

# UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BIOLÓGICAS Y DE LA SALUD  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS QUÍMICO BIOLÓGICAS

**Fotodegradación de biocompuestos de ácido poliláctico y  
quitosano: Evaluación de propiedades fisicoquímicas**



Que para obtener el título de  
**QUÍMICO BIÓLOGO CLÍNICO**

Presenta:

1942

**Cristopeer Thomas Busani**

# Repositorio Institucional UNISON



"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

## VOTOS APROBATORIOS

Los miembros del jurado calificador del examen profesional de Cristopeer Thomas Busani hemos revisado detenidamente su trabajo escrito titulado “Fotodegradación de biocompuestos de ácido poliláctico y quitosano: Evaluación de propiedades fisicoquímicas”, y encontramos que cumple con los requisitos para la presentación de su examen profesional. Por tal motivo recomendamos se acepte dicho trabajo como requisito parcial para obtención de título de Químico Biólogo Clínico.

Atentamente:

---

Dr. Tomás Jesús Madera Santana

Presidente

---

Dr. Fernando Rocha Alonzo

Secretario

---

M.C. María Guadalupe Cáñez Carrasco

Vocal

---

Dra. Rocío Sugich Miranda

Suplente

## **AGRADECIMIENTOS**

Primero que nada a mis padres, por su muy particular forma de hacer las cosas.

El círculo de amigos: Shiso, Lale, Lirio, Shava, Shipi, Cabezón, Myrna, Cano, Ximena y demás que son muchos y me da flojera ponerme a escribir a todos. Mis compañeros de la universidad: Gabs, Denia, Jaziel, Josiel, Dulce y todos los demás que estuvieron conmigo en ese lapso de tiempo, hicieron que esa etapa no fuera tan aburrida.

Al Dr. Rocha, la maestra Cádiz y la Dra. Sugich por sus comentarios y asesorías en este trabajo.

Al equipo de laboratorio: Brianda, Diana, Efren y muy importante la imponente Heidy Burrola que sin su ayuda todo hubiera sido difícil. Y por último pero no menos importante al Dr. Madera por sus enseñanzas y su guía durante todo este proceso.

## **DEDICATORIA**

A todos los maestros que formaron parte de mi formación profesional: Dr. Moroyoqui, maestro Moises, maestro Rascon, maestra Macrina, maestra Castillon, Dr. Bolado, maestra Rossy Lerma y demás maestros durante el camino.

## CONTENIDO

VOTOS APROBATORIOS.....	2
AGRADECIMIENTOS.....	3
DEDICATORIA .....	4
CONTENIDO .....	5
LISTA DE TABLAS .....	8
LISTA DE FIGURAS.....	9
RESUMEN.....	13
INTRODUCCIÓN.....	14
OBJETIVOS .....	16
Objetivo General .....	16
Objetivos Específicos .....	16
ANTECEDENTES.....	17
Polímeros.....	17
Polímeros sintéticos .....	17
Clasificación de Polímeros Sintéticos .....	18
Biopolímeros .....	19
Clasificación de Biopolímeros.....	20
Polímeros Biodegradables .....	20
Mezcla de Polímeros.....	20
Aditivos.....	21
Compatibilizantes.....	21
Plastificantes.....	22
Iniciadores.....	22
Ácido Poliláctico .....	22
Síntesis.....	23
Ventajas y Desventajas .....	24
Degradación .....	24
Aplicaciones .....	25

Quitosano.....	25
Producción.....	27
Formas de Degradación.....	27
Biodegradación.....	28
Termodegradación.....	28
Oxidación.....	29
Hidrólisis.....	30
Fotodegradación.....	31
MATERIALES Y MÉTODOS.....	34
Materiales.....	34
Películas a Base de Ácido Poliláctico y Quitosano.....	34
Métodos.....	35
Exposición de las Muestras.....	35
Propiedades Mecánicas.....	35
Determinación de Color.....	36
Análisis Morfológico.....	36
Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR).....	37
Análisis Termogravimétrico (TGA).....	37
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	37
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	38
Análisis Estadístico.....	38
RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	39
Exposición de Muestras y Condiciones Climáticas.....	39
Propiedades Mecánicas.....	42
Propiedades Ópticas.....	51
Análisis Morfológico.....	57
Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR).....	59
Análisis Termogravimétrico (TGA).....	65
Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).....	68
Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	72
Mecanismo de Degradación.....	73

Degradación de la Matriz de PLA .....	74
CONCLUSIONES .....	77
RECOMENDACIONES .....	78
BIBLIOGRAFIA.....	79
ANEXOS.....	85
Análisis de Varianza de Propiedades Mecánica .....	85
Análisis de varianza de color.....	93
Termogramas de DSC .....	101



## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla</b>		<b>Página</b>
Tabla 1.	Formulaciones preparadas por extrusión.....	34
Tabla 2.	Parámetros térmicos obtenidos por DSC de la formulación PLAGMAP, para los dos ciclos de calentamiento a diferentes tiempos de exposición....	69
Tabla 3.	Parámetros térmicos obtenidos por DSC de la formulación PLAQ3GMAP, para los dos ciclos de calentamiento a diferentes tiempos de exposición....	71
Tabla 4.	Parámetros térmicos obtenidos por DSC de la formulación PLAQ5GMAP, para los dos ciclos de calentamiento a diferentes tiempos de exposición....	72

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura</b>		<b>Página</b>
Figura 1	Unidad repetitiva o monómero de polipropileno (PP).....	17
Figura 2	Estructuras químicas de: anhídrido maleico (A), glicerol (B) y peróxido de dicumilo.....	22
Figura 3	Estructura química del PLA.....	23
Figura 4	Síntesis de PLA.....	24
Figura 5	Ciclo de vida o vías de biodegradación del PLA.....	25
Figura 6	Relación estructural entre quitina, quitosano y quitano.....	26
Figura 7	Reacción de termo descomposición al azar del poliestireno.....	29
Figura 8	Reacción de fotooxidación del óxido de polietileno.....	30
Figura 9	Reacción de hidrólisis y ruptura de enlaces éster del PLA.....	31
Figura 10	Película polimérica antes y después de estar expuesta a radiación UV...	32
Figura 11	Fotodegradación del PLA.....	33
Figura 12	Muestras de polímero montadas sobre panel estacionario.....	39
Figura 13	Irradiación de la luz solar durante 180 días de exposición.....	40
Figura 14	Humedad relativa en el ambiente durante 180 días de exposición.....	41
Figura 15	Temperatura ambiente durante 180 días de exposición.....	41
Figura 16	Resistencia a la tensión de muestras expuestas a la intemperie de PLA sin quitosano (interacción formulación x tiempo de exposición, $P>0.05$ )...	42
Figura 17	Resistencia a la tensión de muestras con quitosano al 3% peso, expuestas a la intemperie (interacción formulación x tiempo de	

	exposición, $P>0.05$ ).....	44
Figura 18	Resistencia a la tensión de muestras con quitosano al 5% peso, expuestas a la intemperie (interacción formulación x tiempo de exposición, $P>0.05$ ).....	45
Figura 19	Elongación a la ruptura de muestras sin quitosano en función del tiempo de exposición (interacción formulación x tiempo de exposición, $P>0.05$ )...	46
Figura 20	Elongación a la ruptura de muestras con quitosano al 3% peso, en función del tiempo de exposición (interacción formulación x tiempo de exposición, $P>0.05$ ).....	47
Figura 21	Elongación a la ruptura de muestras con quitosano al 5% peso, en función del tiempo de exposición (interacción formulación x tiempo de exposición, $P>0.05$ ).....	47
Figura 22	Módulo de elasticidad de muestras de PLA sin quitosano, en función del tiempo de exposición. Literales indican diferencia significativa ( $P<0.05$ )...	48
Figura 23	Módulo de elasticidad de muestras con quitosano al 3% peso, en función del tiempo de exposición (Interacción formulación x tiempo de exposición, ( $P>0.05$ ).....	49
Figura 24	Módulo de elasticidad de muestras con quitosano al 5% peso, en función del tiempo de exposición (Interacción formulación x tiempo de exposición, ( $P>0.05$ ).....	51
Figura 25	Parámetro $L$ de las muestras expuestas a la intemperie de PLA sin quitosano. Literales indican diferencias significativas ( $P<0.05$ ).....	53
Figura 26	Parámetro $L$ de muestras con quitosano al 3% en peso, expuestas a la intemperie. Literales indican diferencia significativa ( $P<0.05$ ).....	54
Figura 27	Parámetro $L$ de muestras con quitosano al 5% en peso, expuestas a la intemperie. Literales indican diferencia significativa ( $P<0.05$ ).....	55

