



Caracterización de un nuevo policarboxilato como alternativa para usarse como cemento dental

Diana López Vargas,* Carlos Álvarez Gayosso,§ Paulina Ramírez Ortega§

RESUMEN

Objetivo: El propósito de este estudio fue desarrollar un cemento de policarboxilato partiendo de la reacción de neutralización del poli (ácido acrílico) con fluoruros de cobalto en presencia de óxidos metálicos. **Materiales y métodos:** La preparación del policarboxilato de cobalto (CoPA) comprendió la síntesis del poli (ácido acrílico) (PAA) para la cual se utilizó ácido acrílico (J.T. Baker), persulfato de amonio (J.T. Baker), alcohol isopropílico (J.T. Baker) y agua desionizada. Estos reactivos fueron colocados en un reactor de vidrio (70 °C ± 5 °C) con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno y se calculó el peso molecular viscosimétrico. Para las reacciones de neutralización se usaron el PAA sintetizado en el laboratorio, fluoruro de cobalto III (CoF₃) (J.T. Baker), fluoruro de cobalto II (CoF₂) (Aldrich) y material de relleno (polvo) sintetizado en el Laboratorio de Materiales Dentales (DEPel, F.O. UNAM), y se midieron tiempos de trabajo y fraguado, resistencia compresiva y erosión ácida de acuerdo a la norma ADA 96. **Resultados:** Los pesos moleculares viscosimétricos del PAA sintetizados fueron de 8,000 y 40,000 g/mol. En los resultados de tiempo de trabajo, tiempo de fraguado, resistencia a la compresión y erosión ácida se encontraron diferencias estadísticamente significativas cuando se analizaron con ANOVA (p < 0.001) y prueba de Tukey (p < 0.05). **Conclusiones:** Los valores más cercanos a los establecidos por la norma se obtuvieron con PAA 40,000 g/mol, CoF₂ y material de relleno sintetizado.

Palabras clave: Policarboxilato de cobalto, norma ADA 96, tiempo de trabajo, tiempo de fraguado, erosión ácida, cemento de policarboxilato.

Key words: Cobalt polycarboxylate, 96 ADA, working time, setting time, acid erosion, polycarboxylate cement.

ABSTRACT

Objective: The purpose of this study was to develop a polycarboxylate cement through the neutralization reaction of poly (acrylic acid) with cobalt fluorides in presence of metallic oxides. **Materials and methods:** Acrylic acid (J.T. Baker), ammonium persulfate (J.T. Baker), isopropilic alcohol (J.T. Baker) and deionized water were used to obtain poly (acrylic acid) (PAA). The reactives were placed in a glass reactor (70 °C ± 5 °C) with constant stirring in nitrogen atmosphere; molecular weights were calculated through relative viscosity determinations. The PAA, cobalt fluoride III (CoF₃) (J.T. Baker), cobalt fluoride II (CoF₂) (Aldrich) and filling material sintetized in Dental Materials Laboratory (DEPel, F.O. UNAM) were used to prepare the cobalt polycarboxylate. Working and setting time, compressive strength and acid erosion were measured according to 96 ADA. **Results:** PAA viscosity molecular weights were 40,000 and 8,000 g/mol. One way ANOVA showed significant differences (p < 0.001) and Tukey test (p < 0.05) in working and setting time, compressive strength and acid erosion. **Conclusions:** The closest values to the established on the specification were obtained by PAA 40,000 g/mol, CoF₂ and filling material sintetized.

INTRODUCCIÓN

Los cementos de base acuosa (policarboxilato, ionómero de vidrio, fosfato de cinc y silicato) utilizados en odontología están compuestos por un polvo y un líquido que endurecen por una reacción ácido-base.¹

El cemento de ionómero de vidrio así como el de policarboxilato de cinc están catalogados como cementos polielectrolitos por tener en su composición un polímero disuelto en medio acuoso. El concepto de cementos polielectrolitos fue desarrollado en 1963. Los polielectrolitos son polímeros lineales que tienen

una multiplicidad de grupos funcionales ionizables, los usados en materiales dentales restauradores son aniónicos, es decir, el polímero está cargado negativamente. Los polielectrolitos pueden ser homopolímeros o copolímeros; el poli (ácido acrílico) es un homopolímero ampliamente usado en los cementos de policar-

* Alumna de Especialidad en Materiales Dentales. DEPel. FO. UNAM.

