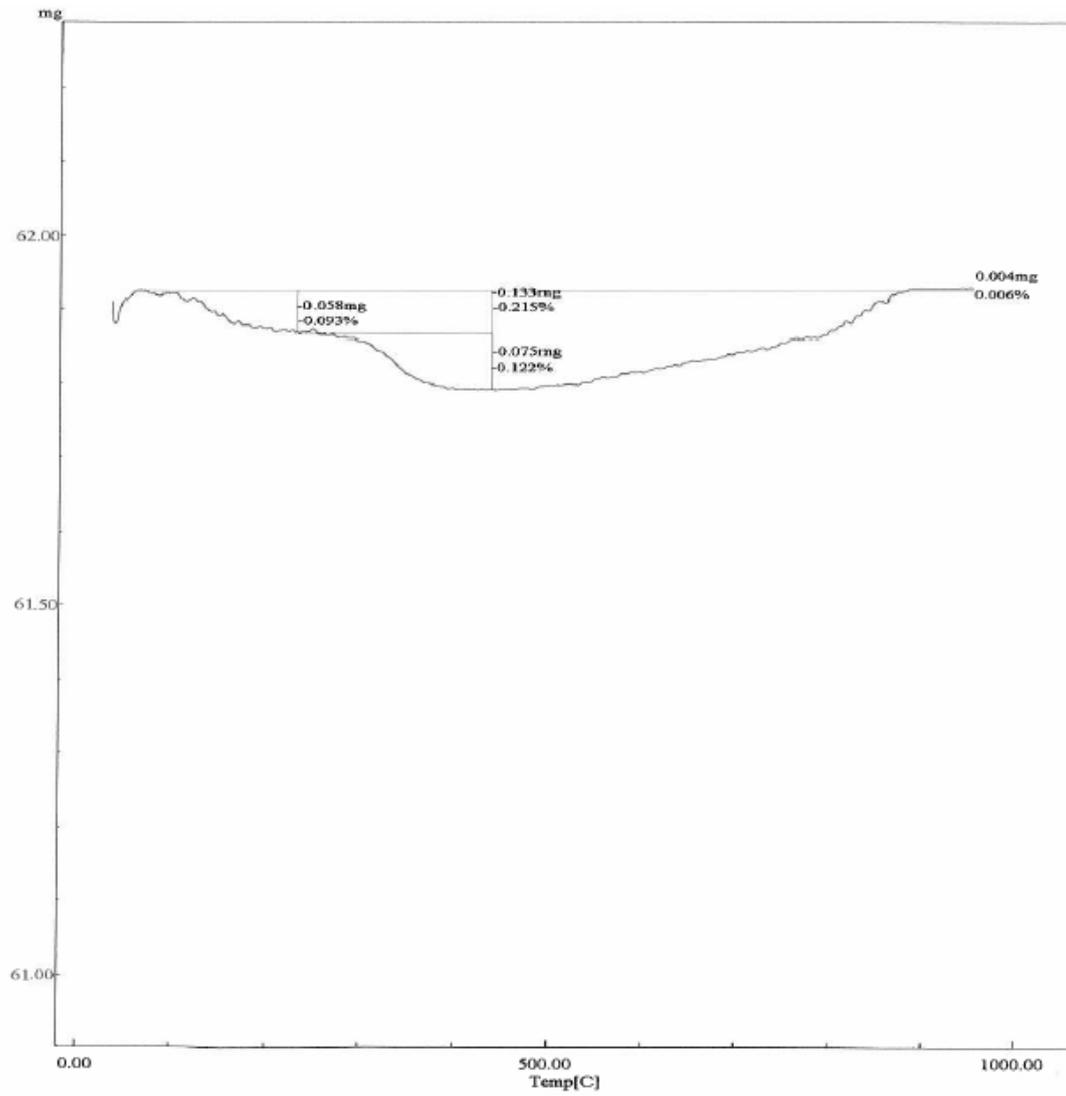


Figura 83. TG del sistema IPS e.max® ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent

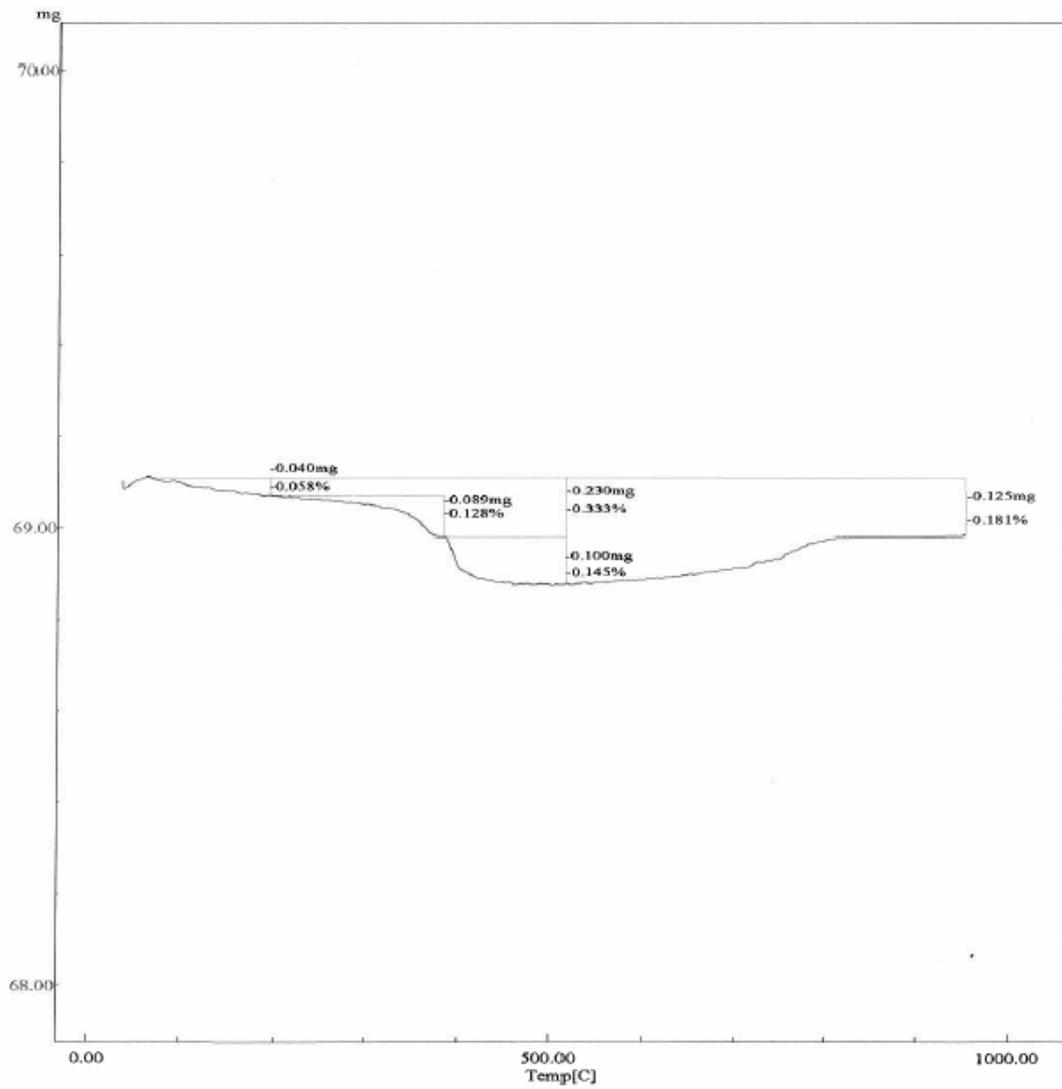


Figura 84. TG del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE

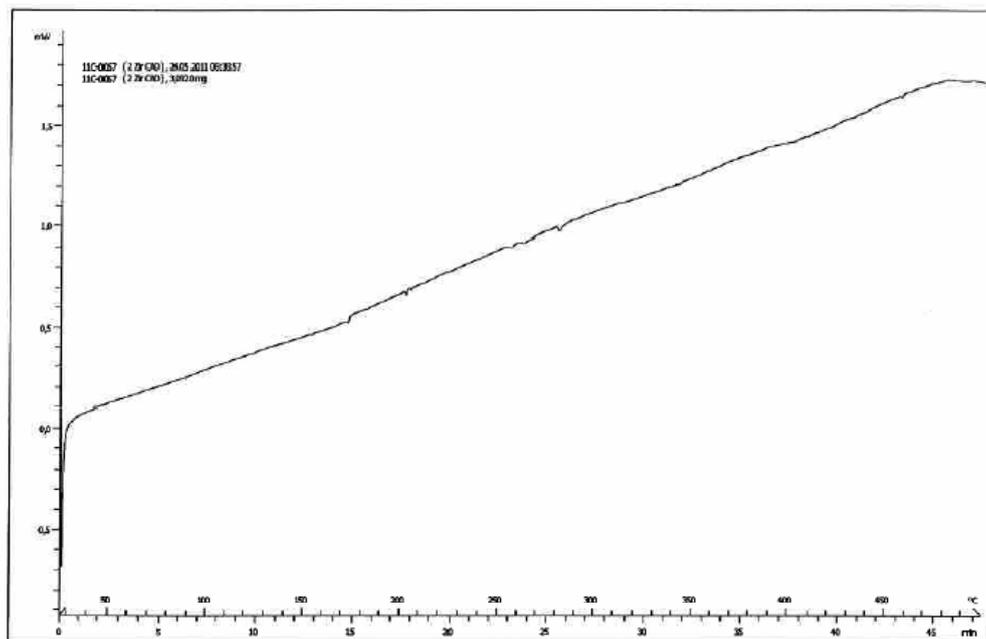


Figura 85. DSC del sistema IPS e.max[®]ZirCAD, Ivoclar Vivadent

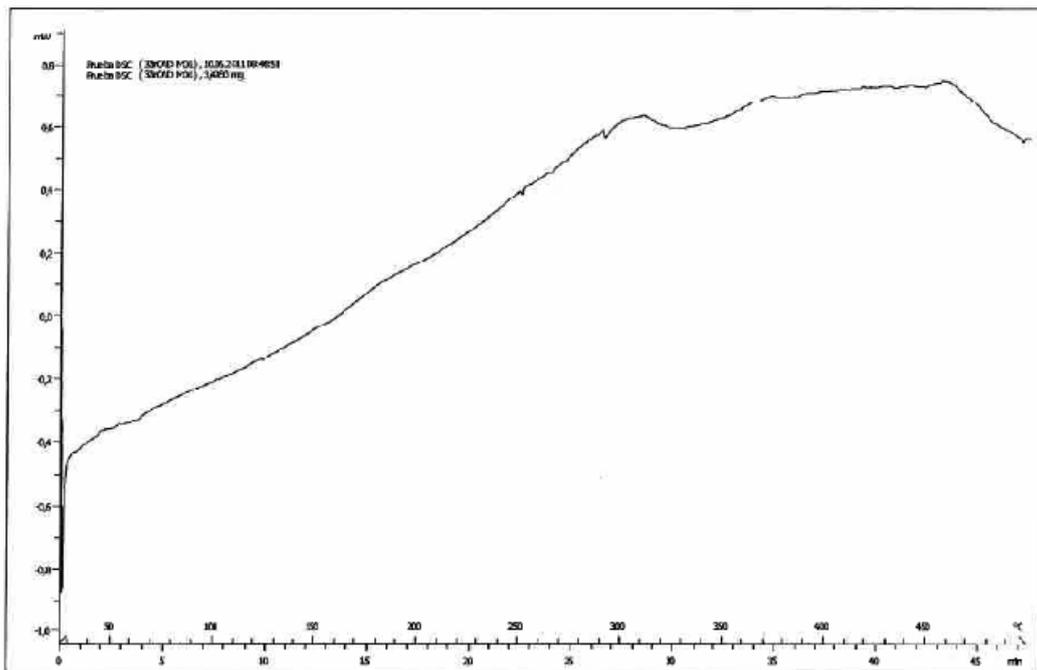


Figura 86. DSC del sistema IPS e.max[®]ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent

