



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES

**Resinas dentales compuestas utilizando xantiletina como agente de
acoplamiento**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA EN MATERIALES

Presenta:

YAMAIRA GARCÍA VILLEGAS

Directora:

Dra. Ana María Herrera González

Co-directora:

Dra. Mari Carmen Reyes Angeles

Mineral de la Reforma, Hgo., 2023

AGRADECIMIENTOS

Lleno de amor y esperanza, dedico este proyecto, a cada uno de mis seres queridos, quienes han sido mis pilares para seguir adelante. Es para mí una gran satisfacción poder dedicar a ellos, que con mucho esfuerzo, esmero y trabajo me lo he ganado.

A mis padres Edith Villegas Gómez y Guillermo José García Vargas porque ellos son la motivación de mi vida mi orgullo de ser lo que seré.

A mi hermano Guillermo García Villegas por ser la razón de sentirme tan orgullosa de culminar mi meta, gracias a él por confiar en mí y ser siempre su gran inspiración.

A mi abuelita Inocencia Hernández por ser un gran pilar en mi vida, por ser aquella persona que me motiva cuando más lo necesito.

Y sin dejar atrás a todos aquellos profesores que confiaron en mí, agradezco a mi asesor de tesis la Doctora Ana María Herrera González por haberme brindado la oportunidad de recurrir a su capacidad y conocimiento científico, así como también haberme tenido la paciencia del mundo para guiarme durante todo el desarrollo de la tesis.

ÍNDICE

Lista de Figuras	4
Lista de Tablas	5
Símbolos y abreviaturas	6
Introducción	7
Justificación	9
Objetivos	10
Objetivo general	10
Objetivos específicos	10
Capítulo 1. Marco teórico	11
1.1. Polímeros	11
1.2 Monómeros	17
1.3 Síntesis de Polímeros	20
1.3.1 Polimerización por etapas	20
1.3.2 Polimerización en cadena	22
1.4 Materiales compuestos	23
1.4.1 Clasificación de materiales compuestos	24
1.5 Resinas compuestas	25
1.5.1 Composición de las resinas compuestas	25
1.5.2 Matriz orgánica	25
1.5.3 Relleno inorgánico	26
1.5.4 Agente de acoplamiento	27
1.6 Fluorescencia en resinas dentales	28
Capítulo 2. Metodología Experimental	32
2.1 Reactivos y caracterización	32
2.2. Extracción y caracterización de Xantiletina	32
2.4. Formulación de resinas compuestas con xantiletina	34
2.5 Valoración de propiedades de las resinas	34
2.5.1 Resistencia flexural y módulo de flexión	34
2.5.2 Profundidad de curado	37
2.5.3 Cinética de polimerización	38
	2

2.5.4 Valoración de la contracción volumétrica	39
2.5.5 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad	40
2.5.6. Citotoxicidad	41
2.5.7. Parámetros de color y traslucidez	41
Capítulo 3. Resultados y discusión	43

Lista de Figuras

Figura 1. Representación del homopolímero y los diferentes tipos de copolímeros.	13
Figura 2. Estructuras de algunos polímeros naturales. a) celulosa, b) α -queratina y c) grafito.	15
Figura 3. Estructuras de algunos polímeros sintéticos de interés industrial.	16
Figura 4. Reacción de polimerización con monómeros bifuncionales.	17
Figura 5. Reacción de Schotten-Baumann, para obtener polímeros de alto peso molecular.	21
Figura 6. Formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato.	21
Figura 7. Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxí.	21
Figura 8. Representación de un monómero a su unidad constitucional repetitiva.	22
Figura 9. Monómeros que polimerizan vía radicales libres.	22
Figura 10. Red tridimensional formada por monómeros dimetacrílicos bifuncionales.	23
Figura 11. Clasificación de material compuesto.	24
Figura 12. Composición de una resina compuesta.	25
Figura 13. Monómeros usados en la matriz orgánica de resinas dentales.	26
Figura 14. Molécula de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato.	27
Figura 15. Silanización del material de relleno.	28
Figura 16. Ensayo de flexión de tres puntos.	36
Figura 17. Espectro de RMN- ^1H de la xantiletina en CDCl_3 , 400 MHz.	44
Figura 18. Espectro FTIR de la xantiletina y ampliación de la región de 1800 a 700 cm^{-1}	46
Figura 19. Estructuras de resonancia de la xantiletina.	47
Figura 20. Espectro FTIR de (a) la xantiletina, la mezcla xantiletina- SiO_2 y SiO_2 , (b-e) ampliaciones en diferentes regiones en números de onda.	51
Figura 21. Fuerzas intermoleculares tipo puentes de hidrógeno entre el SiO_2 , la Xantiletina y la matriz orgánica.	54
Figura 22. Cinética de polimerización de los materiales evaluados: a) Grado de conversión. b) Rapidez de polimerización.	57

Lista de Tablas

Tabla 1. Características de los copolímeros de bloque y de los injertados ³	13
Tabla 2. Estructuras de algunos polímeros de policondensación sintéticos.....	18
Tabla 3. Estructuras de algunos polímeros obtenidos vía radicales libres.	19
Tabla 4. Formulación de las resinas control y experimentales.	35
Tabla 5. Propiedades espectroscópicas y rendimiento cuántico de la xantiletina.	48
Tabla 6. Resistencia a la flexión y módulo elástico de las resinas experimentales formuladas con 65/35 de SiO ₂ :Matriz orgánica y 0.5% Q : 1%EDAB.	53
Tabla 7. Resistencia a la flexión y módulo elástico de las resinas experimentales formuladas con 70/30 de SiO ₂ :Matriz orgánica y 0.5% Q : 1%EDAB	55
Tabla 8. Resistencia a la flexión y módulo elástico de las resinas experimentales formuladas con 65/35 o 70/30 de SiO ₂ :matriz orgánica, 0.8% Q : 1.6 %EDAB.....	56
Tabla 9. Profundidad de curado de las resinas experimentales formuladas con 65/35 SiO ₂ :Matriz orgánica, 0.6% Q:1 %EDAB.	57
Tabla 10. Contracción volumétrica de los materiales evaluados.....	59
Tabla 11. Sorción de agua y solubilidad de los materiales evaluados.	60
Tabla 12. Alteración de color de los materiales a base xantiletina.	60
Tabla 13. Parámetro de traslucidez.....	61

Símbolos y abreviaturas

ATR	Reflectancia totalmente atenuada
°C	Grados centígrados
BisGMA	Bisfenolglícildimetacrilato
g	Gramos
Hz	Hertz
IUPAC	Unión Internacional de Química Pura y Aplicada
<i>J</i>	Constante de acoplamiento
mL	Mililitros
MPa	Mega pascales
ppm	Partes por millón
RMN ¹³ C	Resonancia Magnética Nuclear de Carbono-13
RMN ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de Protón
h	hora
FTIR	Espectroscopia Infrarroja con transformada de Fourier
min	minutos
mg	miligramo
TEGDMA	Trietilenglicoldimetacrilato
CM	Matriz metálica
MCC	Matriz cerámica
MCP	Matriz polimérica
mm	milímetro
µm	micrómetro
ANOVA	Análisis de la varianza
F	Fuerza

Introducción

Los polímeros pueden clasificarse de muchas formas, por ejemplo, por su estructura o por su relación costo-producción. Por su estructura se clasifican en lineales, ramificados y entrecruzados. Por su relación costo-producción los polímeros se clasifican en commodities, de ingeniería y de especialidad. De estas dos clasificaciones, son de interés los polímeros entrecruzados y de especialidad por sus relevantes propiedades térmicas y mecánicas, así como sus aplicaciones específicas, como las aplicaciones biomédicas.

Los polímeros, sintéticos o naturales están presentes en cada aspecto de nuestras vidas, en muchos materiales modernos, equipos farmacéuticos, en dispositivos electrónicos, partes de automóviles, equipos médicos, biomateriales, etc. De un tiempo a la fecha, los polímeros han venido reemplazando materiales tradicionales, principalmente por su bajo costo y con la posibilidad de ser adaptados en un sin fin de aplicaciones especiales. Por ejemplo, algunos metales y sus aleaciones han sido reemplazados por materiales poliméricos. Por ejemplo, en el campo de la odontología, las resinas compuestas, las cuales son materiales compuestos a base de polímeros entrecruzados, han sustituido a las amalgamas (aleación de mercurio y plata). Las resinas compuestas para uso dental a base de polímeros entrecruzados además de tener propiedades mecánicas similares a las amalgamas, son estéticas, ya que se formulan con colores similares a los órganos dentales.

Este trabajo, reporta el uso de un compuesto biobasado, extraído del árbol de palisangre (*Brosimum rubescens*), en la formulación de resinas compuestas para uso dental a base de los monómeros BisGMA y TEGDMA. El compuesto extraído, la xantiletina, es fluorescente y otorga la propiedad de fluorescencia a los materiales compuestos, haciéndolos más semejantes a los órganos dentales. Además, la xantiletina también fue utilizada como sustituto del agente de acoplamiento. Esta sustitución es total debido a que la xantiletina provoca un incremento estadísticamente significativo en las propiedades mecánicas de materiales cuando son comparadas con un control.

La presente tesis está ordenada en tres capítulos. El primero está enfocado en los antecedentes que describe la importancia de las resinas compuestas para uso dental. El segundo capítulo es la experimentación, donde se encuentra descrita la metodología experimental y finalmente, el tercer capítulo corresponde a los resultados y la discusión.

Justificación

Conforme la sociedad ha progresado en el ámbito tecnológico, surge la necesidad de desarrollar y optimizar nuevos materiales que sean capaces de satisfacer las necesidades de la sociedad. Los polímeros y los materiales compuestos de base polimérica han sido algunos de los materiales más investigados ya que sus propiedades físicas y químicas los hacen adecuados para diferentes usos. Un claro ejemplo son las resinas compuestas de uso dental (RDC) a base de monómeros metacrilatos, las cuales son utilizadas en odontología en la restauración o sustitución de piezas dentales. Estos materiales compuestos presentan excelentes propiedades mecánicas, aunque existen ciertos inconvenientes que limitan su uso, por ejemplo, la contracción por polimerización, así como el estrés generado durante la reacción de polimerización, las cuales hacen que el material compuesto sea más propenso a fallar. Es por ello que la innovación en el diseño y síntesis de materiales poliméricos con características estructurales específicas promueve la mejora en sus propiedades mecánicas, físicas y químicas. Para generar resinas compuestas a base de polímeros, también es importante el uso de compuestos biobasados que puedan maximizar su biocompatibilidad con los tejidos blandos. El uso de compuestos biobasados como la xantiletina en la formulación de resinas compuestas, sustituye las tierras raras utilizadas actualmente como materiales fluorescentes. Además, sustituye la reacción de silanización del relleno inorgánico (SiO_2) porque genera interacciones entre el SiO_2 y la matriz polimérica a base de BisGMA/TEGDMA. Estas interacciones que son de tipo puente de hidrógeno, incrementan las propiedades mecánicas del material y reducen el estrés durante la reacción de polimerización de los monómeros en la resina compuesta.

Objetivos

Objetivo general

Formular y caracterizar nuevas resinas compuestas para uso dental utilizando la xantilenita como aditivo para otorgar fluorescencia al material y a su vez actuar como agente de acoplamiento.

Objetivos específicos

- Extraer y caracterizar la xantiletina del árbol de palisangre.
- Formular resinas compuestas de base polimérica con xantiletina.
- Evaluar el efecto de la concentración de la xantiletina en las propiedades químicas, ópticas, mecánicas, y fisicoquímicas de una resina compuesta.

Capítulo 1. Marco teórico

1.1. Polímeros

Actualmente, uno de los materiales más utilizados en la industria química son los polímeros. La palabra polímero proviene de las raíces griegas *poli*, que significa muchos, y *mero*, que significa parte; es decir, los polímeros son moléculas de alto peso molecular integradas por muchas partes o elementos repetitivos llamados monómeros, éstos se encuentran unidos por enlaces covalentes¹. La IUPAC define a los polímeros como moléculas de relativo alto peso molecular, cuya estructura está comprendida por la repetición de unidades de moléculas de bajo peso molecular (monómeros). Asumiendo que el término relativo alto peso molecular, es cuando al introducir o remover una o varias de estas unidades de bajo peso molecular no varían sus propiedades².

Algunos polímeros se conocen desde tiempos remotos, en la antigüedad, la gran mayoría de ellos fueron de origen natural, sin embargo, a principios del siglo XX el hombre sintetizó polímeros artificiales. Los polímeros son muy importantes para la vida cotidiana, actualmente son quizá uno de los materiales más utilizados en el mundo, el interés de la humanidad en ellos ha conllevado a la construcción de un sinnúmero de dispositivos, objetos y herramientas que han permitido el desarrollo tecnológico de los últimos años. Este tipo de materiales los encontramos en prácticamente todos los ámbitos, desde nuestro propio cuerpo en uñas, cabello, músculos, tendones, la ropa que vestimos como telas de nylon, algodón, lana, zapatos, hasta aplicaciones tan sofisticadas como computadoras, partes de cohetes espaciales y trajes termo resistentes.

En nuestra vida diaria es común escuchar nombres como “plásticos”, “resinas”, “elastómeros” y “hules”, todos ellos son polímeros formados a partir de diferentes monómeros. La palabra plástico se refiere a un material que puede deformarse hasta conseguir la forma deseada por medio de extrusión, moldeo o hilado. Se obtiene por reacciones de polimerización convencionales y tiene propiedades únicas de elasticidad y flexibilidad. Los plásticos se caracterizan por una alta relación resistencia/densidad, y poseen excelentes propiedades para el aislamiento térmico y eléctrico, además de una buena resistencia a los ácidos, bases y

disolventes, ejemplos de materiales comerciales son el PET (polietilentereftalato), PE (polietileno), PVC (policloruro de vinilo), PS (poliestireno), etc.

El término resina se utiliza para designar cualquier material polimérico puro, esto es, sin aditivos o cargas. Las resinas son productos sólidos que en un principio fueron líquidos, ejemplos comunes de resinas son el poliéster, poliuretano, resinas epoxi, acrílicos y bálsamos.

Los elastómeros son aquellos polímeros que poseen un elevado grado de elasticidad y pueden alargarse de un 25% hasta prácticamente un 700%. Se usan principalmente para cierres herméticos, adhesivos y partes flexibles.

Finalmente, el hule también conocido como caucho es un polímero que puede ser sintético o natural. El monómero del caucho es el isopreno, también conocido como 2-metilbutadieno. El caucho puro es un sólido duro y transparente. De 0 a 10° C es frágil y opaco, y por encima de 20 °C se vuelve blando, flexible y translúcido. y se caracteriza por su elasticidad, resistencia eléctrica y repelencia al agua. El caucho no tratado tiene pocas aplicaciones, se usa en cementos, cintas aislantes y adhesivas y como aislante en zapatos. Sin embargo, el caucho puede ser vulcanizado adquiriendo una elevada resistencia a la abrasión, por lo que es utilizado en los neumáticos de los automóviles, en las cintas transportadoras para fabricar carcasas de equipos de bombeo y tuberías utilizadas para perforaciones con lodos abrasivos.

Adicionalmente, los polímeros se clasifican como homopolímeros, si el monómero que lo conforma es solo uno o copolímero si tienen dos o más monómeros diferentes en la cadena polimérica como se muestra en la **Figura 1**. Existen varios tipos de copolímeros, según la distribución de los monómeros. Si el monómero **A** se copolimeriza con otro **B**, el polímero puede tener una distribución aleatoria de los dos monómeros que lo conforman, también existen los copolímeros en bloque y los copolímeros por injertos; las características y diferencias de estos dos tipos de copolímeros se muestran en la **Tabla 1**³.

La principal diferencia entre los copolímeros de bloque y los de injerto es la posición de las cadenas que los conforman (**Tabla 1**). En los copolímeros de injerto ésta se halla como ramificaciones a lo largo de la cadena. Mientras que los

copolímeros de bloque constan de secuencias largas de los monómeros que los conforman en la cadena principal. Ambos tipos de copolímeros pueden obtenerse por polimerización de adición y polimerización escalonada.

