

Modificación superficial de películas de PLA mediante el injerto de grupos COOH/NH₂ y su efecto en la adhesión celular

Surface modification of PLA films by COOH/NH₂ group grafting and its effect on cell adhesion

Abisai Enrique Canul-Chan^{1*},

¹Universidad Modelo, campus Mérida, carretera Cholul a 200 metros del periférico, CP 97305

*Corresponding author:
abichan2972@icloud.com

Resumen.

El presente estudio busca modificar la superficie de películas de poli (ácido láctico) (PLA) mediante injerto de grupos funcionales específicos, como carboxílicos (COOH) y aminas (NH₂), utilizando la técnica de foto-injerto con radiación ultravioleta (UV). Se emplean ácido acrílico y alilamina como monómeros para incorporar dichos grupos en la superficie del PLA. El injerto de ácido acrílico añade grupos carboxílicos, aumentando la hidrofilia de la superficie, mientras que la alilamina introduce grupos amino, que facilitan la interacción con biomoléculas y células. Estas modificaciones alteran la energía superficial del PLA, mejorando su compatibilidad biológica y su capacidad de interacción con líquidos y biomoléculas.

Palabras Clave: PLA, modificación superficial, fotopolimerización, carboxílico, amino.

Abstract.

The present study seeks to modify the surface of poly (lactic acid) (PLA) films by grafting specific functional groups, such as carboxylic (COOH) and amines (NH₂), using the ultraviolet (UV) radiation photograft technique. Acrylic acid and allylamine are used as monomers to incorporate these groups into the surface of the PLA. Acrylic acid grafting adds carboxylic groups, increasing surface hydrophilicity, while allylamine introduces amino groups, which facilitate interaction with biomolecules and cells. These modifications alter the surface energy of PLA, improving its biological compatibility and its ability to interact with liquids and biomolecules.

Keywords: PLA, surface modification, photopolymerization, carboxylic, amino.

I. INTRODUCCIÓN

El foto injerto es un método para la modificación de la superficie de biomateriales que se destaca por su limpieza, eficiencia y rentabilidad, además el fondo injerto puede mejorar muchas propiedades de los materiales biomédicos como la hemocompatibilidad de su oficialidad la humectabilidad y la cito compatibilidad coma entre otros mediante el injerto de una variedad de grupos funcionales en la superficie del material.

Se ha copolimerizado PLA con PEG, observando una reducción del ángulo de contacto con el agua de 79° a 33.5° al aumentar el contenido de PEG (Yue, 2013).

Asimismo, se han introducido grupos amina en superficies de PLA usando 4,4'-diaminobenzofenona, mejorando la adhesión y viabilidad de fibroblastos (Janorkar, 2007). Además, se han hecho injertos de poliacrilamida, poli(anhídrido maleico) y poli(N-vinilpirrolidona) en PLA por irradiación UV a 50 °C. Se logró mejorar la humectabilidad, reduciendo el ángulo de contacto hasta 3° en el mejor caso (Edlund, 2005) y se ha logrado foto-injertar un complejo de gelatina y quitosano (GEL/NMCS) en PLA logrando mejor adhesión y propagación de células endoteliales humanas, y aumentando 1.6 veces la retención celular frente al PLA sin modificar (Zhu, 2010).

Como se puede apreciar de la revisión previa, aunque la modificación superficial del PLA con injerto de diversos grupos funcionales se ha estudiado, los parámetros de reacción del PLA con injertos COOH/NH₂ no han sido ampliamente abordados, por lo que ha encontrado en esto un nicho de oportunidad interesante.

El objetivo del trabajo es evaluar como afectan los distintos grupos funcionales (COOH/NH₂) en las propiedades superficiales y de adhesión celular de películas de PLA con una posible aplicación en andamios que favorezcan la migración celular.

II. METODOLOGÍA

A continuación, se describe la metodología utilizada para preparar y modificar películas de poli (ácido láctico) (PLA) mediante injerto superficial. Incluye los procedimientos para obtener las películas, realizar la funcionalización química con benzofenona y ácido acrílico utilizando la radiación UV, y los pasos para su caracterización fisicoquímica (espectroscopía, microscopía, calorimetría y análisis químico).