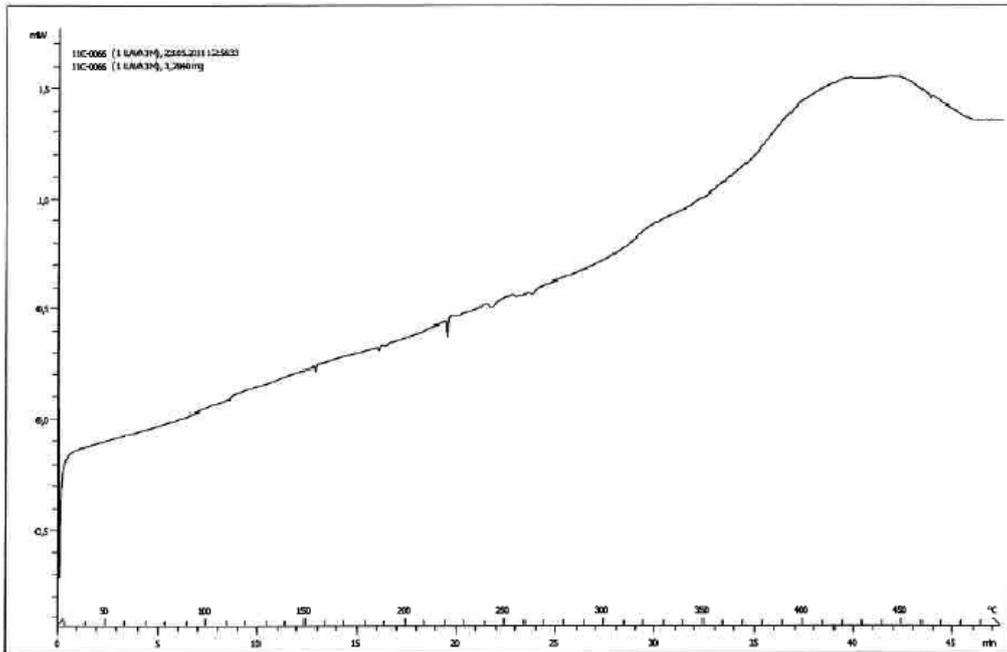


Figura 87. DSC del sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE

Tabla 14. Efectos de pérdida de peso y efectos energéticos encontrados en los diagramas de TG y DSC para los materiales de zirconia evaluados

Compuesto	Temperatura °C	% eliminado total	Temp. final (°C)	% final	Otros	DSC (°C)
Zir CAD	214, 336	0,082- 0,11	950	0,11(aumen)	786°Coxidación	Sin cambio
Zir CAD M01	158, 337	0,1 - 0,21	950	0,006 (igual)	860°C oxidación	302 exot. 8,38J/g
LAVA 3M	367, 395	0,13- 0,33	950	0,18 (elimin)	753°C oxidación	400 exot.

Hay que indicar que todas las muestras presentaron un gran intervalo de estabilidad térmica.

Con objeto de estudiar el comportamiento de las muestras con la temperatura más allá de 950°C se realizaron análisis de TG y DSC simultáneamente desde temperatura ambiente hasta 1500 °C. Se mantuvieron durante un tiempo de 20 minutos a 1500°C y posteriormente se enfriaron lentamente hasta la temperatura ambiente inicial.

Los resultados a partir de 1200 °C no son coherentes pues el propio crisol vacío presentó una deriva que se mantiene en todas las muestras. A partir de 1200°C comienza la deriva hasta 1500°C. Una vez que comienza el enfriamiento ésta sigue hasta alcanzar de nuevo los 1200°C aproximadamente. En el resto de rango de temperatura la muestra sigue el comportamiento descrito anteriormente.

VII.3. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA MICRO-ESTRUCTURAL

La morfología de los granos de los sistemas en base a zirconia puede influir en las propiedades ópticas y mecánicas del material. Por lo tanto, un estudio del tamaño, forma y distribución de las partículas de cada material se puede convertir en una herramienta útil a la hora de interpretar el comportamiento y las propiedades del material.

En este sentido, en el presente trabajo, se ha realizado un estudio granulométrico, basado en técnicas de análisis de imagen digital, con las imágenes obtenidas mediante el AFM, de todos los sistemas cerámicos objeto de estudio (*IPS e.max[®] ZirCAD*: ZC, ZC1, ZC2, ZC3 y ZC4; *LAVATM Zirconia*: LV, LV1, LV2 y LV3). De los tres parámetros que se han medido (Área, Diámetro de Feret y Factor de Forma Circular FFC), los primeros dos son los que proporcionan información sobre el tamaño de los granos de cada uno de los sistemas cerámicos. El FFC es un parámetro adimensional, que solamente puede tener valores entre 0 (forma totalmente irregular) y 1 (forma circular). Por lo tanto, cuanto más alto sean los valores de este último parámetro, más circulares (o esféricos en tridimensional) serán los granos. Dada la complejidad del material que se ha analizado, para valores del FFC superiores a 0,8 se puede considerar que una gran parte de los granos que componen el sistema cerámico son circulares. Para los tres parámetros analizados, se han calculado los valores mínimos, máximos y medios, así como su desviación estándar.

Para las muestras sin sinterizar del sistema *IPS e.max[®] ZirCAD* (ZC), el tratamiento y análisis de imagen de una muestra se presenta esquematizado en la Figura 88. El valor medio del parámetro área es de $0,045\mu\text{m}^2$. Si bien, el valor promedio del diámetro de Feret es $0,321\mu\text{m}$ (Tabla 15), podemos deducir de la Figura 89 que la frecuencia acumulada al 75% del tamaño del grano está entre $0,045$ y $0,4\mu\text{m}$. El FFC presenta valores comprendidos entre $0,133$ y $0,870$; con un valor promedio de $0,661$; sin embargo, la Figura 90 indica que la mayor distribución de los granos (~40%) tiene un valor entre $0,7$ y $0,8$.

Tabla 15. Resultados del análisis morfológico digital paratodas las muestras de zirconia

Material	Partículas analizadas	Área (μm^2)				Diámetro de Feret (μm)				Factor de Forma Circular			
		Medio	Min	Max	SD	Medio	Min	Max	SD	Medio	Min	Max	SD
ZC	729	0,045	0,002	0,232	0,045	0,321	0,045	0,819	0,154	0,661	0,133	0,870	0,148
ZC1	411	0,047	0,003	0,309	0,057	0,302	0,100	0,791	0,142	0,725	0,385	0,918	0,119
ZC2	228	0,148	0,008	0,543	0,144	0,529	0,124	1,171	0,279	0,713	0,388	0,927	0,123
ZC4	639	0,057	0,001	0,326	0,066	0,352	0,010	0,918	0,191	0,611	0,010	0,886	0,180
ZC3	124	0,089	0,003	0,719	0,163	0,352	0,060	1,245	0,286	0,732	0,283	0,939	0,151
LV	825	0,039	0,001	0,273	0,055	0,259	0,010	0,757	0,160	0,723	0,010	0,948	0,173
LV1	261	0,155	0,001	0,543	0,157	0,535	0,010	1,162	0,300	0,610	0,010	0,831	0,227
LV2	282	0,155	0,001	0,574	0,155	0,511	0,010	1,097	0,288	0,635	0,020	0,896	0,245
LV3	459	0,092	0,001	0,431	0,115	0,370	0,010	0,980	0,257	0,690	0,010	0,957	0,215

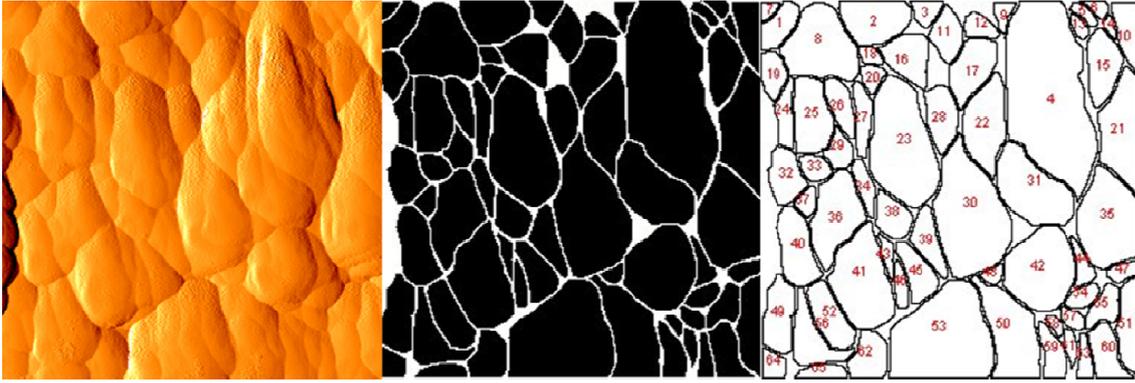


Figura 88. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC (IPS e.max® ZirCAD)

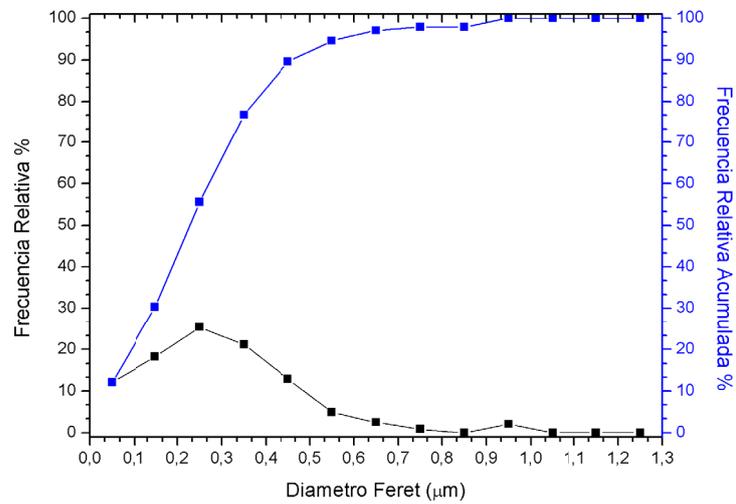


Figura 89. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC

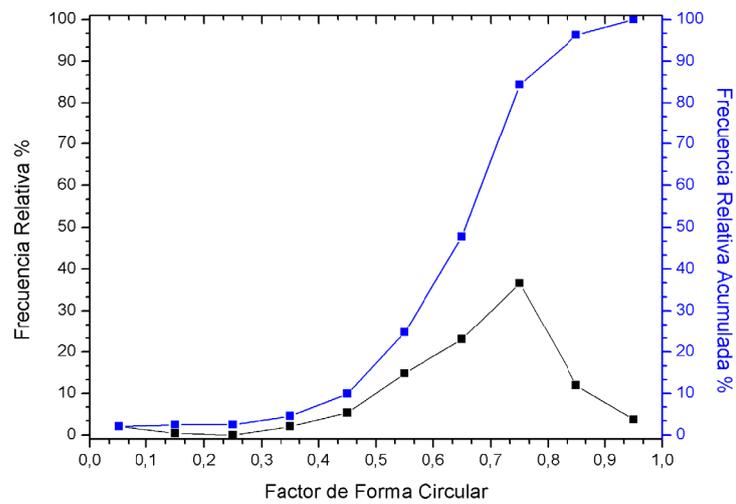


Figura 90. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC

Un total de 411 granos se han analizado (Figura 91) para las muestras sinterizadas de IPS e.max[®] ZirCAD (ZC1). El diámetro de Feret presenta un valor medio de $0,302\mu\text{m}$; con un valor de la desviación estándar de $0,142\mu\text{m}$. La Figura 92 indica que a una frecuencia acumulada al 75%, las partículas tienen valores entre $0,1-0,3\mu\text{m}$; donde el valor que más se repite es $0,25\mu\text{m}$ (con una frecuencia al 25%). mientras que el área varía entre $0,003$ y $0,309\mu\text{m}^2$. Las partículas tienen formas más regulares, tal y como lo demuestran los valores promedio ($0,725$) obtenidos para el factor de forma circular (Tabla 15). Tras el proceso de sinterización, los granos del sistema IPS e.max[®]ZirCAD adquieren formas más regulares (Figura 93).

En el caso de las muestras de IPS e.max[®]ZirCAD coloreadas con CL1 y sinterizadas (ZC2), el esquema del proceso de tratamiento y análisis de imagen se muestra en la Figura 94. Para este tipo de material, el análisis morfológico se ha realizado sobre un total de 228 partículas, y los resultados se presentan en la Tabla 15. Se observa un incremento del tamaño de los granos con respecto a las muestras sin sinterizar, según indican los valores medios más altos del diámetro de Feret ($0,529\mu\text{m}$) y área ($0,148\mu\text{m}^2$). Existe una distribución homogénea de granos entre $0,124-0,7\mu\text{m}$ de diámetro, los cuales se encuentran en una frecuencia al 75% de las muestras analizadas (Figura 95). En cuanto a la forma de los granos analizados, se confirma la tendencia observada para las muestras sinterizadas, es decir, se observa un aumento del valor medio del factor de forma circular con respecto a las muestras sin sinterizar ($0,713\pm 0,123$) (Figura 96).