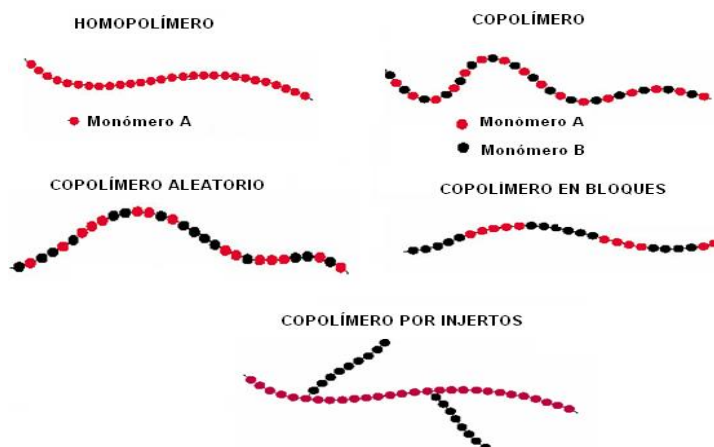


Figura 1. Representación del homopolímero y los diferentes tipos de copolímeros.

Tabla 1. Características de los copolímeros de bloque y de los injertados³.

Copolímeros de bloque	Copolímeros de injerto
<ul style="list-style-type: none"> Copolímeros que constan de secuencias largas de un monómero seguida de secuencias largas de otro monómero $(A)_n(B)_m$. Pueden ser utilizados como elastómeros termoplásticos. 	<ul style="list-style-type: none"> Copolímeros ramificados en que la cadena principal y las ramificaciones están constituidas por monómeros distintos. Si tienen una cadena principal flexible pueden ser utilizados como plásticos de alto impacto.

Otras formas de clasificar un polímero son por su origen y por la relación producción/costo. Por su origen se clasifican en naturales, sintéticos y semisintéticos. Los polímeros naturales son aquellos que están presentes en la naturaleza sin que el hombre haya participado directamente en su obtención, los encontramos en los reinos animal, vegetal y mineral. Proteínas, polisacáridos, el ADN, ARN y algunos lípidos, de origen animal; almidón, celulosa, algodón, seda de origen vegetal y el grafito de origen mineral son algunos ejemplos de polímeros

naturales. La celulosa, que es el componente principal de la pared de todas las células vegetales es un homopolímero natural cuya unidad constitucional es la glucosa (**Figura 2a**). Otro polímero importante de origen animal es la queratina, una proteína compleja de estructura fibrosa y muy resistente que se encuentra en la mayor parte del material contenido en las células que forman la epidermis de la piel, así como las del pelo, las uñas, escamas, plumas, picos, cuernos y pezuñas de los animales (**Figura 2b**). Mientras que el grafito, un alótropo del carbono, es un polímero con una estructura laminar plana, (**Figura 2c**) que forma capas, las cuales pueden separarse o deslizarse una sobre otra, lo que da al grafito la característica de ser buen lubricante, así como un buen conductor de la corriente eléctrica en la dirección de las capas (es resistente al paso de la corriente eléctrica en dirección perpendicular a las mismas) y es utilizado entre otras cosas para construir crisoles que soporten altas temperaturas, en electrodos para la industria electroquímica donde se despiden gases corrosivos y en la industria lapicera.

Dentro de los polímeros sintéticos se encuentran los productos derivados del petróleo que han sido modificados o tratados por la acción del hombre, por ejemplo: el polietileno (PE), utilizado en botellas y envases para almacenamiento de alimentos líquidos, recubrimiento de cables de alta tensión, contenedores de agua e incluso en la construcción de prótesis; el policloruro de vinilo (PVC), es utilizado debido a su rigidez en la fabricación de tuberías, láminas y recubrimientos de suelos, así como para envases de alimentos, aceites y artículos impermeables; el poliestireno (PS), se puede encontrar en vasos desechables, envolturas de algunos alimentos, lámparas, tapones, equipo de refrigeración y por supuesto como espumas aislantes; y el nylon_{6,6}, el cual se fabrica generalmente polimerizando ácido adípico y hexametildiamina, es utilizado en la fabricación de ropa, medias, blusas, camisas, así como paracaídas, redes contra mosquitos, cerdas para cepillos, cuerdas para raquetas de tenis, sogas, redes de pesca e impermeables, ya que no deja pasar el agua además de ser un material de fácil secado. La estructura de algunos polímeros sintéticos se muestra en la **Figura 3**.

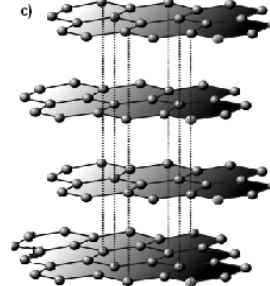
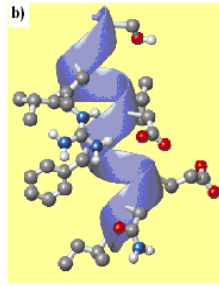
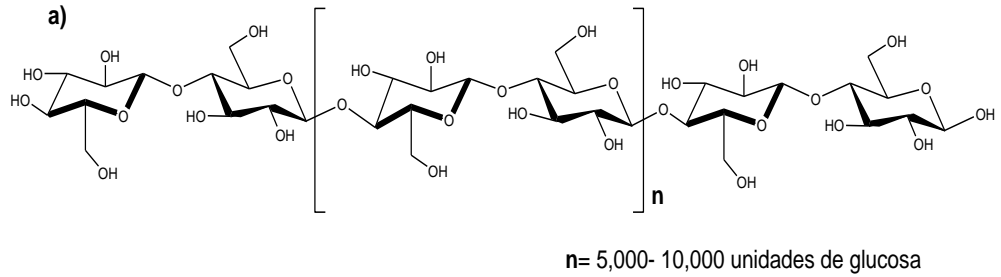


Figura 2. Estructuras de algunos polímeros naturales. a) celulosa, b) α -queratina y c) grafito.

En general, los polímeros sintéticos ofrecen mayores ventajas sobre los polímeros naturales ya que pueden ser diseñados en función de las propiedades requeridas. Además, éstas pueden ser estimadas o predecirse teóricamente. Los polímeros artificiales son el resultado de modificaciones mediante procesos químicos de algunos polímeros naturales, por ejemplo: la ebonita y la nitrocelulosa, ésta última se refiere a una serie de compuestos inflamables y explosivos preparados a partir de una mezcla de ácidos sulfúrico y nítrico con celulosa.

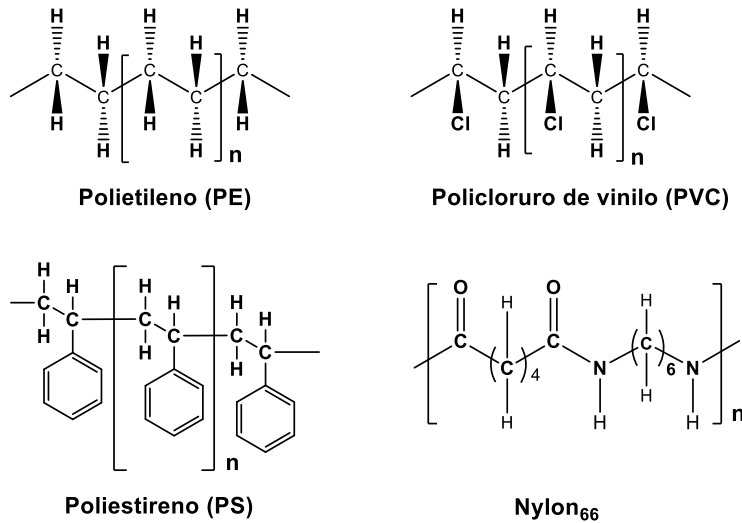


Figura 3. Estructuras de algunos polímeros sintéticos de interés industrial.

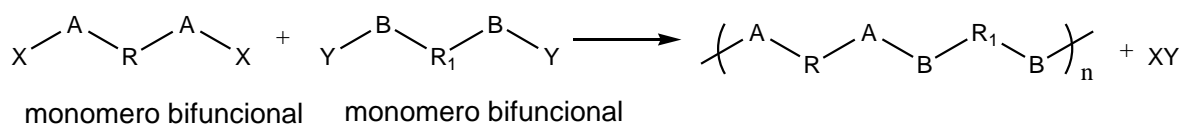
Por su relación producción/costo se pueden distinguir tres grandes grupos:

- polímeros producidos en gran tonelaje (commodities): son aquellos polímeros de gran volumen de consumo y de precio bajo, los principales son el PET, PEHD, PVC, PELD, PP, PS y Nylon.
- Polímeros de ingeniería: son materiales procesables que pueden ser transformados en productos de dimensiones precisas y estables, no pierden sus propiedades mecánicas aún a temperaturas superiores a los 100°C, resistencia a la tensión y con una relación bajo volumen de producción/alto costo, que los diferencia de los de alto volumen/bajo costo, correspondiente a los polímeros de gran tonelaje. Se consideran polímeros de ingeniería a los poliacetales, poliamidas, policarbonatos, poliésteres y polióxido de fenileno. Estos materiales compiten, en el mercado con otros polímeros, así como con materiales no poliméricos que exhiben propiedades similares, principalmente con metales como el aluminio, acero, cobre, hierro, magnesio, zinc y latón. Las principales aplicaciones de estos materiales son en las áreas de electricidad, electrónica, transporte y maquinaria industrial.
- Polímeros de especialidad: son polímeros de ingeniería con propiedades especiales de superficie, optoelectrónicas o conductividad eléctrica. Tienen

una relación producción/alto costo superior a la de los plásticos de ingeniería anteriormente mencionados.

1.2 Monómeros

Los monómeros son moléculas que pueden sufrir una reacción de polimerización y son la parte esencial de la estructura de un polímero, oligómero o copolímero. El proceso químico mediante el cual, por la aplicación de calor, energía mecánica, y/o radiación, reaccionan varias moléculas de un monómero para formar cadenas de múltiples eslabones, con propiedades distintas a las moléculas de partida se le conoce como reacción de polimerización^{4,5}. Los monómeros utilizados en la polimerización por pasos o etapas son básicamente los mismos que se utilizan en reacciones de condensación en química orgánica, que dan como resultado ésteres, amidas, iminas, carbonatos, etc. La diferencia principal es que los reactivos utilizados (monómeros) para la polimerización son bifuncionales, es decir, tienen al menos dos grupos funcionales reactivos o más (**Figura 4**). La unidad repetitiva de los polímeros obtenidos por policondensación, tiene menor número de átomos que en los monómeros, esto es debido a la formación de productos secundarios durante el proceso de polimerización.



Donde:

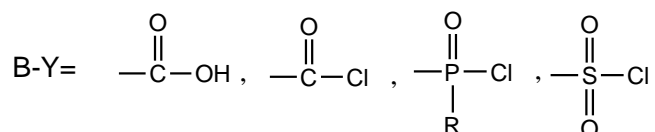
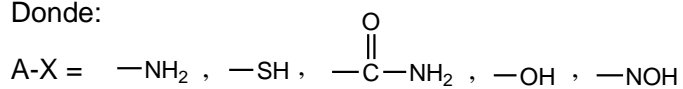


Figura 4. Reacción de polimerización con monómeros bifuncionales.

Algunos monómeros comúnmente utilizados en la polimerización por etapas se muestran en la **Tabla 2**⁶.

Por otro lado, los monómeros utilizados en la polimerización por adición tienen la característica de poseer dobles enlaces, los cuales pueden polimerizar vía radicales libres, por polimerización aniónica o catiónica. Algunos monómeros con insaturaciones se muestran en la **Tabla 3**⁶.

Tabla 2. Estructuras de algunos polímeros de policondensación sintéticos.

Monómeros	Unidad constitucional repetitiva	Tipo					
$\text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl} + \text{HO}-\text{R}_1-\text{OH}$	$\left[\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	Policarbonatos					
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2 + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\left[\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}-\text{R}_1 \right]_n$	Poliamidas (Nylon)					
$\text{H}_2\text{N}-\text{R}_1-\text{NH}_2 + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$			$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_1 \right]_n$	Poliéster	$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$
$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{HO}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{OH}$	$\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}_1 \right]_n$	Poliéster					
$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{Cl}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}_2-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$			$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\left[\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}-\text{R}_2-\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	Poliuretano		
$\text{HO}-\text{R}_1-\text{OH} + \text{O}=\text{C}=\text{N}-\text{R}_2-\text{N}=\text{C}=\text{O}$	$\left[\text{O}-\text{R}_1-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{H}-\text{R}_2-\text{H}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$	Poliuretano					

Tabla 3. Estructuras de algunos polímeros obtenidos vía radicales libres.

Monómero	Unidad constitucional repetitiva	Nombre (Abreviatura)
<p>Etileno</p> $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right]_n$	<p>Polietileno (PE)</p>
<p>Propileno</p> $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	<p>Polipropileno (PP)</p>
<p>Cloruro de vinilo</p> $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{Cl} \end{array} \right]_n$	<p>Poli(cloruro de vinilo) (PVC)</p>
<p>Acrilonitrilo</p> $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{CN}}{\text{CH}}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{CN} \end{array} \right]_n$	<p>Poliacrilonitrilo (PAN)</p>
<p>Estireno</p> $\text{H}_2\text{C}=\underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}}$	$\left[\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	<p>Poliestireno (PS)</p>

1.3 Síntesis de Polímeros

Los polímeros pueden ser obtenidos por dos mecanismos de reacción^{7,8}:

I.3.1 Polimerización por etapas o pasos

I.3.2 Polimerización en cadena

1.3.1 Polimerización por etapas

En la reacción de polimerización por etapas la unidad constitucional repetitiva del polímero no necesariamente tiene los mismos átomos que el monómero. Un caso especial de la polimerización por etapas son las reacciones de policondensación. La policondensación consiste en la unión de moléculas polifuncionales por reacciones comunes de esterificación, transesterificación, sustitución nucleofílica acílica, amidación, etc. Se efectúan con la eliminación de una molécula de bajo peso molecular como por ejemplo agua, un hidrácido, amoníaco u otro compuesto de bajo peso molecular. Las reacciones de policondensación se llevan a cabo con calentamiento o por la acción de los mismos reactivos empleados con reacciones análogas entre moléculas monofuncionales. Consisten en una serie de reacciones entre una cadena en crecimiento y una molécula pequeña, o entre dos cadenas en crecimiento. Unas de las reacciones de polimerización comunes por condensación son por la reacción de Schotten-Baumann y transesterificación.

La reacción de Schotten-Baumann, consiste en la reacción de un glicol (alquílico o aromático) con fosgeno o un glicol (alquílico o aromático) con biscloroformiato o haluro de acilo. Por ejemplo, los compuestos hidroxilados reaccionan con fosgeno para formar policarbonatos de alto peso molecular (**Figura 5**), la conversión toma lugar rápidamente con rendimientos altos a cualquier temperatura. Sin embargo, es una ruta riesgosa, debido al uso de fosgeno. La piridina es importante en esta ruta sintética, debido a que forma clorhidrato de piridina, neutralizando así el ácido clorhídrico formado en la reacción⁷.

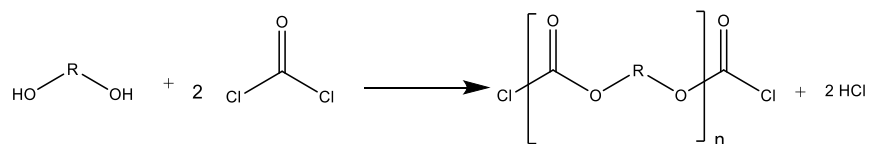


Figura 5. Reacción de Schotten-Baumann, para obtener polímeros de alto peso molecular.

La formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato es relativamente más lenta y se da a temperaturas arriba de 50°C (**Figura 6**).

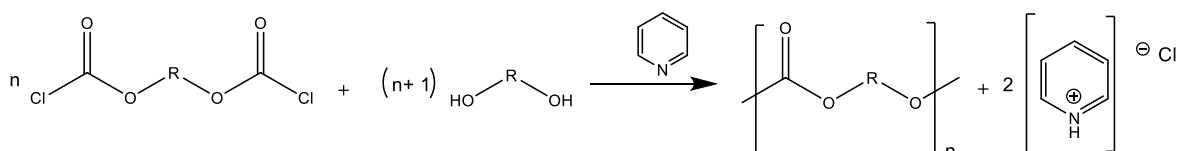


Figura 6. Formación de policarbonatos a partir de un glicol con biscloroformiato.

El otro método para la preparación de polímeros por condensación, es la transesterificación de diésteres con dioles⁹.

Esta síntesis se lleva a cabo en presencia de catalizadores alcalinos a temperaturas entre 120 y 220°C¹⁰. Este método es muy útil para la preparación de policarbonatos alifáticos de alto peso molecular y tiene la ventaja de no formar sales como subproductos. En el caso de los policarbonatos aromáticos, la transesterificación de compuestos hidroxilados aromáticos con dialquil carbonatos es relativamente lenta aún a temperaturas cercanas a 200°C y en presencia de fuertes catalizadores alcalinos (**Figura 7**).