Preparación del material

Para el proyecto se utilizó poli (ácido láctico) PLA en forma de pellets, para la obtención de las películas. Para las reacciones de la foto injerto se utilizaron benzofenona al 99% como activador y ácido acrílico al 99% como monómero. Los disolventes para utilizar fueron etanol grado reactivo con una pureza de 99.5%, y diclorometano al 99.8%. Para la obtención de las películas de PLA se usaron cajas de Petri, y se disolvieron 0.5g de PLA en 10ml de diclorometano durante 2 horas, cuidando que el ambiente estuviera cerrado ya que el diclorometano es volátil. Una vez pasado el tiempo, se vertió en la caja Petri.

Procedimiento experimental

a) Preparación de las películas de PLA

La elaboración de las películas de PLA fue mediante la técnica de fundición en un plato de Petri de vidrio. Se disolvió aproximadamente 0.5 g de pellets de PLA en 10ml de diclorometano, y la solución se vertió en el plato de Petri limpio.

b) Injerto fotoinducido de benzofenona en las películas de PLA

La modificación superficial de la película de PLA fue mediante la polimerización inducida por fotones de benzofenona. Se tomaron muestras de película de PLA (aproximadamente 1 cm × 1 cm) y se recubrieron por inmersión en una solución al 5% p/p de benzofenona en etanol. La muestra se dejó reposar a temperatura ambiente durante 30 minutos para asegurar la evaporación del etanol. Después se irradió con led ultravioleta a una longitud de onda de aproximadamente 400-500 nm. Tras la irradiación, se sometió a un tratamiento de sonicación en etanol durante 5 minutos para eliminar cualquier benzofenona no reaccionada, y luego se secó a temperatura ambiente. Se preparó una película de control siguiendo el mismo procedimiento, pero sin añadir benzofenona.

c) Foto injerto de ácido acrílico y amino sobre las películas de PLA

La película de PLA con benzofenona se colocó en una caja petri, que contenía una solución al 10% v/v de ácido acrílico (o acrilamida) en etanol. Tras la irradiación, el sustrato se sometió a sonicación en etanol durante 5 minutos para eliminar cualquier ácido no reaccionado y luego se secó a temperatura ambiente durante 24 horas.

Lo anterior fue replicado con grupos aminos y se siguió el mismo protocolo. Una vez realizado los injertos, se procedió a hacer varias técnicas analíticas las cuales se mencionan a continuación:

d) Caracterización fisicoquímica

I. Espectroscopía ATR-FTIR

Se utilizará la espectroscopía ATR-FTIR para monitorear las reacciones de injerto en la superficie de la película. ATR empleará un campo evanescente que penetrará en la película a una profundidad aproximada de 0.4 μm, dependiendo de la longitud de onda, el ángulo de incidencia y los índices de refracción de la muestra y del cristal. Se empleará un espectrómetro Nicolet Avatar 360 con un accesorio ATR horizontal multibounce para realizar los experimentos. Se caracterizarán picos en 1720 cm⁻¹ (estiramientos C=O en el ácido carboxílico de PAA), 1661 cm⁻¹ (estiramientos C=O en la amida de PAAm) y 1756 cm⁻¹ (estiramientos C=O en PLA). Los resultados se informarán como la relación de áreas de picos (PAR), como el área del pico en 1720 cm⁻¹ dividida por el área del pico en 1756 cm⁻¹.

I. Goniometría de ángulo de contacto

Las mediciones del ángulo de contacto se realizarán con un aparato Kruss G10 estático. Los ángulos de contacto con agua se calcularán usando el método de gota sesil y los valores reportados serán el promedio de 10 lecturas con intervalos de confianza del 95%.

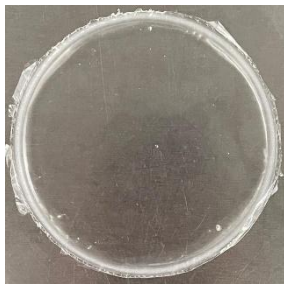
II. Método colorimétrico de azul de o-toluidina (TBO) para la determinación de concentración de grupos COOH/NH₂

Se evaluará la concentración de los grupos carboxílicos y grupos aminos presentes en las películas previamente tratadas. Para ello, se añadirán 8 mililitros de una solución acuosa de azul de toluidina-O (TBO) a cada muestra. El pH de la solución se ajustará a 10 mediante soluciones de NaOH con concentraciones de 0.01 M y 2 M.