La Figura 97 presenta el esquema de tratamiento y análisis digital para una muestra del sistema IPS e.max[®] ZirCAD MO1 (previamente coloreado) y sin sinterizar (ZC4), mientras que los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 15. Del análisis morfológico realizado sobre 639 granos, se ha obtenido un tamaño medio de grano de $0,352\pm 0,191\mu\text{m}$; no mostrando diferencias con el valor obtenido para las muestras sin sinterizar y sin pre-coloreado del mismo sistema (ZC). Esta gran similitud se mantiene tanto para el parámetro área como para el factor de forma circular. Por lo tanto, se puede confirmar que el pre-coloreado, como cabría esperar, no afecta la morfología de los granos que constituyen el sistema cuando las muestras no han sido sinterizadas.

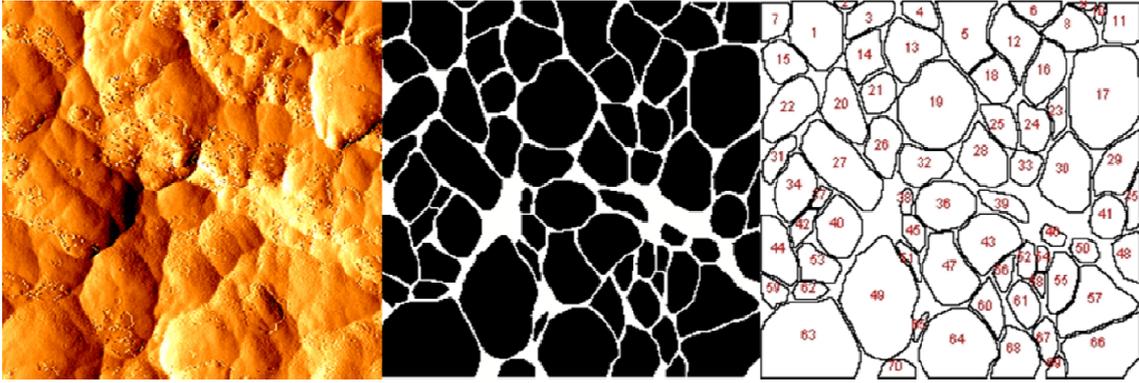


Figura 91. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC1 (IPS e.max® ZirCAD)

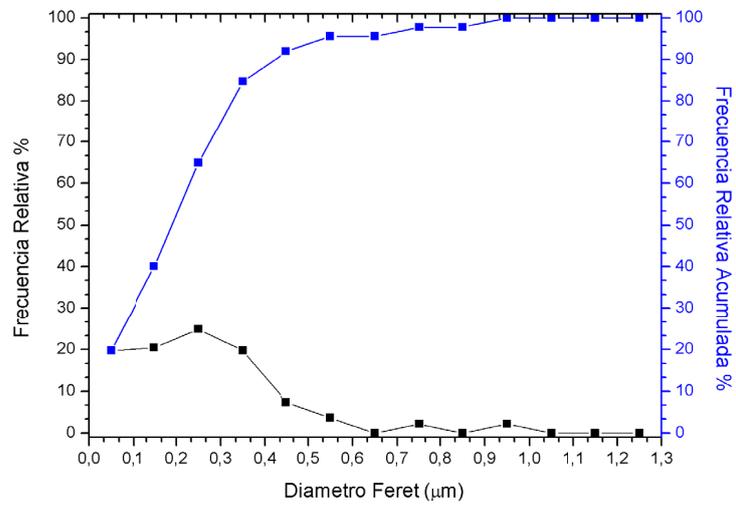


Figura 92. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC1

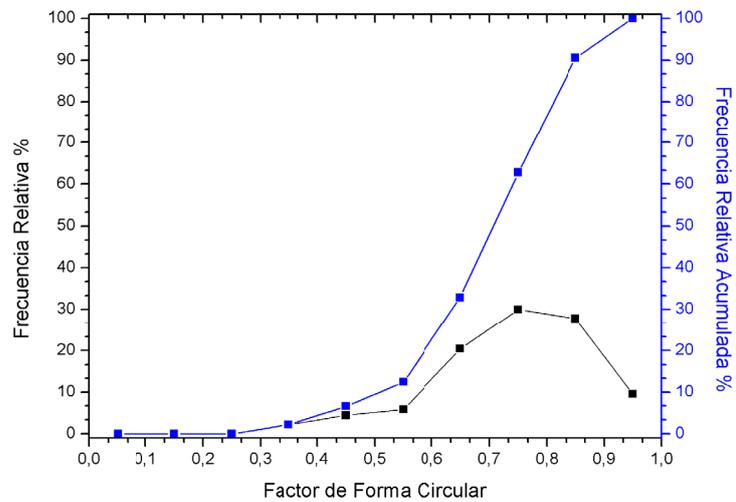


Figura 93. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC1

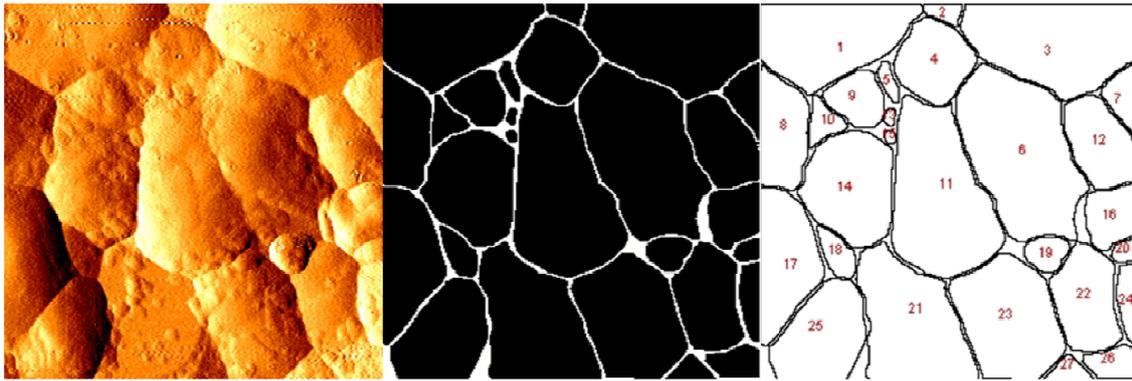


Figura 94. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC2 (IPS e.max® ZirCAD)

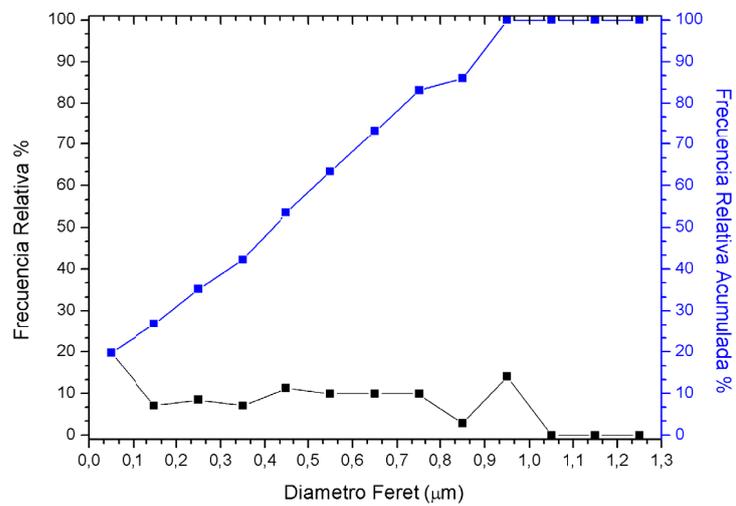


Figura 95. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC2

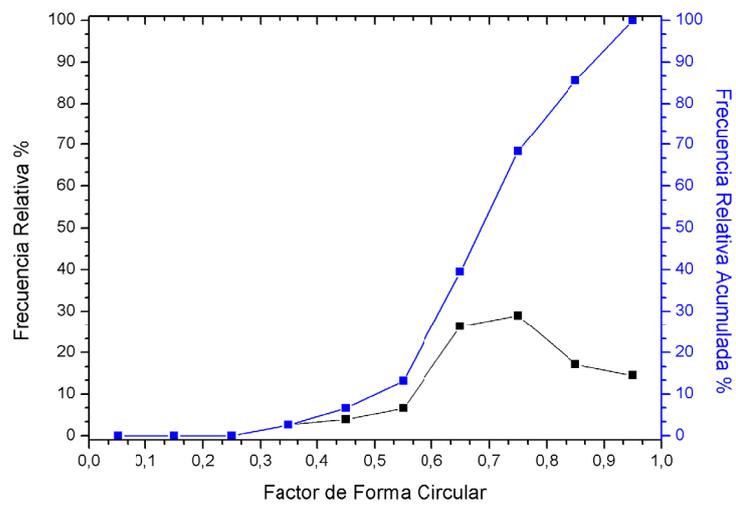


Figura 96. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC2

Las figuras 98 y 99 muestran comportamientos similares al material ZC, con valores de diámetro de granos comprendidos entre $0,010-0,4\mu\text{m}$ (a un 75% de frecuencia acumulada) y una frecuencia más evidente en el FFC entre $0,6-0,8$; respectivamente.

El último material incluido en este sistema, es el IPS e.max[®] ZirCAD MO1 sinterizado - ZC3. El tratamiento y análisis de imágenes digitales para una de las muestras de este material se presenta en la Figura 100. El análisis morfológico se ha realizado sobre 372 partículas, y los resultados se presentan en la Tabla 15. El área varía entre un valor mínimo de $0,003$ y $0,719\mu\text{m}^2$ mientras que el diámetro de Feret varía entre $0,060$ y $1,245\mu\text{m}$, con una frecuencia acumulada al 75% entre $0,060-0,30\mu\text{m}$ (Figura 101). Los valores promedio obtenidos para estos dos parámetros son $0,089\mu\text{m}^2$ y $0,352\mu\text{m}$, respectivamente. Las partículas tienen formas más regulares que en el caso de la muestra sin sinterizar, presentando un valor medio del factor de forma circular de $0,732\pm 0,151$ y su frecuencia es similar a la de las otras muestras sinterizadas del mismo material (Figura 102).

En la Figura 103 se presenta el esquema de tratamiento y análisis digital para una de las muestras de LAVA[™] Zirconia sin sinterizar – LV. Se evaluaron un total de 825 partículas. Los resultados del análisis morfológico se muestran en la Tabla 15. El valor medio del diámetro de Feret obtenido ha sido de $0,259\mu\text{m}$, mientras que el factor de forma circular ha variado entre $0,010$ (partículas con forma muy irregular) y $0,948$; con un valor medio de $(0,723\pm 0,173)\mu\text{m}$. De estos datos podemos deducir que el sistema es comparable al tamaño de grano del sistema IPS e.max[®] ZirCAD sin sinterizar. Las Figuras 104 y 105 muestran la frecuencia relativa y acumulada para el diámetro de Feret y el FFC.