Figura 28	Parámetro de color $\Delta E$ de las diferentes muestras de PLA sin quitosano. Literales indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ ).....	56
Figura 29	Parámetro de color $\Delta E$ de las muestras de PLA con quitosano al 3% peso, expuestas a la intemperie. Literales indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ ).....	56
Figura 30	Parámetro de color $\Delta E$ de las muestras de PLA con quitosano al 5% peso, expuestas a la intemperie. Literales indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ ).....	57
Figura 31	Imágenes de estereoscopio de la superficie de los biocompuestos A) PLAGMAP, B) PLAQ3GMAP y C) PLAQ5GMAP a diferentes días de exposición: Día 0 (1), día 100(2) y día 180 (3).....	59
Figura 32	Espectro de FTIR para la muestra PLAGMAP. 1 ( $3600-2600\text{ cm}^{-1}$ ) y 2 ( $1900-600\text{ cm}^{-1}$ ), a diferentes tiempos de exposición: (a) 0, (b) 45, (c) 70, (d) 100, (e) 140 y (f) 180 días.....	61
Figura 33	Espectros de FTIR de la formulación PLAQ3GMAP. 1 ( $3600-2600\text{ cm}^{-1}$ ) y 2 ( $1900-600\text{ cm}^{-1}$ ) a diferentes tiempos de exposición: (a) 0, (b) 45, (c) 70, (d) 100, (e) 140 y (f) 180 días.....	62
Figura 34	Espectros de FTIR de la formulación PLAQ5GMAP. 1 ( $3600-2600\text{ cm}^{-1}$ ) y 2 ( $1900-600\text{ cm}^{-1}$ ) a diferentes tiempos de exposición: (a) 0, (b) 45, (c) 70, (d) 100, (e) 140 y (f) 180 días.....	64
Figura 35	Estructura propuesta para el producto formado entre PLA y quitosano, utilizando anhídrido maleico como compatibilizante.....	65
Figura 36	Termograma (A) y derivadas (B) del análisis termogravimétrico para la formulación PLAGMAP a diferentes días de exposición: 0, 100 y 180.....	66
Figura 37	Termograma (A) y derivadas (B) del análisis termogravimétrico para la formulación PLAQ3GMAP a diferentes días de exposición: 0, 100 y 180.....	67
Figura 38	Termograma (A) y derivadas (B) del análisis termogravimétrico para la	

	formulación PLAQ5GMAP a diferentes días de exposición: 0, 100 y 180.....	68
Figura 39	Micrografías de los biocompuestos A) PLAGMAP, B) PLAQ3GMAP y C) PLAQ5GMAP a diferentes días de exposición: Día 0 (1), día (2) y día 180(3) a una magnificación de 500 X.....	73
Figura 40	Esquema del mecanismo de fotodegradación para el biocompuesto de PLA + anhídrido maleico + quitosano considerando la fotólisis de la matriz del PLA.....	75
Figura 41	Esquema del mecanismo de fotodegradación para el biocompuesto de PLA + anhídrido maleico + quitosano, considerando la fotólisis del quitosano.....	76

## RESUMEN

Actualmente el uso de polímeros derivados de petróleo tiene una gran demanda para infinidad de aplicaciones como por ejemplo el empaque de alimentos. Sin embargo, estos han venido generando un gran problema ambiental el cual es la acumulación de residuos sólidos en el ambiente los cuales, tardan mucho en degradarse. Es por esto que en los últimos años se ha puesto gran interés en la investigación de nuevos materiales biodegradables. En el presente trabajo se estudiaron los efectos del intemperismo natural (fotodegradación) en biocompuesto a base de ácido poliláctico y quitosano con la finalidad conocer y monitorear los cambios que presentan estos materiales al estar expuestos al ambiente durante un periodo de tiempo. Estos cambios se analizaron utilizando varias técnicas analíticas como son: ensayo de propiedades mecánicas, análisis de color y superficie, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, análisis termogravimétrico, calorimetría diferencial de barrido y microscopia electrónica de barrido. Al estar expuestos los materiales presentan disminución en sus propiedades mecánicas, además de cambios en el color, propiedades térmicas y fracturas en su morfología. Sin embargo, las muestras que presentan quitosano presentaron mayores cambios en estos parámetros. El análisis térmico mostró diferencias en sus parámetros térmicos al aumentar el tiempo de exposición, aunque la adición de quitosano parece no afectar las propiedades térmicas del PLA.

## INTRODUCCIÓN

El rápido progreso de la industria de los plásticos y la alta producción de materiales a base de polímeros conduce a un gran problema que es la acumulación de residuos, los cuales pueden durar cientos de años en el ambiente (Kaczmarek y col., 2007). Una alternativa prometedora para resolver el problema, es el desarrollo de polímeros que sean degradados por el ambiente en un tiempo corto (Rodríguez y col., 2014).

Recientemente, se han llevado a cabo extensos estudios para la obtención de polímeros sintéticos y naturales los cuales nos pueden conducir a nuevos materiales biodegradables, que pueden utilizarse en distintas aplicaciones desde la industria textil, alimentaria, automotriz, entre otras (Kaczmarek y col., 2007).

Los polímeros de origen natural se conocen como biopolímeros. El ácido poliláctico (PLA) es el biopolímero de origen natural más producido a nivel mundial, sus propiedades de biodegradabilidad en condiciones de composta y características físicas lo hacen un candidato ideal, como posible sustituto del tereftalato de polietileno (PET) que se obtiene de un derivado del petróleo. Sin embargo, una de sus limitantes del PLA, es su elevado costo de producción, por lo que se usa en combinación con otros polímeros (Mukherjee y col., 2011).

Por otra parte, el quitosano es un producto de la desacetilación parcial de la quitina que proviene del exoesqueleto de crustáceos. Sobresale entre sus propiedades, la resistencia antimicrobiana y la termoestabilidad, así como capacidad para formar películas o bien de incorporarse como carga activa en materiales compuestos. Sin duda, la combinación de ambos materiales (ácido poliláctico y quitosano) para producir un biocompuesto, son ideales para un envase para alimentos, pero la incompatibilidad de ambos es un impedimento importante a considerar. Es por ello, que el uso de agentes compatibilizantes es una alternativa que permite mejorar y promover la adhesión entre ambos materiales, y por lo tanto mejorar las propiedades mecánicas del biocompuesto (Burrola, 2014).

Los materiales plásticos son susceptibles de experimentar la degradación, la cual se entiende como todo tipo de transformaciones que afectan a su composición original y repercuten en sus propiedades. En los polímeros, estas transformaciones pueden ser tanto físicas, biológicas y químicas. En esta última, el polímero experimenta cambios en su composición química, esto a su vez, puede provocar variaciones en sus propiedades físicas como son el color, resistencia, flexibilidad entre otras (San Andrés y col., 2010).

