

Estado del Arte de la solubilidad del ácido poliláctico

State of the Art of polylactic acid solubility

Presentación: 23 y 24 de octubre de 2024

María Andrea Caula

Ingeniería de Procesos Sustentable, UTN Fac. Reg. San Francisco. (2400), San Francisco, Argentina
andrea_caula@hotmail.com

Matías Alejandro Raspo

Ingeniería de Procesos Sustentable, UTN Fac. Reg. San Francisco. (2400), San Francisco, Argentina
Centro Regional de Educación Superior San Francisco. (2400), San Francisco, Córdoba, Argentina
IAPC Básicas y Aplicadas, Universidad Nacional de Villa María, (5900) Villa María, Argentina
mraspo@sanfrancisco.utn.edu.ar

Alfonsina Ester Andreatta

Ingeniería de Procesos Sustentable, UTN Fac. Reg. San Francisco. (2400), San Francisco, Argentina
Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Argentina
aandreatta@sanfrancisco.utn.edu.ar

Resumen

El ácido poliláctico es un poliéster elaborado a partir de recursos renovables. Se puede disolver fácilmente en una variedad de solventes; sin embargo, es un desafío encontrar un solvente no tóxico y adecuado. Un solvente que se utiliza ampliamente para disolver ácido poliláctico es el diclorometano, además del cloroformo. Estos son altamente tóxicos, por lo tanto, es necesario encontrar alternativas más amigables con el medio ambiente para lograr su disolución. Este objetivo de este trabajo fue realizar una extensa búsqueda bibliográfica para poder identificar a aquellos solventes que actualmente se utilizan para disolver el ácido poliláctico. Se encontró que la mayoría de ellos no son amigables con el medio ambiente y que mayormente se usa cloroformo y diclorometano.

Palabras clave: ácido poliláctico, solventes, solubilidad

Abstract

Polylactic acid (PLA) is a polyester made from renewable resources. It can be easily dissolved in a variety of solvents; however, it is challenging to find a suitable, non-toxic solvent. A solvent that is widely used to dissolve PLA is dichloromethane (DCM), in addition to chloroform. These are highly toxic, it is necessary to find more environment friendly alternatives to archive their dissolution. The objective of this work was to carry out an extensive bibliographic search to identify those solvents that are currently used to dissolve polylactic acid. It was found that most of them are not environmentally friendly and that chloroform and dichloromethane are mostly used.

Keywords: Polylactic acid, solvent, solubility

Introducción

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico alifático, compostable y biocompatible derivado del almidón contenido en productos como maíz, caña de azúcar y remolacha azucarera (Garlotta, 2001). Durante los últimos años, el PLA se ha utilizado en dispositivos médicos (Zhao et al., 2019), prótesis (Fairag, 2019), en el sistema de administración de medicamentos (Pan et al., 2019). Con el avance de las nuevas tecnologías, el PLA

se está utilizando en otras áreas como impresiones 3 D (De Andrade et al., 2020; Tang et al., 2020), productos como embalajes, textiles y materiales compuestos (Drumright et al., 2000). En cuanto al embalaje, tiene ciertas limitaciones como la deformación, rotura, la baja resistencia a las temperaturas (Rhim et al., 2009), baja tasa de cristalización y baja tasa de biodegradación (Munyazesa et al., 2019; Shahdan et al., 2020; Wan Ishak et al., 2020). Aunque el PLA está clasificado como un polímero biodegradable, recientes estudios han revelado ciertos problemas relacionados con su eliminación, debido a sus malas propiedades de degradación (Guo et al., 2018; Satti et al., 2018).

