



Análisis de los implantes de PEEK nanomodificados.

Analysis of nanomodified PEEK implants.

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

RESUMEN

Existen diferentes formas en las que PEEK se puede modificar a un nivel nanométrico para superar su limitada bioactividad. Las nanopartículas como TiO₂ (óxido de Titanio), HAF (Fluorhidroxipatita) y HAP (Hidroxiapatita) se pueden combinar con PEEK a través del proceso de mezcla por fusión para producir nanocompuestos bioactivos. Además, estos compuestos exhiben propiedades de tracción significativamente superiores en comparación con el PEEK puro. Además, HAF tiene propiedades antibacterianas que podrían prevenir la periimplantitis y los fallos tempranos de los implantes. El recubrimiento por rotación, el grabado con plasma de gas, la deposición por haz de electrones y la inmersión de iones de plasma se pueden usar para modificar o recubrir la superficie de los implantes de PEEK a un nivel nanométrico. Los nanorevestimientos de materiales como HAP y TiO₂ producidos por recubrimiento por rotación y PIII pueden impartir propiedades bioactivas a la superficie. Además, una nanocapa de TiO₂ recubierta por haz de electrones anodizados en PEEK puede transportar el factor de crecimiento BMP-2 inmovilizado que puede mejorar aún más la actividad celular. Sin embargo, muchos de los estudios mencionados anteriormente se han limitado a pruebas in vitro. El uso de implantes de PEEK, que no se han sometido a pruebas exhaustivas en animales y humanos. Por lo tanto, se requieren más estudios "in vivo" antes de que los implantes de PEEK nanomodificados puedan usarse ampliamente en el entorno clínico.

PALABRAS CLAVE: POLIETER ETERCETONA - NANOPARTÍCULAS - BIOACTIVIDAD

SUMMARY

There are different ways that PEEK can be modified at a nano level to overcome its limited bioactivity. Nanoparticles such as TiO₂ (Titanium oxide), HAF (Fluorhydroxyapatite) and HAP (Hydroxyapatite) can be combined with PEEK through the melt mixing process to produce bioactive nanocomposites. Furthermore, these compounds exhibit significantly superior tensile properties compared to pure PEEK. Additionally, HAF has antibacterial properties that could prevent peri-implantitis and early implant failure. Spin coating, gas plasma etching, electron beam deposition, and plasma ion immersion can be used to modify or coat the surface of PEEK implants to a nano level. Nano coatings of materials such as HAP and TiO₂ produced by spin coating and PIII can impart bioactive properties to the surface. Additionally, a PEEK anodized electron beam coated TiO₂ nanolayer can carry immobilized growth factor BMP-2 which can further enhance cell activity. However, many of the studies mentioned above have been limited to in vitro testing. The use of PEEK implants, which have not been extensively tested in animals and humans. Therefore, more "in vivo" studies are required before nanomodified PEEK implants can be used widely in the clinical setting.

KEYWORDS: POLYMER ETERCETONE - NANOPARTICLES - BIOACTIVITY

Autores: Lazo Sergio; Pazos, Fernando; Escudero Ezequiel; Basal, Roxana, Spina, Mariana; Borrillo, Gastón; Amaro, Emilio; Tau, Faustino; Bentivenga, Nicolás; Sararols, Valeria; Butler, Teresa.

INTRODUCCIÓN

Se sabe que después de la implantación de un biomaterial, pueden tener lugar dos posibles respuestas tisulares. Si se forma un tejido fibroso entre el implante y el hueso, el implante falla. Sin embargo, si se forma un contacto íntimo directo entre el hueso y el implante, se dice que el implante está osteointegrado en el hueso alveolar. La osteointegración depende de varios factores. Como describen Brånemark y Albrektsson et al; 1969, el material del implante, la técnica quirúrgica y el período de cicatrización son los principales

