

## TRATAMIENTO SUPERFICIAL EN IMPLANTES DE PEEK.

### SURFACE TREATMENT IN PEEK IMPLANTS.

Facultad de Odontología - UNLP  
Calle 50 e/ Av. 1 y 115 La Plata (1900). Bs. As. Argentina.  
dmerlo00@gmail.com  
Financiamiento: Universidad Nacional de La Plata

• Lazo S; Basal R; Butler T; Escudero E; Bentivegna N; Merlo D; Pazos F; Belloni F; Alfaro G; Amaro GE; Ivanov M; De Landaburu F; Borrillo G; Lazo V; Dalessandro J; Di Carlo N; Saporitti M; Sararols V; Spina M; Tau F. •

**RESUMEN** En el siguiente trabajo se propuso la realización de dos procedimientos para los implantes PEEK a nivel superficial, Microarenado y Sulfonación. El objetivo es lograr una superficie rugosa con dos alternativas de tratamiento sobre el material establecido y medición de sus resultados. Se utilizó para el método mecánico una micro arenadora neumática detallando una presión constante de 2 bar con 3 (tres) diferentes granulometrías de óxido de aluminio sobre 14 probetas caracterizadas. Se toma en cuenta la distancia preestablecida de la presión y tiempo de exposición. En el método químico se estableció un protocolo de inmersión se logró cambiar la estructura molecular del PEEK mediante el uso de ácido sulfúrico e inactivado con potasio carbonado. Los resultados arrojan medidas muy satisfactorias debido al cambio notable en la formación de poros con el microarenado y en cuanto a los mecanismos de inmersión sugieren que PEEK con superficie tratada y sin toxicidad observable es un material que tienen gran potencial clínico. Pruebas posteriores in vitro son necesarios para evaluar el mecanismo bioactivo del proceso de tratamiento superficial descrito en estos estudios.

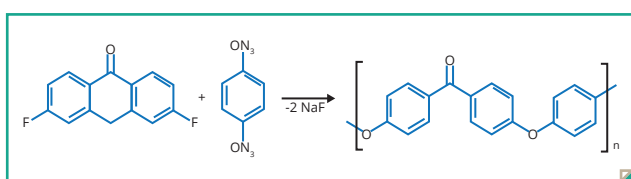
**Palabras clave:** MICROARENADO – SULFONACIÓN - PEEK

**SUMMARY** In the following work, it was proposed to carry out two procedures for PEEK implants at the superficial level, Micro-sandblasting and Sulfonation. The objective is to achieve a rough surface with two treatment alternatives on the established material and measurement of its results. A pneumatic micro sandblasting machine was used for the mechanical method detailing a constant pressure of 2 bar with 3 (three) different granulometries of aluminum oxide on 14 characterized test tubes. The preset pressure distance and exposure time are taken into account. In the chemical method, an immersion protocol was established, it was possible to change the molecular structure of PEEK through the use of sulfuric acid and inactivated with carbonated potassium. The results show very satisfactory measurements due to the notable change in the formation of pores with micro-sandblasting and in terms of immersion mechanisms, they suggest that PEEK with a treated surface and no observable toxicity is a material that has great clinical potential. Subsequent in vitro tests are necessary to evaluate the bioactive mechanism of the surface treatment process described in these studies.

**Palabras clave:** MICRO SANDBLASTING – SULFONATION - PEEK

## INTRODUCCIÓN

Mediante diferentes trabajos y a través del departamento de investigación de la Facultad de Odontología de La Plata se viene trabajando con materiales alternativos en la práctica implantológica y de esta manera surge la incorporación en este proyecto del material de PEEK. Un componente polimérico con éter y cetona que de forma natural se comporta biológicamente estable en los tejidos<sup>2</sup> y sobre todo presenta una particular afinidad con el tejido óseo, pero en base a diferentes estudios ya realizados la superficie lisa presente en su proceso de termoformación en muchos casos dificulta la integración y bio-actividad celular. El PEEK se obtiene mediante la polimerización por crecimiento en etapas por la dialquilación de sales de bisfenolato<sup>4</sup>. Una reacción típica de obtención es la de 4,4-difluorobenzofenona con la sal disódica de hidroquinona, que se genera in situ mediante desprotonación con carbonato de sodio. La reacción se lleva a cabo alrededor de 300° C en disolventes polares apróticos, como difenilsulfona.