Para las muestras sinterizadas del sistema LAVA[™] Zirconia (LV1) los resultados del análisis de imagen digital (Figura 106), realizado sobre un total de 261 partículas, se muestran en la Tabla 15. Las partículas analizadas tienen un tamaño ligeramente mayor a las encontradas para las muestras sin sinterizar. El valor medio del parámetro área es de $0,155\mu\text{m}^2$ (con un valor

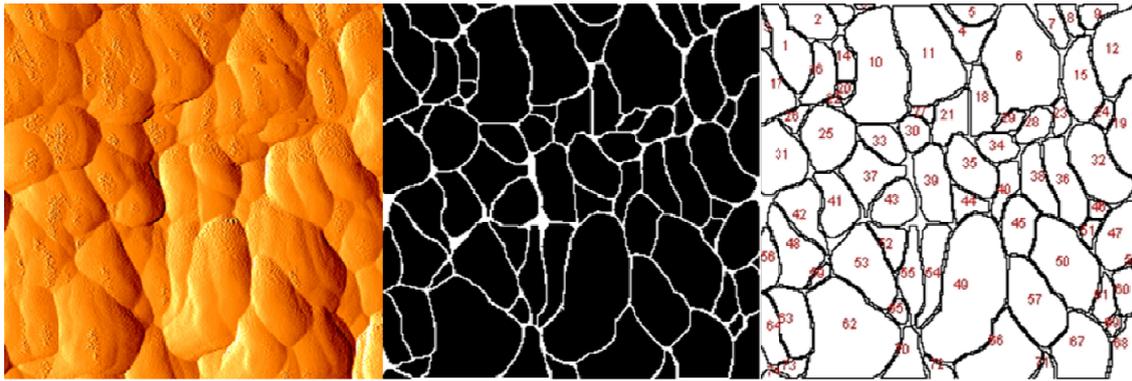


Figura 97. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC4 (IPS e.max[®] ZirCAD)

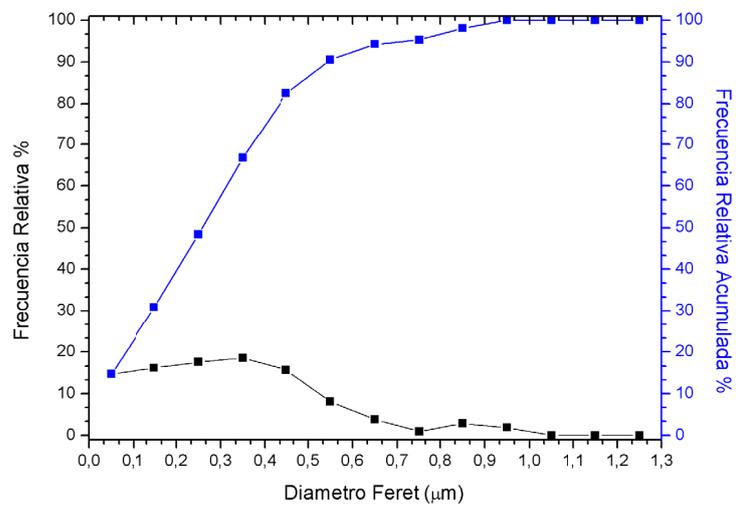


Figura 98. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC4

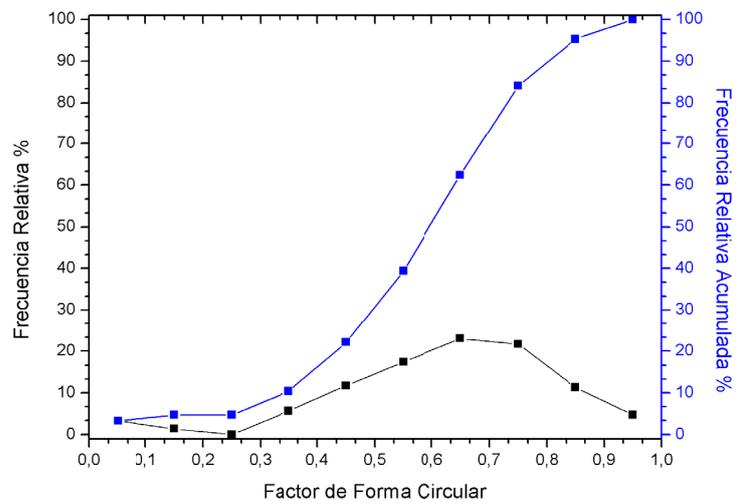


Figura 99. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC4

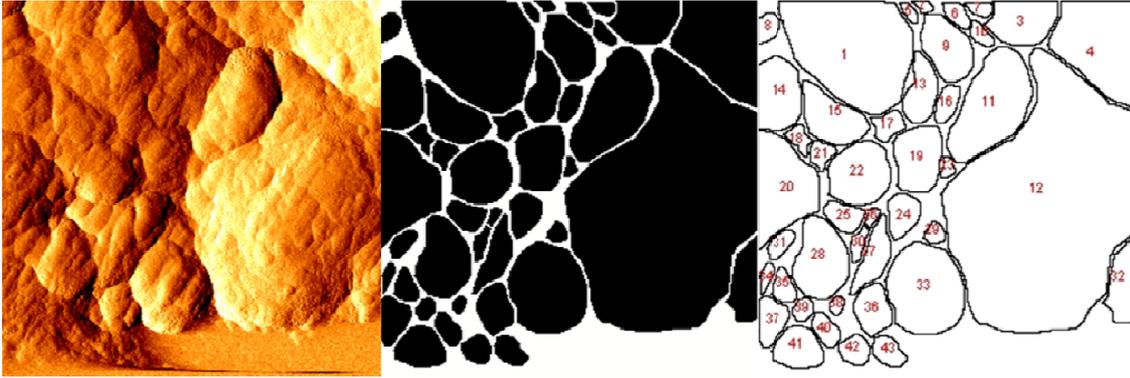


Figura 100. Tratamiento y análisis de imagen digital para ZC3 (IPS e.max® ZirCAD)

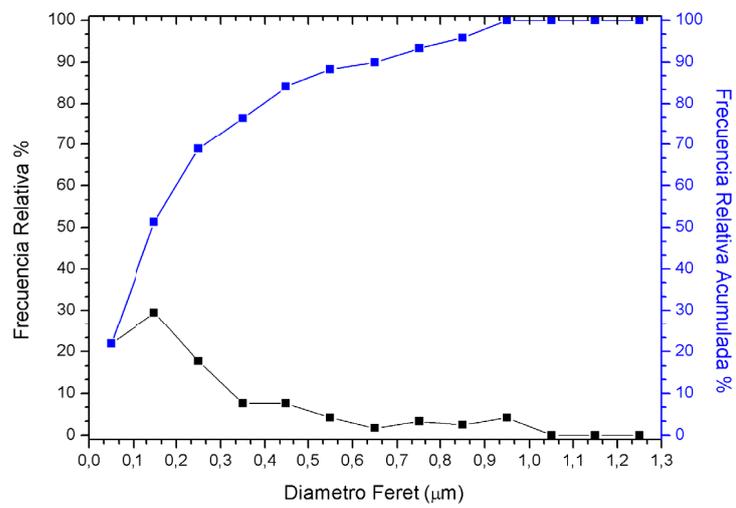


Figura 101. Frecuencia del diámetro de Feret para ZC3

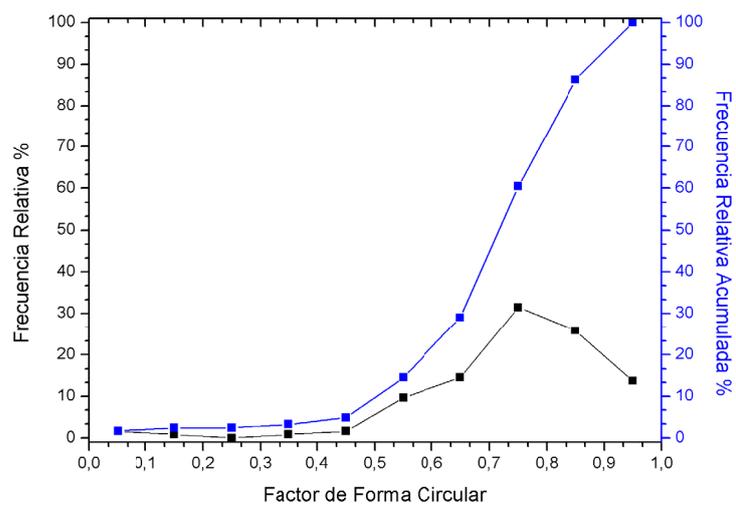


Figura 102. Frecuencia del Factor de Forma Circular para ZC3

máximo de $0,543\mu\text{m}^2$) mientras que el tamaño de las mismas varía entre $0,010$ y $1,162\mu\text{m}$; con un valor medio de $(0,535\pm 0,3)\mu\text{m}$. Sin embargo, parece que después de sinterizar, los granos adquieren formas mucho más irregulares, tal y como lo demuestra la disminución del valor del factor de forma circular para este material: $0,610$ respecto al no sinterizado. Ver frecuencia relativa y acumulada para los parámetros diámetro de Feret y FFC (Figuras 107 y 108).

En la Figura 109 se muestra esquemáticamente el proceso de tratamiento y análisis digital para una de las muestras sinterizadas y coloreadas con FS1 (LAVA™ Zirconia – LV2). De las nueve imágenes utilizadas en el análisis morfológico de este material, se han totalizado 282 granos, con un diámetro de Feret que alcanza un valor máximo de $1,097\mu\text{m}$; tiene un valor medio de $0,511\mu\text{m}$ y una desviación estándar de $0,288$. Como cabía esperar, dado que el líquido colorante no tiene que afectar la estructura morfológica del sistema cerámico, los valores son análogos a los de las muestras sinterizadas no-coloreadas. Este comportamiento se encuentra para todos los parámetros analizados. Como se ha observado en el caso de LV1, la forma de los granos es muy irregular, con valores del factor de forma circular que varían entre un mínimo igual a $0,010$ y un máximo de $0,896$; con un valor medio de $0,635$. Ver frecuencia relativa y acumulada para los parámetros diámetro de Feret y FFC (Figuras 110 y 111).

Los resultados obtenidos para el sistema LAVA™ Zirconia coloreado con FS3 y sinterizadas (LV3), son presentadas en la Tabla 15. El número total de granos que se han analizado para este sistema es de 459. Un ejemplo de tratamiento y análisis de imagen de una muestra de este material se presenta en la Figura 112. Los parámetros que describen el tamaño de grano para este material tienen valores similares a los obtenidos para el resto de las muestras sinterizadas del mismo sistema. El área varía entre $0,001$ y $0,431\mu\text{m}^2$. El tamaño de partícula (diámetro de Feret) tiene un valor promedio de $(0,370\pm 0,257)\mu\text{m}$; ligeramente menor que los anteriores. Los valores obtenidos para el factor de forma circular señalan que las partículas no tienen forma regular, y el valor promedio de $0,690$ se encuentra en el intervalo obtenido para las muestras anteriores. Las Figuras 113 y 114 muestran la frecuencia relativa

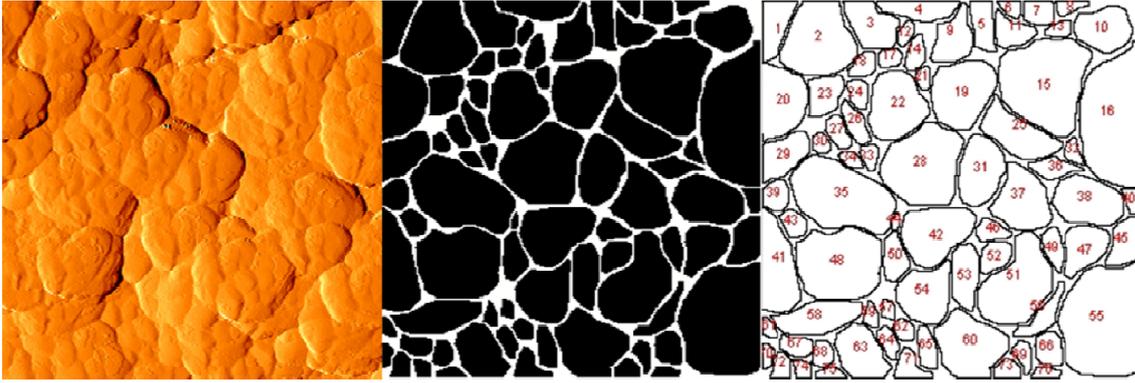


Figura 103. Tratamiento y análisis de imagen digital para LV(LAVA™ Zirconia)