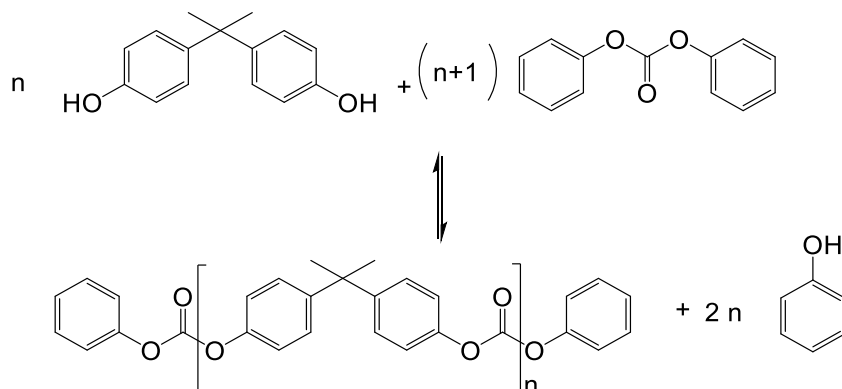


Figura 7. Transesterificación de diésteres de ácidos con compuestos dihidroxi.

1.3.2 Polimerización en cadena

Un polímero obtenido en cadena la unidad constitucional repetitiva conserva el mismo número de átomos que el monómero, como se ve a continuación, **Figura 8**.

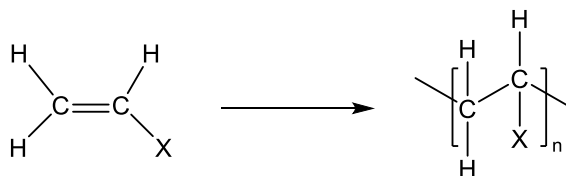


Figura 8. Representación de un monómero a su unidad constitucional repetitiva.

La polimerización en cadena puede ser aniónica, catiónica o vía radicales libres. Una polimerización por radicales libres es una reacción que como su nombre lo indica, se inicia por radicales libres y sigue el mecanismo en cadena. La obtención de polímeros vía radicales libres se puede realizar partiendo de diferentes tipos de monómeros conteniendo uno o más dobles enlaces¹¹⁻¹⁴. Los monómeros pueden ser vinílicos, por ejemplo, el divinilcarbonato, dimetacrílicos como el BisGMA y el TEGDMA, acrílicos como el ácido acrílico y también pueden ser dialílicos como por ejemplo el dialilcarbonato de dietilenglicol, **Figura 9**.

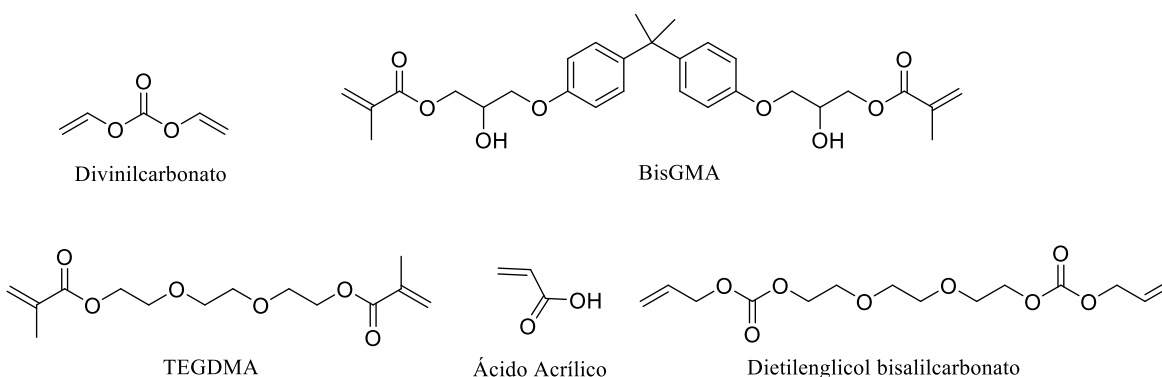


Figura 9. Monómeros que polimerizan vía radicales libres.

Los monómeros que contienen un solo doble enlace producen polímeros lineales y/o ramificados, mientras que los monómeros con más de un doble enlace, producen polímeros entrecruzados. Algunos polímeros entrecruzados son de suma importancia, por ejemplo el dialilcarbonato CR-39 forma plásticos con aplicaciones

en óptica, los dialilftálicos se utilizan en moldes resistentes al calor, el trialilcianurato a bajas concentraciones se utiliza como agente entrecruzante en una amplia variedad de plásticos, el copolímero de los monómeros BisGMA y TEGDMA se utilizan como biomateriales en la formulación de resinas compuestas para uso dental, etc¹⁵. Las redes tridimensionales producidas por el entrecruzamiento de los monómeros bifuncionales que polimerizan vía radicales libres pueden presentarse de la siguiente manera (**Figura 10**).

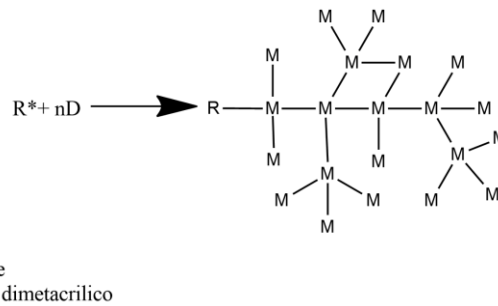


Figura 10. Red tridimensional formada por monómeros dimetacrílicos bifuncionales.

1.4 Materiales compuestos

Un material compuesto se define como un sistema o combinación de materiales constituido a partir de la unión de dos o más componentes (insolubles entre sí)¹⁶. Estos materiales compuestos presentan dos elementos principales: material de refuerzo y matriz orgánica. La combinación de estos componentes origina materiales con mejores propiedades que las partes que los componen por separado¹⁷.

La matriz orgánica es un elemento indispensable del material compuesto y cumple diferentes funciones entre las cuales destacan la transmisión de los esfuerzos al material de refuerzo a través de la interfaz (frontera entre el material de refuerzo y la matriz), protegen al material de los esfuerzos de compresión, unen las diferentes partículas del material de refuerzo por medio de fuerzas adhesivas, resguarda al material de la humedad, ataque químico, entre otras.

1.4.1 Clasificación de materiales compuestos

En general, los materiales compuestos se clasifican de acuerdo al tipo de material que esté conformando a la matriz (**Figura 11**).

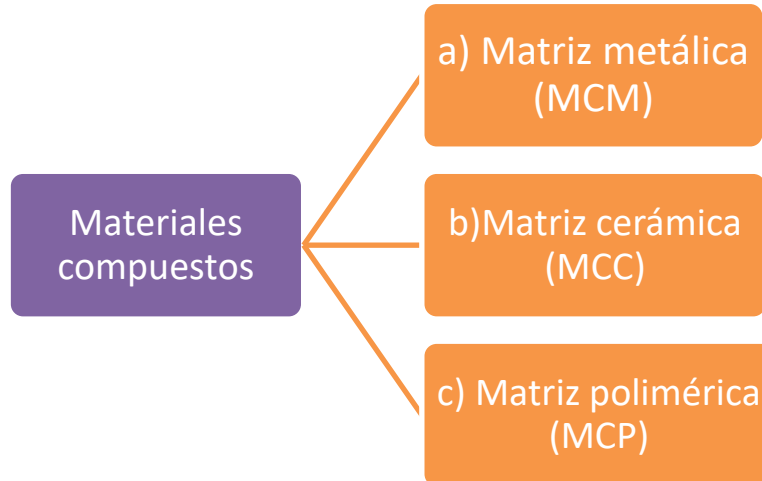


Figura 11. Clasificación de material compuesto.

- a) Los materiales compuestos de matriz metálica (MCM), tienen aplicaciones en un amplio rango de temperaturas, poseen los mayores valores de dureza, tienen alta conductividad térmica y eléctrica. Además, comparado con metales puros o aleaciones, tienen mayor resistencia a la fatiga y a la abrasión. Por otro lado, el uso de metales en un material compuesto representa ciertas desventajas como el de ser muy pesados y susceptibles a la corrosión¹⁸.
- b) Los materiales compuestos con matriz cerámica (MCC) están constituidos por elementos metálicos y no metálicos. Los materiales cerámicos, al poseer una densidad muy baja y un módulo de elasticidad muy alto, son muy útiles para elaborar materiales compuestos. La desventaja principal de este tipo de materiales es su fragilidad, lo que los hace ser muy susceptibles a tener defectos estructurales¹⁹.
- c) Los materiales compuestos de matriz polimérica (MCP) se consideran como los más desarrollados, además de que encuentran una gran variedad de aplicaciones. Aunado a ello, los MCP pueden ser fabricados de manera muy sencilla. Los MCP resultan de una combinación entre un relleno de alto desempeño y una matriz orgánica polimérica. En este tipo de sistemas, el

refuerzo provee de mejores propiedades mecánicas al material, mientras que la matriz orgánica distribuye las cargas y aumenta la resistencia al desgaste y a la corrosión de tal manera que las propiedades mecánicas son directamente proporcionales a las propiedades del material de refuerzo¹⁸⁻²¹. Un ejemplo de material compuesto de matriz polimérica son las resinas compuestas utilizadas en odontología²².

1.5 Resinas compuestas

Las resinas compuestas son materiales sintéticos y se definen como “combinaciones tridimensionales de por lo menos dos materiales químicamente diferentes con una interfase distinta, obteniéndose propiedades superiores a las que presentan sus constituyentes de manera individual”²³.

1.5.1 Composición de las resinas compuestas

Las resinas compuestas están constituidas por tres materiales químicamente diferentes: la matriz orgánica o matriz polimérica, el relleno inorgánico o fase dispersa y un agente de unión entre ellas^{23,24} (**Figura 12**).

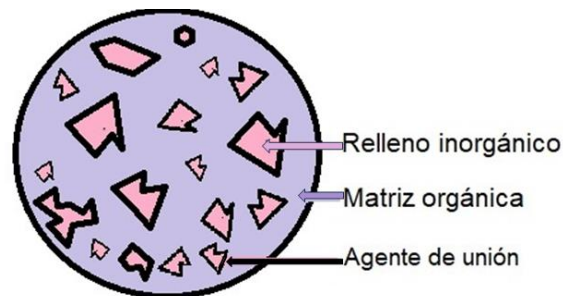


Figura 12. Composición de una resina compuesta.

1.5.2 Matriz orgánica

La matriz orgánica de las resinas compuestas, está constituida básicamente por un sistema de monómeros mono, di- o trifuncionales y un sistema iniciador²⁵. El sistema iniciador en las resinas compuestas fotopolimerizables es una alfa-dicetona (canforquinona) usada en combinación con un agente activador comúnmente una amina alifática terciaria como el dimetilamino benzoato de etilo (EDAB), que actúa como coiniciador y permite la polimerización en un intervalo clínicamente

aceptable²⁶. En las resinas termopolimerizables el iniciador es un peróxido, generalmente peróxido de benzoílo²⁷.

El monómero más utilizado en resinas compuestas para uso dental es el BisGMA. El BisGMA es un monómero dimetacrilato altamente viscoso, por lo que para facilitar el proceso de fabricación del material compuesto y su manipulación clínica, se diluye con otros monómeros de baja viscosidad (bajo peso molecular) como el trietilenglicol-dimetacrilato (TEGDMA), el etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) y el dimetacrilato de uretano (UDMA)^(28; 29) (**Figura 13**).

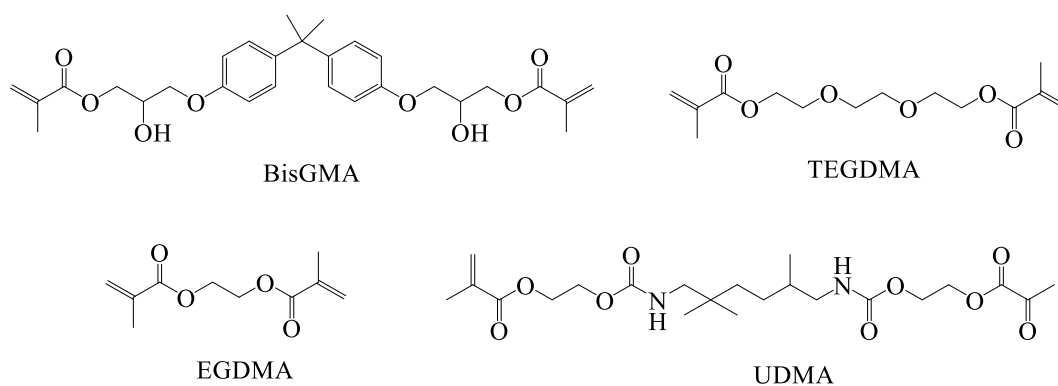


Figura 13. Monómeros usados en la matriz orgánica de resinas dentales.

1.5.3 Relleno inorgánico

Este componente de la resina compuesta lo conforma lo que se denomina partículas de carga que ofrecen estabilidad dimensional a la matriz orgánica con la finalidad de mejorar sus propiedades mecánicas²⁸. Las partículas de carga son incorporadas a la fase orgánica para mejorar las propiedades físico-mecánicas de la matriz orgánica, de ahí que la incorporación del mayor porcentaje posible de relleno inorgánico sea un objetivo fundamental. Gracias al relleno se consigue reducir el coeficiente de expansión térmica²⁹, disminuir la contracción final de la polimerización³⁰, mejorar la manipulación e incrementar la estética³¹. Las partículas de carga utilizadas para el relleno son normalmente partículas de SiO₂ de diversos tamaños³². Este tipo de partículas pueden ser obtenidas de diferentes maneras. Una de ellas consiste en triturar mecánicamente un bloque cerámico natural o sintético, otra es a través de tratamientos químicos³³. Con frecuencia se clasifican a las

resinas compuestas en función del tamaño de las partículas de relleno en resinas de macropartículas (partículas grandes de 10 μm), micropartículas (partículas de 1 a 5 μm) y nanopartículas (partículas menores al 0.1 μm)³⁴.

1.5.4 Agente de acoplamiento

Durante el desarrollo inicial de las resinas compuestas, Bowen demostró que las propiedades óptimas del material dependían de la formación de una unión fuerte entre el relleno inorgánico y la matriz orgánica³⁵⁻³⁷. La unión de estas dos fases se logra con un agente de acoplamiento que tiene características del relleno así como de la matriz polimérica. El agente responsable de esta unión es una molécula bifuncional denominado silano³⁸ o 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato³⁹.

Los silanos son un grupo de compuestos orgánicos que tienen la particularidad de reaccionar con sustratos orgánicos e inorgánicos, así como consigo mismos y con otros silanos. Esto lo logran a través de complejas reacciones de hidrólisis y condensación para formar una gran variedad de estructuras híbridas orgánicas e inorgánicas⁴⁰.

El agente de unión 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato (MPTMS) (**Figura 14**), es una molécula bifuncional capaz de reaccionar consigo misma, con el relleno y con los grupos metacrilato de la matriz polimérica⁴¹. La cantidad de reacciones que se producen entre estos grupos determinará la eficacia del agente de acoplamiento⁴².

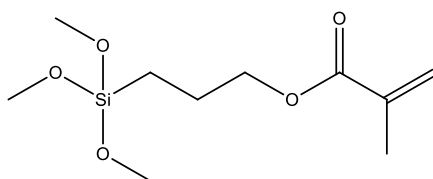


Figura 14. Molécula de 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato.

Los grupos metoxi- (-OCH₃) del silano reaccionan con los grupos silanol (-SiOH), los cuales están localizados en la superficie de las partículas de relleno inorgánico y forman enlaces covalentes denominados siloxanos (-Si-O-Si-) (**Figura 15**).