Entre estos nuevos materiales que se han ido estudiando se encuentran los llamados polímeros termoplásticos. PEEK es un polímero termoplástico semi-cristalino que presenta propiedades mecánicas comparables a las del hueso<sup>6</sup>. Este nuevo material muestra unas propiedades mecánicas excelentes, en particular un módulo de elasticidad comparable al del hueso cortical<sup>7</sup>.

- Zirconio 200 GPa
- Titanio Grado 1 a 4 102 – 104 GPa
- TA6V 110 – 114 GPa
- Peek 29 GPa
- Hueso Humano 7 – 30 GPa

En los últimos 30 años se han visto una asombrosa variedad de biomateriales propuestos como andamios “ideales” para el crecimiento celular sin embargo, pocos han llegado clínicamente a una eficacia permanente<sup>8</sup>. Los materiales pueden ser biológicos naturales o sintéticos, tienen que ser biocompatibles y en sus requerimientos que sean en lo posible osteoinductivos ya que estos materiales proporcionan sitios de anclaje celular, estabilidad mecánica, y la orientación estructural dentro de un medio vivo y de esta manera proporcionar la interfaz para responder a cambios fisiológicos y biológicos en el remodelado de la matriz extracelular, con el fin de integrarse con el tejido vivo circundante. En estudios resultados en el área de traumatología medica se lo reconoce como un material bioinerte cuya fijación con el hueso es limitado<sup>10</sup>. La modificación superficial de PEEK tales como la aplicación de recubrimientos bioactivos por pulverización de plasma, así como el uso de materiales compuestos PEEK con reactivos bioactivos, se sabe que aumenta la fijación de PEEK con el hueso. Esto llevó a la necesidad de crear un tratamiento capaz de lograr un cambio en la superficie del PEEK y así lograr una variación de la estructura superficial y un andamiaje ideal para la replicación celular, llevando al peek a un nivel superior en la integración oseo-implantaria. En implantes sin tratar al MEB se observan superficies lisas con un rayado característico por el maquinado de la rosca en su proceso de fabricación (fig 1).

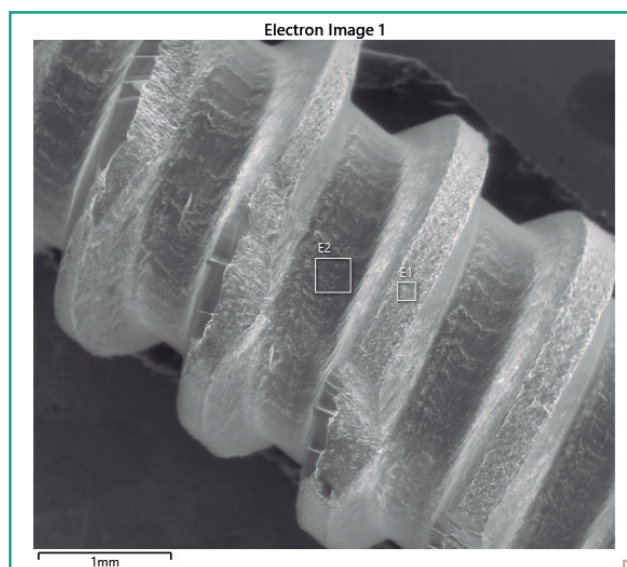


Figura 1.

Se realizó el análisis de espectroscopía electrónica determinando el resultado de sus componentes (fig 2 y 3).

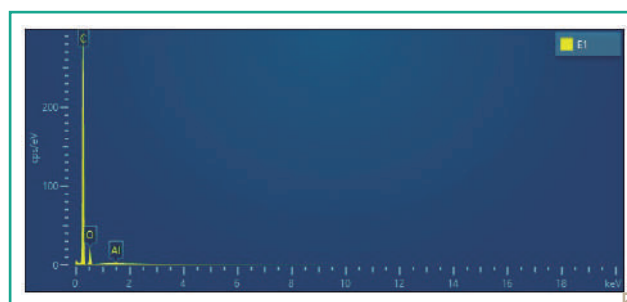


Figura 2.