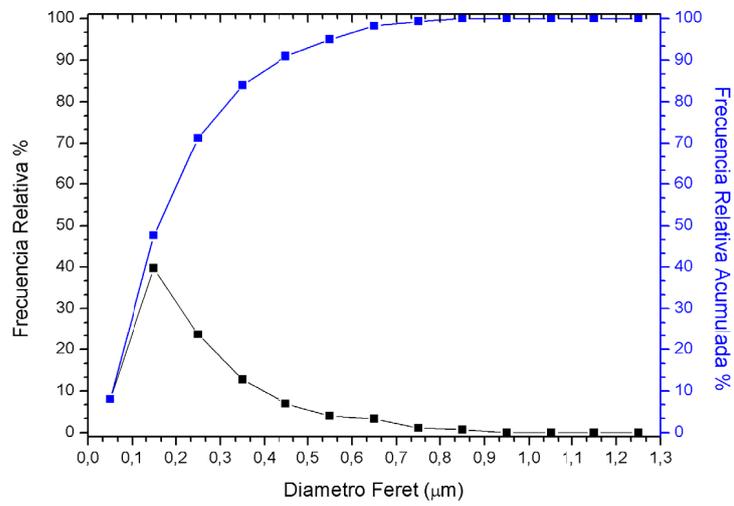


Figura 104. Frecuencia del diámetro de Feret para LV

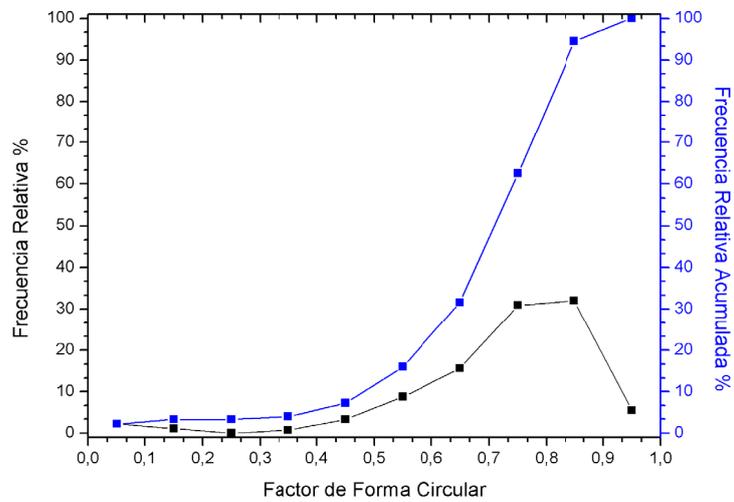


Figura 105. Frecuencia del Factor de Forma Circular para LV

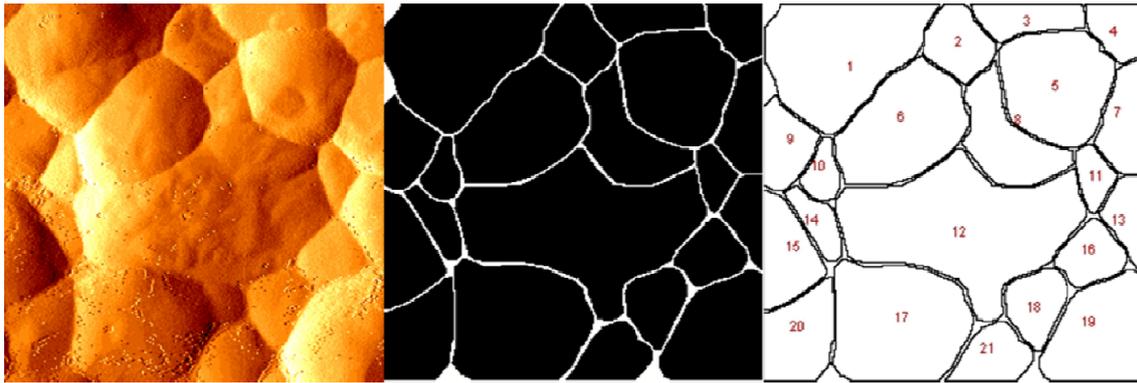


Figura 106. Tratamiento y análisis de imagen digital para LV1 (LAVA™ Zirconia)

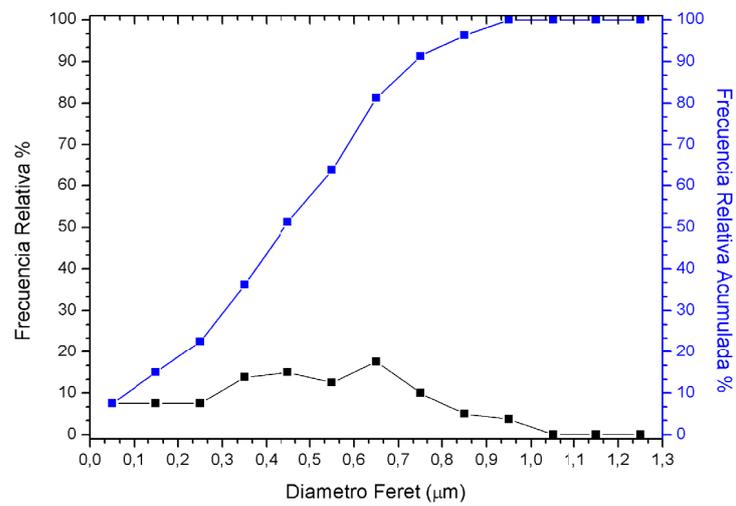


Figura 107. Frecuencia del diámetro de Feret para LV1

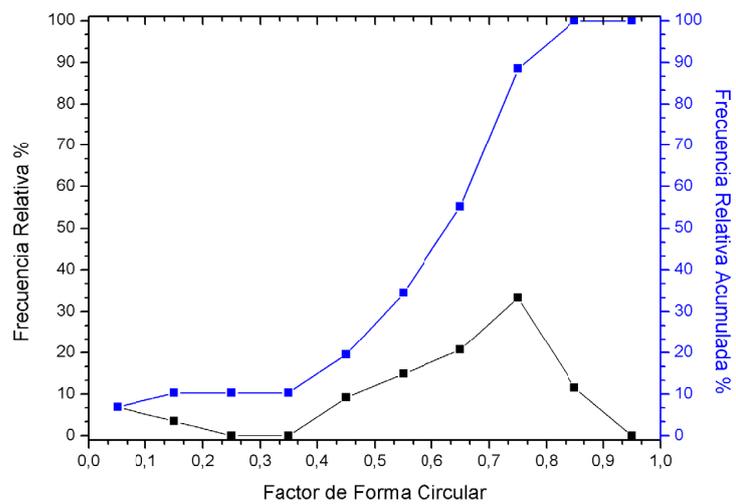


Figura 108. Frecuencia del Factor de Forma Circular para LV1

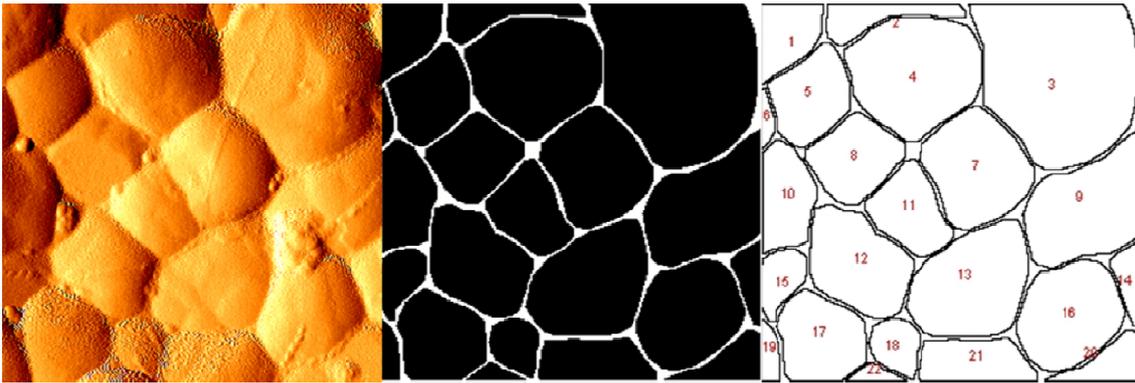


Figura 109. Tratamiento y análisis de imagen digital para LV2 (LAVA™ Zirconia)

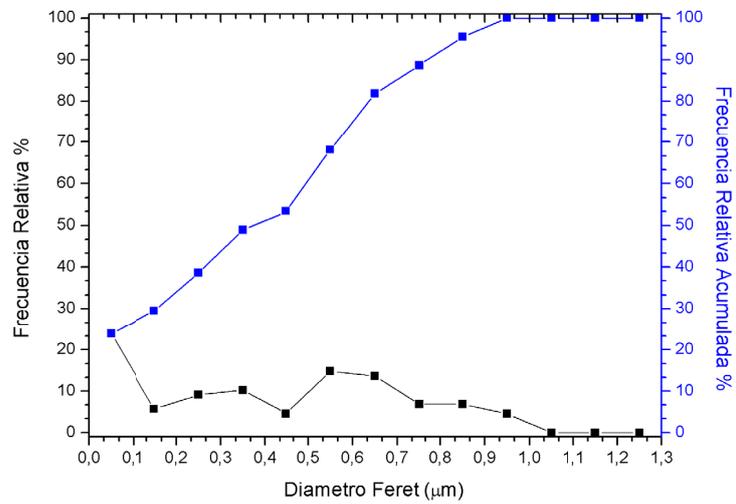


Figura 110. Frecuencia del diámetro de Feret para LV2

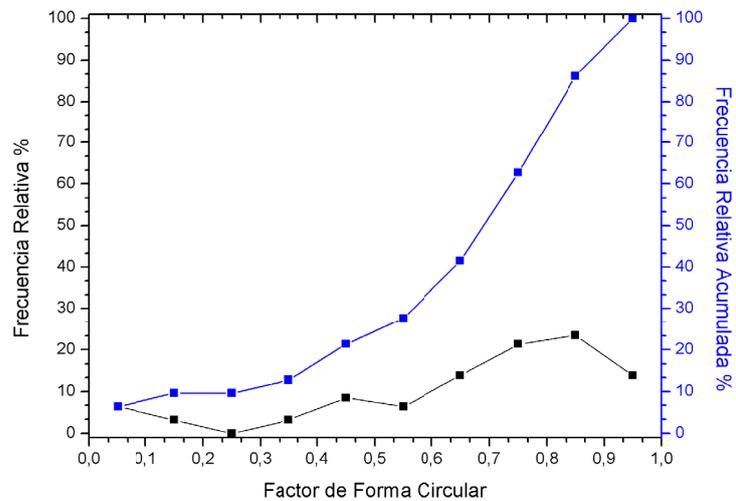


Figura 111. Frecuencia del Factor de Forma Circular para LV2

y acumulada para el diámetro de Feret y el FFC, respectivamente.

En el caso del sistema LAVA™ Zirconia, después del proceso de sinterización se observa un incremento en los valores que describen el tamaño del grano. El diámetro de Feret medio aumenta desde $0,259\pm 0,160\mu\text{m}$ en el caso de LV, hasta $(0,535\pm 0,300)\mu\text{m}$ en el caso de LV1. Para el sistema IPS e.max® ZirCAD se observa la misma tendencia, tanto para las muestras que no están previamente coloreadas como para los que están previamente coloreadas. En el caso de las muestras que no están coloreadas previamente, el valor medio del parámetro área aumenta desde $0,045\mu\text{m}^2$, para ZC; hasta $0,148\mu\text{m}^2$, para ZC2. Para muestras previamente coloreadas, el tamaño medio de los granos se mantiene constante tras el proceso de sinterización (diámetro de Feret medio = $0,352\mu\text{m}$), aunque se han registrado valores más altos para las muestras sinterizadas (diámetro de Feret máximo $1,245\mu\text{m}$ para ZC4 y $0,918\mu\text{m}$ para ZC3).

Shah y col. (2008) determinaron que el tamaño del grano de los sistemas de zirconia coloreadas con diferentes óxidos (grupos experimentales) se incrementó ($0,350\mu\text{m}\pm 0,031\mu\text{m}$; $0,357\mu\text{m}\pm 0,035\mu\text{m}$ y $0,349\mu\text{m}\pm 0,021\mu\text{m}$), presentando diferencias estadísticamente significativas cuando fueron comparados con el grupo control ($0,318\pm 0,029\mu\text{m}$). Estos datos se corresponden a los hallados en el presente estudio.