factores que gobiernan el éxito de los implantes dentales. Los materiales utilizados para la confección de dichos elementos, son generalmente titanio y sus aleaciones, zirconia o, como posible material futuro, composite reforzado con fibra (FRC), que ser biocompatible y poseer propiedades superficiales adecuadas que induzcan la formación de hueso, formación alrededor del implante. El material del implante debe tener un diseño adecuado, una alta hidrofilia y una rugosidad superficial adecuada. Se ha demostrado que la cubierta de la superficie realizada con materiales osteoconductores, como el fosfato cálcico aumenta la tasa de

osteointegración de los implantes dentales. Otros autores describen que el módulo elástico de los materiales, así como su resistencia debe de ser alto, para así resistir a las fuerzas masticatorias. También deberán tener estabilidad dimensional, así como resistencia a la abrasión.⁽²⁾⁽³⁾ Durante las últimas décadas, el titanio comercialmente puro de grado 2 o 4 y sus aleaciones ha sido el material de elección para los implantes endoóseos. Debido al alto módulo de elasticidad de las aleaciones de titanio, los implantes dentales fabricados con el material pueden causar protección contra el estrés, lo que puede conducir a la pérdida de hueso periodontal. Los restos de desgaste y la fuga de iones también pueden ser motivo de preocupación con los implantes dentales de titanio. La estética puede verse comprometida si el implante dental es visible a través de una encía de biotipo delgado porque el titanio es un material oscuro.⁽⁴⁾⁽⁵⁾

Investigadores como Rahmitasari F., Ishida Y., et al; 2017 han realizado esfuerzos para desarrollar sustitutos para los implantes dentales de Ti, como la zirconia, que tiene un alto módulo elástico y una baja degradación de la temperatura. Los compuestos poliméricos, como la polieteretercetona (PEEK), se han desarrollado como sustitutos adicionales. Puede aplicarse a materiales como superestructura, pilar de implante o cuerpo de implante.⁽⁶⁾

La polieter etercetona (PEEK) es un material polimérico sintético orgánico que empezó a comercializarse en los 80s para la industria y fue en 1998 cuando fue propuesto como material para aplicaciones biomédicas por Invibio Ltd. (Thornton Cleveleys, UK). Tiene una excelente resistencia química y propiedades biomecánicas. El módulo de Young de PEEK reforzado con carbono (CFR-PEEK) es de alrededor de 18 GPa, que es cercano al del hueso cortical. Sin embargo, se ha demostrado que la PEEK estimula una menor diferenciación de los osteoblastos en comparación con el titanio. Este material se puede recubrir y mezclar con partículas bioactivas para aumentar las propiedades osteoconductoras y la rugosidad de la superficie. Sin embargo, las altas temperaturas involucradas en la pulverización de plasma pueden deteriorar el PEEK. Además, la combinación de PEEK con partículas en el rango de tamaño de micrómetros conduce a propiedades mecánicas inferiores a las de PEEK puro o CFR-PEEK. Por lo tanto, recientemente, se ha llevado a cabo una significativa investigación para modificar PEEK recubriéndolo o mezclándolo con partículas de tamaño nanométrico y produciendo una topografía de superficie a nano nivel.⁽⁷⁾⁽⁸⁾⁽⁹⁾



Figura 1. Implantes de polieter-etercetona roscados.

(imagen extraída del sitio web: <https://www.micromedysystem.com/rodilla-rc-peek.php>.)

Najeeb S, et al; 2016; sugieren que las partículas bioactivas se pueden incorporar en PEEK para producir implantes bioactivos. La hidroxiapatita es una biocerámica con una química similar a la del hueso y se ha demostrado que induce la formación de hueso alrededor de los implantes. Las partículas de hidroxiapatita (HAp) del rango de tamaño micrométrico se han fusionado con compuestos PEEK que producen PEEK-HAp, pero podrían ser muy difíciles de usar como implantes dentales debido a las malas propiedades mecánicas