E1				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	77.46	0.16	82.11
Al	K series	0.13	0.01	0.06
O	K series	22.41	0.16	17.83
<b>Total</b>		<b>100.00</b>		<b>100.00</b>

Figura 3.

Se propuso en el trabajo la realización de dos procedimientos para los implantes PEEK a nivel superficial:

- Microarenado
- Sulfonación

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Tratamiento mecánico

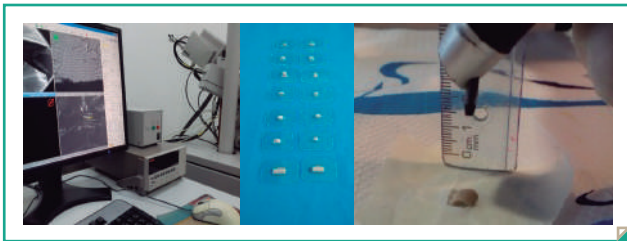
La caracterización inicial de los implantes de peek se realizó con un microarenado de óxido de aluminio de diferentes granulometrías y teniendo en cuenta la distancia y tiempo de exposición, para poder darle un protocolo y lograr en base a los resultados poder repetir el procedimiento. Se elaboró una tabla para seguir un protocolo de microarenado de superficie.

TIPO DE TRATAMIENTO	TIEMPO DE EXPOSICIÓN	DISTANCIA
Arenado 220 UM	5 segundos	15 mm
Arenado 220 UM	5 segundos	20 mm
Arenado 220 UM	10 segundos	25 mm
Arenado 280 UM	5 segundos	15 mm
Arenado 280 UM	5 segundos	20 mm
Arenado 280 UM	10 segundos	25 mm
Arenado 320 UM	5 segundos	15 mm
Arenado 320 UM	5 segundos	20 mm
Ninguno/Arenado 320	10 segundos	25 mm
Ninguno/Grafito	10 segundos	20 mm
Arenado Grafito	10 segundos	20 mm
Monómero Spry 100%	15 segundos y lavado	25 mm

Luego de la elaboración de probetas para dicho ensayo se procedió a la observación al MEB.



A través del Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF) se procedió a la medición de los poros y rugosidades ocasionadas en el método de preparación y en cual nos permite clasificar según el agente de tratamiento diferentes tamaños de dichos defectos de superficie. La morfología de la superficie de los materiales se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio SEM FEI Quanta200.



Las superficie que no fueron tratadas no presentan en su manufactura una superficie rugosa, por lo contrario a aumentos de 3000x siguen mostrando una superficie bastante lisa, todas estas mediciones fueron rotuladas para una posterior investigación sobre agentes de adhesión en superficie y de esta manera evaluar cual es el mejor acondicionamiento (fig 5).

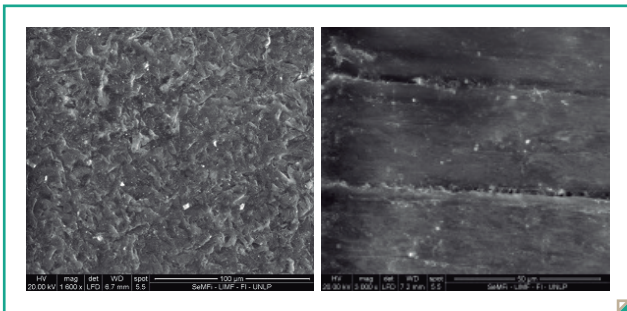


Figura 5.

La forma, tamaño y tiempo de exposición de los agentes mecánicos utilizados y que alteran la estructura superficial del PEEK,

están íntimamente relacionados a la forma y profundidad de las porosidades logradas. Es totalmente posible determinar un patron de superficie rugosa siguiendo un protocolo de arenado y metodología de trabajo adecuada. La superficie del PEEK mostro ser un material muy tratable y con resultados efectivos con el arenado con Oxido de Aluminio (fig 6).