El proceso de sinterización no sólo afecta al tamaño de los granos sino que también influye en la forma de los mismos. En este caso, sin embargo, los dos tipos de sistemas cerámicos no presentan el mismo comportamiento. Así para el sistema LAVA™ Zirconia, tras la sinterización las partículas son menos regulares (valor medio del factor de forma circular $0,723$ para LV frente al valor medio del factor de forma circular $0,610$; $0,635$; $0,690$ para LV1, LV2 y LV3, respectivamente). En el caso del sistema IPS e.max® ZirCAD pasa de ser menos regular (valor medio del factor de forma circular $0,661$ y $0,611$ para ZC y ZC4, respectivamente) a ser más regular (valor medio del factor de forma circular $0,725$; $0,713$ y $0,732$ para ZC1, ZC2 y ZC3, respectivamente). Ninguno de los materiales ha tenido valores del factor de forma circular por encima del $0,8$, por lo tanto en ninguno de los sistemas cerámicos analizados, la mayoría



Figura 112. Tratamiento y análisis de imagen digital para LV3 (LAVA™ Zirconia)

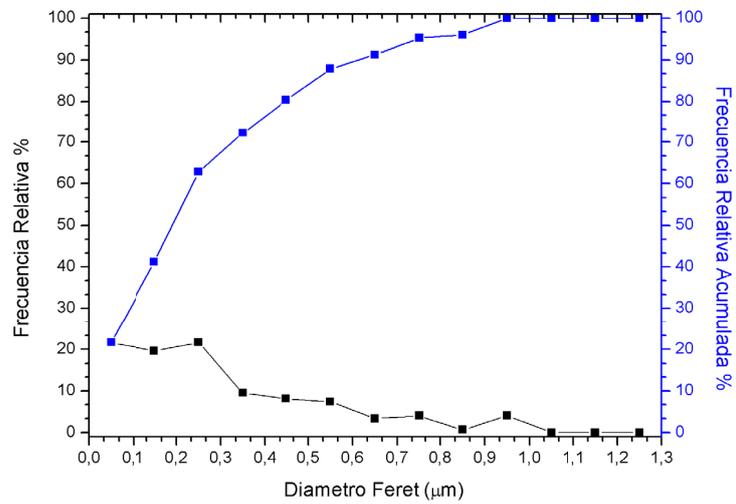


Figura 113. Frecuencia del diámetro de Feret para LV3

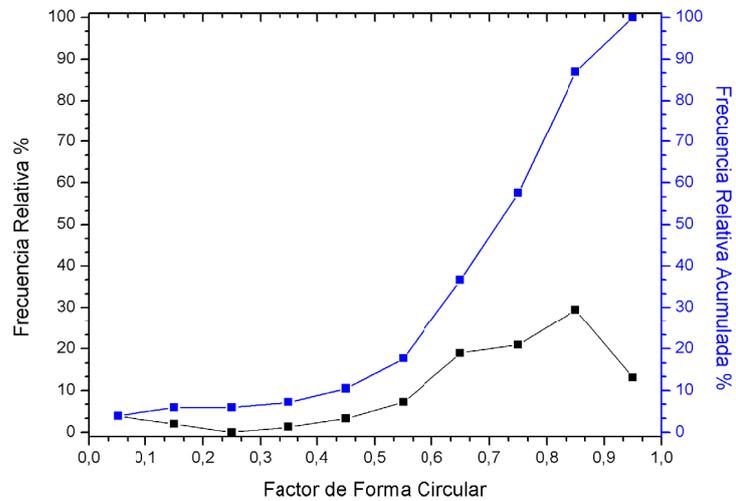


Figura 114. Frecuencia del Factor de Forma Circular para LV3

de los granos tienen forma circular, con lo cual no se puede aplicar la Teoría de Mie para la estimación del *scattering* en este tipo de materiales (Mie, 1908).

CAPÍTULO VIII
RELEVANCIA CLÍNICA

Es importante tener en consideración que la incorporación de defectos durante los procedimientos en laboratorio debe ser muy bien controlada para evitar las limitaciones tras su técnica de producción. Es importante seguir las indicaciones del fabricante incluyendo los ciclos correctos de sinterización, ya que este es un factor importante para la formación de los granos. Se debe evitar la formación de granos mayores a $1\mu\text{m}$, debido a que estos pueden favorecer la transformación martensítica, que es el cambio de la fase tetragonal a la fase monoclinica, la cual puede afectar a las propiedades mecánicas de estos materiales.

El estudio de las propiedades ópticas de los sistemas en base a zirconia es un tema controversial y poco estudiado. Partiendo del hecho de que se han respetado las indicaciones de los fabricantes para la elaboración de ambos sistemas, el presente estudio indicó que los sistemas de zirconia evaluados presentaron translucidez similar a la dentina humana, aunque sólo el sistema IPS e.max[®] ZirCAD no presentó diferencias en su comportamiento óptico con la dentina evaluada.

El uso de óxidos (colorantes), aunque presentó valores fuera del rango del umbral de aceptabilidad; permiten diferencias cromáticas que podrían ser

mejor aceptadas por los pacientes. Estos colorantes originan cambios en la proporción de la composición y de las fases cristalográficas de los policristales de zirconia tetragonal. La disminución de una proporción Zr/Y puede originar la formación de la fase monoclinica y granos más grandes, lo que podría ser perjudicial para el material formado.

Cuando se compara el comportamiento óptico y la composición química de los sistemas de zirconia coloreados con líquidos y coloreados previamente al momento de su fabricación, se obtiene un mejor comportamiento óptico para las coloreadas con líquidos. Se debería llevar a cabo estudios en los que evalúen la influencia de los colorantes en las propiedades mecánicas de estos mismos materiales.

La diferencia cromática fue debida principalmente a los valores de luminosidad, altos en ambos sistemas cuando no han sido coloreados, y que disminuyen al colorearse. Es importante que el núcleo tenga un color similar al de la dentina a reemplazar, ya que el color de los dientes es determinado principalmente por el color de la dentina. Cabe recordar que este color será usado como referencia al aplicar la cerámica de recubrimiento sobre la superficie de la estructura de zirconia y que debemos considerar necesario el uso de cementos resinosos estéticos para su fijación definitiva.

CAPÍTULO IX
CONCLUSIONES
CONCLUSIONS

A continuación, se exponen las principales conclusiones de la presente Tesis Doctoral:

1. La evaluación y caracterización óptica de las cerámicas en base a polí-cristales tetragonales de zirconia, mediante el coeficiente de Albedo, permite comprobar que tras el coloreado y sinterizado, el *scattering* prevalece frente a la absorción, tal y como se comportan los tejidos biológicos y como demostramos en nuestro estudio para la dentina humana y bovina. Este efecto es más importante para la dentina bovina y el sistema LAVA™ Zirconia, 3M ESPE. La translucidez de los nuevos materiales de zirconia, tanto coloreadas como no coloreadas, presentan valores próximos a los de la dentina humana, sin embargo, sólo el sistema IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent no presentó diferencias estadísticamente significativas. Al contrario de la translucidez, la opalescencia aumenta significativamente tras el proceso de coloración y difiere respecto a la dentina humana. De los materiales analizados, sólo el material IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent tratado con líquido colorante CL1 presentó valores en translucidez y opacidad comparables a la dentina humana utilizada en este estudio. Las propiedades ópticas de la dentina humana y bovina difieren excepto en el valor del parámetro de translucidez, probablemente debido al análogo comportamiento espectral del scattering y absorción de ambos tejidos biológicos.
2. Tras el estudio colorimétrico en el espacio CIELAB de los nuevos sistemas de zirconia y las dentinas humana y bovina, los resultados obtenidos nos permiten confirmar que existen diferencias superiores al umbral de aceptabilidad, tanto si se emplea ΔE^*_{ab} o ΔE_{00} entre los sistemas de zirconia fabricadas mediante el sistema CAD-CAM

(utilizados en este estudio) y la dentina humana a la que debe reemplazar. Estas diferencias son debidas, principalmente a la diferencia en luminosidad, superior en el caso de los sistemas de zirconia. Se ha reportado que el color de los dientes es determinado principalmente por el color de la dentina, sin embargo, las diferencias encontradas pueden ser usadas como referencia al aplicar la cerámica de recubrimiento sobre la superficie de la estructura de zirconia al fabricar restauraciones dentales indirectas.

3. Todas las técnicas químicas analíticas empleadas en el presente estudio nos permite concluir que la zirconia parcialmente estabilizada con óxido de itrio es un material muy estable térmicamente. Además, la composición y estructura de ambos materiales presenta ligeras diferencias que pueden ser debidas a la utilización de diferentes agentes dopantes adicionales utilizados por las casas comerciales. Y que el uso de colorantes cambia el entorno químico y la proporción de las fases cristalográficas de la estructura del material.

4. La evaluación mediante el análisis de las isotermas de adsorción permite concluir que estos materiales se comportan como sólidos no porosos. La sinterización disminuye la superficie específica siendo más evidente en las muestras coloreadas, viéndose mayores diferencias en las muestras de LAVA™ Zirconia, 3M ESPE. Al evaluar la topografía tridimensional se concluye que hay un aumento en el tamaño de los granos con el proceso de sinterización y que el valor máximo del diámetro de los granos se incrementa con el uso de colorantes. El mayor valor fue encontrado para el sistema previamente coloreado: IPS e.max® ZirCAD MO1, Ivoclar Vivadent.

Below are listed the main conclusions of this study:

1. Evaluation and optical characterization of ceramic samples based on tetragonal zirconia poly-crystals, using the albedo coefficient, allowed to prove that after coloring and sintering, the scattering prevails over absorption as it happens in all biological tissues and as demonstrated in our study of human and bovine dentin. This effect is more important in the case of the bovine dentin and LAVA™ Zirconia, 3M ESPE system. The translucency of the zirconia materials, both colored and non-colored, have values similar to those of the human dentin. However, only the IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent system did not present statistically significant differences. In contrast to the translucency, the opalescence parameter increases significantly after the coloring process and its values differ from the values obtained for the human dentin. From all the materials tested, only IPS e.max® ZirCAD, Ivoclar Vivadent colored with coloring liquid CL1 show values of translucency and opalescence comparable to the human dentin. The optical properties of the human and bovine dentin differed, except for the translucency parameter, probably due to the similar spectral behavior of the scattering and absorption for these two biological tissues.
2. The colorimetric study, in the CIELab color space, of the new zirconia systems and the human and bovine dentin, allowed us to confirm that there are differences superior to the acceptability threshold, independently of the use of ΔE^*_{ab} o ΔE_{00} for calculating the color difference between the zirconia systems used in this study and the

human dentin which this is supposed to replace. These differences are due to, basically, the difference in lightness, superior in the case of the zirconia systems. It has been reported that tooth color is determined mainly by color of dentin; therefore, the differences obtained could be used as a reference when veneering porcelain will be built up on zirconia surface in the development of dental restoration.

3. All the chemical techniques used for this study, allow us to conclude that tetragonal zirconia poly-crystals dopped with yttria is a very thermally stable material. Furthermore, the composition and structure of both materials showed slight differences which can be due to the use, by the manufacturers, of different additional dopant agents. The use of coloring liquids changes the chemical environment and the proportion of crystallographic phases of the material structure.

4. The evaluation through analysis of absorption isotherms allow us to conclude that the studied materials behave as non-porous solids. The sintering process decreases the specific surface, being more noticeable for the colored samples and with the highest differences found for LAVA™ Zirconia, 3M ESPE samples. When evaluating the tridimensional topography is concluded that there is an increase in the size of the grains after the sintering process and the maximum value of grain diameters increases with the use of coloring liquids. The highest value was registered for the previously colored system: IPS e.max® ZirCAD MO1, *Ivoclar Vivadent*.

CAPÍTULO X
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Shammery H, Bubb N, Yougson C, Fasbinder D, Wood D. The use of confocal microscopy to assess surface roughness of two milled CAD-CAM ceramics following two polishing techniques. *Dent Mater* 2007; 23(6):736-41.
- Álvarez-Fernández MA, Peña-López JM, González-González IR, Olay-García MS. Características generales y propiedades de las cerámicas sin metal. *RCOE* 2003; 8(5):525-46.
- Ardu S, Feilzer AJ, Devigus A, Krejci I. Quantitative clinical evaluation of esthetic properties of incisors. *Dent Mater* 2008; 24:333-40.
- Baltzer A, Kaufmann-Jinoian V. La determinación del color del diente. *QuintessenzZahntech* 2004; 30(7):726-40.
- Ban S. Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations. *Jpn Dent Sci Rev* 2008; 44:3-21.
- Bicalho, LA, dos Santos C, Fernandes Habibe A, Chaves Souza R, Ribeiro Justino Barboza M, Reis Pereira Baptista CA. Performance of ZrO₂-bioglass dental ceramics under cyclic fatigue loading. *Cadernos UniFOA* 2007; 5:30-3.
- Boulnois JL. Photophysical processes in recent medical laser developments: a review. *Lasers Med Sci* 1986; 1:47-66.
- Brinkworth BJ. Interpretation of the Kubelka-Munk coefficient in reflection theory. *Appl Opt* 1972; 11:1434-5.
- Brunauer S, Demina LS, Demina WS, Teller E. On a theory of the van der Waals adsorption of gases. *J Am Chem Soc* 1940;62:1273.
- Cavalcanti AN, Foxton RM, Watson TF, Oliveira MT, Giannini M, Marchi GM. Y-TZP Ceramics: key concepts for clinical application. *Oper Dent* 2009; 34(3):344-351.