producidas debido a la insuficiente unión interfacial entre PEEK y partículas de hidroxiapatita. Se puede lograr la fusión de PEEK con nanopartículas para producir implantes de composite de PEEK bioactivo y, al mismo tiempo, mejorar sus propiedades mecánicas.⁽¹⁰⁾ La mezcla por fusión de PEEK con nanorrellenos bioactivos ha sido descrita por Wang et al. 2010. Primero, el polvo de PEEK y los nanorrellenos se codispersan en un disolvente adecuado para formar una suspensión uniforme. Se elimina el disolvente mediante secado en un horno y la mezcla de polvos se coloca en moldes adecuados con la forma de los implantes. La temperatura se mantiene durante 10 minutos, después de lo cual los implantes de composite se enfrían al aire a 150° C. Al enfriarse, el material resultante es un compuesto de matriz de PEEK sólida y los nanorrellenos dispersos en su interior.⁽¹¹⁾ La incorporación de partículas de tamaño nanométrico a PEEK puede producir compuestos de PEEK con propiedades mecánicas y bioactividad mejoradas. Wu, et-al; han sugerido que la incorporación de partículas de TiO₂ nanométricas a la PEEK puede aumentar la osteointegración. La tomografía computarizada tridimensional ha demostrado que se forma una mayor cantidad de hueso alrededor de los implantes cilíndricos de PEEK / nano-TiO₂ y tienen propiedades mecánicas mejoradas en comparación con el PEEK puro debido a un mayor número de partículas de nanorrelleno. Algunos estudios sugieren que las partículas de TiO₂ libres pueden estimular una respuesta inflamatoria o cancerígena en las células y dañar el tejido nervioso. Por otro lado, algunos estudios han sugerido que, cuando se utiliza como recubrimientos o núcleos sólidos, el TiO₂ puede aumentar la tasa de proliferación y diferenciación celular. Sin embargo, hasta la fecha, ningún estudio ha investigado la posible liberación de partículas de TiO₂ de los compuestos PEEK / nano-TiO₂ después de someterse a una carga mecánica.⁽¹²⁾⁽¹³⁾

Se ha demostrado que la fluorohidroxiapatita (HAF) induce una mayor proliferación de células óseas que la hidroxiapatita convencional y posee propiedades antibacterianas debido a la presencia de iones fluoruro (F⁻). Wang y col. han demostrado que es posible producir implantes PEEK / nano-HAF utilizando el proceso de mezcla por fusión. Estos implantes poseen propiedades antimicrobianas contra *Streptococcus mutans*, uno de los principales agentes causantes de la periodontitis, y pueden presentar un módulo de Young casi 3 veces mayor que el de la PEEK pura. Otro punto a tener en cuenta es la similitud del módulo elástico del PEEK modificado con el del hueso de tal forma que la transmisión de las fuerzas tanto al implante como al hueso sería menor tal como expresan Suwannaroop P. y col., 2011. Un ángulo de contacto aumentado es un indicio de una superficie de implante más hidrófoba, aún no se sabe si un ángulo de contacto alto puede socavar la biocompatibilidad a largo plazo de estos implantes y se necesitan más investigaciones para investigar esta preocupación.⁽¹⁴⁾ En contraste con la producción de nanocompuestos de PEEK, la modificación de la superficie tiene como objetivo alterar la superficie de PEEK con poco o ningún efecto sobre el núcleo. Hasta la fecha, se han utilizado cuatro procesos para nanomodificar la superficie de los implantes de PEEK: recubrimiento por rotación, grabado con plasma gaseoso, deposición por haz de electrones e implantación por inmersión de iones de plasma.⁽¹⁴⁾⁽¹⁵⁾ El primer estudio que evaluó los implantes PEEK con recubrimiento giratorio de Barkarmot al. 2012, mostró que el torque de extracción medio de los discos implantados con recubrimiento giratorio no era significativamente mayor que el de los implantes sin recubrimiento y durante el estudio, varios implantes fallaron. Sin embargo, estudios posteriores de Barkarmot al. 2012, halló pares de torsión de extracción más altos en comparación con PEEK sin recubrimiento cuando el diseño del implante se había modificado agregando un diseño cilíndrico roscado. Los hallazgos sugirieron que un diseño de implante apropiado es un factor muy importante, así como un recubrimiento bioactivo adecuado para implantes subgingivales dentales de PEEK

exitosos. Todos los estudios actuales sobre implantes de nanohidroxiapatita con recubrimiento giratorio no han encontrado diferencias significativas en el contacto hueso-implante de la PEEK modificada y no modificada.⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾



Figura 2. Polyetheretherketone (PEEK) compuesto puro.