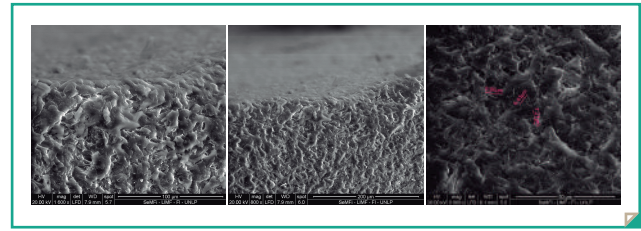


Figura 6.

#### Tratamiento Químico

Esta metodología de tratamiento mecánico fue muy satisfactorio pero el sentido de la investigación llevó a postular otro método alternativo de tratamiento químico denominado *Sulfonación*. Este es un procedimiento por el cual se introduce el grupo sulfónico -SO<sub>2</sub>OH a un átomo de carbono, o algunas veces a un átomo de nitrógeno. El resultado es la obtención de ácido sulfónico correspondiente. En trabajos realizados y aplicados en la Universidad de Osaka, Japón, mediante un protocolo establecido se logró cambiar la estructura molecular del PEEK mediante el uso de ácido sulfúrico e inactivado con potasio carbonado.

**Protocolo de Preparación:** Se postularon dos tratamientos de sulfonación, uno con una sola inmersión a nivel de la rosca y otro con una doble inmersión en todo el implante.

**1° Protocolo:** Se utilizó un implante PEEK monoblock de la marca Rosterdent de 3.25 x 9 fabricado exclusivamente para pruebas de laboratorio con el mismo protocolo de esterilidad de cualquier implante de Titanio (fig 7).

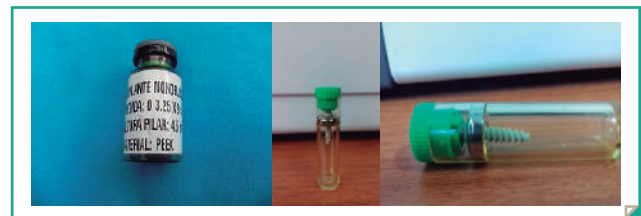


Figura 7.

El protocolo es el siguiente:

- Limpieza con etanol y agua purificada
- Se secaron a 80 grados por 5 hs
- Sumergido ácido sulfúrico 5 min
- Se lavaron con agua destilada
- Las muestras lavadas se sumergen en carbonato de potasio 3 hs
- Se lavan con agua hasta que el ph del agua se vuelva neutral
- Secado 5 hs a 120°

Los datos fueron observados al MEB y se puede ver que la superficie tratada formó una porosidad no uniforme con un promedio de 30 a 60 um de diámetro (fig 8).

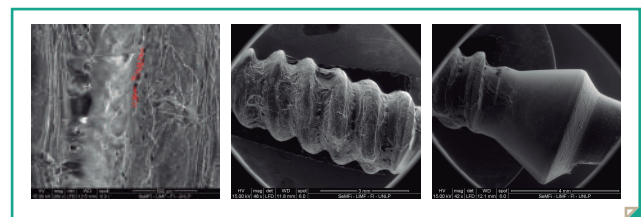


Figura 8.

En toda la superficie de tratamiento, existe una clara diferencia entre la zona sulfonada y sin procedimiento químico. Este tratamiento no muestra una cantidad significativa de porosidad uniforme como fue observada con el tratamiento de microarenaado superficial. A través de las muestras de EDAX (espectroscopia electrónica), se puede determinar los cambios estructurales en cantidades y presencia de materiales pertenecientes al PEEK, a los componentes del ácido sulfúrico y al neutralizador de carbonato potasio (fig 9 y 10).