- Chalmers JM, Griffiths PR. Handbook of vibrational spectroscopy. 5th ed. Chichester: Jhon Wiley & Sons; 2002.
- Cheong W, Prael SA, Welch AJ. A review of the optical properties of biological tissues. IEEE J Quant Elec 1990; 26:2166-85.
- Chevalier J, Deville S, Münch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. Biomaterials 2004; 25:5539-45.
- Chevalier J, Gremillard L. Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years. J Eur Ceram Soc 2009; 29(7):1245-55.
- CIE. Industrial color-difference evaluation. Technical report. Viena: CIE Central Bureau; 1995. CIE Pub N°116.
- CIE. Improvement to industrial color-difference evaluation. Technical report. Viena: CIE Central Bureau; 2001. CIE Pub N°142:2001.
- CIE. Colorimetry. Technical report. Viena: CIE Central Bureau; 2004. CIE Pub N°15.3:2004.
- Clarke FJJ, Birch JR, Chunnillall CJ, Smart MP. FTIR measurements, standards and accuracy. Vibrational Spectroscopy 2002; 30:25-9.
- Conti F. Fisiología de la vision. En: Conti. Fisiología médica. McGraw-Hill Interamericana Editores; 2010. p. 379-408.
- Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. J Prosthet Dent 2007; 98:389-404.
- Corbalán M, Millan MS, Yzuel MJ. Color image acquisition by charge coupled device cameras in polychromatic pattern recognition. Opt Eng 1996; 35:754-60.
- Davidowitz G, Kotick PG. The use of CAD/CAM in dentistry. Dent Clin North Am 2011; 55(3):559-70.

- Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater* 2008; 24:299-307.
- Douglas RD, Brewer JD. Acceptability of shade differences in metal ceramic crowns. *J Prothet Dent* 1998; 79:254-60.
- Faraldos M, Goberna C. Técnicas de análisis y caracterización de materiales. Madrid: CSIC; 2002.
- Flock ST, Patterson MS, Wilson BC, Wyman DR. Monte Carlo modeling of light propagation in highly scattering tissues I: model predictions and comparison with diffusion theory. *IEEE Trans Biomed Eng* 1989; 36:1162-68.
- Gadelmawla ES, Koura MM, Maksoud TMA, Elewa IM, Soliman HH. Roughness Parameters. *J Mater Process Technol* 2002; 123(1):133-45.
- Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc* 1972; 55:303-5.
- Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature* 1975; 258:703.
- Gate LF. Comparison of the photon diffusion model and Kubelka-Munk equation with the exact solution of the radiative transport equation. *Appl Opt* 1974; 13:236-8.
- Ghinea R. Un nuevo método basado en análisis de imágenes para la caracterización óptica de los composites dentales. [Trabajo de Investigación Tutelada]. Granada: Universidad de Granada, Facultad de Ciencias; 2008.
- Ghinea R, Pérez MM, Herrera LJ, Rivas MJ, Yebra A, Paravina RD. Color difference thresholds in dental ceramics. *J Dent* 2010; 38Suppl 2:e57-e64.
- Ghinea R, Ugarte-Alvan L, Yebra A, Pecho OE, Paravina RD, Perez MM. Influence of surface roughness on the color of dental-resin composites. *J Zhejiang Univ Sci B*. 2011; 12(7):552-62.

- Ghosh A, Suri AK, Pandey M, Thomas S, Rama Mohan TR, Rao BT. Nanocrystalline zirconia-yttria system-a Raman study. *Mater Lett* 2006; 60:1170-3.
- Gomes EA, Assunção WG, Rocha EP, Santos PH. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. *Cerâmica* 2008; 54:319-25.
- Gregg SJ, Sing KSW. Adsorption, surface area and porosity. London: Academic Press;1982.
- Guazzato M, Quach M, Albakry M, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. *J Dent* 2005; 33:9-18.
- Gupta TK, Bechtold JH, Kuznickie RC, Cadoff LH, Rossing BR. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *J Mater Sci* 1978; 13:1464.
- Hartmanova M, Schneider J, Navratil V, Kundracik F, Schulz H, Lomonova EE. Correlation between microscopic and macroscopic properties of yttria stabilized zirconia 1. Single crystals. *Solid State Ionics* 2000; 136-137:107-13.
- Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: core materials. *J Prosthet Dent* 2002; 88:4-9.
- Hita E. El mundo del color desde lo perceptivo y artístico a lo científico. Granada: Editorial de la Universidad de Granada; 2001.
- Hjerpe J, Vallittu PK, Fröberg K, Lassila LVJ. Effect of sintering time on biaxial strength of zirconium dioxide. *Dent Mater* 2009; 25:166-71.
- Huertas R, Rivas MJ, Melgosa M, Sánchez-Marañón M, Boschle S, Damelin court JJ. Uniformity of lighting in color assessment cabinets. Proceedings of 19th Congress of the International Commission for Optics (ICO). SPIE (The International Society for Optical Engineering) 2002; 4829:879-80.

- Johnston WM, Kao EC. Assessment of appearance match by visual observation and clinical colorimetry. *J Dent Res* 1989; 68:819-22.
- Johnston WM, Reisbick MH. Color and translucency changes during and after curing of esthetic restorative materials. *Dent Mater* 1997; 13:89-97.
- Joiner A. Tooth colour: a review of the literature. *J Dent* 2004; 32 Suppl1:S3-S12.
- Kelly JR, Nishimura J, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet Dent* 1996;75(1):18-32.
- Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Aust Dent J* 2011; 56 Suppl 1:84-96.
- Kim JJ, Moon HJ, Lim BS, Lee YK, Rhee SH, Yang HC. The effect of nanofiller on the opacity of experimental composites. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2007; 80(2):332-8.
- Kina S, Brugueras A. Invisible. Restauraciones estéticas cerámicas. Sao Paulo: Artes Médicas; 2011.
- Kohal RJ, Klaus G. A zirconia implant-crown system: a case report. *Int J Periodontics Restorative Dent* 2004; 24:147-53.
- Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: Part 2. Evidence-based clinical breakthrough. *Eur J Esthet Dent* 2009;4:348-80.
- Kubleka P, Munk F. A contribution to the optic paint. *Journal of Technical Physic* 1931; 12:593-601.
- Kubelka P. New contribution to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. *J Opt Soc Am* 1954; 44:330-5.
- Kuehni RG, Marcus RT. An experiment in visual scaling of small color differences. *Color Res Appl* 1979; 4:83-91.

- Lee YK, Lim BS, Kim CW. Effect of surface conditions on the color of dental resin composites. *J Biomed Mater Res* 2002; 63(5):657-63.
- Lee YK, Powers JM. Influence of opalescence and fluorescence properties on the light transmittance of resin composite as a function of wavelength. *Am J Dent* 2006; 19(5):283-8.
- Lee YK, Influence of scattering/absorption characteristics on the color of resin composites. *Dent Mater* 2007; 23:124-31.
- Lee YK, Yu B. Measurement of opalescence of tooth enamel. *J Dent* 2007; 35:690-4.
- Lindsey DT, Wee AG. Perceptibility and acceptability of CIELAB color differences in computer-simulated teeth. *J Dent* 2007; 35:593-9.
- Luo MR, Cui G, Rigg B. The development of the CIE 2000 colour-difference formula: CIEDE2000. *Color Res Appl* 2001; 26:340-50.
- Luo W, Westland S, Ellwood R, Pretty IA. Evaluation of whiteness formulae for teeth. *Proceedings of 10th Congress of the International Color Association*; 2005:839-42.
- Luthardt RG, Holzhüter MS, Rudolph H, Herold V, Walter MH. CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. *Dent Mater* 2004; 20:655-62.
- McLean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *Br Dent J* 1965; 119(6):251-67.
- McLean JW. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. *J Prosthet Dent* 2001; 85(1):61-6.
- Mie G. Beiträge zur optic trüber medien speziell colloidalen metallösungen. *Ann Phys* 1908; 25:377-455.
- Miyazaki T, Hotta Y, Kunni J, Kuriyama S, Tamaki Y. A review of dental CAD/CAM: current status and future perspectives from 20 years of experience. *Dent Mater J* 2009; 28(1):44-56.

- Özkurt Z, Kazazoğlu E. Clinical success of zirconia in dental applications. *J Prosthodont* 2010; 19:64-8.
- Paravina RD, Roeder L, Lu H, Vogel K, Powers JM. Effect of finishing and polishing procedures on surface roughness, gloss and color of resin-based composites. *Am J Dent* 2004; 17(4):262-6.
- Paravina RD, Powers JM. *Esthetic color training in dentistry*. Houston: Elsevier Mosby; 2004.
- Paravina RD, Kimura M, Powers JM. Evaluation of polymerization-dependent changes in color and translucency of resin composites using two formulae. *Odontology* 2005; 93(1):46-51.
- Pascual Moscardó A, Camps Alemany I. *Aesthetic dentistry: chromatic appreciation in the clinic and the laboratory*. *Med Oral Patol Oral Cir Bucal* 2006; 11(4):E363-8.
- Pérez MM. *Determinación experimental de umbrales de discriminación cromática bajo distintos modos de presentación. Adecuación a recientes fórmulas de diferencia de color*. [Tesis Doctoral]. Granada: Universidad de Granada, Facultad de Ciencias; 1994.
- Pérez MM, Ghinea R, Herrera LJ, Ionescu AM, Pomares H, Pulgar R, Paravina RD. Dental ceramics: A CIEDE2000 acceptability thresholds for lightness, chroma and hue differences. *J Dent* 2011; 39Suppl. 3:e37-e44.
- Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial (Review). *Biomaterials* 1999; 20:1-25.
- Ragain JC, Johnston WM. Color acceptance of direct dental restorative materials by human observers. *Color Research and Application* 2000; 25:278-85.
- Raptis NV, Michalakis KX, Hirayama H. Optical behavior of current ceramic systems. *Int J Periodontics Restorative Dent* 2006;26:31-41.

- Rayleigh L. On the light from the sky, its polarization and colour. *Philos Mag* 1871; 41:107-20.
- Reis AF, Giannini M, Lovadino JB, Santos Dias CT. The effect of six polishing systems on the surface roughness of two packable resin-based composites. *Am J Dent* 2002; 15(3):193-7.
- Rieth PH, Reed JS, Naumann AW. Fabrication and flexural strength of ultra-fine grained yttria stabilized zirconia. *Bull Am Ceram Soc* 1976; 55:717.
- Ruyter IE, Niler K, Moller B. Color stability of dental composite resin materials for crowns and bridge veneers. *Dent Mater* 1987; 3:246-51.
- Santana J. Blanqueamiento dental: estudio clínico para el desarrollo de métodos estadísticos e inteligentes para la predicción del cambio cromático.[Tesis Doctoral]. Granada: Universidad de Granada, Facultad de Odontología; 2010.
- Schmid HK. Quantitative analysis of polymorphic mixes of zirconia by X-ray diffraction. *J Am Ceram Soc* 1987; 70(5):367-76.
- Scott HG. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J Mater Sc* 1975; 10:1527-35.
- Seghi RR, Johnston WM, O'Brien WJ. Performance assessment of colorimetric devices on dental porcelains. *J Dent Res* 1989; 68:1755-9.
- Shah K, Holloway JA, Denry IL. Effect of coloring with various metal oxides on the microstructure, color and flexural strength of 3Y-TZP. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2008; 87B: 329-37.
- Sim CP, Yap AU, Teo J. Color perception among different dental personnel. *Oper Dent* 2001; 26:435-9.
- Stanford WB, Fan PL, Wozniak, WT, Stanford JW. Effect of finishing on color and gloss of composites with different fillers. *J Am Dent Assoc* 1985; 110(2):211-3.