III. RESULTADOS

a) Foto injerto de ácido acrílico y amino sobre películas de PLA

Primeramente, se obtuvieron películas de PLA mediante la técnica de evaporación de disolvente, para eso se depositó una solución de PLA en diclorometano al 5% w/v, manteniéndolas en un ambiente cerrado durante 24h para permitir la lenta evaporación del disolvente. Una vez obtenidas las películas, estas fueron desmontadas (ilustración 1) para su uso.



*Ilustración 1. Películas de PLA elaborada por el método de fundición.
Fuente: imagen propia.*

Como primer paso del fotoinjerto, se hicieron películas de 1x1cm (ilustración 2), las cuales fueron colocadas en una solución etanólica de benzofenona (BP) al 5% w/v durante 10 minutos con la luz ultravioleta. Una vez completado el tiempo, se dejó secar a temperatura ambiente durante 10 minutos.



Ilustración 2. Película de PLA de 1x1cm. Fuente: imagen propia

Cabe de mencionar que durante este primer paso del fotoinjerto, el fotoiniciador (BP) adquirió la energía necesaria, al absorber la luz UV, para ser promovido del estado singlete al estado triplete, por el proceso de cruce intersistema, lo cual creó un macroradical activo el sustrato y un radical de la BP conocido como semipinacol, los cuales son capaces de reaccionar con las moléculas del monómero al injertar (COOH y NH₂) e iniciar la polimerización.

Una vez transcurrido el tiempo de secado, la muestra se colocó en una caja petri que contenía una solución etanólica de ácido acrílico (AA) al 10% v/v (ilustración 3), dichas muestras fueron colocadas hasta que hayan sido cubiertas en su totalidad, estas fueron irradiadas durante tres tiempos propuestos: 30, 60 y 90 minutos, los tiempos se van a replicar en un total de 5 veces, es decir que se tendrán 15 películas de cada grupo funcional por las diversas pruebas a realizarse. Una vez transcurrido los tiempos de exposición, las muestras fueron colocadas en un tubo de ensayo con 5mL de etanol las cuales fueron sonicadas, con el fin de remover el ácido acrílico que no se injerto. Finalmente, se dejaron secar 24h a temperatura ambiente, permitiendo la evaporación del disolvente.

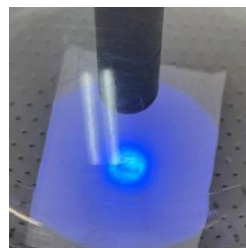


Ilustración 3. Fotoinjerto ácido acrílico de la película de PLA. Fuente: imagen propia

El paso anterior fue replicado exactamente igual, usando una solución etanólica con grupos aminos al 10% (ilustración 4).

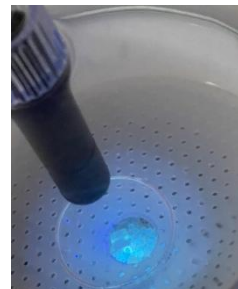


Ilustración 4. Foto injerto con grupos aminos sobre la película de PLA. Fuente: imagen propia.

Como se mencionó anteriormente, la idea original era hacer cada injerto en tres tiempos diferentes. Sin embargo, se decidió trabajar únicamente con el tiempo más largo (90 minutos) para ver mejor cómo se comportaban las películas después de una exposición prolongada. A pesar de esto, el resultado no fue el esperado: al hacer el injerto, ya fuera con grupos COOH o NH₂, se notó que las películas no reaccionaban bien. Al terminar el proceso, muchas no salían completas; algunas se rompían en pedazos y otras se deshacían casi por completo, quedando como si fueran polvo. En una primera instancia, se pensó que el tiempo de reacción era demasiado, por lo que se optó por bajarlo a 30 minutos, sin embargo, seguían saliendo en las mismas condiciones, fue cuando se optó por bajar aún más el tiempo de exposición a 10 minutos, y como resultado, la película, seguía degradándose. En la ilustración 5, 6 y 7, se logran apreciar las películas luego de los tiempos de exposición.