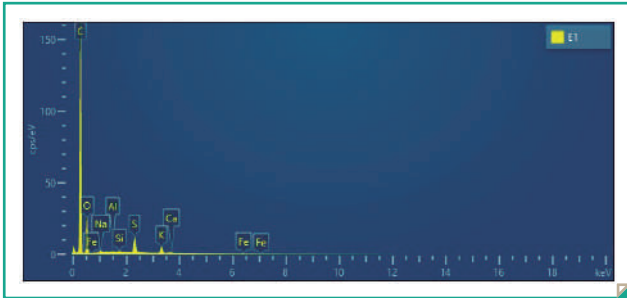


Figura 9.



Figura 11.

E1				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	73.74	0.16	79.76
O	K series	23.66	0.16	19.21
S	K series	1.32	0.02	0.53
K	K series	0.77	0.01	0.25
Na	K series	0.24	0.02	0.14
Si	K series	0.07	0.01	0.03
Ca	K series	0.10	0.01	0.03
Fe	K series	0.06	0.02	0.01
Al	K series	0.04	0.01	0.02
<b>Total</b>		<b>100.00</b>		<b>100.00</b>

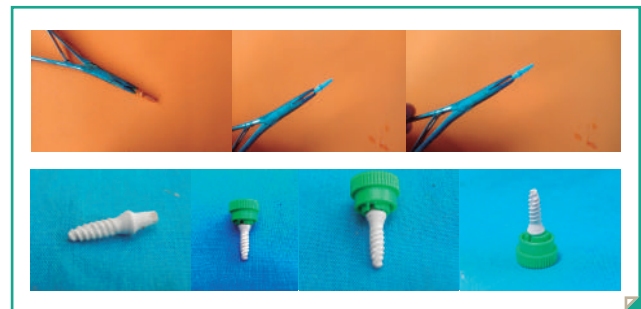


Figura 12.

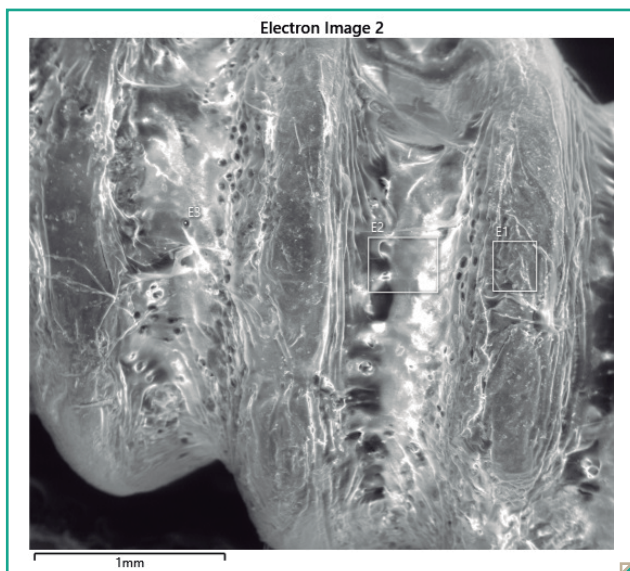


Figura 10.

**2° Protocolo:** Se tomó un implante de PEEK monoblock de 3.25 x 9 mm estéril y se estableció un nuevo protocolo de inmersión (fig 11 y 12).

- Limpieza con etanol y agua purificada
- Se secaron a 80 grados por 5 hs
- Sumergido ácido sulfúrico 5 min

- Se lavaron con agua destilada
- Las muestras lavadas se sumergen en carbonato de potasio 3 hs
- Se lavan con agua hasta que el ph del agua se vuelva neutral
- Inmersión nuevamente ácido sulfúrico al 98 por 1 min
- Las muestras lavadas se sumergen en carbonato de potasio 1hs
- Se lavan con agua hasta que el ph del agua se vuelva neutral
- Secado 5 hs a 120°

A través del Laboratorio de Investigaciones de Metalurgia Física (LIMF) se procedió a la medición de los poros y rugosidades ocasionadas en el método de preparación y en cual nos permite clasificar según el agente de tratamiento diferentes tamaños de dichos defectos de superficie. La morfología de la superficie de los materiales se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio SEM FEI Quanta200 (fig 13).