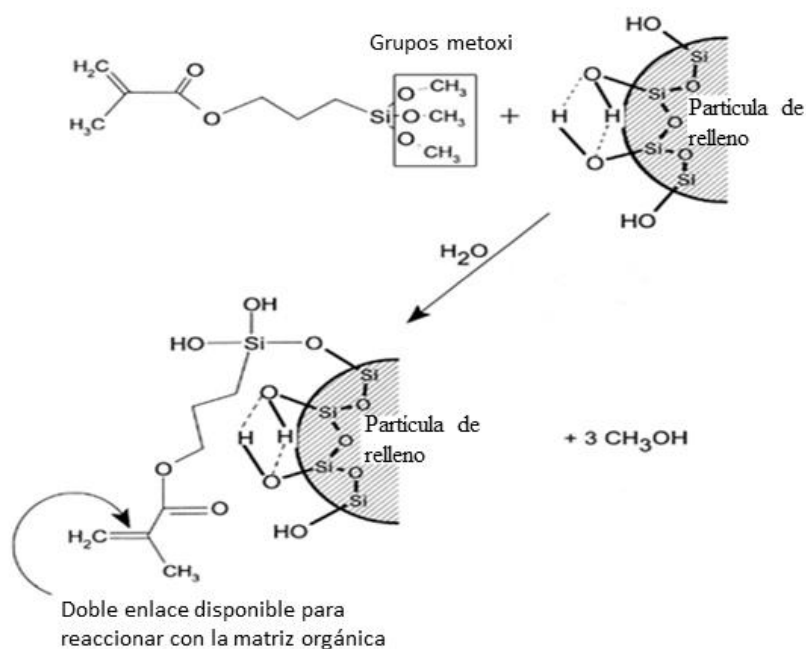


Figura 15. Silanización del material de relleno.

El grupo metacrilato de la molécula del agente de acoplamiento 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato o silano, queda libre para formar enlaces covalentes una vez que polimeriza con otros metacrilatos provenientes de la matriz orgánica, completando así el proceso de acoplamiento⁴³⁻⁴⁵. El 3-(trimetoxisilil)propil metacrilato mejora las propiedades físicas y mecánicas de la resina compuesta, pues establece una transferencia de tensiones de la fase que se deforma fácilmente (matriz orgánica) para la fase más rígida (partículas de relleno). Además, estos agentes de acoplamiento previenen la penetración de agua en la interfase BisGMA/partículas de relleno, promoviendo una estabilidad hidrolítica en el interior de la resina⁴⁶.

1.6 Fluorescencia en resinas dentales

La fotoluminiscencia es la capacidad de una sustancia de emitir luz desde estados electrónicamente excitados inmediatamente después de la absorción de la radiación. Se observa en todos los estados de la materia, tanto en compuestos orgánico como inorgánicos. Este fenómeno ocurre a través de la absorción de fotones seguida de la emisión espontánea de nuevos fotones con menos energía

que los absorbidos previamente. Dependiendo de la naturaleza del estado excitado, la fotoluminiscencia se puede subdividir en fosforescencia y fluorescencia. En la fosforescencia, existe una transición de un estado triplete al estado fundamental y, debido a que esto es una transición prohibida, su emisión es pequeña, con emisiones de vida útil larga, que normalmente oscilan entre milisegundos a segundos después de la eliminación de la fuente de energía. En la fluorescencia, se produce la emisión de fotones desde el estado singulete, y esta transición permitida tiene emisiones mucho más rápidas, con tiempos de vida cercanos a los 10 nano segundos (10×10^{-9} segundos). Una sustancia puede exhibir fosforescencia, fluorescencia o ambas, dependiendo de las especies luminiscentes en su composición⁴⁷.

Los dientes humanos son naturalmente fluorescentes porque la luz ultravioleta es fácilmente absorbida por el material luminiscente presente en los tejidos dentales. Tanto el esmalte como la dentina son tejidos fluorescentes, pero el esmalte produce fluorescencia débil porque contiene una pequeña cantidad de material orgánico fluorescente. En general, los dientes muestran un color blanco azulado bajo luz ultravioleta. El espectro de fluorescencia del esmalte natural exhibe picos máximos de luminiscencia a 450 nm, mientras que la dentina presenta picos a 440 nm⁴⁸. En 1911, Stübel sugirió que los dientes de los conejos, cuando se colocaron bajo la luz ultravioleta, cambiaron su coloración a blanco azulado. En 1928, Benedict observó que la fluorescencia de la dentina en los humanos era más grande y más azul que el esmalte. Este hecho lo asoció a la mayor porción orgánica fluorescente, lo que luego se confirmó por Armstrong en 1963. Benedict también observó que las áreas de las lesiones del esmalte blanco mostraron una fuerte reducción de la intensidad de la fluorescencia, que era indicativa de actividad cariogénica.

Los estudios afirman que la fluorescencia contribuye a la apariencia final de restauraciones estéticas, al proporcionar una percepción visual mucho más cercana a los dientes reales. Dado que los componentes básicos de las resinas dentales no son capaces de promover la fluorescencia, las especies fluorescentes que se han

agregado para mejorar esta propiedad en los materiales dentales son óxidos inorgánicos de tierras raras como; óxidos de europio, cerio, terbio, iterbio, disprosio y/o samario. Las primeras evidencias sobre la fluorescencia en los dientes naturales fueron entre los años 20's y 50's. La fluorescencia se percibe mejor en presencia de radiación Ultravioleta (UV), y su reproducción durante la fabricación de restauraciones debe ser considerado ya que los pacientes circulan bajo condiciones variadas, donde muchas veces está presente la radiación UV. A pesar de relevancia de esta propiedad óptica, se sabe poco sobre la fluorescencia de los dientes naturales y materiales de restauración.

La fluorescencia de la dentina es causada por una gran cantidad de material orgánico, pero la naturaleza de esta autofluorescencia sigue siendo controvertido. Según los estudios, las proteínas de dentina muestran un comportamiento óptico similar al del aminoácido triptófano, a la tirosina e hidroxipiridina. Sin embargo, según Fukushima et al., la fluorescencia de la dentina es causada por la presencia de un complejo de hidroxiapatita-piridinolina. Para estos autores, existe una inconsistencia espectral entre la dentina y el triptófano, tirosina o moléculas de hidroxipiridina, porque tales moléculas tienen una emisión de 350 a 400 nm, respectivamente, mientras que la dentina presenta emisión de 440 nm. Estos estudios refuerzan la hipótesis de que el fenómeno de la fluorescencia dental es probablemente un resultado de la acción de múltiples agentes, haciendo así su comportamiento óptico aún más difícil de predecir⁴⁹.

En las últimas décadas, las propiedades de fluorescencia de la sustancia dental han llamado la atención de los investigadores en odontología. Esto ha derivado en el desarrollo de nuevos materiales restauradores estéticos de resinas compuestas que emiten fluorescencia. La fluorescencia en los compuestos dentales todavía se obtiene mediante la adición de componentes inorgánicos al material, dichos materiales son opacos y podrían disminuir el paso de la luz de fotoactivación a través del composite, reduciendo así la profundidad de curado. Teniendo esto en cuenta, se deben explorar nuevos enfoques para conferir fluorescencia a un compuesto dental.

En la naturaleza existen productos naturales fluorescentes, entre estos productos naturales se encuentran las cumarinas. La xantiletina es una piranocumarina natural que puede extraerse de un árbol llamado palisangre. El palisangre es llamado también sanguina, debido a la liberación de una secreción roja que da la impresión de que la madera sangra⁵⁰. El palisangre (*Brosimum rubescens*) es también conocido como granadillo, lechoso o mirapiranga⁵¹. Es un árbol de la familia de las moráceas y nativo de América del Sur. La corteza del árbol es de color castaño, fibroso, además su albura es amarilla y el duramen rojizo. En las amazonas se utilizaban extractos con alcohol de la madera de palisangre para prevenir algunas enfermedades y remedios para mejorar la salud⁵². Actualmente, compuestos derivados de esta especie de árbol son empleados en la medicina como fuente de ingredientes biológicos debido a su bioactividad y propiedades farmacológicas, por sus propiedades antifúngicas, antibacterianas y antivirales^{53,54}. Las cumarinas también se han empleado para la fabricación de materiales compuestos híbridos con aplicaciones en diodos emisores de luz debido a su sistema π conjugado que facilita la deslocalización electrónica^{55,56}. Sin embargo, no existen reportes de biomateriales compuestos híbridos fluorescentes a base de cumarinas, con aplicaciones odontológicas.

Es de interés para este trabajo la formulación de materiales compuestos de uso odontológico a base de la piranocumarina xantiletina que es un producto natural, así como la evaluación del efecto de su incorporación en las propiedades mecánicas y ópticas.

Capítulo 2. Metodología Experimental

2.1 Reactivos y caracterización

Los reactivos y disolventes utilizados en el presente trabajo; bisfenol A glicero dimetacrilato, trietilen glicol dimetacrilato, canforquinona, etil-4-(dimetilamino)benzoato, etanol, acetona y cloroformo fueron comprados en Sigma-Aldrich. La caracterización de la xantiletina se realizó por RMN, FT-IR, UV-Vis y fluorescencia. Los espectros de RMN fueron obtenidos con un espectrómetro Bruker 1400 (400-MHz) con cloroformo deuterado (Bruker, Inc. Palo Alto, CA, USA). Los espectros de FT-IR fueron obtenidos con un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo Frontier utilizando la técnica de reflectancia totalmente atenuada (ATR) (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). Los espectros de UV-Vis fueron obtenidos con un espectrofotómetro Lambda 2s (Perkin Elmer, Waltham, MA, USA). La evaluación mecánica de las resinas formuladas se llevó a cabo a través del ensayo de flexión de 3 puntos que fue realizado en una máquina universal de ensayos mecánicos (Instron 1100; Mas, USA).

2.2. Extracción y caracterización de Xantiletina

Se adquirió madera del árbol de palisangre. Posteriormente, un pedazo de madera con peso de 10 g fue triturado en pedazos de 0.5 mm de ancho por 8 mm de largo. Una vez cortada la madera, se realizó la primera extracción con el siguiente procedimiento. Se colocaron los 10 g de la madera triturada en un vaso de precipitado con 120 mL de cloroformo en agitación constante a una temperatura de 40 °C. El cloroformo adquirió una coloración amarilla translúcida, el proceso se repitió 3 veces. El cloroformo utilizado en la extracción se evaporó obteniendo un sólido amarillo con un peso de 0.9836 g. El producto obtenido fue la xantiletina y se caracterizó por RMN, FT-IR, Uv-Vis y fluorescencia.

Xantiletina: FT-IR (KBr) $\nu_{\text{max}} \text{ cm}^{-1}$: 1750 $\nu_{\text{C=O}}$, 1220 y 1158 $\nu_{\text{C-O-C}}$; 1622, 1500 $\nu_{\text{C=C}}$ aromático, 2974, 2926, 2846 ν_{CH} metilo).

Xantiletina RMN-¹H (δ , CDCl₃, 400 MHz): 1.43 (6H, s, H10), 5.86 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H7), 6.27 (1H, d, $J = 8.0$ Hz, H3), 6.49 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H6), 6.77 (1H, s, H9), 7.42 (1H, s, H5) and 7.92 (1H, d, $J = 12.0$ Hz, H4).

2.3. Rendimiento cuántico de fluorescencia de la xantiletina

Para determinar el rendimiento cuántico de fluorescencia se prepararon soluciones diluidas de la xantiletina en un rango de concentración de 1×10^{-6} a 6×10^{-6} M. Además, se prepararon soluciones de la misma concentración del compuesto curcumina, utilizado como referencia. Se adquirieron los espectros de absorción y emisión de cada una de las soluciones de la muestra y de la referencia. Durante el experimento se tomaron en cuenta las siguientes consideraciones:

- ❖ Todos los espectros de absorción deben mostrar bandas de absorción y emisión bien definidas.
- ❖ La absorbancia no debe superar el valor de uno en los espectros de absorción.
- ❖ Las condiciones experimentales en las que se adquieren los espectros deben ser iguales para todas las muestras. Los slits de emisión y excitación deben ser iguales para la adquisición de todos los espectros (10 o 5 son valores que dan buenos resultados). En caso de utilizar un filtro de atenuación debe utilizarse en la adquisición de todos los espectros.
- La longitud de onda de excitación para obtener los espectros de emisión fue la λ_{\max} observada en el espectro de absorción UV-Vis.
- La intensidad del espectro de emisión incremento de manera proporcional con la concentración. El método no es aplicable para aquellos compuestos que presentan apagamiento por aumento de la concentración.
- La línea base de todos los espectros se ajustó a 0 antes de analizar los resultados.

Con los datos obtenidos de los espectros de absorción y emisión se determinó el rendimiento cuántico de la xantiletina utilizando la siguiente ecuación:

$$\Phi_x = \Phi_{ST} \left(\frac{Grad_x}{Grad_{ST}} \right) \left(\frac{\eta_x^2}{\eta_{ST}^2} \right) \dots\dots\dots(1)$$

Donde Φ_x es el rendimiento cuántico de la muestra, Φ_{ST} es el rendimiento cuántico del estándar, $Grad_x$ y $Grad_{ST}$ representan los gradientes obtenidos de la intensidad de fluorescencia como función de la absorbancia de las muestras y del estándar respectivamente. η_x y η_{ST} son los índices de refracción de los disolventes empleados para preparar las soluciones de las muestras problema y del estándar, respectivamente.

Para obtener los valores de $Grad_x$ y $Grad_{ST}$ se graficaron los valores del máximo de emisión como función del máximo de absorción. Los datos se ajustaron por regresión lineal por mínimos cuadrados y deben cumplir con la condición $R^2 \approx 1$. El valor de la pendiente corresponde a $Grad_x$ o $Grad_{ST}$ de la muestra problema o el compuesto de referencia. Los datos obtenidos se sustituyeron en la ecuación junto con los valores de rendimiento cuántico del estándar e índice de refracción de los disolventes utilizados tomados de la literatura.

2.4. Formulación de resinas compuestas con xantiletina

En un vidrio de reloj se colocó el relleno SiO_2 sin silanizar con xantilenita y la matriz orgánica. En la **Tabla 4** se muestran los porcentajes en peso utilizados en la formulación de las resinas dentales. Los materiales fueron mezclados de forma manual utilizando una espátula plástica hasta la obtención de una mezcla homogénea. Los materiales compuestos fueron preparados e inmediatamente utilizados.

2.5 Valoración de propiedades de las resinas compuestas

2.5.1 Resistencia flexural y módulo de flexión

La resistencia flexural de los materiales compuestos se evaluó con base en lo establecido en el punto 7.11 de la Norma Internacional ISO-4049 Dentistry-Polymer-based filling, restorative and luting materials (Materiales de uso odontológico de base polimérica para la cementación y restauración), mientras que el módulo de flexión fue evaluado con la especificación no. 27 ANSI/ADA.

Con el material compuesto fotopolimerizable de cada material previamente formulado descrito en la **sección 2.4**, se prepararon probetas de 25 x 2 x 2 mm en un conformador de acero inoxidable. En la parte inferior y superior del material fotopolimerizable se colocó una tira de celuloide y un portaobjetos de vidrio. Las probetas fueron con una intensidad de 1000 mW/cm² utilizando una lámpara de fotoactivación de tipo LED (Bluephase 16i, Ivoclar-Vivadent). Las probetas fueron fotoactivadas tres veces por cada lado durante 10 segundos para dar un tiempo total de 60 segundos. La polimerización comenzó en el centro de la probeta y alternadamente a cada lado. Después de sacar la probeta del conformador, los excedentes fueron retirados con papel abrasivo grano 600 y 1200. Posteriormente, se midieron sus dimensiones con una exactitud de 0.01 mm utilizando un calibrador digital. Las probetas fueron mantenidas en agua destilada a 37 °C durante 24 horas.

Tabla 4. Formulación de las resinas control y experimentales.

Material compuesto	Matriz orgánica 35 % en peso				Relleno 65 % en peso	
	BisGMA %wt	TEGDMA %wt	CQ %wt	EDAB %wt	SiO₂ (%wt)	Xantiletina %wt
Control 1						-
Experimental 1						3
Experimental 2	70	30	0.5	1	65	5
Experimental 3						10
Experimental 7	70	30	0.8	1.6	65	5
Material compuesto	Matriz orgánica 30 % en peso				Relleno 70 % en peso	
	BisGMA %wt	TEGDMA %wt	CQ %wt	EDAB %wt	SiO₂ (wt%)	Xantiletina %wt
Control 2						-
Experimental 4	70	30	0.5	1	70	3
Experimental 5						5
Experimental 6						10
Experimental 8	70	30	0.8	1.6	70	5

Para el ensayo de flexión de tres puntos, las probetas fueron colocadas en una máquina universal de pruebas mecánicas sobre dos soportes cilíndricos de 2 mm de diámetro, paralelos entre sí y a una distancia entre sus centros de 20 mm, como se muestra en la **Figura 16**. La prueba mecánica se realizó utilizando una celda de carga de 1 kN, con una velocidad del cabezal de 1 mm por minuto. Para la captura de los datos se utilizó el programa Series IX.