La degradación de los plásticos se puede presentar en condiciones de intemperismo natural y el envejecimiento acelerado, para ello se utiliza como pruebas estándar que permiten conocer la durabilidad de los materiales poliméricos. El envejecimiento acelerado, se lleva a cabo en condiciones de laboratorio, donde la muestra es expuesta a radiación ultravioleta (UV), humedad, temperatura provenientes de fuentes artificiales (Baukh y col., 2013).

La degradación ambiental o intemperismo natural de los polímeros se lleva a cabo por el efecto de la radiación solar, viento, humedad, temperatura, seres vivos, entre otros; los cuales promueven la desintegración del material hasta su pérdida de funcionalización y estructura química. Una gran variedad de polímeros sintéticos absorben la radiación ultravioleta (UV) del sol, lo que lleva a reacciones fotooxidativas. A este proceso de degradación por efecto de la luz se le conoce como fotodegradación y es el más habitual en polímeros expuestos a la intemperie. Los biopolímeros también absorben radiación solar lo que conlleva a reacciones fotooxidativas antes señaladas, que da como resultado la degradación del material (Rodríguez y col., 2014).

El intemperismo natural incluye diversas escalas de tiempo: lluvia, condensación y ciclos de día/noche los cuales introducen una escala típica de horas y días, mientras que las variaciones de humedad debido a los cambios de estaciones tienen escalas en el orden de meses. En contraste, las pruebas de envejecimiento acelerado reducen significativamente las escalas típicas de tiempo, las cuales son en el orden de horas y donde los ciclos de luz, calor, humedad y condensación son periódicos (repetitivos) (Baukh y col., 2013).



## **OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

Evaluar el efecto de la fotodegradación en biocompuestos basados de ácido poliláctico y quitosano sobre sus propiedades físicas y químicas.

### **Objetivos Específicos**

1. Exponer los biocompuestos a condiciones de intemperismo natural por diferentes periodos, así como el monitoreo de las variables ambientales (temperatura, humedad e irradiación solar).
2. Evaluar periódicamente las propiedades mecánicas, térmicas, ópticas, estructurales y morfológicas de los biocompuestos.
3. Proponer el mecanismo de fotodegradación de los biocompuestos por exposición a la intemperie.

## ANTECEDENTES

### Polímeros

Los polímeros son macromoléculas, cuyos pesos moleculares van desde 10 000 hasta 1 000 000 g/mol y abarcan materiales diversos como los plásticos, el hule o caucho y las resinas termofijas. Los polímeros pueden sintetizarse por medio de reacciones de polimerización, donde las unidades más pequeñas de estas moléculas, conocidas como monómeros, se unen para dar origen a la macromolécula. Los polímeros se utilizan en un sin número de aplicaciones, que van desde juguetes, llantas, aparatos domésticos, empaques, decoración, recubrimientos, entre otras (Askeland, 1998). La gran mayoría de los polímeros son orgánicos y se basan en carbono, sin embargo también los hay inorgánicos como las siliconas basadas en una red de Si-O. Los plásticos son compuestos originados principalmente por polímeros sintéticos o naturales, que contienen uno o más aditivos, para mejorar alguna o algunas de sus propiedades (Burrola, 2014). En la Figura 1 se muestra el monómero de polipropileno (PP), que es uno de los polímeros sintéticos más utilizados.

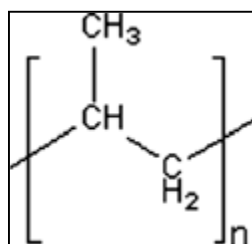


Figura 1. Unidad repetitiva o monómero del polipropileno (PP) (Eubeler y col., 2010).

### Polímeros sintéticos

Los polímeros sintéticos, se elaboran a partir de derivados del petróleo ya sea en industrias o laboratorios mediante procesos de polimerización los que les confiere un alto peso molecular y características hidrofóbicas, las cuales le proporcionan una resistencia a la degradación a estos materiales. Sus propiedades químicas, físicas, mecánicas y ópticas les permiten utilizarse en un

gran campo de aplicaciones como la industria automotriz, empaquetamiento alimenticio, aplicaciones en medicina, electrónica, entre otros (Iovino y col., 2007).

La gran demanda y por lo tanto, la alta producción de materiales a base de polímeros sintéticos nos conduce a un gran problema: la acumulación de residuos sólidos, los cuales pueden permanecer cientos de años en el ambiente (Kaczmarek y col., 2007). De acuerdo con la literatura, cada año se producen alrededor de 140 000 000 de toneladas de polímeros sintéticos a nivel mundial. En los Estados Unidos de América se estima que el 20% de los contaminantes sólidos corresponden a polímeros sintéticos; situaciones similares se observan en Alemania y Australia (Katarzyna y Lewandowicz., 2009), y por su puesto en México.

En Hermosillo, Sonora, México, los residuos sólidos a base de polímeros representan el 12.46% del total de la basura, es decir, diariamente se desechan más de 62.3 toneladas de plástico (Romo, 2012). Es por lo anterior, que en los últimos años se ha venido desarrollando una prometedora solución a este problema, la cual es el desarrollo de nuevos materiales amigables con el ambiente, de bajo costo y con características similares a los polímeros sintéticos, capaces de degradarse en condiciones de composta o bien por condiciones ambientales como lo son la radiación ultravioleta (UV), humedad, temperatura y viento (Rodríguez y col., 2014).

### **Clasificación de Polímeros Sintéticos**

Una clasificación general de los polímeros sintéticos es la siguiente (Askeland, 1998):

- Termoplásticos: compuestos por largas cadenas conformadas por monómeros, y se comportan de una manera plástica. Al aplicar temperaturas altas, estos polímeros se ablandan y presentan una consistencia viscosa. Son fácilmente reciclables.
- Termoestables: estos están compuestos por largas cadenas entrecruzadas para formar estructuras tridimensionales. Por lo general, presentan mayor resistencia, aunque mayor fragilidad que los termoplásticos.
- Elastómeros: presentan una estructura intermedia, en la cual se presentan una ligera formación de enlaces cruzados entre cadenas. Los elastómeros pueden deformarse elásticamente sin cambiar su forma permanente.

## Biopolímeros

Los biopolímeros, son moléculas sintetizadas por procesos biológicos o químicos a partir de monómeros naturales. Entre los más importantes destacan: celulosa, almidón, quitosano, así como las proteínas, el caucho y aquellos polímeros de fuentes naturales como el PLA, entre otros. Si bien, la mayoría de los biopolímeros se han utilizado desde la antigüedad, desde la seda para vestimenta, el papel inventado en la antigua China, o el caucho natural durante la Segunda Guerra Mundial; la gran demanda de este último, motivó la utilización de caucho sintético (Burrola, 2014).

Los polímeros biodegradables han venido surgiendo como una alternativa para sustituir a los polímeros sintéticos, ya que, en su estructura química contienen átomos de oxígeno, los cuales los hacen susceptibles a la hidrólisis enzimática y propensos al reciclaje natural por procesos biológico (Sadi y col., 2010).

Estos materiales son una potencial fuente de carbono y energía para muchos microorganismos como bacterias y hongos. Estos microorganismos llevan a cabo dos procesos diferentes de acción en los biopolímeros:

1. Acción directa: el plástico es deteriorado y sirve como fuente de nutrientes para el crecimiento de microorganismos.
2. Acción indirecta: algunos productos del metabolismo de microorganismos influyen en el deterioro del material.