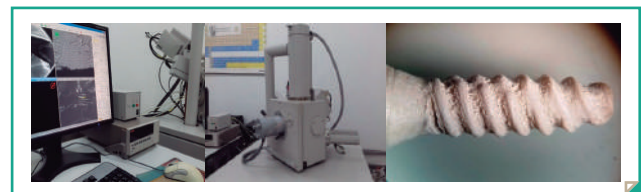


Figura 13.

## RESULTADOS

La inmersión del implante en ácido sulfúrico produce una reacción espumante al inactivarla con el carbonato de potasio. La doble inmersión, el lavaje y posterior secado dejan al descubierto un cambio estructural notorio que al llevarlo a la microscopía demuestran una porosidad mucho más uniforme y bien delimitada, los tamaños de los poros varían de unos 40 a 300 micrones en las superficies maquinadas de la rosca. A nivel estructural también con la Espectroscopia (EDAX) se observan algunos cambios de componentes inorgánicos en sus porcentajes, no son de influencia determinante en el estudio que se realiza de superficie pero sí estructuralmente por lo cual se detalla lo observado en las siguientes fotografías (fig 14 y 15, E1- E2 - E3).

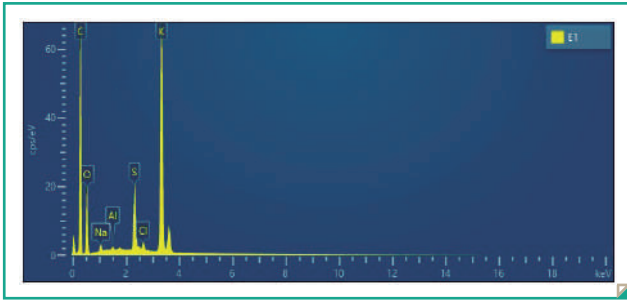


Figura 14.

E3				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	54.53	0.55	68.02
O	K series	25.46	0.51	23.84
Al	K series	0.81	0.04	0.45
S	K series	2.76	0.07	1.29
K	K series	15.79	0.22	6.05
Cl	K series	0.29	0.04	0.12
Na	K series	0.29	0.05	0.19
Si	K series	0.09	0.03	0.05
Total		100.00		100.00

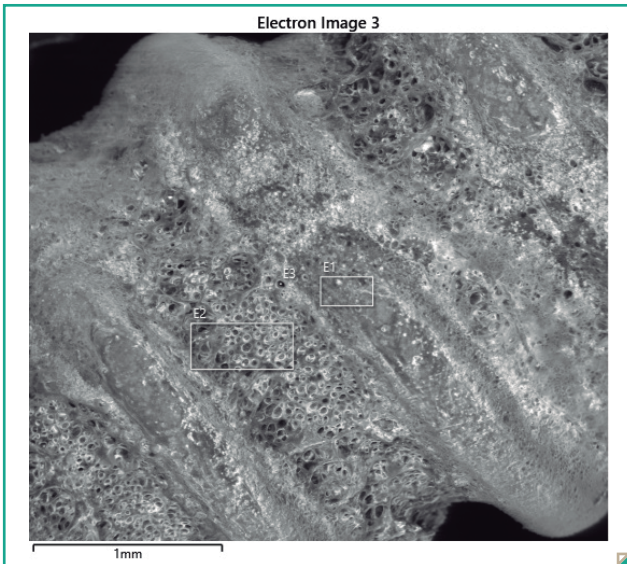


Figura 15.

E1				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	55.99	0.21	69.08
O	K series	25.27	0.20	23.41
Na	K series	0.44	0.02	0.28
S	K series	2.98	0.03	1.38
K	K series	14.77	0.08	5.60
Cl	K series	0.41	0.01	0.17
Al	K series	0.13	0.01	0.07
Total		100.00		100.00

E2				
Element	Line Type	Weight %	Weight % Sigma	Atomic %
C	K series	59.23	0.21	70.65
O	K series	26.66	0.21	23.88
S	K series	2.36	0.03	1.05
Cl	K series	0.28	0.01	0.11
K	K series	11.05	0.07	4.05
Na	K series	0.28	0.02	0.18
Al	K series	0.14	0.01	0.07
Total		100.00		100.00

Los resultados arrojan medidas muy satisfactorias debido al cambio notable en la formación de poros. No logramos medir la profundidad del nicho formado pero se puede visualizar que se asemejan al hueso trabeculado humano (Fig16).