Ilustración 5. Película rota luego a una exposición de 10 minutos con grupos COOH. Fuente: imagen propia.



Ilustración 6. Película rota luego de una exposición de 30 minutos con grupos NH_2 . Fuente: imagen propia.



Ilustración 7. Película degradada en su totalidad luego de una exposición de 60 minutos con grupos COOH . Fuente: imagen propia.

En un artículo publicado recientemente (Dalm et al, 2025) en la que hicieron una modificación química de PLA para el diseño de andamios nanocompuestos evaluaron el comportamiento del polímero en dos distintas fases: la primera fue PLA con una degradación acelerada y bajo peso molecular; mientras que la segunda en buenas condiciones. Los resultados arrojaron que el PLA evaluado en malas condiciones desarrollaron grietas y se volvieron más opacas con el tiempo.

Una vez comprendido el panorama, se llegó a la conclusión de que el PLA que se tenía en aquel momento, ya estaba en su proceso de degradación, afectando sus propiedades. Fue por ello por lo que se tuvo que pedir otro PLA, sin embargo, el proceso de adquisición tardó 30 días hábiles, ya que al ser compra del instituto, tarda más.

Al tener el nuevo PLA, se realizó el mismo proceso del foto injerto, y fue cuando se tuvieron películas completamente diferentes. Al poner en exposición a la película durante los 90 minutos, esta no tuvo alguna degradación (ilustración 7) y de igual manera a bajas exposiciones (30 minutos), no resultaba en algún cambio que pudiera afectar a la película hecha.



Ilustración 8. Película en buenas condiciones luego de realizarse el injerto AA durante 90 minutos. Fuente: imagen propia

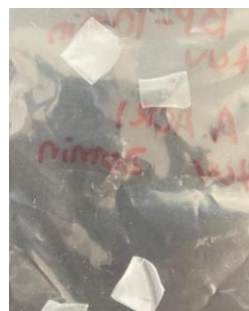


Ilustración 9. Película en buenas condiciones luego de realizarse el injerto AA durante 90 minutos. Fuente: imagen propia

Debido al retraso durante el proceso de la fotopolimerización, por el momento se encuentran en la modificación superficial con los grupos COOH/NH_2 , se tiene previsto que, dentro de dos semanas, se comiencen a realizar las primeras pruebas con las películas.

IV. DISCUSIÓN

Los resultados preliminares del proceso de fotoinjerto mostraron una problemática importante asociada al estado inicial del polímero. En las primeras etapas del experimento, las películas de PLA mostraron una alta sensibilidad a los tiempos de exposición durante la irradiación UV, manifestando fracturas, pérdida de integridad estructural y, en algunos casos, desintegración completa. Esta observación contrastó con lo reportado por diversos autores (Edlund, 2005; Zhu, 2010; Janorkar, 2007), quienes lograron una modificación superficial exitosa sin deterioro físico del material, incluso con exposiciones prolongadas o mayores concentraciones de monómero.

El análisis comparativo con literatura reciente (Dalm et al., 2025) permitió contextualizar esta diferencia, destacando que el PLA degradado (caracterizado por un menor peso molecular y una mayor fragilidad) tiende a volverse opaco, quebradizo y susceptible a fallos estructurales durante procesos de modificación química. Esta interpretación se confirmó cuando, tras la adquisición de nuevo material, el mismo procedimiento de injerto pudo llevarse a cabo con éxito, sin provocar daños en las películas.

Este hallazgo destaca un aspecto crítico en la modificación de polímeros biodegradables: la estabilidad térmica, química y fotoquímica del PLA depende fuertemente de su historia de almacenamiento, condiciones ambientales y tiempo de uso. En trabajos previos, el control sobre estos factores suele omitirse en los reportes metodológicos, lo que podría explicar algunas variaciones en los resultados entre diferentes grupos de investigación.