El resultado final de ambos procesos es la pérdida integral de la estructura del material, lo que lleva a una disminución del peso molecular y esta característica es esencial para considerar al material biodegradable (Mohan y Srivastava, 2011). Es por ello, que en años recientes se ha puesto gran interés en la síntesis, propiedades y aplicaciones de los biopolímeros (Kaczmarek y col., 2007). Sin embargo, el mayor reto de estas investigaciones es la optimización de sus propiedades químicas, físicas, mecánicas, y que estas sean tan buenas como su biodegradación (Katarzyna y Lewandowicz, 2009).

## **Clasificación de Biopolímeros**

De acuerdo a su fuente los biopolímeros se pueden clasificar en:

- Polímeros obtenidos a partir de la biomasa, como el almidón.
- Polímeros obtenidos a partir de monómeros bio-derivados, como el PLA.
- Polímeros obtenidos por la acción de microorganismos, como los poli-(hidroxialcanoatos) (PHA) (Valero y col., 2013).

Esta clasificación además de considerar la fuente de los biopolímeros, contempla el volumen de producción de estas fuentes.

### **Polímeros Biodegradables**

Los polímeros biodegradables, provienen de recursos renovables, y su biodegradación dependerá mucho de su estructura química. Al finalizar su vida útil, los polímeros biodegradables pueden integrarse directamente al suelo, donde las bacterias pueden transformarlos en dióxido de carbono, metano, agua y biomasa. Es por su degradación rápida y el hecho de ser amigables con el ambiente, lo que ha puesto gran interés en ellos, buscando la manera de optimizar sus propiedades químicas, físicas, mecánicas y ópticas, para de esta manera poder sustituir los polímeros sintéticos (Mostafa y col., 2010).

### **Mezcla de Polímeros**

La mezcla de polímeros sintéticos y naturales es una forma práctica y simple de producir nuevos materiales con buenas propiedades. Las películas formadas de dos o más polímeros, por lo general poseen propiedades físicas y mecánicas diferentes de cada uno de sus componentes iniciales, que además, pueden contribuir a la reducción de daños ambientales causados por residuos sólidos a base de polímeros sintéticos (Quiroz y col., 2014). Sin embargo, uno de los grandes problemas al momento de crear estas mezclas poliméricas, es la inmiscibilidad entre los componentes, por lo cual se recurre al uso de aditivos, como plastificantes, compatibilizantes e iniciadores, lo cual facilita este proceso (Burrola, 2014).

Rodríguez y col. (2014) utilizaron anhídrido maleico (MA) como compatibilizante entre el polietileno y el quitosano, observaron que las mezclas de estos materiales fueron posibles, además incorporaron glicerol (Gly) como plastificante debido a que no es tóxico y tiene buena estabilidad térmica.

Polímeros naturales como colágeno, quitosano, celulosa, entre otros, así como bioplásticos como el PLA, son de los más estudiados como posibles materiales para envases, debido a su biocompatibilidad, propiedades, biodegradabilidad, baja toxicidad, entre otras características (Martínez y col., 2014).

### **Aditivos**

Los aditivos son sustancias o compuestos utilizados para la obtención de propiedades deseadas en una mezcla polimérica (Burrola, 2014). Algunos aditivos pueden actuar como compatibilizantes, plastificantes, e incluso como iniciadores durante el procesamiento de los polímeros. A continuación se describen con más detalle estas funciones:

**Compatibilizantes.** Por lo general, los polímeros son inmiscibles entre sí, por lo cual para la preparación de mezclas se utilizan agentes compatibilizantes, los cuales tienen la función de facilitar la unión de dos o más polímeros mejorando la adhesión interfacial y la dispersión de fases (González y col., 2009). Los agentes compatibilizantes se clasifican en reactivos y no reactivos. Los primeros forman enlaces químicos con al menos un grupo funcional de los polímeros presentes en la mezcla, y los agentes no reactivos son por lo general copolímeros miscibles en la mezcla (Burrola, 2014). Se ha reportado el uso de anhídrido maleico como compatibilizante reactivo, debido a que es una molécula altamente reactiva con el ácido poliláctico (PLA), los radicales libres del anhídrido maleico son inducidos por un iniciador y estos pueden reaccionar con los grupos hidroxilo, formando enlaces ésteres (Zhang y Sun, 2004).

**Plastificantes.** La función principal de los plastificantes es mejorar la flexibilidad y la procesabilidad de los polímeros disminuyendo su temperatura de transición vítrea. Los plastificantes son resinas o líquidos de bajo peso molecular, las cuales forman enlaces secundarios (puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals) con las macromoléculas del polímero (Córdoba y Medina, 2009).

**Iniciadores.** Los iniciadores se definen como agentes químicos cuya función es proporcionar una fuente de radicales libres. Estos generan reacciones de adición de monómeros, lo que da como resultado las macromoléculas (polímeros), un ejemplo de estos es el peróxido de dicumilo (DCP) (Huangycol., 2012). El DCP es un sólido, cristalino de una coloración blanca, estable a bajas temperaturas, se descompone rápidamente a la exposición de altas temperaturas, luz, exposición al fuego y es capaz de llevar reacciones violentas cuando se le expone con sustancias incompatibles (Wu y col., 2006). En la Figura 2 se muestran las estructuras químicas de los aditivos utilizados en las películas estudiadas.

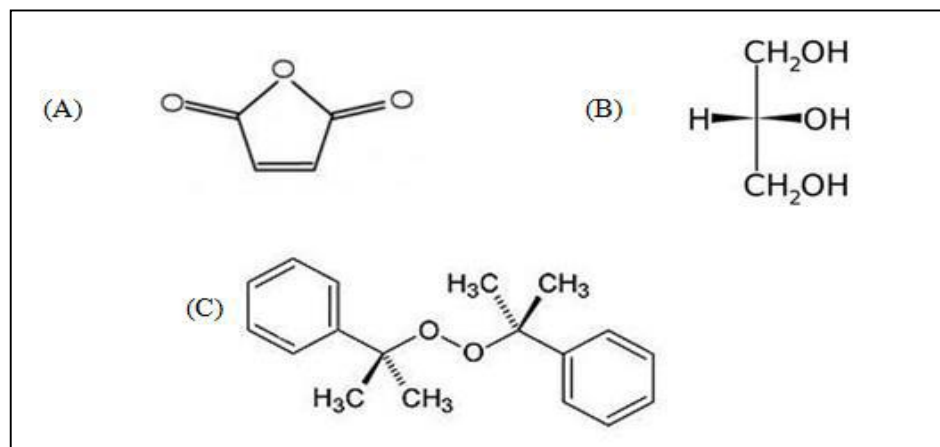


Figura 2. Estructuras químicas de: Anhídrido maleico (A), glicerol (B) y peróxido de dicumilo (C) (Burrola, 2014).

### Ácido Poliláctico

El ácido poliláctico (PLA) es un polímero termoplástico producido a partir de la polimerización del ácido láctico proveniente de recursos renovables como almidón, maíz, trigo o papas. Por

medio de fermentación de microorganismos se obtiene ácido láctico, donde este monómero mediante una reacción de polimerización, la cual se describe más adelante, se obtienen las macromoléculas del PLA. El PLA puede procesarse mediante diferentes técnicas (extrusión, inyección, termocompresión entre otros) para producir películas, al igual que las poliolefinas, a diferencia que este es biodegradable, no tóxico y con propiedades mecánicas comparables con los polímeros comerciales, como por ejemplo tereftalato de polietileno (PET). Incluso se considera que puede reemplazar a muchos materiales derivados de petróleo utilizados en la industria textil (Lee y col., 2014). Sin embargo, su estabilidad térmica no es lo suficientemente alta como para utilizarse como alternativa en aplicaciones de los polímeros comerciales (Leja y Lewandowicz, 2009). En la Figura 3 se muestra la estructura química del PLA.