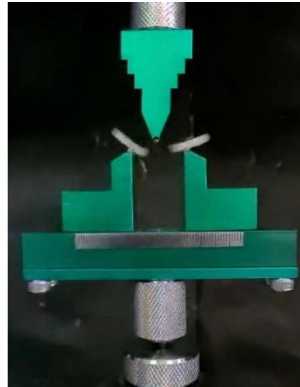


Figura 16. Ensayo de flexión de tres puntos.

La resistencia flexural fue calculada mediante la siguiente fórmula:

$$\sigma = \frac{3Fl}{2bh^2} \dots\dots\dots(2)$$

Donde:

σ = Resistencia flexural [MPa]

F = Fuerza al momento de la fractura [N]

l = distancia entre los soportes [mm]

b = ancho de la probeta [mm]

h = altura de la probeta [mm]

El módulo de flexión fue calculado con la siguiente fórmula:

$$E = \frac{F_1 l^3}{4bh^3 d} \dots\dots\dots(3)$$

Donde:

E= Módulo de flexión (MPa)

F1= Fuerza registrada donde la deformación deja de ser directamente proporcional a la fuerza registrada en el gráfico (N)

l= Distancia entre los dos soportes

b= Ancho de la probeta (mm)

h= Altura de la probeta (mm)

d= Flexión de la probeta (mm)

Se obtuvieron un total de 3 valores de resistencia flexural y módulo de flexión para cada grupo evaluado.

2.5.2 Profundidad de curado

Se utilizó un molde de acero inoxidable para la preparación de una muestra cilíndrica con dimensiones de 6 mm de largo y 4 mm de diámetro. El molde se colocó sobre una tira de película transparente y sobre un portaobjetos de vidrio. A continuación, se llenó el molde con la resina, teniendo cuidado de excluir las burbujas de aire. El molde se llenó ligeramente en exceso y se colocó una segunda tira de película transparente en la parte superior, seguida por el segundo portaobjetos de vidrio. El molde y las tiras de película entre los portaobjetos de vidrio se presionaron para eliminar el exceso de material. El material compuesto se irradió durante 30 segundos por la parte superior para determinar la profundidad de curado. Inmediatamente después de completar la irradiación, la muestra fue retirada del molde y el material sin polimerizar se removió con una espátula de plástico. La altura del cilindro de material curado se midió utilizando un calibrador digital (vernier) con una precisión de ± 0.1 mm y se dividió el valor entre dos. Este valor se registró como la profundidad de curado.⁵⁷

2.5.3 Cinética de polimerización

Se utilizó un espectrofotómetro infrarrojo para medir la velocidad de polimerización y el grado de conversión de los dobles enlaces. Se empleó el software del espectrofotómetro en modo de escaneo continuo en el rango de 1500 a 1800 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} y una velocidad de espejo de 2.8 mm/s. Con esta configuración, se adquirió un escaneo cada segundo durante la fotoactivación.

Una pequeña muestra ($n = 3$) de resina compuesta se colocó en la celda de diamante del equipo, luego se colocó una lámina de celuloide y un portaobjetos de vidrio para estandarizar la distancia entre la punta de la unidad de fotopolimerización y el diamante de la unidad de ATR (Reflectancia Total Atenuada). Antes de irradiar la muestra, se obtuvo un espectro infrarrojo. Posteriormente, la muestra de resina compuesta se irradió durante 30 segundos. Después de la irradiación, se obtuvo otro espectro infrarrojo. Para el cálculo de la velocidad de polimerización, se adquirió un escaneo cada segundo durante la fotoactivación. El experimento se realizó tres veces para cada uno de los grupos evaluados. En cada uno de los espectros, se midió la altura de la banda de absorción del enlace alifático C=C a 1638 cm^{-1} y la altura de la banda de absorción del enlace aromático C=C ubicado en 1609 cm^{-1} . El grado de conversión (DC) se determinó de acuerdo con la siguiente ecuación.

$$GC\% = \left(1 - \frac{h_{1638}/h_{1609pol}}{h_{1638}/h_{1609mon}}\right) \times 100 \dots \dots \dots (4)$$

Donde, h_{1638} es la altura máxima de la banda en 1638 cm^{-1} , h_{1609} es la altura máxima de la banda en 1609 cm^{-1} . El término "mon" corresponde al espectro del monómero no polimerizado, y el término "pol" se refiere al espectro del material polimerizado.

Para el cálculo de la velocidad de polimerización, se trazaron los datos del grado de conversión (DC) frente al tiempo de reacción de polimerización, y se realizó un ajuste de curva utilizando la regresión no lineal de tres parámetros de Hill. Se calculó la tasa de polimerización considerando estos datos/gráficos ajustados.

2.5.4 Valoración de la contracción volumétrica

Se determinó la contracción volumétrica mediante la medición de la densidad de los diferentes materiales antes y después de polimerizar utilizando el principio de Arquímedes. Para ello, se empleó una balanza analítica conectada a un kit de determinación de densidad. Todas las mediciones se llevaron a cabo en una habitación libre de humedad y a temperatura constante.

Se tomaron pequeñas esferas de resina compuesta de cada uno de los materiales formulados. Las esferas de resina no polimerizadas se pesaron secas y después sumergidas en hexano, de manera rápida para evitar que el disolvente se filtre a través de las muestras y afecte los resultados del peso. Además, se prepararon esferas que fueron fotopolimerizadas y de inmediato se registraron sus pesos tanto secas como sumergidas en el disolvente⁵⁸.

Para la determinación de la densidad de las esferas se utilizó la siguiente fórmula:

$$\rho = \frac{m_{aire} \times \rho_0}{m_{aire} - m_{hex}} \dots \dots \dots (5)$$

Donde:

ρ es la densidad del material,

m_{aire} es el peso en gramos de la muestra en aire,

m_{hex} es el peso en gramos de la muestra en hexano,

ρ_{hex} es la densidad del hexano a la temperatura de la medición.

Con base en los resultados obtenidos, se utilizó la siguiente ecuación para determinar la contracción volumétrica de los materiales:

$$S = \left(\frac{\rho_{polimerizado} - \rho_{sin polimerizar}}{\rho_{polimerizado}} \right) \times 100 \dots \dots \dots (6)$$

Donde:

S es el porcentaje de contracción por polimerización,
 $\rho_{\text{polimerizado}}$ es la densidad de las muestras polimerizadas,
 $\rho_{\text{sin polimerizar}}$ es la densidad de las muestras sin polimerizar.

2.5.5 Valoración de la sorción acuosa y solubilidad

Se evaluó la sorción acuosa y la solubilidad de los materiales compuestos siguiendo las pautas establecidas en el punto 7.12 de la Norma Internacional ISO-4049. Utilizando el mismo procedimiento descrito para la fabricación de las probetas utilizadas en las pruebas flexurales, se prepararon formulaciones que se polimerizaron en un conformador de acero inoxidable con un diámetro de 5 mm y un espesor de 1 mm. Una vez polimerizadas, las probetas se colocaron en un soporte vertical, separadas entre sí dentro de un desecador para eliminar la humedad. Se registró el peso inicial de las probetas (m_1) después de alcanzar una masa constante (± 0.01), y posteriormente se midió el espesor y el diámetro de cada probeta para obtener su volumen (V).

A continuación, todas las probetas se sumergieron en agua destilada a 37 °C durante una semana. Al finalizar la semana, se retiraron las probetas del agua, se pesaron y se registró la masa obtenida como m_2 . Para completar el proceso, las probetas se volvieron a colocar en un desecador para asegurar la eliminación del agua, y se pesaron diariamente hasta que su masa se mantuviera constante. Esta masa constante se registró como m_3 .

Luego de este proceso, los datos fueron tabulados en una hoja de excel para calcular la sorción acuosa y la solubilidad utilizando las siguientes ecuaciones:

$$W_{sp} = \frac{m_2 - m_3}{V} \dots\dots\dots(7)$$

$$W_{sl} = \frac{m_1 - m_3}{V} \dots\dots\dots(8)$$

Donde:

W_{sp} = sorción de agua

W_{sl} = solubilidad

V = volumen del espécimen en mm^3

2.5.6. Citotoxicidad

Se cultivaron células de fibroblastos de ratón (L929) a una densidad de 2×10^4 células en placas de 96 pocillos que contenían un medio DMEM (Dulbeccos's Modified Eagle Medium culture) suplementado con 10% de L-glutamina, 10% de suero bovino fetal (FBS), penicilina 100 U / mL y estreptomina (100 U / mL). Las células se incubaron a 37°C bajo 95% de aire y 5% de CO₂ durante 24 h.

La relación de viabilidad celular se evaluó mediante el ensayo colorimétrico WST-1. Se prepararon muestras en forma de disco (5x1 mm). Dichos especímenes se colocaron en placas de 24 pocillos con 1 mL de DMEM y se almacenaron a 37°C a pH 7.2. Después de 24 h, se transfirieron 200 µL de cada espécimen a la placa de 96 pocillos que contenía las células precultivadas. La placa se incubó (37°C, 5% de CO₂) durante un período de 24 horas. Después de este periodo, se aspiró el medio y se aplicó la solución de WST-1. Los resultados se leyeron en un espectrofotómetro con una longitud de onda de 450 nm, donde los valores de absorbancia se consideraron como un indicador de viabilidad celular.

2.5.7. Parámetros de color y traslucidez

Los parámetros de color CIELAB de todos los materiales formulados se midieron usando un espectrofotómetro (SP60, X-Rite, Grand Rapids, Miami, EE. UU.). Todas las muestras (6mm diámetro x 1mm grosor, n=6) se midieron en un fondo blanco ($L^* = 93.1$, $a^* = 1.3$, $b^* = 5.3$) y negro ($L^* = 27.9$, $a^* = 0$, $b^* = 0$). La variación de color (ΔE_{00}) se calculó de acuerdo con el método CIEDE2000 usando la siguiente ecuación:

$$\Delta E_{00} = \left[\left(\frac{\Delta L'}{K_L S_L} \right)^2 + \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C} \right)^2 + \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H} \right)^2 + R_T \left(\frac{\Delta C'}{K_C S_C} \right) \left(\frac{\Delta H'}{K_H S_H} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (9)$$

Donde $\Delta L'$, $\Delta C'$ y $\Delta H'$ son las diferencias de luminosidad, color e intensidad en cada espécimen en comparación con el control en CIEDE2000 y R_T es una función de rotación que cuantifica las diferencias de color e intensidad en las regiones azules. Las funciones S_L , S_C y S_H ajustan la variación de color total en relación con el grupo tratado en L' , a' , b' y los factores paramétricos K_L , K_C , K_H son correcciones

según las condiciones experimentales. Los parámetros de percepción del cambio de color se establecieron de acuerdo con otros autores en $\Delta E_{00} > 1.8$. El parámetro de translucidez (TP) para cada espécimen se calculó usando la fórmula: $TP = [(L * wL * b)^2 + (a * wa * b)^2 + (b * wb * b)^2]^{1/2}$, donde w y b se refieren a las coordenadas de color medidas en los fondos blanco y negro.

2.5.8. Determinación de la fluorescencia de los materiales compuestos

Se colocaron muestras cilíndricas (5x1 mm; n = 3) en una caja negra de tablero de fibra de densidad media (MDF) con medidas 45 cm de alto x 45 cm de profundidad x 45 cm de ancho. Una linterna LED UV de haz medio (UltraFire WF-501B, Arizona Tactical Gear, Phoenix, AZ) con una longitud de onda de 385 nm se colocó dentro de la caja en un trípode como única fuente de luz, se colocó a 10 cm de la muestra y se fijó en 45 grados con la muestra. En la parte superior de la caja se adaptó una cámara digital réflex de lente única (Nikon D5000 DLS-R, Nikon Corporation, Tokio, Japón), configurada con Macro 100 mm, modo manual, f/22, ISO 200 y velocidad de apertura 1/30 s, y balance de blancos 2600K. Las fotografías se adquirieron utilizando el formato de archivo RAW y se analizaron con el software de imágenes Photoshop CC 14.0 (Adobe Systems Inc., San José, CA). Durante los análisis, se recopiló el componente L (luminosidad) del parámetro CIEL L*a*b.[16]

Capítulo 3. Resultados y discusión

El capítulo de resultados y discusión se abordará en el orden como se realizó la metodología experimental. Primero se corroboró la extracción de la xantiletina a través de la caracterización por RMN y FTIR. Posteriormente, se caracterizaron las resinas formuladas con xantiletina como agente de acoplamiento y material fluorescente a través de FTIR, ensayos mecánicos, cinética de polimerización, contracción volumétrica, sorción acuosa, solubilidad, citotoxicidad, alteración de color y traslucidez y fluorescencia.

3.1 Caracterización de la xantiletina

3.1.1 Caracterización por RMN

La extracción de la xantiletina del árbol palisangre se realizó en cloroformo y se obtuvo espectroscópicamente pura. De la totalidad del peso de la madera el 9.8% corresponde a la xantiletina. La estructura de la xantiletina fue corroborada por espectroscopia de RMN-¹H, **Figura 17**. El espectro muestra siete señales que corresponden a los siete tipos de protones presentes en la xantiletina. Las señales integran un total de 12 protones, acorde a la estructura del compuesto. Las señales de 5.5 a 8 ppm corresponden a los seis protones aromáticos mientras que, la señal a la baja frecuencia de 1.43 ppm corresponde a los seis protones de los dos metilos presentes en la estructura de la xantiletina ^{59,60}.

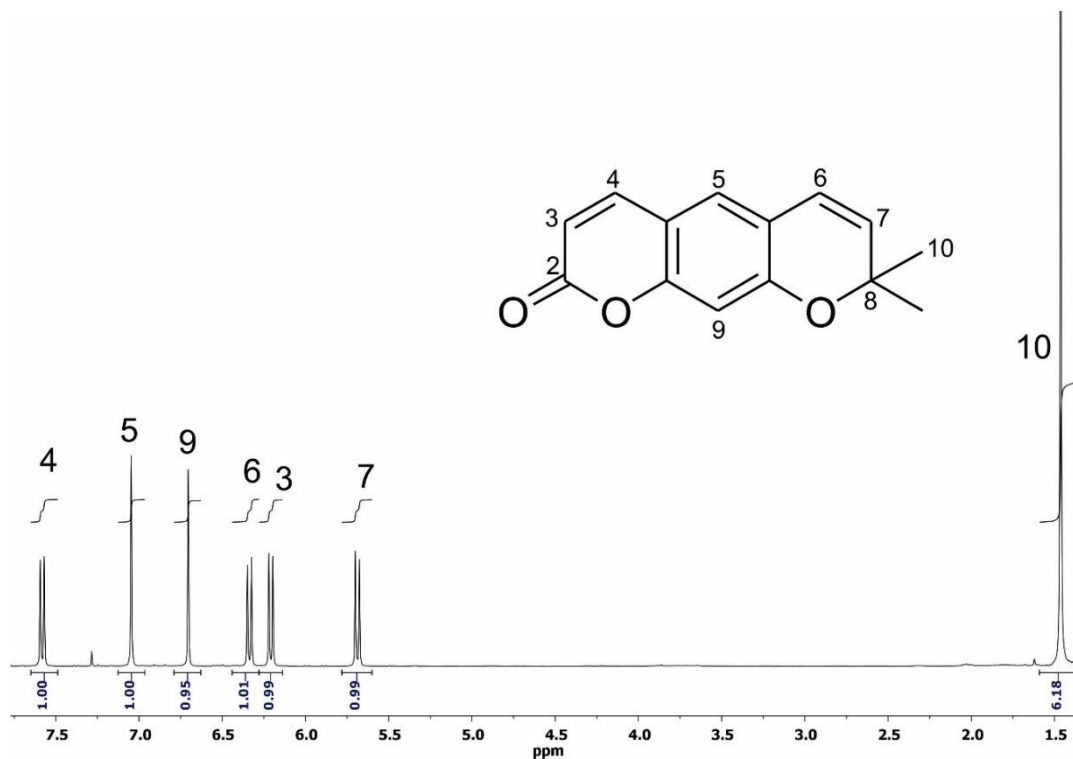


Figura 17. Espectro de RMN-¹H de la xantiletina en CDCl₃, 400 MHz.