(Imagen extraída de <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyetheretherketone-peek-thermoplastic>)

La principal ventaja de utilizar el tratamiento con plasma es la capacidad de producir una rugosidad a nanoescala en la superficie del implante y el ángulo de contacto con el agua extremadamente bajo en la superficie de PEEK. De hecho, se ha demostrado que las pruebas in vitro de implantes de PEEK grabados con plasma aceleran la proliferación de células mesenquimales humanas. Debido a que no hay recubrimiento involucrado en los implantes grabados con plasma, no hay riesgo de que el recubrimiento se deslamine.⁽¹⁶⁾⁽¹⁷⁾ Poulsson y col. han producido una rugosidad superficial a nivel nanométrico en la superficie de implantes de PEEK con forma de varilla mecanizados utilizando plasma de oxígeno a baja presión. Aunque los implantes mecanizados modificados con plasma tenían una mayor rugosidad superficial que los implantes PEEK mecanizados sin recubrimiento y convencionales, no se observaron diferencias significativas en el contacto hueso-implante de estos implantes después de ser implantados en fémures y tibias de oveja después de 26 semanas. Un estudio reciente de Rochford et al. sugiere que los implantes de PEEK tratados con plasma de oxígeno promueven la adherencia de los osteoblastos incluso en presencia de *Staphylococcus epidermidis*, pero aún se desconoce la interacción celular de estas superficies en presencia de patógenos periodontales.

OBJETIVO

- El objetivo de este trabajo es destacar los avances recientes hacia la producción de nanocompuestos bioactivos y modificaciones de la superficie a nivel nanométrico para determinar la viabilidad de PEEK nanomodificado para su uso como material de implantes dentales, a través de bibliografía consultada.

MATERIALES Y MÉTODOS

Este trabajo se llevó a cabo mediante un método narrativo sistemático, descriptivo, con consulta de artículos de diferentes fuentes con evidencia científica.

CONCLUSIONES

De la bibliografía consultada para este artículo, se deduce que el polietileno-etercetona puede modificar su estructura química con diferentes elementos, tales como el TiO₂, la fluorapatita, o la hidroxiapatita, obteniendo bioactividad mediante la combinación con dichas sustancias, a partir de las nanopartículas que lo componen. En cualquiera de estas combinaciones mejoraría sus propiedades físicas y químicas, beneficiando su adhesión a los tejidos periimplantarios, si bien existen autores que aún piensan que se debe investigar más en este aspecto.