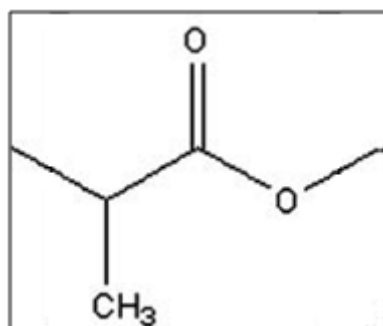


Figura 3. Estructura química del PLA (Eubeler y col, 2010).

## Síntesis

Existen dos formas de obtener PLA a partir de su monómero, el ácido láctico: la primera implica la policondensación directa en polímeros de alto peso molecular, manipulando el equilibrio entre ácido láctico, agua y ácido poliláctico en un solvente orgánico. El segundo es un proceso continuo utilizando polimerización por apertura de anillo del láctido. La condensación del ácido láctico acuoso produce un prepolímero de bajo peso molecular. Este prepolímero se depolimeriza mediante el incremento de la temperatura, reduciendo la presión y utilizando catalizadores. Se purifica por destilación al vacío y por último, el polímero de alto peso molecular se produce por polimerización catalítica mediante la apertura del anillo del láctido (Mehta y col., 2005). En la Figura 4 se muestra la síntesis del PLA por sus dos vías.



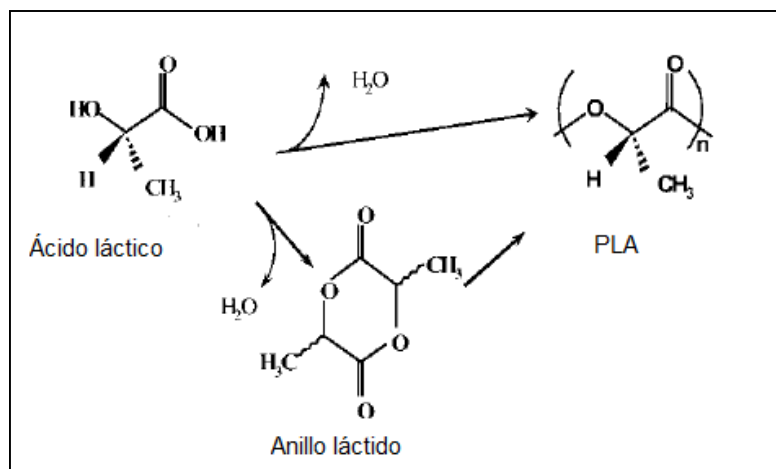


Figura 4. Síntesis de PLA (Metha y col., 2005).

### Ventajas y Desventajas

El PLA es uno de los biopolímeros más versátiles en la actualidad, obtenido de recursos naturales como lo son el maíz, la papa, actualmente se encuentra disponible en el mercado con una producción de más de 140,000 ton/año (Mukherjee y Kao., 2011). Sus propiedades mecánicas son similares a los polímeros sintéticos, como el poliestireno. Sin embargo, sus aplicaciones están limitadas debido a su alto costo y a que es un material termosensible, lo cual lo limita en numerosas aplicaciones (Wang y col., 2013).

### Degradación

El PLA, es uno de los biopolímeros totalmente degradables por diferentes vías, como fotodegradación, biodegradación por microorganismos, hidrólisis, además de no producir ningún compuesto tóxico o perjudicial al medio ambiente (Tokoro y col., 2007).

Shasteen y BinChoy (2011) reportan una característica del PLA, la cual es la degradación autocatalítica. Esta se lleva a cabo por escisión de enlaces éster, produciendo grupos hidroxilo y carbonilos terminales. Los grupos carbonilo actúan como catalizadores para reacciones de hidrólisis durante su degradación. Como los grupos carbonilos se encuentran en toda su estructura, la naturaleza autocatalítica del PLA resulta en una degradación más rápida

del material. Esta característica permite la degradación de adentro hacia fuera, formando estructuras huecas y porosas antes de su bioabsorción completa por suelos o microorganismos. En la Figura 5 se presenta el ciclo de vida del PLA.

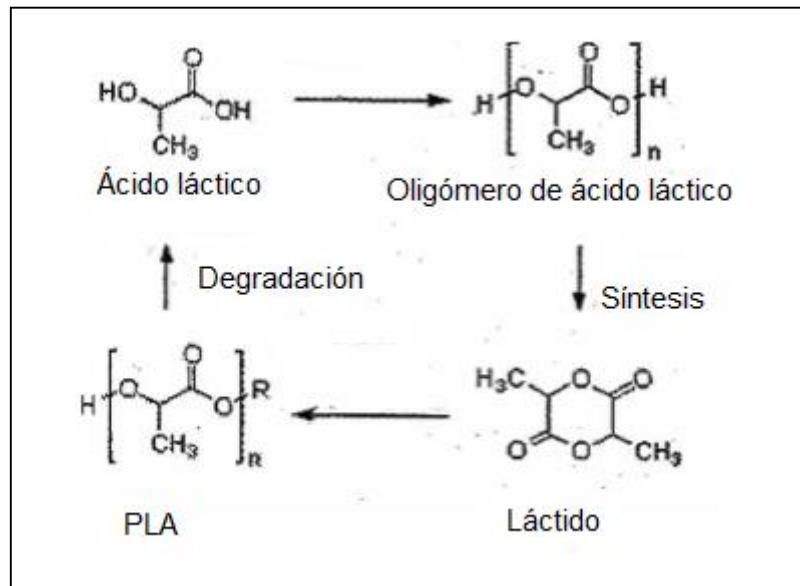


Figura 5. Ciclo de vida o vías de biodegradación del PLA (Metha y col., 2005).

## Aplicaciones

Unas de las principales aplicaciones del PLA es en el ámbito médico, como material de sutura y dispositivos de fijación de huesos, así también como sistema de liberación controlada de fármacos. Otra aplicación también es el desarrollo de andamios, prótesis, material biocompuesto y en ingeniería de tejidos y como material para envases (Beslikas y col., 2011).

## Quitosano

Quitosano es un biopolímero obtenido por reacciones de desacetilación química o enzimática de la quitina, un polímero natural presente en el exoesqueleto de insectos, crustáceos y la

parece celular de algunos hongos. Químicamente, la quitina es un biopolímero lineal formado por unidades N-acetilglucosamina. Posee un carácter catiónico por la protonación del grupo amino en condiciones ácidas, que lo hace un compuesto biodegradable, no tóxico, y con propiedades antimicrobianas. Su mecanismo de acción puede explicarse por su naturaleza catiónica y su bajo peso molecular, mediante los cuales puede penetrar e interactuar electrostáticamente con fosfolípidos y proteínas en la membrana plasmática de hongos y bacterias. Una vez dentro de la célula, el quitosano puede interactuar con el DNA e inhibir la transcripción a RNA mensajero además de la síntesis de proteínas, lo que lleva a la muerte celular (Cota y col., 2013).

El quitosano y sus derivados poseen propiedades como la biocompatibilidad, biodegradabilidad y capacidad de formar películas lo cual lo hace rentable para muchas aplicaciones en el campo de la biomedicina, agricultura protección ambiental y biotecnología (Tatarinov y col., 2010). Muraleedharan y col en 2014, reportan que tanto la quitina como su derivado, el quitosano, tienen un inmenso potencial para la purificación de agua y aguas residuales. Además, reportan que tiene un gran potencial para la absorción de metales pesados, esto debido a su alto contenido de nitrógeno y porosidad.