3.1.2. Caracterización por FTIR de la Xantiletina

La xantilenita fue caracterizada por espectroscopia de FTIR, **Figura 18**. La xantiletina es una piranocumarina, la cual es un compuesto aromático y se caracteriza por poseer en su estructura un éster y un éter. Por lo tanto, una de las principales bandas de absorción que dan evidencia de la extracción de la xantiletina son las tres bandas de absorción características del grupo éster en 1720, 1281 y 1137 cm⁻¹ debidas a los modos de vibración $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{asimétrico C-O}}$ y $\nu_{\text{simétrico C-O}}$, respectivamente. Las bandas de absorción en 1627 y 1570 cm⁻¹ se asignaron a $\nu_{\text{C=C}}$ del anillo aromático, mientras que las bandas de absorción en 2971 y 821 cm⁻¹ se asignaron a los modos de vibración $\nu_{\text{C-H}}$ y $\delta_{\text{C-H}}$ fuera del plano del anillo aromático, respectivamente. Las tres bandas de absorción características del grupo éter se encontraron en 1268 cm⁻¹ $\nu_{\text{asimétrico C-O-C}}$, 1093 cm⁻¹ $\nu_{\text{simétrico C-O-C}}$ y 860 cm⁻¹ $\nu_{\text{C-O}}$. Finalmente, las bandas de absorción en 2924 y 2788 cm⁻¹ se asignaron

a ν C-H de los metilos, mientras que en 1448 y 1364 cm^{-1} se encontraron las bandas de absorción debidas a la deformación de los metilos (δ C-H).

3.1.3. Rendimiento cuántico de la xantiletina

Las moléculas orgánicas con un sistema π deslocalizado de electrones representan objetivos atractivos para su aplicación en materiales funcionales avanzados. Debido a su estructura, disposición molecular, los sistemas π -conjugados (hetero)aromáticos son una alternativa en la ciencia de los materiales, para conferir propiedades optoelectrónicas a materiales compuestos.

Los sistemas orgánicos cerrados con un electro donador (D) y un electro aceptor (A) representan una clase de sistema- π conjugados conocidos como sistemas push-pull. Las interacciones D-A, también llamadas transferencia de carga intramolecular en las moléculas D- π -A explica las propiedades optoelectrónicas distintivas que poseen. Debido a la interacción D-A, un nuevo orbital molecular de baja energía se forma. Donde la excitación de los electrones se logra utilizando luz visible, por lo tanto, estas moléculas push-pull son denominados cromóforos de transferencia de carga. Por su estructura la xantiletina puede ser considerado como un sistema push-pull con transferencia de carga intramolecular, **Figura 19**, lo que provoca su alta fluorescencia cuando es comparada con la curcumina.

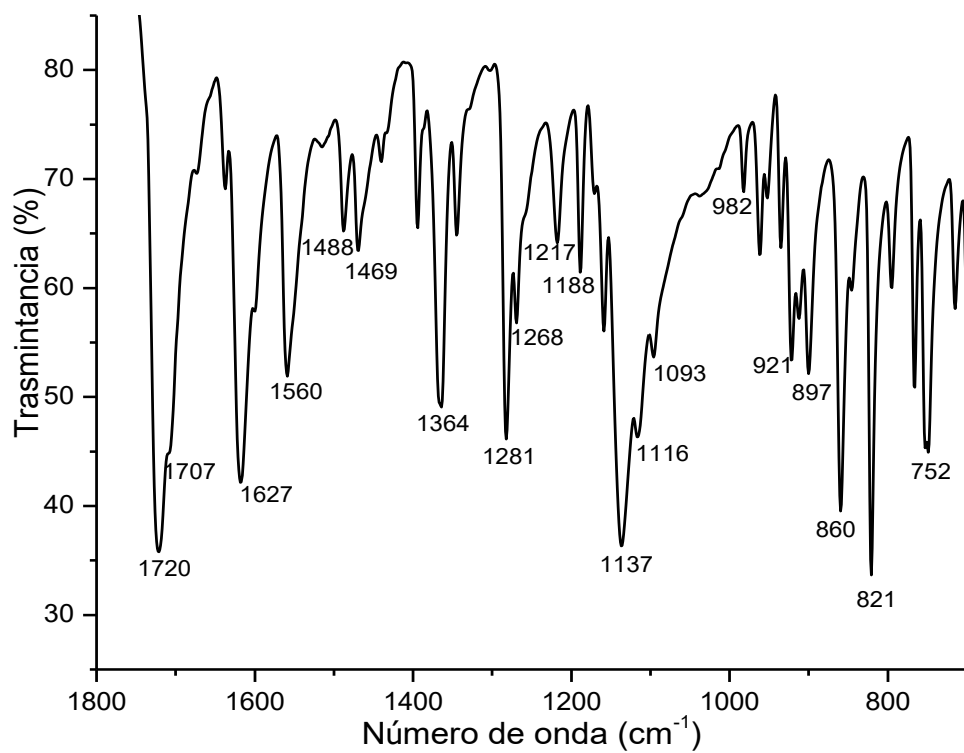
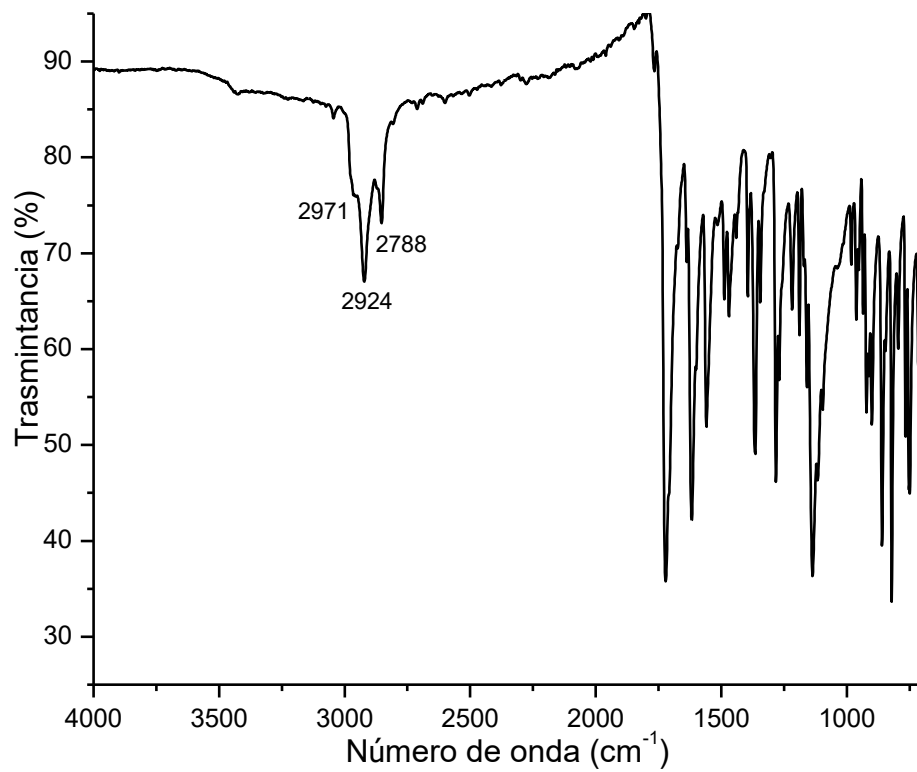


Figura 18. Espectro FTIR de la xantiletina y ampliación de la región de 1800 a 700 cm^{-1}

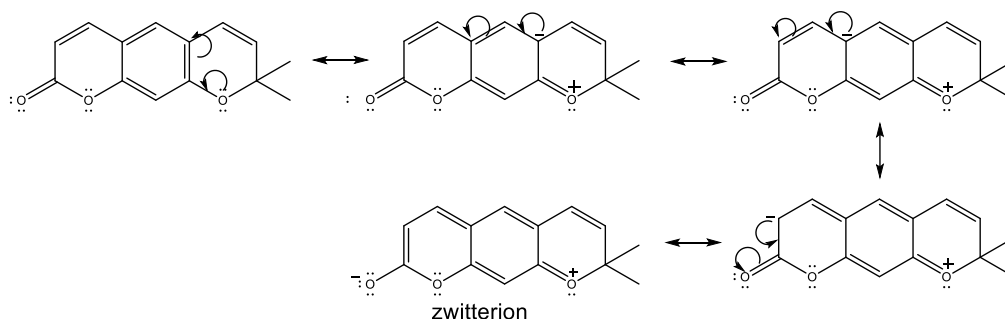


Figura 19. Estructuras de resonancia de la xantiletina.

La Tabla 5 muestra los parámetros de fluorescencia, la longitud de onda de absorción (λ), la longitud de onda de emisión (λ_{em}), la longitud de onda de excitación (λ_{ex}), el coeficiente de extinción molar (ϵ), el desplazamiento de Stokes ($\Delta\lambda$) y el rendimiento cuántico (ϕ_x) de la xantiletina y del estándar. El valor ϵ para la xantiletina es más alto que el del estándar (curcumina), lo que demuestra que puede tener una alta capacidad de absorción de fotones. Está reportado que la fluorescencia de la dentina es causada por varios materiales orgánicos, pero esta autofluorescencia es aún controversial, y por lo tanto sigue estudiándose. En la literatura se han propuesto varios compuestos luminiscentes como responsables de la fluorescencia en los órganos dentales por ejemplo la pirimidina, triptófano, tirosina, hidroxipiridina, piridinolina, y complejo de hidroxiapatita con piridinolina^{61,62}. Estos compuestos tienen banda de emisión a 340-400 nm, mientras que la dentina presenta su emisión a 400 nm. La xantiletina es un compuesto con un sistema- π conjugado de electrones representando un compuesto orgánico atractivo como material fluorescente con una banda de emisión en 409 nm. Las resinas experimentales formuladas con la xantiletina tienen la propiedad de fluorescencia en la región de los compuestos contenidos en los órganos dentales, que proporcionan la fluorescencia a los dientes naturales, debido a que la λ_{em} de la xantiletina es de 409 nm.

Finalmente, la diferencia que existe entre las posiciones espectrales de λ_{ex} y λ_{em} representa una medida de la eficiencia de conversión de energía entre los procesos de absorción y emisión de fotones en una molécula. Es deseable que aquellos materiales destinados a aplicaciones luminiscentes tengan valores bajos

de desplazamiento de Stokes ($\Delta\lambda$). El valor más pequeño fue para la xantiletina; por lo tanto, obtuvo el rendimiento cuántico más alto. Debido al alto rendimiento cuántico de la xantiletina, necesita concentraciones muy bajas dentro de la formulación de materiales compuestos para conferir la propiedad de fluorescencia (0.01% en peso).

Tabla 5. Propiedades espectroscópicas y rendimiento cuántico de la xantiletina.

	λ_{ex} (nm)	ϵ ($\text{cm}^{-1}\text{mol}^{-1}$)	λ_{onset} (nm)	E_g (eV)	λ_{em} (nm)	$\Delta\lambda$ (nm)	ϕ_x
Curcumina	428	5176	492	2.520	523	95	0.063
Xantiletina	351	12455	391	3.171	409	58	0.316

3.2 Caracterización de las resinas compuestas

3.2.1 Caracterización por FTIR de la mezcla xantiletina-SiO₂

En la **Figura 20** se muestran tres espectros de FTIR traslapados; la xantiletina, la mezcla xantiletina-SiO₂ y del SiO₂. Además, para poder observar con mayor facilidad los números de onda de las bandas de absorción se muestran ampliaciones del FTIR en diferentes regiones de números de onda, **Figura 20 b, c, d y e**.

El espectro FTIR de la xantiletina es el descrito en la sección anterior (sección 3.1). Cuando son comparados los espectros FTIR de la xantiletina-SiO₂ con el espectro FTIR del SiO₂ se puede observar claramente el desplazamiento a mayor número de onda de la banda de absorción $\nu\text{Si-O}$, la cual se encuentra ubicada en el SiO₂ en 1396 cm^{-1} y en la mezcla xantiletina-SiO₂ está en 1416 cm^{-1} , el cambio se debe a la formación de puentes de hidrógeno entre los oxígenos de los grupos éster y éter de la xantiletina y los grupos hidroxilo del SiO₂. Este cambio en número de onda se observa también en algunas bandas de absorción de la xantiletina, principalmente en las bandas asociadas al grupo éster y éter, corroborando la aseveración anterior.

3.1.4 Caracterización por FTIR de la resina experimental

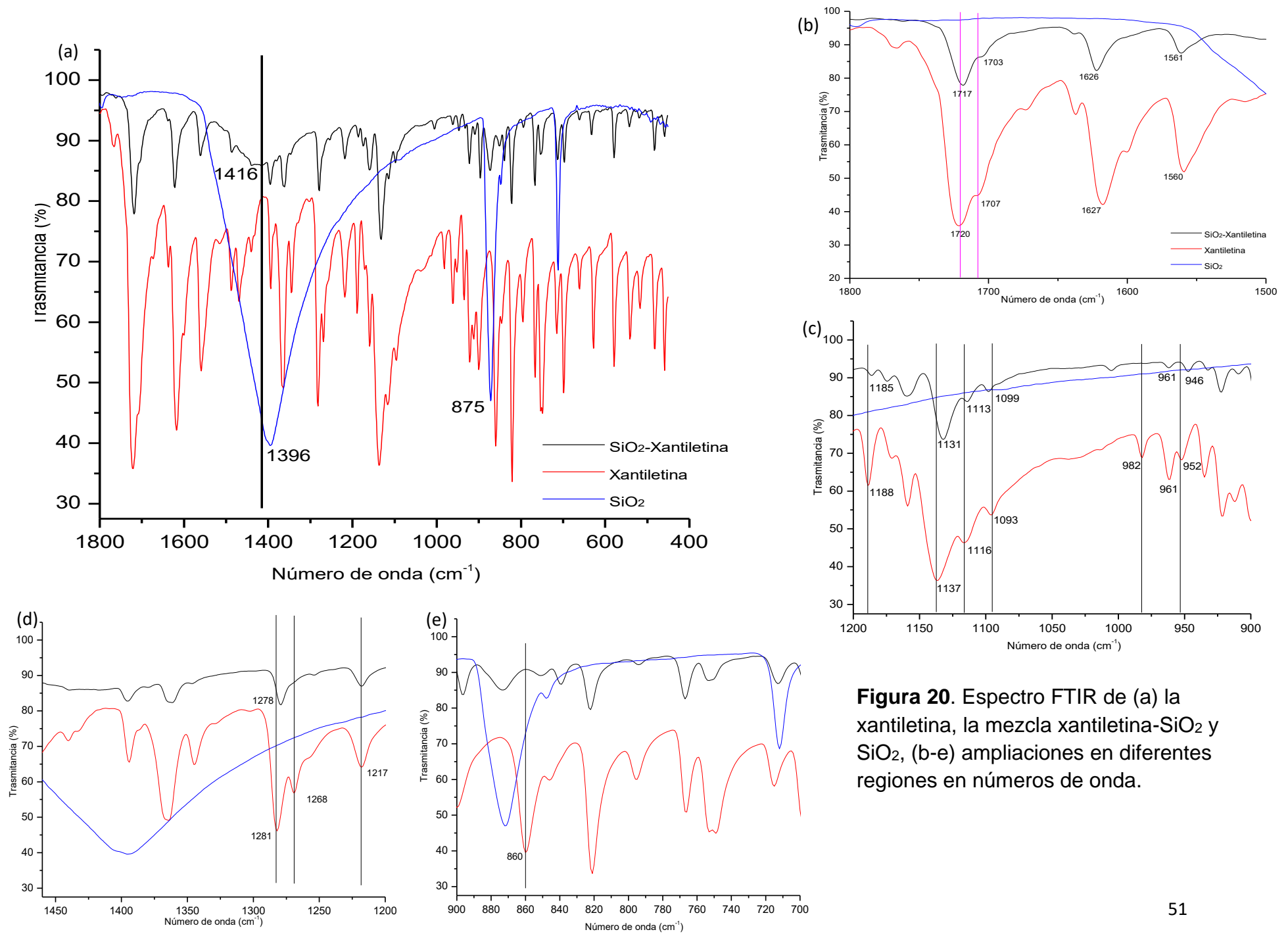


Figura 20. Espectro FTIR de (a) la xantiletina, la mezcla xantiletina-SiO₂ y SiO₂, (b-e) ampliaciones en diferentes regiones en números de onda.