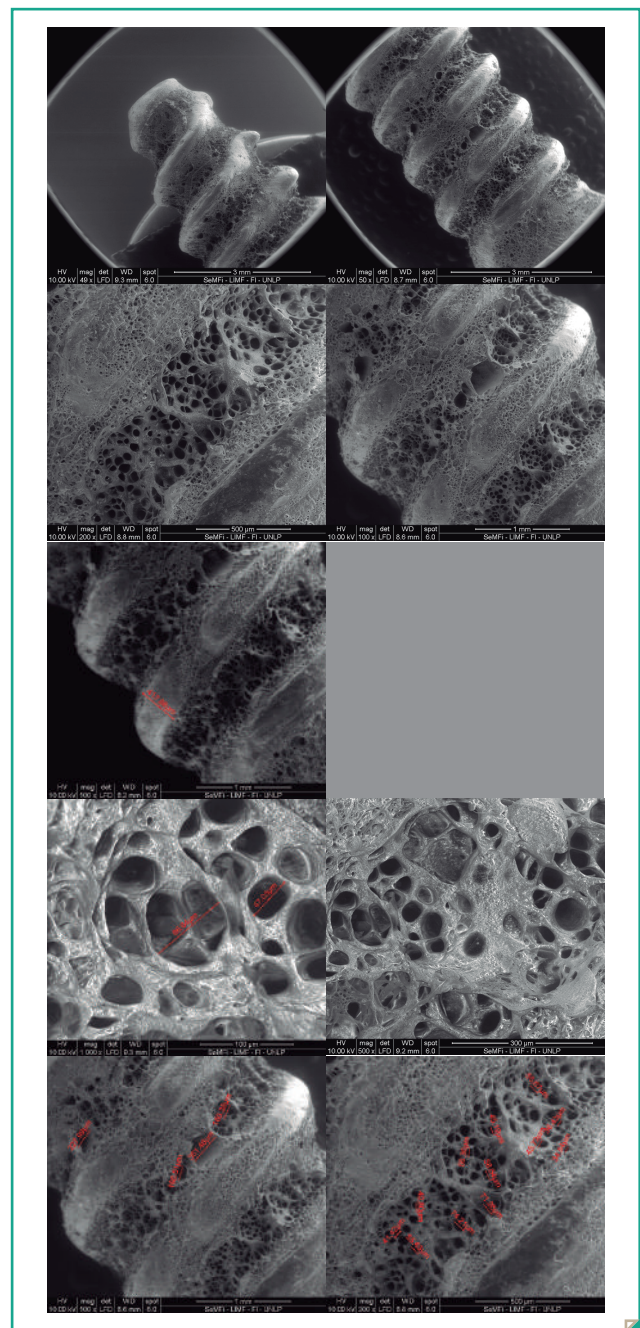


Figura 16.

La uniformidad de los poros, la definición absoluta del segmento circular y la proyección de profundidad hacen que a gran aumento se lo pueda confundir con un hueso trabecular óseo<sup>10</sup> humano característico. En trabajos realizados sobre microscopia de la trabecula ósea arrojan tamaños entre 50 y 300  $\mu\text{m}$  (fig 17).