Adicionalmente, aunque los injertos con grupos COOH y NH_2 aún se encuentran en fase de caracterización, la adecuada preparación y activación superficial del nuevo PLA abre una vía prometedora para evaluar sus efectos sobre la humectabilidad, la densidad funcional y, posteriormente, la adhesión celular, como se ha reportado en estudios anteriores.

El seguimiento de las áreas de los picos en FTIR, el ángulo de contacto y el ensayo de TBO serán clave para validar la eficiencia del injerto y establecer comparaciones con la literatura.

V. CONCLUSIONES

Durante el desarrollo de la modificación superficial de películas de PLA mediante fotoinjerto, se identificó que el estado inicial del polímero es un factor determinante para la viabilidad del proceso. El uso de un PLA parcialmente degradado provocó una pérdida significativa en la integridad física de las películas durante la irradiación UV, afectando la posibilidad de realizar injertos funcionales estables. Una vez reemplazado por un nuevo lote de PLA en condiciones óptimas, se logró completar el procedimiento sin deterioro, lo que evidencia la necesidad de asegurar la calidad y almacenamiento adecuado del material previo a su modificación.

Los próximos pasos, centrados en la caracterización superficial y funcional de las películas modificadas con grupos COOH y NH₂, permitirán evaluar la eficiencia del injerto y su impacto sobre las propiedades fisicoquímicas clave, con miras a desarrollar andamios poliméricos que favorezcan la adhesión y migración celular en aplicaciones biomédicas.

REFERENCIAS

- Z. Yue et al. Molecular structure matter: PEG-B-PLA nanoparticles with hydrophilicity and deformability demonstrated their advantages for high-performance delivery of anti-cancer drugs. *J. Mater. Chem B* 1 3239-3247, 2013.
- A.V. Janorkar et al. Grafting amineterminated branched architectures from poly(L-lactide) film surfaces for improved cell attachment. *J Biomed Mater Res Part B: Apply Biomater*, 8 1B, 142-152-2007.
- U. Edlun et al. Single-step Covalent Functionalization of Polylactide Surfaces. *Journal of the American Chemical Society*, 127:8865-8871, 2005.
- A. Agrawl. Constrained nonlinear optimization for solubility parameter of poly(lactic acid) and pol7(glycolic acid)-validation and comparison. *Polymer*, 45.
- Ohkita, T. Thermal Degradation and Biodegradability of Poly(lactic acid)/Com Starch Biocompositives. *Journal of Applied Polymer Science*, 100: 3009-3017. 2016.
- Ho; Pometto. Effects of Temperature and Relative Humidity on Polylactic Acid Plastic Degradation. *Journal of Polymers and the Environmet*, 7:88-92, 1999.
- Yeo, S. Improvement of hydrophilicity of polylactic acid (PLA) fabrics by means of a proteolytic enzyme form *Bacillus licheniformis*. *Biomaterials*. 30, 5897-5009. 2016
- Ahmad, K; Ridzuan, M. A review of Cell Adhesion Studies for Biomedical and Biological Applications. *National Library of Medicine*. 10.3390/ijms160818149, 2016.
- Sanguino, A. Foto-injerto sobre películas y sus propiedades hemocompatibles. *Centro de Investigación Científica de Yucatán*. 2022
- CUCEI. Espectrometría de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR). *Instituto Transdisciplinar de Investigación y Servicios – ITRANS*, 2022.
- Slough. Calorimetría Diferencial de Barrido. *TA Instruments*, 2022.
- Atria. Microscopía electrónica de barrido. 2024.
- Tapia. Microscopio de Fuerza Atómica (AFM). *Centro de conjunto de investigación en química sustentable, UAEM-UNAM*. 2024.
- Fernández Nicolás, Beatriz. Materiales poliméricos en aplicaciones biomédicas. *Universidad Politécnica de Cartagena*, 2023
- Osorio et al. (2017). Aplicaciones biomédicas de biomateriales poliméricos. *DYNA*, 84(201), 241–252. <https://doi.org/10.15446/dyna.v84n201.60466>
- Damn, et al. (2025). Surface Modification of 3D Printed PLA Objects by Fused Deposition Modeling: A Review. <https://doi.org/10.3390/colloids3020043>