§ Profesor de Materiales Dentales. DEPel. FO. UNAM.

boxilato de cinc y en el cemento de ionómero de vidrio.^{1,2}

El cemento de policarboxilato de cinc desarrollado en 1968 por Dennis Smith, fue clasificado como material polielectrolito restaurativo.¹ Este material fue hecho con poli (ácido acrílico) que reaccionaba con óxido de cinc acompañado de aditivos como el ácido itacónico, óxidos de magnesio, bismuto y aluminio para mejorar sus propiedades mecánicas.³

Posteriormente Alan Wilson y Brian Kent a principios de los 70, crearon los cementos de polialquenoato de vidrio, comúnmente llamados ionómeros de vidrio. Éstos son la combinación de un vidrio de silicato con una disolución acuosa de poli (ácido acrílico).³

El cemento de ionómero de vidrio así como el cemento de policarboxilato de Cinc, presentan adhesión específica a la estructura dental al reaccionar los grupos carboxilo del poli (ácido acrílico) con los iones calcio de la hidroxiapatita del diente.⁴

Está comprobado que el ion fluoruro presente en algunos materiales empleados en odontología como es el caso del ionómero de vidrio, tiene la capacidad de prevenir la caries, principalmente porque el esmalte del diente se remineraliza formando fluoroapatita, por lo tanto, es menos susceptible a la disolución en un medio ácido.⁵

El propósito de este estudio fue desarrollar un cemento de policarboxilato, partiendo de la reacción de neutralización del poli (ácido acrílico) con fluoruros de cobalto en presencia de óxidos metálicos que cumpla con los parámetros establecidos por la norma 96 de la Asociación Dental Americana (ADA).

MATERIALES Y MÉTODOS

La preparación del policarboxilato de cobalto (CoPA) comprendió la síntesis del poli (ácido acrílico) (PAA), la reacción de neutralización, el mezclado con diferentes óxidos metálicos y la determinación de propiedades exigidas por la norma ADA 96.⁶

SÍNTESIS Y PESO MOLECULAR DEL PAA

Para la síntesis del PAA se utilizó ácido acrílico (J.T. Baker), persulfato de amonio (J.T. Baker), alcohol isopropílico (J.T. Baker) y agua desionizada. Estos reactivos fueron colocados en un reactor de vidrio de tres bocas (70 ± 5 °C) con agitación constante en una atmósfera de nitrógeno. La reacción se controló durante cuatro horas. Obtenido el PAA, se calculó su peso molecular usando la técnica de viscosimetría.⁷

REACCIÓN DE NEUTRALIZACIÓN

Las reacciones de neutralización usaron el PAA sintetizado en el laboratorio, fluoruro de cobalto III (CoF_3) (J.T. Baker), fluoruro de cobalto II (CoF_2) (Aldrich) y material de relleno (polvo) sintetizado en el Laboratorio de Materiales Dentales (DPEel, F.O. UNAM)⁸ partiendo de diferentes óxidos.

TIEMPO DE TRABAJO

Para estandarizar los valores, se prepararon 5 muestras a partir de cuatro grupos de prueba (*Cuadro I*) en un ambiente de 23 ± 1 °C. Se midió el tiempo desde el inicio de la mezcla hasta lograr una consistencia plástica, el lapso transcurrido hasta ese momento se contabilizó como tiempo de trabajo.

PROPIEDADES EXIGIDAS POR LA NORMA ADA 96

Tiempo de fraguado

Se prepararon 5 muestras por grupo (*Cuadro I*) la técnica consistió en utilizar un indentador (aguja de Gillmore) con un peso de 400 ± 5 g y una punta con un diámetro de 1 ± 0.01 mm. Las mezclas fueron colocadas en moldes de $8 \times 75 \times 100$ mm. Transcurridos 2 minutos después de realizada la mezcla, se bajó el indentador sobre la misma, procedimiento que se hizo

Cuadro I. Reactivos utilizados para la preparación de muestras.

Grupo	PAA 8,000 g/mol mL	PAA 40,000 g/mol mL	CoF_3 g	CoF_2 g	Polvo g
1	0.5	—	0.02	—	1
2	—	0.5	0.02	—	1
3	0.5	—	—	0.02	1
4	—	0.5	—	0.02	1

cada 30 s hasta que la aguja no dejó huella, el lapso transcurrido hasta ese momento se contabilizó como tiempo de fraguado. Todas las muestras se hicieron reaccionar a una temperatura de 23 ± 1 °C.