- Star WM, Marijnissen JPA, Gemert Van MJC. Light dosimetry in optical phantoms and in tissues: I. Multiple flux and transport theory. *Phys Med Biol* 1988; 33:437-54.
- TenBosch JJ, Coops JC. Tooth color and reflectance as related to light scattering and enamel hardness. *J Dent Res* 1995; 74:374-80.
- Terry DA, Leinfelder KF, Geller W. *Aesthetic & restorative dentistry. Material selection & technique*. Stillwater (MN): Everest Publishing Media; 2009.
- Thennadil SN. Relationship between the Kubelka-Munk scattering and radiative transfer coefficients. *J Opt Soc Am* 2008; 25(7):1480-5.
- Ugarte LI. *Evaluación óptica de nuevas resinas compuestas: nanocomposites y resinas de silorane*. [Tesis Doctoral]. Granada: Universidad de Granada, Facultad de Ciencias;2010.
- Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur J Esthet Dent* 2009; 4(2):130-51.
- Van Noort R. Dental ceramics. In: Van Noort R. *Introduction to dental materials*. 2nd ed. United Kindom: Mosby Ltd; 2002. p. 231-46.
- Villarroel M, Fahl N, De Sousa AM, De Oliveira OB. Direct esthetic restorations based on translucency and opacity of composite resins. *J Esthet Restor Dent* 2011; 23(2):73-88.
- Volpato C, Fredel M, Philippi AL, Petter C. Ceramic materials and color in dentistry. [en línea]. WilfriedWunderlich. InTech; 2010. [indexado 30 Ene 2012]. Disponible en: <http://www.intechopen.com/articles/show/title/ceramic-materials-and-color-in-dentistry>
- Volz U, Blaschke C. Metal free reconstruction with zirconia implants and zirconia crowns. *Quintessence J Dent Technol* 2004; 2:324-30.

- Walkin A, Kerstein RB. Improving darkened anterior peri-implant tissue color with zirconia custom implant abutments. *Compend Contin Educ Dent* 2008;29:238-42.
- Wee AG, Lindsey DT, Shroyer KM, Johnston WM. Use of a porcelain color discrimination test to evaluate color difference formulas. *J Prosthet Dent* 2007; 98:101-9.
- Weennerberg A, Ohlsson R, Rosen BG, Andersson B. Characterizing three-dimensional topography of engineering and biomaterials surface by confocal laser scanning and stylus technique. *Med Eng Phys*1996; 18(7):548-56.
- Westland S. Review of the CIE system of colorimetry and its use in dentistry. *J Esthet Restor Dent* 2003; 15 Suppl 1:S5-S12.
- Wolter SD, Piascik JR, Stoner BR. Characterization of plasma fluorinated zirconia for dental applications by X-ray photoelectron spectroscopy. *Appl Surf Sci* 2011; 257: 10177-82.
- Wyszecki G. Color matching and color differences matching. *J Opt Soc Am* 1972; 62:117-28.
- Yu B, Ahn JS, Lee YK. Measurement of translucency of tooth enamel and dentin. *Acta Odontol Scand* 2009; 67:57-64.

CAPÍTULO XI
PRODUCCIÓN CIENTÍFICA

Parte de los procedimientos y resultados expuestos en esta memoria han sido publicados en los siguientes medios:

1. Fernández-Oliveras A, **Pecho OE**, Rubiño M, Pérez MM. Measurements of scattering anisotropy in dental tissue and zirconia ceramic. *Proc of SPIE* 2012; Vol 8427, 84272C-1 - 84272C-6. doi: 10.1117/12.921229
2. Ghinea R, Ugarte-Alvan L, Yebra A, **Pecho OE**, Paravina RD, Pérez MM. Influence of surface roughness on the color of dental-resin composites. *J Zhejiang Univ Sci B(Biomed & Biotechnol)* 2011; 12(7): 552-62.doi:10.1631/jzus.B1000374
3. **Pecho OE**, Ghinea R, Ionescu AM, González-López S, Pérez MM. Optical characterization in different bovine dentin zones. *Histology and Histopathology. Cellular and Molecular Biology* 2011; 26 (Supplement 1): Abstract 33.P3.
4. Fernández-Oliveras A, **Pecho OE**, Pérez MM, Rubiño M. Optical polarization measurements of dental tissues and nanocomposites. *Histology and Histopathology. Cellular and Molecular Biology* 2011.Volumen 26 (Supplement 1): Abstract 33.P9.
5. Fernández-Oliveras A, **Pecho OE**, Rubiño M, Pérez MM. Measurements of optical polarization properties in dental tissues and biomaterials. *Proc of SPIE* 2011; Vol 8001, 80012Y-1 - 80012Y-7. doi: 10.1117/12.892020

6. **Pecho OE**, Ghinea R, Ionescu AM, González-López S, Pérez MM. Optical properties in bovine dentin. *J Dent Res* 89 (Special Issue B) 2010: Abstract 4099.

7. Pérez MM, Ugarte-Alván L, Ghinea R, **Pecho OE**, Paravina R. Organic matrix influence on color and translucency of dental composites. *J Dent Res* 89 (Special Issue B) 2010: Abstract 4103.

ANEXOS

**DOCUMENTACIÓN PARA LA
OBTENCIÓN DEL DOCTORADO CON
*MENCIÓN INTERNACIONAL***



Universidad de Granada

Asunto:
*Respuesta a la Solicitud de
Autorización de Estancia en
Institución Educación Superior*



Destinatario

**OSCAR EMILIO PECHO YATACO
CALLE RUISEÑOR 8-5º E
18003**

Se ha recibido en la Escuela de Posgrado de esta Universidad **Solicitud de admisión a un programa de doctorado/ Proyecto de tesis (RD 1393)**, formulada por **OSCAR EMILIO PECHO YATACO**.

Vista dicha solicitud por el Consejo Asesor de Doctorado, en su sesión de 7 de febrero de 2012, ha resuelto informar positivamente.

Por lo que antecede le informamos que, a efectos del art. 15. Mención Internacional en el título de Doctor en su punto 1a. del Real Decreto 99/2011 de 28 de enero, por el que se regulan las enseñanzas oficiales de doctorado, **el departamento de física de la Universidad de Craiova es adecuado para realizar la estancia y las actividades correspondientes.**

Lo que se le comunica a usted para su conocimiento y efectos, significándole que contra la presente resolución, que tiene carácter definitivo, podrá interponer recurso de alzada ante el Excmo. Sr. Rector Magnífico de la Universidad de Granada, en el plazo de un mes a partir del día de la notificación de la presente resolución, de acuerdo con lo establecido en los artículos 114 y concordantes.. De la Ley 30/1992, de 26 de noviembre (modificada por la Ley 4/1999 de 13 de enero, (B.O.E de 14 de enero)), de Régimen Jurídico de las Administraciones Públicas y del Procedimiento Administrativo Común (B.O.E nº 285 de 27 de noviembre).

EL DIRECTOR DE SECRETARIADO DE DOCTORADO

ANTONIO GONZÁLEZ MUÑOZ

Granada a 16 de marzo de 2012



**UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA
DEPARTAMENTUL DE FIZICĂ**

13 A.I.Cuza, 200585 Craiova, Romania

Tel.-Fax: + 40 2 51 415077

E-mail: fizica@central.ucv.ro

Nr. 145 / 17.05.2012

To whom it may concern

This is to certify that **Oscar Emilio Pecho Yataco**, who was born in May 23th 1977, has stayed from February 17th to May 17th, a three month research stage at the Department of Physics, University of Craiova, Romania.

In this stage he was trained in the use of Atomic Force Microscope (AFM) for studying micro-structural characterization (topography and surface roughness) of dental materials. The measurements obtained will be presented as a part of his PhD Thesis.

Yours faithfully,
Director of the Department of Physics,

Assoc Prof. dr. Eugen-Mihaita CIOROIANU,



ROMANIA
Ministerul Educatiei, Cercetarii, Tineretului și
Sportului
Universitatea din Craiova

ARRIVAL CERTIFICATE

This is to certify that Mr. OSCAR EMILIO PECHO YATACO, born on May 23rd 1977, has arrived on February 17th, 2012 at the University of Craiova, Department of Physics, in the frame of the Agreement for Mutual Cooperation between University of Craiova, Romania, and University of Granada, Spain.

Vice Rector,
 Prof. univ. dr. Cristiana TEODORESCU



DEPARTURE CERTIFICATE

This is to certify that the above mentioned student has left our institution on May 17th, 2012.

He has accomplished a 3 month research stage at our University.

Vice Rector,
 Prof. univ. dr. Cristiana TEODORESCU





Prof. Dr. Monica Yamauti

Programa de Pós-Graduação em Odontologia (PPGO)

Faculdade de Farmácia, Odontologia e Enfermagem (FFOE)

Univeridade Federal do Ceará (UFC)

Fortaleza, Ceará (Brasil)

e-mail: myamauti@gmail.com

Fortaleza, May 30th 2012

TO WHOM IT MAY CONCERN:

This document provides an evaluation of the scientific relevance of the PhD thesis entitled **“OPTICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF YTTRIA-STABILIZED TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS”** by PhD applicant **Oscar Emilio Pecho Yataco**, Department of Pathology and Dental Therapeutic, Faculty of Dentistry; Department of Optics and Department of Inorganic Chemistry, Faculty of Science from University of Granada (Spain) and Department of Physics, Faculty of Science from University of Craiova (Romania).

As a first stage, this research evaluates the optical properties and colorimetric values of 3Y-TZP (3 mol% yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals) used in Dentistry. And the study also compares the material's optical behavior with that of human and bovine dentin.

The second part contains a numerous of analytical techniques (XRD, FTIR, XPS, TGA, DSC, Adsorption Isotherms and AFM) to provide complementary information about the chemical composition, texture and microstructural morphology of the materials. It is also shown the effects of colorants on the chemical composition and the optical properties of the materials. The obtained results provide information about the optical behavior of these dental materials that has been a controversial issue in the last years.

It is worth mentioning the importance of interdisciplinary research and the collaboration among different institutions as those that were involved for the development of the present work.

Taking all arguments into consideration, I believe this thesis is able to fulfill the requirements of a PhD program. In case you need further information of clarification do not hesitate to contact me at the above address.

Yours sincerely,

Monica Yamauti
Prof. Dr. Monica Yamauti
Visiting Professor (PPGO/FFOE/UFC)
Universidade Federal do Ceará
Programa de Pós-Graduação em Odontologia

Doctoral Dissertation

PhD Applicant	Oscar Emilio Pecho Yataco
Thesis Title	"OPTICAL AND STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF YTTRIA-STABILIZED TETRAGONAL ZIRCONIA POLYCRYSTALS"
Thesis Supervisors	Dr. Santiago González López Dr. María del Mar Pérez Gómez Dr. María Purificación Sánchez Sánchez
Referee	Dr. Paulo João B. T. de Durão Maurício. Instituto Superior de Ciências da Saúde Egas Moniz. Campus Universitário - Quinta da Granja 2829-511 Monte Caparica, Lisboa, Portugal

Report

The aim of this thesis was to study the optical behavior of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals (non-colored and colored samples), widely used in dentistry in the last years, and compare them with the results obtained for human and bovine dentin. The bovine dentin was included with the purpose of establishing if it can be used interchangeably with the human dentin in future studies, since it is very difficult to obtain anterior human teeth for optical properties analysis.

The specific objectives of this study were: evaluate and compare the optical properties, colorimetric values, chemical composition and structure, surface texture and morphology of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals. To achieve the stated objectives, different analytical techniques were employed: for the optical behavior – spectral radiance measurements; for chemical structure and composition – FTIR, XRD and XPS; for structural changes measurements when high temperatures are applied during the sintering process – TGA and DSC; topography and evaluation of surface roughness – Adsorption Isotherms and AFM.

The results and the conclusions of the Thesis were presented in a logical sequence, responding to all the objectives initially stated. It worth mentioning that this research work integrates different research areas and this type of study should be encouraged. In the present Thesis, basic sciences like chemistry, physics or optics work together to finally provide the adequate clinical significance for dentistry.

The findings of this thesis could be of high clinical relevance, since they help to understand the importance of the optical behavior of dental tissues as well as to try to use the most adequate material when replacing them.

I strongly recommend this thesis to be accepted for PhD Dr. degree at the University of Granada.




Yours sincerely
Paulo João B. T. de Durão Maurício