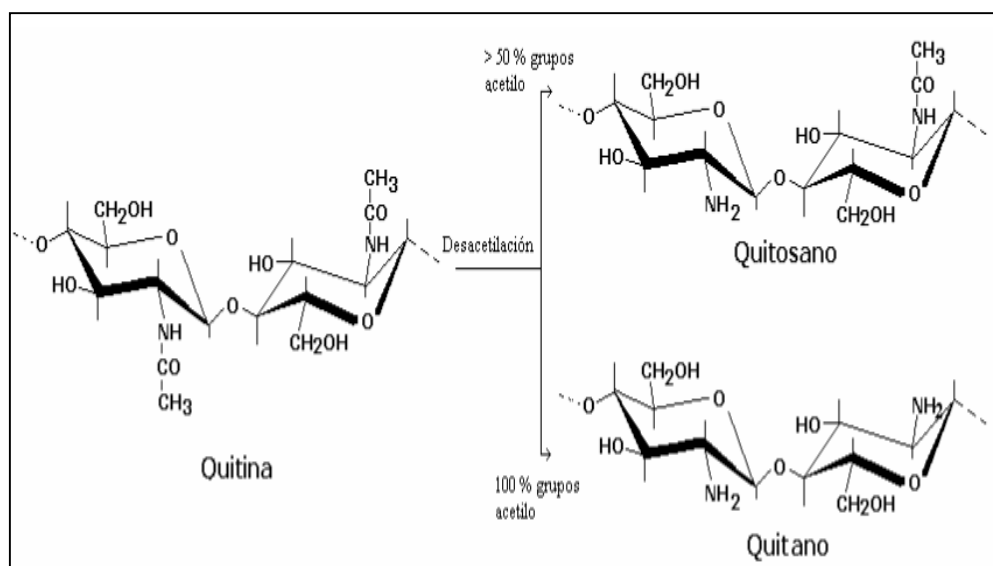


Figura 6. Relación estructural entre quitina, quitosano y quitano (Lárez, 2006).

## **Producción**

La quitina y el quitosano están químicamente emparentados, ya que de a partir de la quitina, mediante reacciones de desacetilación química o enzimática, se obtiene quitosano. Cuando se elimina al menos un 50% de sus grupos acetilo se convierte en quitosano. Cuando se consigue un 100% en el grado de desacetilación se le conoce como quitano. Los procesos para obtener quitina y quitosano, no suelen ser muy complicados, sin embargo el tratamiento con álcalis concentrados y temperaturas altas los convierten en procesos riesgosos tanto para las personas encargadas de llevar a cabo dichas reacciones, así como al ambiente (Lárez, 2006).

## **Formas de Degradación**

El comportamiento de degradación de los polímeros y materiales compuestos juegan un papel crucial en la elección de los materiales para muchas aplicaciones. Existen muchos factores intrínsecos y extrínsecos que están íntimamente relacionados con la degradación de los materiales. Entre los factores intrínsecos están su estructura química, cristalinidad, su peso molecular, temperatura, pH. Por otro lado, los factores extrínsecos más importantes son la exposición a la luz, temperatura, humedad, así como ataque por microorganismos y organismos más complejos como lo son algunos insectos y mamíferos como ratas (Felfe y col., 2015).

Bussiere y col. (2014) reportan que todos los polímeros son susceptibles a degradación y definen a esta, como el resultado de varias reacciones provocadas por las tensiones del entorno natural de los materiales. Estas reacciones son capaces de modificar la estructura química de los polímeros, causando la pérdida de propiedades funcionales de manera irreversible.

Muchos polímeros pueden durar más de tres años en degradarse como es el caso del ácido poliláctico y conocer los factores que afectan su degradación resulta bastante útil, de esa manera el diseño de los nuevos materiales puede encaminarse a una degradación más fácil y en menos tiempo (Felfel y col., 2015).

## Biodegradación

Leja y Lewandowicz (2009) definen biodegradación como la degradación química de un material provocado por la acción de microorganismos como algunas bacterias, hongos y algas. Algunos microorganismos de importancia en el proceso de biodegradación son especies de *Pseudomonas*, *Klebsiella*, *Mycobacterium*, *Nocardia*, *Actinomycetes* por mencionar algunas, de igual forma este proceso puede dividirse en dos tipos:

- Biodegradación aerobia:  $\text{polímero} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa} + \text{residuos}$
- Biodegradación anaerobia:  $\text{polímero} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{biomasa} + \text{residuos}$

Si el oxígeno está presente en el proceso se tiene una biodegradación aerobia, por lo contrario, si está ausente se tiene una biodegradación anaerobia. Dentro de la biodegradación existe un proceso conocido como mineralización, este consiste en la conversión de polímeros biodegradables o biomasa en: agua, gas, minerales, sales y residuos. Este proceso se dice que está completo cuando todo el material biodegradable o biomasa es consumido, y el carbono se transforma en dióxido de carbono (Leja y Lewandowicz., 2009).

Los factores que afectan la biodegradación de los polímeros se dividen en dos: la primera está relacionada con las propiedades físicas de los polímeros, como su estructura molecular y conformación, peso molecular y cristalinidad. La segunda son los efectos ambientales como temperatura, humedad relativa, pH y el tipo de microorganismo que actúe sobre los materiales. Estudios de biodegradación del PLA reportan la degradación enzimática por medio de proteasa K, una proteasa sintetizada por *Tritirachium álbum*, y esta actúa dependiendo de factores como peso molecular, pH o temperatura (Lee y col., 2014).

## Termodegradación

Las reacciones de termodescomposición o degradación térmica se pueden producir en ausencia de oxígeno, reacción conocida como pirólisis o en presencia de este, y para que ocurra es necesario alcanzar temperaturas elevadas, como son los casos del PP a 415°C, PET a 390°C y PS a 375°C. Sin embargo, hay otros polímeros muy sensibles a la degradación térmica, como por ejemplo el cloruro de polivinilo (PVC), que experimenta termodescomposición a temperaturas cercanas a 200°C. Estas reacciones pueden ocurrir de dos formas, al azar o en

cadena. La primera, como lo indica su nombre, la fragmentación es al azar y a lo largo de la cadena, mientras que la segunda se produce una liberación sucesiva de monómeros. Estas reacciones pueden llevarse a cabo por separado o al mismo tiempo (San Andrés y col., 2010). En la Figura 7 se muestra la reacción de termodegradación de poliestireno.

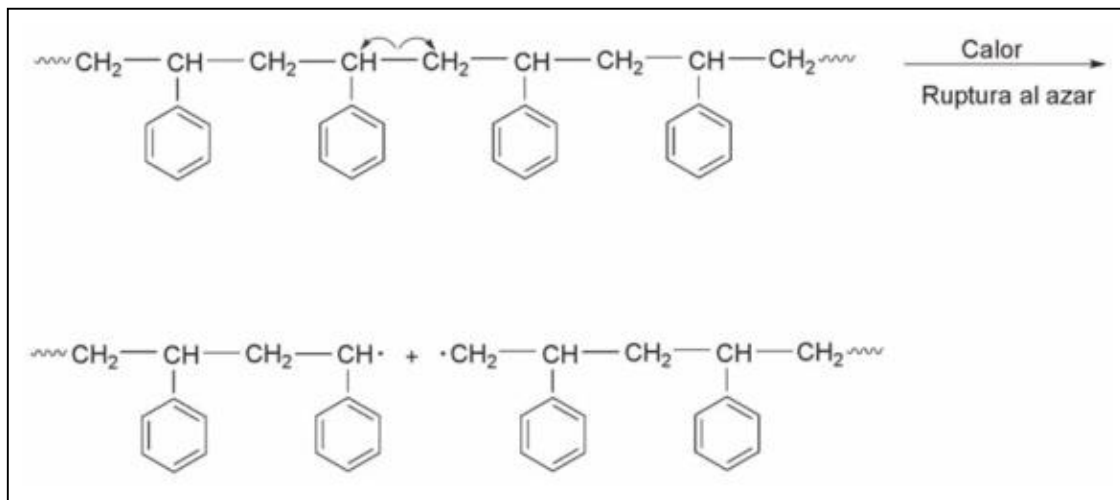


Figura 7. Reacción de termodescomposición al azar de poliestireno (PS) (San Andrés y col., 2010).