El PLA es altamente soluble en solventes como cloroformo y dioxano (Furuhashi et al., 2006). Cada solvente influye de manera diferente en las propiedades de la película que se forma luego de su disolución y posterior evaporación. Por ejemplo, el cloroformo induce una mayor movilidad de la cadena del polímero y el dioxano provoca una superficie rugosa de la película debido a su lenta tasa de evaporación (Bistac & Schultz, 1997). Huda et al. (2002) reporta que las soluciones de PLA en cloroformo resultan en una conformación aleatoria de las moléculas. Por su parte, (Paragkumar N et al., 2006) reportan que el PLA tiene baja solubilidad en solventes como tolueno, acetona, acetonitrilo y acetato de etilo.

Este trabajo tiene como objetivo, recuperar de la bibliografía, los diferentes solventes que se utilizan comúnmente para disolver el PLA y la proporción.

Desarrollo

Tasci et al (2021), disolvieron PLA en diferentes solventes como diclorometano, cloroformo y una mezcla de etanol y cloroformo. Las soluciones se agitaron con un agitador magnético (600 rpm) a temperatura ambiente (25 °C) durante 1 h. En primer lugar, prepararon soluciones de 2% en peso y 4% en peso de PLA disolviéndolo en 20 ml de cloroformo. En segundo lugar, 3% en peso de PLA que se disolvió en 19 ml de cloroformo y luego se añadió gota a gota 1 ml de etanol y se mezcló con un agitador magnético. Finalmente, se preparó 3% en peso de PLA en 20 mL de diclorometano. El objetivo de este trabajo era producir micropartículas de PLA mediante electropulverización.

Por su parte, Agudo et al (2021) utilizaron cloroformo, acetona y tetrahidrofurano. Para las películas de PLA amorfo, las partículas de ácido poliláctico se disolvieron en cloroformo, acetona y tetrahidrofurano (20% p/v) usando un agitador rotatorio. Luego se dejaron secar primero a temperatura ambiente durante 24 h, y posteriormente en estufa a 70 °C durante 24 h para eliminar completamente cualquier resto de solvente. Para las películas cristalinas de PLA, las partículas de ácido poliláctico (PLA) se disolvieron en cloroformo (5% w/v). Luego las muestras se dejaron secar primero a temperatura ambiente durante 24 h, y posteriormente en estufa a 70 °C durante 24 h, para eliminar por completo cualquier resto de solvente. Estos autores, no encontraron diferencias significativas para los diferentes solventes utilizados (cloroformo, acetona y tetrahidrofurano) en la hidrofobicidad de las películas preparadas mediante casting. Tampoco parecen influir en la estructura cristalina/disposición espacial de las cadenas poliméricas. Sin embargo, se ha demostrado que el material del molde sobre el que se coloca las diferentes soluciones de PLA para obtener las películas influye en la hidrofobicidad de la misma, con un aumento de 30 en el ángulo de contacto con el agua cuando se utilizan moldes de silicona, en comparación a cuando se utilizan moldes de vidrio. También se podría considerar la superficie sobre la que se preparan las películas de PLA como otro método para cambiar algunas de sus propiedades superficiales.

Preuksarattanawut et al (2019) prepararon soluciones de PLA en diclorometano o cloroformo en concentraciones de 1,5%, 3%, 5% y 10%, respectivamente, y luego cada solución de polímero se vertió adicionalmente en una placa de Petri, bajo humedad controlada dentro de una cámara cerrada para la obtención de películas por medio de casting. Los resultados muestran que un aumento en la concentración del polímero conduce a una disminución en el tamaño de poro promedio de las películas poliméricas. Así entendiendo, que el polímero soluble en solventes orgánicos con diferentes puntos de ebullición, densidad y propiedades de solubilidad y las constantes dieléctricas pueden ayudar a explicar el mecanismo de formación de poros durante la evaporación del solvente y agua. Además, un aumento de la humedad relativa crea películas de PLA porosas más ordenadas con tamaño de poro más grande.