Las bandas de absorción características del grupo éster en la xantiletina en 1720, 1281 y 1137 cm^{-1} debidas a los modos de vibración $\nu_{\text{C=O}}$, $\nu_{\text{asimétrico C-O}}$ y $\nu_{\text{simétrico C-O}}$, respectivamente, cambian en la mezcla Xantiletina-SiO₂ a 1717, 1278 y 1131 cm^{-1} . Las tres bandas de absorción en la mezcla se encuentran desplazadas a menores números de onda, debido a que los pares libres de electrones en los átomos de oxígeno forman interacciones dipolo-dipolo y puente de hidrógeno evitando su deslocalización electrónica a través de los tres anillos fusionados como se describió en la figura 19⁶³. Las tres bandas de absorción características del grupo éster en la xantiletina se encontraron en 1268 cm^{-1} $\nu_{\text{asimétrico=C-O-C}}$, 1093 cm^{-1} $\nu_{\text{simétrico=C-O-C}}$ y 860 cm^{-1} $\nu_{\text{C-O}}$, las cuales también tienen cambios en la mezcla Xantiletina-SiO₂. En el caso de las bandas de absorción en 1268 cm^{-1} y 860 cm^{-1} desaparecen del espectro FTIR de la mezcla, mientras que la banda de absorción en 1093 cm^{-1} se desplaza a 1099 cm^{-1} , indicando la formación de interacciones dipolo-dipolo y puentes de hidrógeno.

3.2.2 Evaluación de propiedades mecánicas: resistencia a la flexión y módulo elástico

Con la finalidad de determinar la influencia de la xantiletina en las propiedades mecánicas de las resinas compuestas para uso dental, se formularon cuatro materiales experimentales (Tablas 6, 7 y 8), y se evaluaron la resistencia a la flexión y el módulo elástico.

En la Tabla 6 se muestra la evaluación de tres materiales experimentales. Estas resinas fueron formuladas con una proporción de SiO₂ matriz inorgánica 65:35 y la concentración del sistema fotoiniciador con respecto a la matriz orgánica fue 0.5:1% en peso de CQ:EDAB. Finalmente, en los grupos experimentales, la concentración de la xantiletina fue de 3, 5 y 10 mg, respectivamente. Como se puede apreciar, al incorporar xantiletina a los materiales experimentales 1 y 2, la resistencia a la flexión y el módulo elástico tuvieron un incremento con respecto al control. Sin embargo, el material que presentó diferencias estadísticas significativas tanto en la resistencia flexural como en el módulo elástico, es aquel formulado con 5 mg de xantiletina ($p < 0.05$). Esto puede deberse a que 5 mg es la cantidad

necesaria para que se genere el mayor número de interacciones con la matriz inorgánica (SiO₂) a través de puentes de hidrógeno (**Figura 21**), ya que como puede apreciarse, al disminuirse la concentración de xantiletina, las interacciones de puente de hidrógeno no son suficientes para generar una diferencia estadística significativa con respecto al control. Por otro lado, cuando la xantiletina se pone en exceso (10 mg), este aditivo podría actuar como inhibidor de la polimerización, ya que la xantiletina no es un monómero. Del mismo modo, la xantiletina, debido a su espontáneo fenómeno de absorción, no permitir el paso de la luz por todo el material, lo que puede afectar negativamente el grado de conversión del mismo en capas más profundas.

Tabla 6. Resistencia a la flexión y módulo elástico de las resinas experimentales formuladas con 65/35 de SiO₂:Matriz orgánica y 0.5% Q : 1%EDAB.

Grupo	Xantiletina (mg)	Resistencia a la flexión (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)
Control	-	35.1 (1.0) ^b	3445.6 (162.5) ^c
Experimental 1	3	45.6 (2.5) ^{ab}	5546.4 (543.6) ^b
Experimental 2	5	58.7 (1.4) ^a	8735.4 (538.4) ^a
Experimental 3	10	43.6 (6.4) ^{ab}	4624.6 (662.3) ^b

Letras minúsculas diferentes en cada columna indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

Para evaluar el efecto de la proporción entre la matriz inorgánica y la orgánica se formularon otros tres materiales experimentales con proporción 70:30 y se conservaron las proporciones del sistema fotoiniciador. Como se aprecia en la Tabla 7, la adición de xantiletina provocó un incremento en el módulo elástico de los materiales ($p < 0.05$). Sin embargo, la resistencia flexural no exhibe el mismo comportamiento, ya que para el caso de los materiales formulados con 3 y 10 mg de xantiletina, la resistencia a la flexión es menor que el control, aunque estadísticamente no hay diferencias significativas ($p > 0.05$).

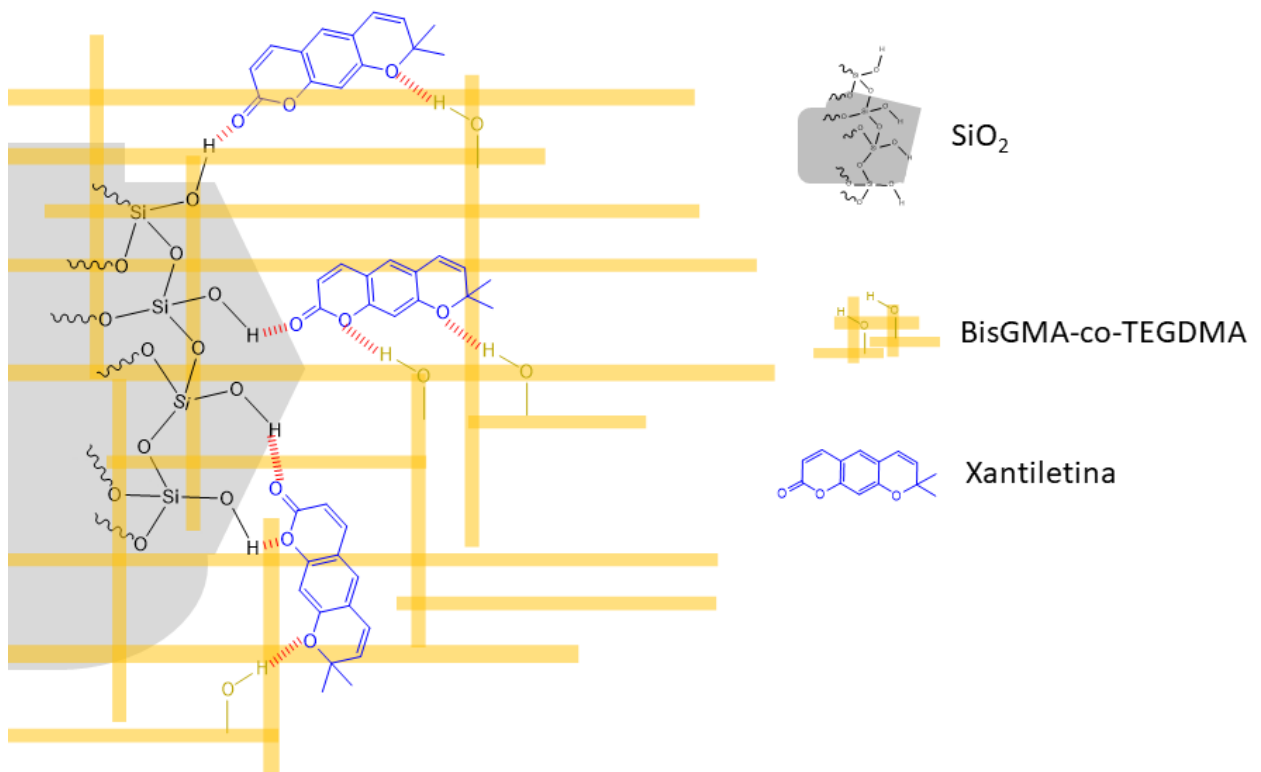


Figura 21. Fuerzas intermoleculares tipo puentes de hidrógeno entre el SiO_2 , la Xantiletina y la matriz orgánica.

Para esta serie de resinas experimentales, la formulación que muestra diferencias significativas tanto en los valores de la resistencia flexural como en el módulo elástico es la resina que contiene 5 mg de xantiletina. Sin embargo, el valor de resistencia flexural es menor que el mostrado en la Tabla 6 para la misma cantidad de xantiletina. Esto puede deberse a la interacción de la xantiletina con el SiO_2 , al incrementar la proporción de ésta en la nueva formulación la cantidad de interacciones entre los grupos $-\text{OH}$ del SiO_2 y los heteroátomos de la xantiletina también incrementan y por lo tanto la resina se vuelve más rígida, lo que concuerda con un mayor módulo elástico. Al analizar los resultados obtenidos de ambas tablas (Tablas 6 y 7) se aprecia que las mejores propiedades se obtienen utilizando 5 mg de xantiletina sin importar la proporción de matriz inorgánica:matriz orgánica.

Tabla 7. Resistencia a la flexión y módulo elástico de las resinas experimentales formuladas con 70/30 de SiO₂:Matriz orgánica y 0.5% Q : 1%EDAB

Grupo	Xantiletina (mg)	Resistencia a la flexión (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)
Control	-	45 (2.6) ^{bc}	5382.1 (587.4) ^a
Experimental 4	3	42.6 (2.2) ^c	6565.0 (721.6) ^{ab}
Experimental 5	5	51.6 (1.8) ^a	9342.1 (1051.9) ^b
Experimental 6	10	41.1 (2.1) ^c	8630.5 (1086.6) ^{ab}

Letras minúsculas diferentes en cada columna indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$).

Con las observaciones anteriores se diseñaron dos materiales experimentales adicionales, pero ahora modificando la proporción del sistema fotoiniciador, con la finalidad de evaluar la influencia en sus propiedades. Al evaluar los materiales experimentales se aprecia que la resina formulada con proporciones de 65:35 presenta una resistencia flexural y módulo elástico similar al control. Sin embargo, al modificar dicha proporción (70:30) la resina experimental 8 muestra una disminución significativa en la resistencia a la flexión no así para el módulo elástico lo que es congruente con el análisis realizado anteriormente.

Por otro lado, al comparar los resultados con respecto al sistema fotoiniciador (Tablas 6 y 7 vs Tabla 8) se observa una disminución en la resistencia flexural. Al incrementa en el sistema fotoiniciador se generar mayor cantidad de primeros radicales y por lo tanto disminuye el entrecruzamiento de la red polimérica, disminuyendo la resistencia a la flexión y el módulo elástico. Por lo anterior toda la evaluación se realizó utilizando la menor concentración del sistema fotoiniciador, 0.5% CQ:1% EDAB y 5 mg de xantiletina.

Tabla 8. Resistencia a la flexión y módulo elástico de las resinas experimentales formuladas con 65/35 o 70/30 de SiO₂:matriz orgánica, 0.8% Q : 1.6 %EDAB.

Grupo SiO₂:Matriz orgánica 65/35	Resistencia a la flexión (Mpa)	Módulo elástico (Mpa)
Control	55.5 (2.1) ^a	7308.4 (1307.3) ^a
Experimental 7	56.5 (2.8) ^a	6840.6 (1031.1) ^a
Grupo SiO₂:Matriz orgánica 70/30		
Control	52.5 (2.6) ^a	8823 (587.6) ^a
Experimental 8	49.1 (3.2) ^b	8199.1 (2196.5) ^a

Letras minúsculas diferentes en cada columna indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas (p<0.05).

3.2.3 Profundidad de Curado

Después de la evaluación mecánica se decidió que la mejor resina dental fue la formulada con 5 mg de xantiletina y con el sistema 65:35 SiO₂:matriz orgánica. La profundidad de curado permite determinar la eficiencia de la reacción de polimerización y con ello evitar que el material que queda sin polimerizar migre a la cavidad bucal o que se presenten microfiltraciones. La Tabla 9 muestra los resultados de la profundidad de curado de los materiales experimentales 1-3 y su respectivo control. Como puede apreciarse no existen diferencias estadísticamente significativas entre la profundidad de curado del control y los valores de las resinas experimentales lo que muestra que la xantiletina mejora las propiedades mecánicas y además aporta fluorescencia a las resinas dentales sin alterar la reacción de polimerización. También se puede concluir que, dado los valores de profundidad de curado la xantiletina a bajas concentraciones, no afecta el paso de la luz en la matriz orgánica.

Tabla 9. Profundidad de curado de las resinas experimentales formuladas con 65/35 SiO₂:Matriz orgánica, 0.6% Q:1 %EDAB.

Grupo	Xantiletina	Profundidad de curado
Control		2.16 (0.11) ^a
Experimental 1	3 mg	2.03 (0.02) ^a
Experimental 2	5 mg	1.99 (0.08) ^a
Experimental 3	10 mg	1.79 (0.09) ^a

Las diferencias entre las medias de los grupos no fueron estadísticamente significativas (p=0.571)

3.2.4 Cinética de polimerización

La cinética de polimerización incluyó la evaluación del grado de conversión y de la rapidez de polimerización. Estos parámetros son importantes de evaluar ya que, por un lado, el grado de conversión está relacionado directamente con las propiedades mecánicas de los materiales, mientras que, por otro lado, la rapidez de polimerización tiene una influencia significativa con la generación de estrés de polimerización de los materiales. Los resultados de la cinética de polimerización pueden observarse en la **Figura 22**.

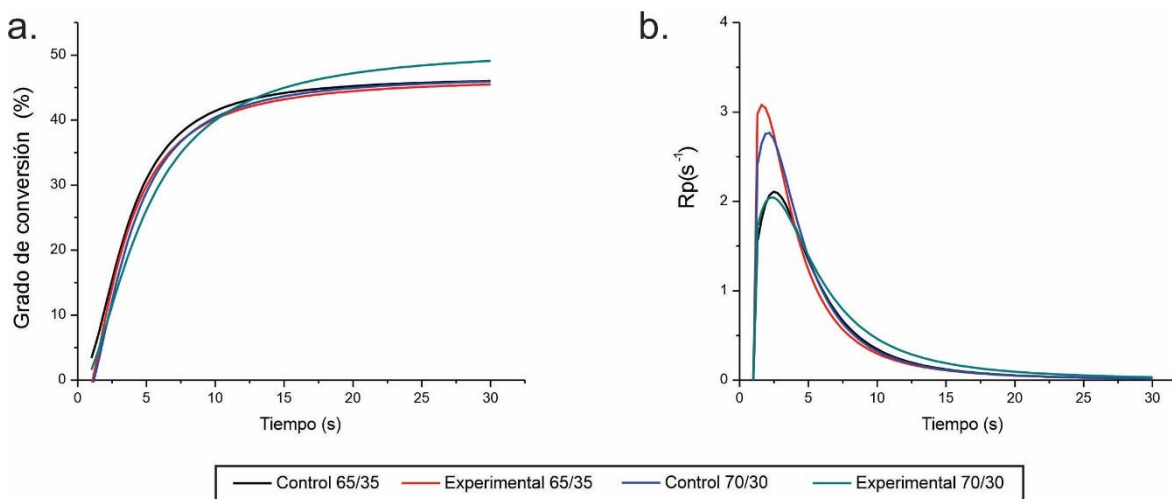


Figura 22. Cinética de polimerización de los materiales evaluados: a) Grado de conversión. b) Rapidez de polimerización.

De acuerdo con el análisis hecho del grado de conversión (**Figura 22a**), las diferencias entre el grupo control y el grupo experimental para cada formulación no fueron estadísticamente significativas (65/30, p=0.642; 70/30, p=0.372). Este

análisis demuestra que la adición de xantiletina, a pesar de no formar parte de la red polimérica y tener un potencial efecto inhibitor, no interfiere en la polimerización de la matriz orgánica del material. Así mismo, este resultado confirma los hallazgos obtenidos en las pruebas de resistencia a la flexión y módulo elástico de la Tabla 8.

Por otro lado, en el análisis de la velocidad de polimerización (**Figura 22b**), se observa un incremento considerable en esta propiedad para la formulación control 65:35. Este incremento puede deberse principalmente a la viscosidad de esta formulación, ya que al estar presente el monómero TEGDMA en una mayor concentración, la fluidez del material aumenta y, por ende, la facilidad para polimerizar en el medio de reacción. De igual forma, al analizar las formulaciones control contra las experimentales, es posible observar una ligera disminución en la velocidad de polimerización en las formulaciones experimentales, esto puede deberse a que la xantiletina, al promover la formación de enlaces secundarios de tipo puente de hidrogeno, dificulta la movilidad de las moléculas en el medio de reacción, desacelerando la reacción de polimerización del material.

3.2.5 Contracción volumétrica

La **Tabla 10** muestra los valores de contracción volumétrica de los grupos evaluados. De acuerdo con el análisis realizado, para ambas formulaciones, los materiales formulados con xantiletina incrementaron significativamente la contracción volumétrica ($p \leq 0.019$). Este resultado sugiere que la xantiletina promueve una mayor contracción volumétrica en los materiales, y esto puede deberse a que este componente, al formar una gran cantidad de enlaces de tipo puente de hidrógeno entre la matriz orgánica y el relleno inorgánico, favorece a un aumento en la densidad del material, lo que provoca un mayor empaquetamiento del mismo, y por ende, una mayor contracción al polimerizar.