## Oxidación

El oxígeno en combinación con diferentes agentes puede provocar cambios químicos en la estructura del material. Por ejemplo, al combinarse con temperatura se lleva a cabo una reacción de termo-oxidación, al igual que la combinación con la luz, una reacción de foto oxidación. El proceso de oxidación de los polímeros consta de tres etapas: la primera etapa o iniciación se desencadena por una fuente de energía. Seguida por la etapa de propagación, donde se formarán radicales libres y llevarán a cabo procesos de oxidación, que darán como resultado la formación de peróxidos e hidroperóxidos, los cuales son moléculas inestables. Por último, tiene lugar la etapa de terminación donde estas especies mencionadas reaccionan entre sí para dar productos estables. (Kuzima y Mikhailov, 2010). En la Figura 8 se muestra la reacción de fotooxidación del óxido de polietileno.

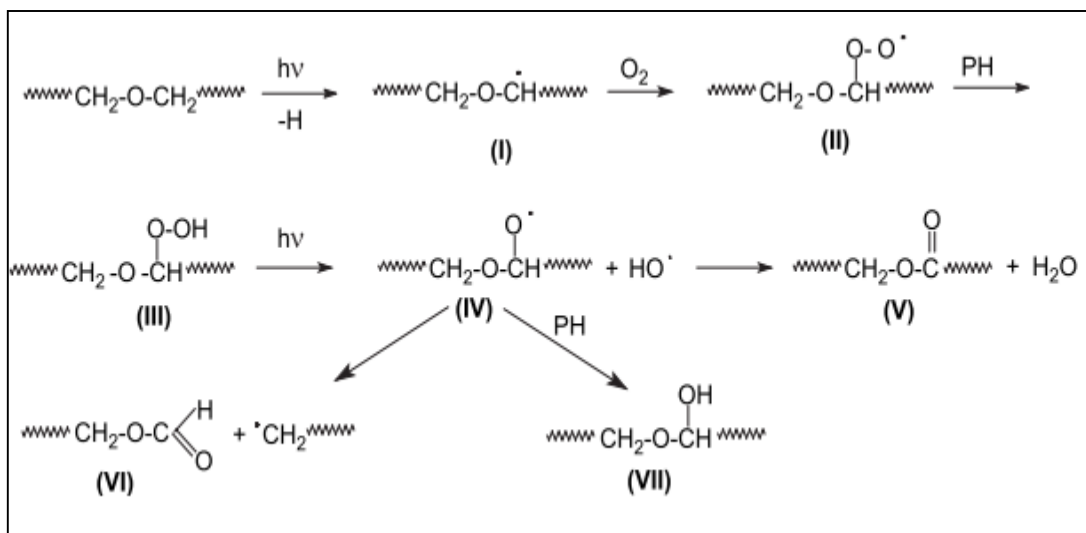


Figura 8. Reacción de fotooxidación del óxido de polietileno (PEO) (Kaczmarek y col, 2007).

## Hidrólisis

La hidrólisis, es uno de los procesos degradativos para algunos polímeros, en la cual se tiene un medio húmedo de degradación. Esto conduce a la despolimerización total del polímero por medio del agua, en presencia de ácidos o bases, incluso puede verse como el proceso contrario a la policondensación. La degradación hidrolítica de un polímero se produce como consecuencia del contacto del material con un medio acuoso. La penetración del agua dentro de la matriz provoca la hidratación de las moléculas, ruptura de puentes de hidrógeno intermoleculares, el hinchamiento y finalmente la hidrólisis de los enlaces inestables (Figueira, 2008). En la Figura 9 se muestra la vía de hidrólisis y ruptura de enlaces éster del PLA.

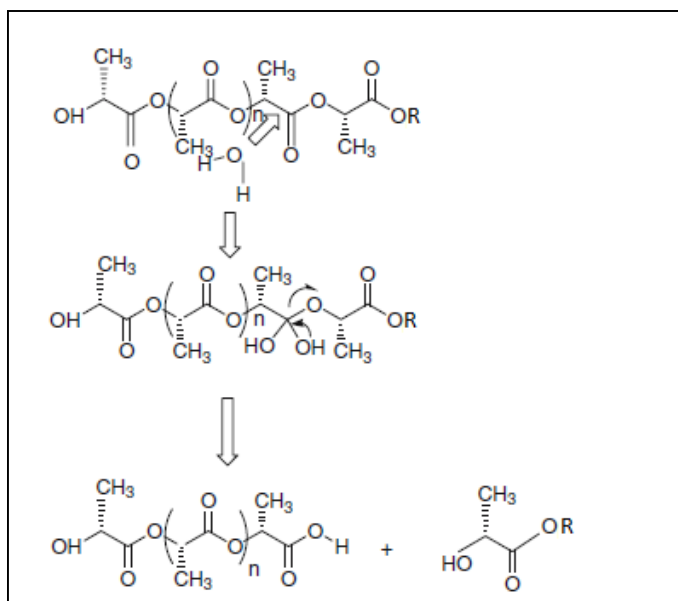


Figura 9. Reacción de hidrólisis y ruptura de enlaces éster del PLA (Kale y col., 2006).

### Fotodegradación

La degradación fotooxidativa se define como el proceso de degradación de un material por acción de la luz visible, el cual se considera como el mecanismo de degradación más importante de los polímeros al estar expuestos en la naturaleza (Rodríguez y col., 2014).

Cuando un poliéster biodegradable se expone a las condiciones ambientales, el ambiente interactúa negativamente con estos materiales, siendo capaz de acortar su tiempo de vida útil. A este proceso se le conoce como intemperismo natural, lo cual causa un desgaste ambiental al polímero. La fotodegradación se define como la degradación de una molécula causada por la absorción de fotones, particularmente aquellas longitudes de onda que se encuentran en la luz solar, como lo son el infrarrojo, luz visible y UV, sin embargo, existen otras formas de radiación electromagnética que pueden degradar polímeros. Este tipo de degradación también incluye otros cambios en las moléculas, alterándolas irreversiblemente como pueden ser la desnaturalización de proteínas o la adición de átomos o moléculas. La luz induce la degradación de los polímeros, la cual incluye cambios químicos y físicos causados por estar expuestos a la radiación UV o luz visible y para que este proceso se lleve a cabo, debido a que la energía de la luz se absorbe por el material (Yousif y Haddad, 2013).



El hecho de que la fotodegradación de un polímero ocurra a una longitud de onda mayor a 300 nm, es indicador de que algún tipo de cromóforo está presente en estos polímeros. Durante la fotodegradación se llevan a cabo dos tipos de procesos: en primer lugar, reacciones fotoquímicas primarias que debido a la absorción de radiación, resulta la formación de radicales libres. Las reacciones secundarias en donde los radicales libres formados inician un número de reacciones y son independientes de la luz. La cinética de fotodegradación en sistemas poliméricos dependen de la permeabilidad al oxígeno del material y el grado de oxidación decrece con la difusión del oxígeno. En conclusión, la fotodegradación conduce a heterogeneidades químicas y físicas (Beníček y col., 2011).