BIBLIOGRAFÍA

- 1- Brånemark, P.I.; Adell, R.; Breine, U.; Hansson, B.O.; Lindstrom, J.; Ohlsson, A. *Intraosseous anchorage of dental prostheses. I. Experimental studies.* *Scand. J. Plast. Reconstr. Surg.* 1969, 3, 81-100.
- 2- Brizuela Velazco, Aritza; Pérez-Pevida, Esteban; Jiménez-Garrudo, Antonio; Gil-Mur, Francisco Javier; Manero, José María; Punset-Fuste, Miguel; Chávarri-Prado, David; Diéguez-Perira, Markel; Monticelli, Francesca. *Mechanical Characterisation, Anbiomechanical and Biological Behaviours of Ti-Zr Binary Alloy.* *Research Dental Implant.* 2017; article ID: 2785863, 10 pages. <https://doi.org/10.1155/2017/2785863>. Received 23 August 2017; revised 10 October 2017; published 29 November 2017.
- 3- Unnati, Oza; Parkh, Hiral; Duseja, Shilpa; Agrawal, Charu. *Dental Implant Biomaterial: A Comprehensive Review.* *International Journal of Dentistry Research.* 2020; 5(2): 87-92
- 4- Gigi Babu, Philip; Manish, Jhamb; Emi, George; Rachna, Jhamb. *Titanium and its role in dentistry.* *International Journal of Scientific and Research Publications.* May 2017; vol 7 Issue 5. ISSN: 2250-3153
- 5- Nicholson, John. *Ental Materials Unit, Bart's and the London Mary University of London. Mile End Road, London. E 14, UK and Bluefield Centre for Biomaterials, 67 - 68 Hattongarden, London EC1N 8JY UK.* john.nicholson@bluefieldcentre.co.uk korj.nicholson@qmul.ac.uk Received: 14 May 2020; Accepted: 10 June 2020; published: 15 June 2020
- 6- Rahmitasari F, Ishida Y, Kurahashi K, Matsuda T, Watanabe M, Ichikawa T. *PEEK with Reinforced Materials and Modifications for Dental Implant Applications.* *Dent J [Internet].* 2017;5(4):35. Disponible en: <http://www.mdpi.com/2304-6767/5/4/35>
- 7- Rinaldi, Mariana; Ghidini, Tommaso; Nanni, Francesca. *Fused filament fabrication of polyether-etherketone /multiwalled carbon nanotube/nanocomposite: the effects of thermally conductive nanometric filler on the printability and related properties.* *Polymer International.* Research article. First published 11 February 2021. <http://doi.org/10.1002/pi.6206>.
- 8- Lee, W.T.; Koak, J.Y.; Lim, Y.J.; Kim, S.K.; Kwon, H.B.; Kim, M.J. *Stress shielding and fatigue limits of poly-ether-ether-ketone dental implants.* *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2012, 100, 1044-1052.
- 9- Kurtz, S.M. *PEEK Biomaterials Handbook; Elsevier Science: Waltham, MA, USA, 2012.*
- 10- Najeeb, S; et al., "Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics", *Journal of Prosthodontic Research*, 60:1, pp. 12-19, 2016.
- 11- Wang, H.; Xu, M.; Zhang, W.; Kwok, D.T.; Jiang, J.; Wu, Z.; Chu, P.K. *Mechanical and biological characteristics of diamond-like carbon coated polyaryl-ether-ether-ketone.* *Biomaterials* 2010, 31, 8181-8187.
- 12- Wu C, Chang J. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2007; 83: 153. [PubMed] [Google Scholar]
- 13- Suwannaroop P, Chajareenont P, Koottathape N, Takahashi H, Arksornnukit M. *In vitro wear resistance, hardness and elastic modulus of artificial denture teeth.* *Dent Mater J [Internet].* 2011; 30 (4): 461-8. Disponible en: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21778606>.
- 14- Zoidis P, Papathanasiou I, Polyzois G. *The Use of a Modified Poly-Ether-EtherKetone (PEEK) as an Alternative Framework Material for Removable Dental Prostheses. A Clinical Report.* *J Prosthodont.* 2016;25(7):580-4.
- 15- Najeeb S, Zafar MS, Khurshid Z, Siddiqui F. *Applications of polyetheretherketone (PEEK) in oral implantology and prosthodontics.* *J Prosthodont Res.* enero de 2016; 60 (1): 12-9.
- 16- Barkarmo, Sargon; Wennerberg Ann; Hoffman, María; Klellin, Per; Breiding, Karin; Handa, Paul; Stenport, Victoria. *Nano - Hydroxiapatite - coated PEEK implants: a pilot study in rabbit bone.* *First publication: 03 August 2012.* <https://doi.org/10.1002/jbm.a.34358> Citation 73.
- 17- Ouyang, Lipin; Chen, Meiling; Wang, Donghui; Lu, Tao; Wang, Heyin; Men, Fanhao; et al. *Nano texture PEEK for enhance Osseo integration.* *ASC BiomaterSci. Eng.* 2019; 5 (3): 1279-89.