Resistencia a la compresión

Se prepararon 5 muestras para cada uno de los grupos, éstas fueron realizadas a una temperatura de 23 ± 1 °C. Sesenta segundos después de terminada la mezcla, se colocó en cilindros de 6 mm de altura y 4 mm de diámetro y se eliminó el exceso de material. Posteriormente se prensaron y se dejaron fraguar por una hora, transcurrido este tiempo se retiraron las muestras de los hacedores y fueron almacenadas durante 23 ± 1 horas en agua a 37 °C. Cinco muestras por grupo fueron probadas usando una máquina universal de pruebas mecánicas (Instron, modelo 5567) con una velocidad de prueba de 1 mm/min.

Se calculó la resistencia a la compresión en MPa, usando:

$$R = \frac{4F}{\pi D^2}$$

Donde F representa la fuerza máxima en Newtons que soportó la muestra y D su diámetro.

Erosión ácida

Cinco muestras por grupo preparadas de la misma forma que los especímenes de resistencia a la compresión fueron colocadas en un soporte plástico instalado a 10 ± 0.2 mm debajo de los inyectores del instrumento erosionador que contenía una disolución acuosa de ácido láctico (20 mmol/L) con pH de 2.7 ± 0.02 conforme a ADA 96.⁶ Para la obtención de los resultados se utilizó la fórmula:

$$EA = \frac{D_1 - D_2}{t}$$

Donde D_1 es la medida inicial de la muestra, D_2 la medida de la muestra después de someterla a erosión y t, el tiempo de erosión en horas.

Todos los resultados fueron analizados estadísticamente usando ANOVA de una vía y la prueba de Tukey para encontrar las diferencias estadísticamente significativas entre los grupos.

RESULTADOS

Los pesos moleculares viscosimétricos del PAA sintetizados fueron de 8,000 y 40,000 g/mol.

Los resultados de tiempo de trabajo y fraguado, resistencia a la compresión y erosión ácida, así como las especificaciones exigidas por ADA 96 se muestran en el cuadro II.

En la prueba de tiempo de trabajo, se puede observar que el grupo 2 tuvo el menor tiempo de trabajo, y el mayor tiempo lo presentó el grupo 3. Los resultados de esta prueba fueron analizados con un análisis de varianza de una vía y se encontraron diferencias estadísticamente significativas ($P \leq 0.001$). La prueba de Tukey demostró que existen diferencias significativas ($P < 0.05$) del grupo 3 contra el 2, 3 contra 1, 4 contra 2 y 1 contra 2.

Con respecto a la prueba de tiempo de fraguado, los grupos 2 y 4 obtuvieron valores similares y el tiempo más corto comparados con los grupos 1 y 3 cuyos tiempos de fraguado fueron similares y también los más largos. Con la prueba de Tukey se encontró que existen diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$) del grupo 3 contra 2, 3 contra 4, 3 contra 1 y 1 contra 2.

Los resultados de la prueba de resistencia a la compresión muestran que el grupo 4 tuvo el valor más alto, seguido del grupo 2, 3 y 1. Estadísticamente se analizaron los resultados y se encontraron diferencias

Cuadro II. Resultados obtenidos en las pruebas efectuadas.

Grupo	Trabajo s	Tiempo Fraguado min	Resistencia compresión MPa	Erosión ácida mm/h
1	123 ± 6	7.0 ± 0.3	14 ± 3	1.44 ± 0.24
2	102 ± 13	5.0 ± 0.1	29 ± 7	0.53 ± 0.05
3	151 ± 5	7.0 ± 0.1	18 ± 1	0.94 ± 0.20
4	138 ± 8	5.0 ± 0.6	45 ± 3	0.18 ± 0.03
ADA 96	*	2-6	70 (mínimo)	2.0 (máximo)

* Los valores de tiempo de trabajo no son requeridos por la norma 96 ADA.

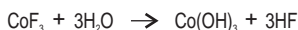
significativas ($P < 0.05$) del grupo 4 contra 1, 4 contra 3, 4 contra 2, 2 contra 1, 2 contra 3.

Para la prueba de erosión ácida todos los grupos presentaron diferencias estadísticamente significativas ($P < 0.05$) cuando se aplicó la prueba de Tukey. El *cuadro II* muestra que el grupo 4 presentó el valor mínimo de erosión y el grupo 1 presentó los valores máximos para esta misma prueba.