Paragkumar et al (2006) prepararon soluciones de PLA en cloroformo y obtuvieron films de varios espesores dejándolos evaporar a temperatura ambiente y luego a vacío a 50°C mientras que Furuhashi et al (2006) prepararon films de PLA en cloroformo a una concentración de 5 g/dl. Finalmente Huda et al (2002) obtuvieron films de PLA en cloroformo a una concentración de 1 g/dl formados en placa de Petri de vidrio y secados a temperatura ambiente en un desecador durante 48 °C con posterior aplicación de vacío a 30 °C 12 hs.

La tabla 2 resume los solventes utilizados por los diferentes autores y la concentración que utilizaron.

Tabla 2: Solventes utilizados en la literatura para disolver el PLA.

Solvente/s	Concentración de PLA	Referencia
Cloroformo	2% y 4% en peso de PLA disolviéndolo en 20 ml	Tasci et al (2021)
Mezcla de etanol y cloroformo	3% en peso de PLA disueltos en 19 ml de cloroformo y 1 ml de etanol	Tasci et al (2021)
Diclorometano	3% en peso de PLA en 20 mL	Tasci et al (2021)
Cloroformo, acetona y tetrahidrofurano en PLA amorfo	20% p/v	Agudo et al (2021)
Cloroformo en PLA cristalino	5% w/v	Agudo et al (2021)
Cloroformo, diclorometano	1,5%, 3%, 5%, 10%	Preuksarattanawut et al (2019)
Cloroformo	-----	Paragkumar et al (2006)
Cloroformo	5 g/dl	Furuhashi et al (2006)
Cloroformo	1 g/dl	Huda et al (2002)

De la búsqueda bibliográfica realizada, no se encontraron datos de solubilidad de los diferentes solventes en PLA.

Conclusiones

En este trabajo se realizó una extensa búsqueda bibliográfica para identificar aquellos solventes que actualmente se utilizan para disolver el ácido poliláctico. Se encontró que la mayoría de ellos no son amigables con el medio ambiente y los solventes cloroformo o diclorometano son los más utilizados. Todas las referencias bibliográficas, evidencian que cada solvente influye de manera diferente en las propiedades de la película.

Referencias

- Bistac, S., & Schultz, J. (1997). Solvent retention in solution-cast films of PMMA: Study by dielectric spectroscopy. *Progress in Organic Coatings*, 31(4), 347–350. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(97\)00093-3](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(97)00093-3)
- De Andrade, M. F. C., Nonato, R. C., Bottini, R., & Morales, A. R. (2020). Quality evaluation of solvent-cast 3D printing of poly(lactic acid) films. *Bulletin of Materials Science*, 43(1). <https://doi.org/10.1007/s12034-019-2025-8>
- Drumright, R. E., Gruber, P. R., & Henton, D. E. (2000). Polylactic acid technology. *Advanced Materials*, 12(23), 1841–1846. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200012\)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200012)12:23<1841::AID-ADMA1841>3.0.CO;2-E)
- Fairag, R. . R. D. . R. G. J. L. . W. M. H. . H. L. (2019). *3D-Printed Polylactic Acid (PLA) Scaffolds Promote Bone-like Matrix Deposition In-vitro*. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2019.
- Furuhashi, Y., Yoshie, N., & Kimura, Y. (2006). Effects of methanol on stereocomplexation of solvent-cast poly(lactic acid). *Polymer Preprints, Japan*, 55(2), 5577.
- Garlotta, D. (2001). A literature review of poly(lactic acid). *Journal of Polymers and the Environment*, 9(2), 63–84.
- Guo, Z., Bo, D., He, Y., Luo, X., & Li, H. (2018). Degradation properties of chitosan microspheres/poly(L-lactic acid) composite in vitro and in vivo. *Carbohydrate Polymers*, 193(February), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.067>
- Huda, M. S., Yasui, M., Mohri, N., Fujimura, T., & Kimura, Y. (2002). Dynamic mechanical properties of solution-cast poly(L-lactide) films. *Materials Science and Engineering A*, 333(1–2), 98–105.