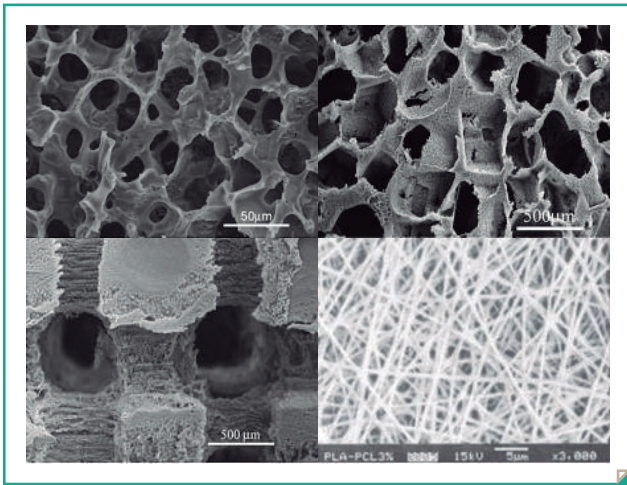


Figura 17. Hueso Trabecular Humano

Al microscopio óptico, los osteoblastos maduros son células grandes de forma cuboidea, de 20 – 30  $\mu\text{m}$  por lo tanto la proliferación celular en este medio preparado propone una mejor inducción celular e integración ósea implantaria. Estas observaciones llevadas a la clínica y en el lugar de inserción de dicho elemento nos permite pensar la similitud con el esponjoso de las trabeculas y que esto llevado a la biología natural nos determine un sustrato y andamiaje ideal para la proliferación celular. Los estudios sobre el PEEK<sup>1</sup> demuestran que la superficie sin tratar no presenta signos en ningún trabajo de laboratorio de inducción celular.

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Estos fenómenos producidos por la sulfonación permiten una mejor replicación celular? Debido a este tratamiento, el PEEK cambia su estructura superficial inherente a una superficie osteoinductora? Aunque las muestras iniciales presentan todos los rasgos de que así sea, en posteriores trabajos llevados a medios de cultivo podremos desarrollar mejor el resultado, como así también pruebas de medición de compresión y fatiga para corroborar si estos cambios traen aparejado una debilidad de la materia de estudio. Estos mecanismos de inmersión sugieren que PEEK con superficie mejorada, sin toxicidad observable es un material que tienen gran potencial clínico. Pruebas posteriores in vitro son necesarios para evaluar el mecanismo bioactivo del proceso de tratamiento superficial descrito en estos estudios.

### REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Rosentritt M, Preis V, Behr M, Sereno N, Kolbeck C. Shear bond strength between veneering composite and PEEK after different surface modifications. *Clin Oral Investig.* 2014 Aug 6. (Epub ahead of print).
2. Becker M, Lorenz S, Strand D, Vahl CF, Gabriel M. Covalent grafting of the RGD-Peptide onto Polyetheretherketone Surfaces via Schiff Base Formation. *The Scientific World Journal.* Volume 2013: Article ID 616535, 5 pages.
3. Bayramoglu G, Alemdaroglu T, Kedici S, Aksut AA. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehabil.* 2000 Jul; 27 (7): 563-75. Department of Physical Chemistry, Department of Prosthetic Dentistry appliances, University of Ankara, Ankara, Turkey.
4. Davis JR. Basic concepts important to corrosion. En: Davis JR. *Corrosion: understanding basics.* Ohio: Materials Park, ASM International; 2003 b.p. 21-48.
5. Tomakidi P, Koke U, Kern R, Erdinger L, Kruger H, Kohl A, et al. Assessment of acute cyto- and genotoxicity of corrosion eluates obtained from orthodontic material using monolayer cultures of immortalized human gingival Keratinocytes. *J Orofac Orthop.* 2000; 61: 2-19.
6. Enrico Steger. Sistema CAD/CAM Zirkonzahn. *Quintessenza Odontotecnica.* 2013; 10:70-82.
7. Kurtz SM. Implantable PEEK polymers. A decade of progress in spine: device manufacturers continue to expand their PEEK product offerings. *Orthopedic Design y Technology.* 2010; Jan 1.
8. Kurtz SM. Applications of Polyaryletheretherketone in Spinal Implants: Fusion and Motion Preservation, in: Kurtz, SM. (Ed): *PEEK Biomaterials Handbook,* Elsevier, Oxford, Great Britain. 2012, 201-220.
9. Brånemark PI, Hansson BO, Adell R, Breine U, Lindström J, Hallén O, Ohman A. Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period. *Scand J Plast Reconstr Surg Suppl.* 1977; 16: 1-132.
10. Chaturvedi TP. An overview of the corrosion aspect of dental implants (titanium and its alloys). *Indian J Dent Res.* 2009; 20 (1): 91-8.