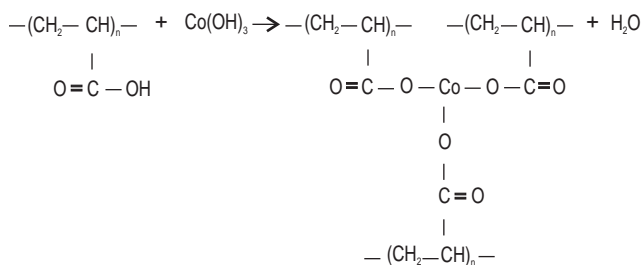
DISCUSIÓN

Reacción de neutralización

La reacción de neutralización que se presenta en los cementos de base acuosa es una reacción ácido-base. En este trabajo se utilizaron fluoruros de cobalto II y III (CoF_2 y CoF_3) para realizar la reacción de neutralización). El mecanismo propuesto⁷ para demostrar la reacción entre las sales de flúor y un poliacido carboxílico en medio acuoso es: primero reacciona la sal de cobalto (CoF_3 ó CoF_2) con el agua de la disolución acuosa del PAA para formar el hidróxido de cobalto correspondiente (carácter básico o pH mayor a 7).



Inmediatamente se lleva a cabo la reacción de neutralización entre el hidróxido de cobalto y el PAA para obtener la polisal (poliacrilato de cobalto II ó III) y agua.



Cuando el fluoruro de cobalto entra en contacto con el agua, se libera fluoruro de hidrógeno (HF) gaseoso, dando como resultado la formación de poros en el cemento cuando está fraguando. La cantidad de poros formados depende del tipo y cantidad de fluoruro que se utilice.

Cuando se utilizó CoF_2 la cantidad de poros fue menor y de menor tamaño que cuando se usó CoF_3 . La cantidad de poros de los cementos base acuosa puede ser determinada por porosimetría con mercurio. Milutinovic-Nikolic AD, Medic VB⁹ demostraron mediante esta técnica, que el policarboxilato de cinc es el cemento que presenta mayor cantidad de poros en com-

paración con el fosfato de cinc y el cemento de ionómero de vidrio. La International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) clasifica los poros en función de su diámetro: microporos ($D < 2$ nm), mesoporos ($2 \text{ nm} < D < 50$ nm) y macroporos ($D > 50$ nm). Los cementos de policarboxilato de cobalto presentaron macroporos, ya que fueron observados a simple vista.

Tiempos de trabajo y fraguado

Antes de 1988, los cementos de ionómero de vidrio eran considerados materiales termofijos porque eran formados por una reacción de neutralización entre un poliacido y una base, dando por resultado una red entrecruzada. Análisis termomecánicos y dieléctricos demostraron que estos cementos también presentaban picos bien definidos típicos de los materiales termoplásticos. Este hallazgo permitió que estos cementos sean considerados como compuestos poliméricos termoplásticos, además de cementos polielectrolitos. Entre los parámetros más importantes en los termoplásticos están su peso molecular y su distribución. El tamaño de la cadena del poliacido influye en un amplio intervalo de parámetros clínicos que incluyen al tiempo de trabajo y de fraguado, la solubilidad, la erosión ácida, la resistencia a la compresión y a la flexión, la dureza y el desgaste. Los dos primeros parámetros clínicos están relacionados con el desarrollo de los cementos de ionómero de vidrio como materiales dentales, porque clínicamente se busca un tiempo de trabajo largo y un tiempo de fraguado corto.

El *cuadro II* muestra los diferentes tiempos en función del peso molecular del poliacido. Al comparar los grupos 1 (bajo peso molecular) y 2 (alto peso molecular) preparados con CoF_3 , se observa que el grupo 2 tiene menor tiempo de trabajo (102 s) y de fraguado (5 min) que el grupo 1 (123 s y 7 min). Mismo efecto presentan los grupos 3 y 4. Este comportamiento es congruente con los resultados que Wilson¹⁰ y colaboradores presentan al obtener corto tiempo de trabajo y rapidez en el fraguado cuando el peso molecular aumenta en los ionómeros de vidrio, debido a los pocos cationes necesarios para formar una red. Por otra parte, cuando el peso molecular aumenta, el tiempo que las partículas de poliacido necesitan para disolverse y los cationes para migrar, aumenta —efectos que eventualmente permiten retardar la velocidad del fraguado. Ellos observaron que al variar de 11,500 a 1,490,000 g/mol, sus tiempos de trabajo cambiaron de 168 a 87 s y su rapidez de fraguado de 1.08 a 0.92 s⁻¹.