[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01834-2](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01834-2)

- Luque-Agudo, V., Gallardo-Moreno, A. M., & González-Martín, M. L. (2021). Influence of solvent and substrate on hydrophobicity of pla films. *Polymers*, *13*(24). <https://doi.org/10.3390/polym13244289>
- Munyazesa, F. X., Zhang, Y., Wang, B., Wang, C., Feng, X., Mao, Z., Chen, Y., & Sui, X. (2019). Pickering emulsion process assisted construction of regenerated chitin reinforced poly (lactic acid) blends. *International Journal of Biological Macromolecules*, *140*, 10–16. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.08.117>
- Pan, X. Q., Gong, Y. C., Li, Z. L., Li, Y. P., & Xiong, X. Y. (2019). Folate-conjugated pluronic/poly(lactic acid) polymersomes for oral delivery of paclitaxel. *International Journal of Biological Macromolecules*, *139*, 377–386. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.07.224>
- Paragkumar N, T., Edith, D., & Six, J. L. (2006). Surface characteristics of PLA and PLGA films. *Applied Surface Science*, *253*(5), 2758–2764. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2006.05.047>
- Pillin, I., Montrelay, N., & Grohens, Y. (2006). Thermo-mechanical characterization of plasticized PLA: Is the miscibility the only significant factor? *Polymer*, *47*(13), 4676–4682. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2006.04.013>
- Preuksarattanawut, C., Nisaratanaporn, E., & Siralertmukul, K. (2019). Highly ordered porous PLA films prepared by breath figure method. *Journal of Metals, Materials and Minerals*, *29*(4), 106–112. <https://doi.org/10.14456/jmmm.2019.53>
- Rhim, J. W., Hong, S. I., & Ha, C. S. (2009). Tensile, water vapor barrier and antimicrobial properties of PLA/nanoclay composite films. *Lwt*, *42*(2), 612–617. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.02.015>
- Satti, S. M., Shah, A. A., Marsh, T. L., & Auras, R. (2018). Biodegradation of Poly(lactic acid) in Soil Microcosms at Ambient Temperature: Evaluation of Natural Attenuation, Bio-augmentation and Bio-stimulation. *Journal of Polymers and the Environment*, *26*(9), 3848–3857. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1264-x>
- Shahdan, D., Ahmad, S., Chen, R. S., Omar, A., Zailan, F. D., & Abu Hassan, N. A. (2020). Mechanical performance, heat transfer and conduction of ultrasonication treated polyaniline bio-based blends. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, *117*. <https://doi.org/10.1016/j.icheatmasstransfer.2020.104742>
- Tang, T. O., Holmes, S., Dean, K., & Simon, G. P. (2020). Design and fabrication of transdermal drug delivery patch with milliprojections using material extrusion 3D printing. *Journal of Applied Polymer Science*, *137*(23), 1–17. <https://doi.org/10.1002/app.48777>
- Tasci, M. E., Dede, B., Tabak, E., Gur, A., Sulutas, R. B., Cesur, S., Ilhan, E., Lin, C. C., Paik, P., Ficai, D., Ficai, A., & Gunduz, O. (2021). Production, optimization and characterization of polylactic acid microparticles using electrospray with porous structure. *Applied Sciences (Switzerland)*, *11*(11), 1–13. <https://doi.org/10.3390/app11115090>
- Wan Ishak, W. H., Rosli, N. A., & Ahmad, I. (2020). Influence of amorphous cellulose on mechanical, thermal, and hydrolytic degradation of poly(lactic acid) biocomposites. *Scientific Reports*, *10*(1), 1–13. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-68274-x>
- Zhao, Y., Zhu, B., Wang, Y., Liu, C., & Shen, C. (2019). Effect of different sterilization methods on the properties of commercial biodegradable polyesters for single-use, disposable medical devices. *Materials Science and Engineering C*, *105*, 110041. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110041>