Tabla 10. Contracción volumétrica de los materiales evaluados.

Proporción 65:35		Proporción 70:30	
Control	Experimental	Control	Experimental
5.95 (0.75)	10.49 (0.69)	5.97 (0.74)	7.16 (0.52)
p = 0.008		p = 0.019	

3.2.6 Sorción acuosa y solubilidad

Los resultados de la prueba de sorción acuosa y solubilidad se encuentran resumidos en la **Tabla 11**. El análisis realizado permitió determinar que no existieron diferencias estadísticamente significativas entre los grupos control y experimental, en ambas proporciones utilizadas, tanto para la sorción acuosa como para la solubilidad. Es importante mencionar que la sorción de agua de todos los materiales evaluados está dentro de los límites permitidos por la norma ISO 4049. La sorción de agua es un fenómeno que ocurre en todos los materiales compuestos para uso odontológico; en estos materiales, la sorción acuosa es deseable ya que permite compensar la contracción volumétrica que ocurre en el material, de manera que todos los fenómenos asociados a esta, como la sensibilidad dentaria y la filtración, se ven atenuados con un material absorbe agua.

Así mismo, con la ausencia de diferencias estadísticamente significativas entre el grupo control y el grupo experimental, se puede demostrar que la xantiletina logra la formación de interacciones estables entre la matriz orgánica y el relleno inorgánico. Se ha demostrado previamente que la usencia de esta interacción aumenta los valores de solubilidad de un material compuesto, y por ende, una disminución en su desempeño a largo plazo.

Tabla 11. Sorción de agua y solubilidad de los materiales evaluados.

Grupo	Sorción de agua	Solubilidad
Proporción 65:35		
Control	14.77 (5.22) ^a	4.63 (3.52) ^a
Experimental	17.43 (3.50) ^a	3.99 (2.35) ^a
Proporción 70:30		
Control	16.42 (3.2) ^a	4.74 (3.1) ^a
Experimental	16.84 (4.7) ^a	3.88 (1.47) ^a

Letras minúsculas iguales indican la ausencia de diferencias estadísticamente significativas.

3.2.7 Alteración de color y parámetro de traslucidez

La **Tabla 12** muestra los valores de la alteración de color obtenidos. La comparación se hizo para cada una de las proporciones evaluadas (65:35 o 70:30), entre el material experimental y el material control. Para ambas proporciones utilizadas, los valores de alteración de color estuvieron por encima del límite de percepción del ojo humano, en otras palabras, la adición de xantiletina promovió un cambio de coloración del material que puede ser perceptible por el ojo humano. Este cambio de color se debe al color amarillo de la xantiletina. A pesar de esto, es importante mencionar que el color de una resina compuesta para uso dental puede ser fácilmente modificado a través del uso de pigmentos que le otorgan una coloración similar a la del diente, y en este caso, una vez adaptada la formulación para tener un color en específico, el cambio de color provocado por la xantiletina no debería ser un problema.

Tabla 12. Alteración de color de los materiales a base xantiletina.

Grupo	Alteración de color
70/30 0-5 CQ	6.20 (0.84)
65/35 0.5 CQ	5.78 (0.73)

Las diferencias entre las medias de los grupos no fueron estadísticamente significativas ($p=0.571$)

De igual forma, fue evaluado el parámetro de traslucidez los materiales, los resultados son presentados en la **Tabla 13**. De acuerdo con el análisis realizado, no hubo diferencias estadísticamente significativas entre los grupos control y experimental, para ambas proporciones de matriz orgánicas evaluadas. Este resultado puede explicarse fácilmente por la alta solubilidad que la xantiletina tiene en la matriz orgánica, y por ende, al polimerizar, no interfiere con las propiedades ópticas de los materiales.

Tabla 13. Parámetro de traslucidez

Grupo	Control	Experimental	Valor p
70_30 0.5 CQ	48.29 (4.77)	44.0 (4.24)	0.19
65_35_0.5 CQ	45.3 (2.38)	44.55 (3.14)	0.68

* Comparación de grupo control vs grupo experimental. Valores de p superiores a 0.05 indican la ausencia de diferencias estadísticamente significativas.

3.2.7 Fluorescencia de los materiales

La Figura 22 muestra los valores de fluorescencia en unidades relativas de los materiales evaluado. Para este ensayo, se utilizó esmalte bovino y una resina comercial (Filtek Z250, 3M ESPE) como referencias. En la Tabla 14 se pueden observar los valores obtenidos. Las diferencias entre los grupos fueron estadísticamente singificativas ($p < 0.001$), siendo que el valor más alto fue el obtenido para el esmalte bovino, seguido del material experimental formulado con la xantiletina. Ninguno de los materiales evaluados consiguió igualar la fluorescencia emitida por el esmalte, lo que sugiere que pueden probarse concentraciones mayores de xantilentina para poder obtener valores similares a la referencia.

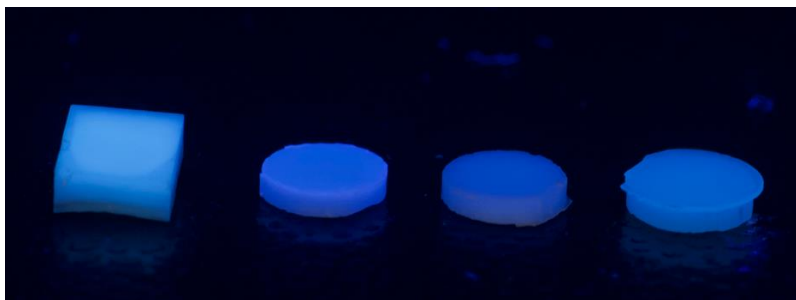


Figura 22. Fluorescencia de los materiales formulados. De izquierda a derecha: esmalte, material experimental, material control, Filtek Z250.

Tabla 14. Fluorescencia de los materiales evaluados

Grupo	Control
Esmalte	0.9 (0.01) ^a
Experimental	0.83 (0.01) ^b
Control	0.73 (0.01) ^d
Filtek Z250	0.77 (0.01) ^c

Letras minúsculas diferentes indican la presencia de diferencias estadísticamente significativas ($p < 0.05$)

Conclusiones

La xantiletina se encuentra en un 9% en la madera del árbol de palisangre y se extrae espectroscópicamente pura con diclorometano. Por su solubilidad en los monómeros orgánicos utilizados actualmente en odontología (BisGMA y TEGDMA) puede ser utilizado en la formulación de resinas dentales compuestas.

La xantiletina actúa como agente de acoplamiento cuando es utilizado como parte del relleno inorgánico. Las interacciones que genera la xantiletina con el SiO₂ y con la matriz orgánica es a través de puentes de hidrógeno. Esto se comprueba con el incremento significativo de la resistencia a la flexión y modulo elástico, cuando son comparadas con la resina control.

La xantiletina es un sistema orgánico cerrado con un grupo electro donador y un electro aceptor representando una clase de sistema- π conjugados conocidos como sistemas push-pull, que le otorga la propiedad de fluorescencia. La concentración de xantiletina utilizada en la formulación de resinas compuestas para el incremento de sus propiedades mecánicas es suficiente para conferirle a las resinas la propiedad de fluorescencia similar a los dientes naturales.

Referencias

1. Rubio Aranda, A. J. Diseño de una maquina recicladora para procesar los desechos plásticos en las zonas urbanas, Instituto Politécnico Nacional: México, D.F., **2005**.
2. IUPAC *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287.
3. Birkales, N. M.; Mark, H. F. *Encyclopedia of Polymer Science and Technology: Plastics, Resins, Rubbers, Fibers*; Interscience Publishers, **1964**.
4. Schnell, H. *Chemistry and physics of polycarbonates* **1964**.
5. Seymour, R. B.; Charles Jr, E. *Introducción a la química de los polímeros*; Reverté, **2021**.
6. Odian, G. *Principles of polymerization*; John Wiley & Sons, **2004**.
7. Angulo, J. L. *Caracterización fisicoquímica de polímeros*; **1994**.
8. Flores Sánchez, V. H. Oligo y poliiminas con espaciadores alifáticos de diferente longitud entre anillos aromáticos. Mecanosíntesis, caracterización y elaboración de nanopelículas orientadas aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: Saltillo, Coah., **2006**.
9. Castellar Ortega, G. C.; Angulo Mercado, E. R.; Cardozo Arrieta, B. M. *Prospectiva* **2014**, 12, 90.
10. Rivera Haro, J. A. Análisis del empleo de biodisel como aditivo y materia prima en polímeros, Centro de Investigaciones en Química Aplicada: Saltillo, Coah., **2012**.
11. Mullin, J. **1993**.
12. Greenspan, F.; Beacham, H.; McCombie, R. **1964**.
13. Roberts, R. M.; Gilbert, J. C.; Martin, S. F. *Experimental organic chemistry: a miniscale approach* **1994**.
14. Nikiforenko, V.; Alekseyev, N.; Zaitsev, Y. S. *Polymer Science USSR* **1986**, 28, 2290.
15. López, D.; Plata, P.; Burillo, G.; Medina, C. *Radiation Physics and Chemistry* **1997**, 50, 171.
16. Holland, F. **1978**.
17. Ramírez Méndez, M. A. Síntesis de monómeros alilcarbonato para su posible aplicación en odontología, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: San Agustín Tlaxiaca, Hgo., **2012**.

18. Núñez Méndez, I. Síntesis y caracterización del monómero 4-alílcarbonato fenol y su copolimerización en masa con estireno, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla: Puebla de Zaragoza, **2017**.
19. Matsumoto, A.; Ichiryu, Y.; Aota, H.; Shiraki, K.; Henmi, A. *Macromolecular rapid communications* **2000**, *21*, 1248.
20. Sawamoto, M. *Progress in polymer science* **1991**, *16*, 111.
21. Gogolewski, S. *Colloid and Polymer Science* **1989**, *267*, 757.
22. Cuevas Suárez, C. E. Preparación y valoración de resinas compuestas para uso dental basadas en nuevas matrices orgánicas., Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: San Agustín Tlaxiaca, Hgo., **2012**.
23. López, D.; Esparza, R.; Burillo, G. *Radiation Physics and Chemistry* **1995**, *45*, 637.
24. Cuevas Suárez, C. E. Resina polimerizada por apertura de anillos, nueva posibilidad de material compuesto en odontología, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo: San Agustín Tlaxiaca, Hgo., **2010**.
25. Hervás García, A.; Lozano, M.; Cabanes Vila, J.; Barjau Escribano, A.; Fos Galve, P. **2006**.
26. Verzola, K. C.; Dressano, D.; Saraceni, C. H. C.; Gonçalves, L. S.; Hadis, M.; Watts, D. C.; Palin, W. M.; Lima, A. F. *Dental Materials* **2020**, *36*, 1282.
27. Herrera-González, A. M.; Cuevas-Suárez, C. E.; Caldera-Villalobos, M.; Pérez-Mondragón, A. A. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133*.
28. Seleem, H. E. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **2006**, *45*, 585.
29. Kang, S.; Hong, S. I.; Choe, C. R.; Park, M.; Rim, S.; Kim, J. *Polymer* **2001**, *42*, 879.
30. Braga, R. R.; Ballester, R. Y.; Ferracane, J. L. *Dental materials* **2005**, *21*, 962.
31. Yucel, T.; Yildiz, E.; Erdemir, U. *Esthetic and Functional Management of Diastema: A Multidisciplinary Approach* **2016**, 185.
32. Garcia, M.; Van Vliet, G.; Jain, S.; Schrauwen, B.; Sarkissov, A.; Van Zyl, W.; Boukamp, B. A. *Reviews on advanced materials science* **2005**, *6*, 169.
33. Gibson, L. J.; Ashby, M. F.; Harley, B. A. *Cellular materials in nature and medicine*; Cambridge University Press, **2010**.
34. Lang, B. R.; Jaarda, M.; WANG, R. *Journal of oral rehabilitation* **1992**, *19*, 569.
35. Bowen, R. *Journal of Dental Research* **1979**, *58*, 1493.

36. Vijayakanth, T.; Liptrot, D. J.; Gazit, E.; Boomishankar, R.; Bowen, C. R. *Advanced Functional Materials* **2022**, *32*, 2109492.
37. Terry, D. A.; Leinfelder, K. F.; Blatz, M. B. *Dent Today* **2009**, *28*, 122.
38. Lung, C. Y. K.; Matinlinna, J. P. *Dental materials* **2012**, *28*, 467.
39. Koin, P.; Kilislioglu, A.; Zhou, M.; Drummond, J.; Hanley, L. *Journal of dental research* **2008**, *87*, 661.
40. Salon, M.-C. B.; Bayle, P.-A.; Abdelmouleh, M.; Boufi, S.; Belgacem, M. N. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2008**, *312*, 83.
41. Schäfer, S.; Kickelbick, G. *Polymer* **2015**, *69*, 357.
42. Nguyen, T.-C.; Nguyen, T.-D.; Vu, D.-T.; Dinh, D.-P.; Nguyen, A.-H.; Ly, T.-N.-L.; Dao, P.-H.; Nguyen, T.-L.; Bach, L.-G.; Thai, H. *Journal of Chemistry* **2020**, *2020*, 1.
43. Guo, S.; Zhang, C.; Wang, W.; Liu, T. *eXPRESS Polymer Letters* **2010**, *4*, 17.
44. Matinlinna, J. P.; Lassila, L. V.; Özcan, M.; Yli-Urpo, A.; Vallittu, P. K. *International Journal of Prosthodontics* **2004**, *17*.
45. Matinlinna, J. P.; Özcan, M.; Lassila, L. V.; Vallittu, P. K. *Dental Materials* **2004**, *20*, 804.
46. Kalyoncuoğlu, Ü. T.; Yilmaz, B.; Sipahi, C. *Journal of Prosthodontics* **2023**.
47. Lakowicz, J. R.; Lakowicz, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy* **1999**, 1.
48. Lee, Y.-K. *Journal of Biomedical Optics* **2015**, *20*, 040901.
49. Moradas Estrada, M.; Álvarez López, B. *Avances en Odontoestomatología* **2018**, *34*, 59.
50. Torke, B. M.; Mansano, V. de F. *Taxon* **2009**, *58*, 913.
51. Triana-Gómez, M. A.; González Roso, G.; Paspur Posso, S. D. *Colombia Forestal* **2008**, *11*, 149.
52. Duke, J. A. *Amazonian ethnobotanical dictionary*; CRC press, **2018**.
53. Wang, A.-Z.; Fang, Q.-Q.; Feng, T.-T.; Wei, R.-J.; Jiang, K.; Lu, Q.; Tan, C.-H. *Fitoterapia* **2021**, *154*, 104923.
54. Chiang, C.; Cheng, M.; Peng, C.; Huang, H.; Chen, I. *Chemistry & biodiversity* **2010**, *7*, 1728.
55. Mir, F. A.; Ahmad, P. A.; Ullah, F.; Naik, M. M.; Ghayas, B. *Optik* **2020**, *221*, 165344.

56. Attallah, M.; Elrasasi, T.; Shash, N.; El-Shaarawy, M.; El-Tantawy, F.; El-Shamy, A. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2021**, *126*, 105653.
57. International Organization for Standardization ISO 4049:2009. Dentistry Polymer based restorative materials; 2009.
58. ISO 17304:2013 Dentistry — Polymerization shrinkage: Method for determination of polymerization shrinkage of polymer-based restorative materials.
59. Bissim, S. M.; Kenmogne, S. B.; Lobe, J. S.; Atangana, A. F.; Bissoue, A. N.; Langat, M. K.; Isyaka, S. M.; Lateef, M.; Emmanuel, N. H.; Wansi, J. D. *Natural Product Research* **2021**, *35*, 4839.
60. Garazd, Y. L.; Garazd, M.; Khilya, V. *Chemistry of natural compounds* **2004**, *40*, 427.
61. Perry, A.; Biel, M.; DeJongh, O.; Hefferren, J. *Archives of Oral Biology* **1969**, *14*, 1193.
62. Hoerman, K.; Mancewicz, S. A. *Archives of Oral Biology* **1964**, *9*, 517.
63. Williams, T. R. *Infrared absorption spectroscopy (Nakanishi, Koji)* **1963**.