Otra causa posible es que la distribución del peso molecular influya en las características del fraguado; los poliacidos de alto peso molecular presentan poli-

dispersidad alta, es decir, tienen cadenas de diferentes longitudes; de esta manera las cadenas cortas en la muestra se desenrollarán y disolverán más rápido que las cadenas largas, permitiendo que se acelere el proceso de fraguado.

Manteniendo los pesos moleculares del PAA (8,000 y 40,000 g/mol), los valores de tiempo pueden ser mejorados si el PAA es mezclado con ácido tartárico y/o ácido maleico, para la formación de puentes cruzados en la matriz de cemento Culbertson.¹¹ Cuando el PAA se polimeriza, los extremos carboxílicos de los ácidos tartárico o maleico, quedan muy cerca o unidos inter o intramolecularmente a la cadena polimérica principal, lo que resulta en una matriz muy rígida.

El tamaño molecular de las sales de fluoruro también influye en los valores de tiempo de trabajo. Si se comparan los resultados del Grupo 1 (126 s) preparado con CoF_3 con un peso molecular de 116 g/mol con el Grupo 2 (151 s) preparado con CoF_2 con un peso molecular de 97 g/mol, observamos que: a menor tamaño molecular, mayor tiempo de trabajo. Mismo comportamiento se aprecia al comparar los grupos 2 (102 s) y 4 (138 s).

Resistencia a la compresión

En el *cuadro II* se observa que el grupo 1 con PAA de bajo peso molecular, tiene un valor inferior (14 MPa) con respecto al grupo 2 de alto peso molecular (29 MPa) y el grupo 3 (18 MPa) con respecto al grupo 4 (45 MPa).

Los valores anteriormente mencionados, muestran que la resistencia a la compresión del cemento experimental son bajos comparados con los exigidos por ADA96.⁶ Esto puede ser porque el fluoruro de hidrógeno liberado como subproducto de la reacción de neutralización, produce poros que de acuerdo al tamaño y cantidad, debilitan al sólido formado. Muestras preparadas con CoF_3 presentaron 14 MPa (Grupo 1) mientras aquellas preparadas con CoF_2 alcanzaron 18 MPa (Grupo 2) de resistencia a la compresión. Al existir un ion flúor más en la molécula de la sal de fluoruro, la producción de HF se incrementa, lo que produce más poros en el material y por ende la estructura sólida formada se debilita, es decir, soporta menor fuerza para romperse. Los Grupos 2 y 4 presentaron el mismo comportamiento. Por otra parte, el polvo experimental utilizado en un estudio previo realizado por Guerrero,⁸ mostró valores de resistencia a la compresión que oscilaron entre 34 y 58 MPa dependiendo del líquido comercial con el cual fue hecha su mezcla. El presente estudio empleó el polvo experimental utilizado por Guerrero para mezclarlo con PAA experimental. La re-

sistencia a la compresión del Grupo 4 exhibe valores similares a los encontrados por Guerrero cuando mezcló el polvo sintetizado con líquido comercial de SS White.

Erosión ácida

La disolución de cementos dentales, especialmente aquéllos usados para obturar cavidades, han recibido mucha atención. Los cementos de ionómero de vidrio son menos susceptibles a la erosión ácida que los de silicato. El método establecido por la ADA en su Norma N° 96,⁶ obtiene mejores resultados que otros porque hay desgaste químico más que desgaste mecánico. La erosión ácida puede involucrar algunos de los siguientes mecanismos:¹⁰ (1) difusión de las especies erosionantes (ácido láctico) sobre la superficie del cemento, (2) ataque del ácido (ácido láctico en este estudio) sobre el polímero (PAA) para convertir los grupos ionizados del poliácido carboxílico en su forma protonada con la subsiguiente liberación de los cationes quelados (sales de policarboxilato disueltas); y (3) difusión de las cadenas poliméricas (PAA disueltas) en la disolución acuosa del ácido (ácido láctico). Entre estos mecanismos, el primero, probablemente es el más rápido de todos. El segundo depende del peso molecular, ya que a mayor peso molecular del poliácido, mayor número de entrecruzamientos iónicos se necesitan romper para liberar una cadena. El tercer mecanismo también probablemente depende del peso molecular y la teoría de la reptación sugiere que para cadenas de polímeros enredados, la difusión de éstas es proporcional al grado de polimerización, el cual a su vez es proporcional al peso molecular.

Al comparar los Grupos 1 (bajo peso molecular) y 2 (alto peso molecular), encontramos que el Grupo 2 se erosionó (disolvió) menos (0.53 mg/h) que el grupo 1 (1.44 mg/h); mismo comportamiento presenta el Grupo 3 de bajo peso molecular (0.94 mg/h) y el 4 de alto peso molecular (0.18 mg/h). Estos comportamientos son congruentes con los resultados mostrados por Wilson,¹⁰ Crisp, Lewis y Wilson;¹² demostraron que, dependiendo de la composición, así como de la estructura química en los cementos de policarboxilato, la pérdida de masa va a ser mayor o menor cuando se colocan en disoluciones ácidas. Los cementos en los cuales el peso molecular es más alto tienen una pérdida menor debido al entrecruzamiento de las cadenas de PAA con el Zn para la formación de puentes en la matriz de estos cementos. La prueba de erosión ácida muestra parámetros de pérdida de masa de los materiales que son sometidos a esta prueba. La matriz de cemento obtenida (CoPA) no es compacta debido al

HF que producen los poros; éstos son llenados rápidamente por la disolución de ácido láctico a la cual es expuesta, dando una solubilidad de material mayor que si esta matriz fuera compacta como lo demuestran los resultados del Grupo 1 (1.44 mg/h) y del Grupo 3 (0.94 mg/h) para PAA de 8,000 g/mol y del Grupo 2 (0.53 mg/h) con el Grupo 4 (0.18 mg/h para PAA de 40,000 g/mol.

La adición de fluoruro de cobalto II y III a este cemento experimental podría provocar la formación de cristales de hidroxiapatita a partir de una hipermineralización de la misma, según estudios realizados por Neiman y Eisenman.¹³

CONCLUSIONES

Los valores de resistencia a la compresión, tiempo de trabajo y fraguado observados, no cumplen con los parámetros exigidos por la norma ADA 96.

Los valores de erosión ácida cubren los parámetros establecidos por la norma ADA 96.

Se sugiere la sintetización de otro polvo experimental para tratar de elevar las propiedades mecánicas de este cemento y hacer estudios para determinar si existe la liberación de iones fluoruro en un medio acuoso, así como la realización de pruebas biológicas.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo del Proyecto UNAM-PAPIIT IN 117603.

REFERENCIAS

1. Smith DC. Development of glass-ionomer cement systems. *Biomat* 1988; 19: 467-478.
2. Braden M. *Polymeric dental materials*. Paris: Editorial. Springer, 1997.
3. McLean JW, Wilson AD. Glass ionomer cements. *Br Dent J* 2004; 196(9): 514-5.
4. Anusavice KJ. *Ciencia de los materiales dentales*. México D.F: Mc Graw-Hill Interamericana, 1998: 595-601.
5. Ramírez OP. *Influencia de los metales usados en odontología en la concentración del fluoruro liberado por los cementos de ionómero de vidrio [tesis]*. México D.F: UNAM, 2000.
6. *American National Standard/American Dental Association Specification No. 96, Dental Water-Based Cements*.
7. Álvarez GC. *Compuestos polielectrolitos a partir de óxidos y sales de metales trivalentes [tesis]*. México D.F: UNAM, 2000.
8. Guerrero IJ. *Valoración física en base a la norma de cemento de carboxilato de zinc, estudio comparativo con polvo experimental [tesis]*. México D.F: UNAM, 1997.
9. Milutinovic-Nikolic AD, Medic VB, Vukovic ZM. Porosity of dental luting cements. *Dent Mater* 2006 (in press).
10. Willson AD, Hill RG, Warrens CP, Lewis BG. The influence of polyacid molecular weight on some properties of glass-ionomer cements. *J Dent Res* 1989; 68(2): 89-94.
11. Culbertson BM. New polymeric materials for use in glass-ionomer cements. *J Dent* 2006; 34(8): 556-565.
12. Crisp S, Lewis BG, Wilson AD. Zinc Polycarboxilate cements: a chemical study of erosion and its relationship to molecular structure. *J Dent Res* 1976; 55(2): 299-308.
13. Neiman A, Eisenmann DR. The effect of strontium, cobalt and fluoride on rat incisor enamel formation. *Anat Rec* 1975; 183: 303-322.

Dirección para correspondencia:

Diana López Vargas

dyana_nochh@yahoo.com