Generalmente, muchos factores son los responsables de causar la fotodegradación de un material polimérico. Estos se dividen en dos grupos:

- Impurezas internas: las cuales pueden contener cromóforos que se introducen en las macromoléculas durante su proceso de polimerización, los cuales pueden incluir: grupos hidroxilo, carbonilo, enlaces insaturados.
- Impurezas externas que pueden contener cromóforos como pueden ser restos de solventes, catalizadores, componentes de contaminación atmosférica y smog como hidrocarburos polinucleares como naftaleno y antraceno, algunos aditivos como pigmentos, estabilizadores térmicos, restos de metales y óxidos metálicos obtenidos de los equipos y contenedores al momento de llevar a cabo los procesos de polimerización como pueden ser hierro, níquel y cromo (Yousif y Haddad, 2013).

En las Figuras 10 y 11 se muestra una película polimérica antes y después de exponerse a la radiación UV y la vía de fotodegradación del PLA, respectivamente.

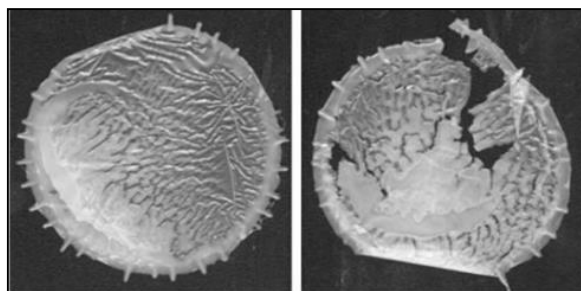


Figura 10. Película polimérica antes y después de estar expuesta a radiación UV (Yousif y Haddad, 2013).

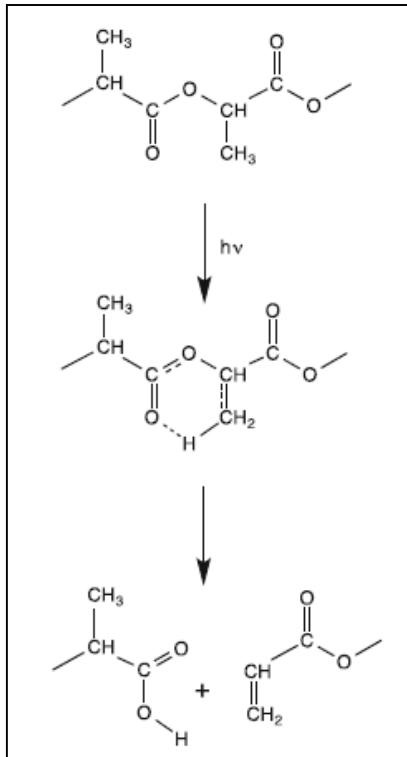


Figura 11. Fotodegradación de PLA (Tsuji, 2015).

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Materiales

#### Películas a Base de Ácido Poliláctico y Quitosano

Los biocompuestos de PLA y quitosano fueron proporcionados por el Laboratorio de Polímeros del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) de la Universidad de Sonora, los cuales se prepararon por extrusión. Este proceso se llevó a cabo por medio de un extrusor mono husillo de la marca ATLAS modelo LME serie 13452. Las condiciones de extrusión de los biocompuestos fueron: la velocidad del husillo de 40 rpm, las temperaturas para la cámara y del dado de salida fueron 145 °C y 155 °C, respectivamente. Se utilizó un rodillo de recolección a la velocidad de 2 rpm, para mantener un espesor uniforme de las películas del biocompuesto extruido. En la Tabla 1 se muestran las diferentes formulaciones preparadas por extrusión.

Tabla1. Formulaciones preparadas por extrusión.

Código	Formulación
PLAG	Acido poliláctico + glicerol
PLAGMA	Acido poliláctico + glicerol + anhídrido maleico
PLAGMAP	Acido poliláctico+ glicerol+ anhídrido maleico + peróxido de dicumilo
PLAQ3G	Acido poliláctico + quitosano al 3% + glicerol
PLAQ3GMA	Acido poliláctico + quitosano al 3% + glicerol + anhídrido maleico
PLAQ3GMAP	Acido poliláctico + quitosano al 3% + glicerol + anhídrido maleico + peróxido de dicumilo

Código	Formulación
PLAQ5G	Acido poliláctico + quitosano al 5% + glicerol
PLAQ5GMA	Acido poliláctico + quitosano al 5% + glicerol + anhídrido maleico
PLAQ5GMAP	Acido poliláctico + quitosano al 5% + glicerol + anhídrido maleico + peróxido de dicumilo

## Métodos

### Exposición de las Muestras

Las muestras de los biocompuestos formulados fueron expuestas a la intemperie, donde recibieron la radiación solar, temperatura y humedad ambiental. Las muestras se colocaron sobre un panel de uso expofreso para el experimento. El panel se colocó en el techo del edificio de la Coordinación de Tecnología de Alimentos de Origen Animal (CTAOA), del Centro de Investigación en Alimentación y Desarrollo (CIAD). Las coordenadas de la ubicación del panel fueron 29°08'08.2"N y 110°57'13.7"W, las muestras se expusieron por un periodo de 180 días. Durante todo el periodo de exposición de las muestras en el experimento se monitorearon las variables ambientales temperatura, humedad relativa e irradiación solar, tanto *in situ*, como por las lecturas registradas de la estación meteorológica norte de la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA) de Hermosillo, Son.

### Propiedades Mecánicas

Las propiedades mecánicas de las diferentes formulaciones de los biocompuestos, tanto sin exposición (control) como los expuestos a la intemperie, se ensayaron a tensión utilizando una máquina universal de pruebas mecánicas United SSTM-5kN del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de la Universidad de Sonora. Los ensayos se realizaron según el método ASTM D882, con una velocidad de cabezal de 1 mm/min. La forma y medida de las probetas fueron rectangulares de 6 x 1 cm, para el cálculo del esfuerzo de las muestras durante ensayo a

tensión, la fuerza aplicada se dividió entre el área de la sección transversal de la muestra. Esta área se calculó del producto del ancho y el espesor de una de las muestras ensayadas. El espesor de cada muestra se midió utilizando un micrómetro Digital Mitutoyo MDC-1"SB. Se determinaron tres parámetros mecánicos para el estudio: resistencia a la tensión, módulo de elasticidad y elongación a la ruptura. Los programas de cómputo que se utilizaron para la recolección de resultados fueron: Datum 4.0 y para su interpretación Excel 2010 de Microsoft Office y Origin 8.0 Pro de OriginLab.

### **Determinación de Color**

El color se determinó utilizando un colorímetro MetroCal International Minolta CR300 (Japón) calibrado con un mosaico estándar ( $Y=92.4$ ,  $X=0.3162$ ,  $y=0.3324$ ). La escala utilizada fue CIE-Lab y se midió el color en diez diferentes puntos para cada muestra de las diferentes formulaciones. Los parámetros medidos fueron la luminosidad ( $L^*$ ), así como los parámetros de color:  $a^*$  (rojo a verde) y  $b^*$  (amarillo a azul). Las muestras se colocaron sobre un mosaico blanco que sirvió como referencia y se tomaron cinco mediciones en diferentes puntos de cada muestra. Estos parámetros sirvieron para el cálculo de la diferencia de color ( $\Delta E$ ) con la siguiente ecuación:

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2}$$

Donde  $\Delta L^* = L^* - L^*_o$ ,  $\Delta a^* = a^* - a^*_o$ ,  $\Delta b^* = b^* - b^*_o$

Siendo  $L^*_o$ ,  $a^*_o$  y  $b^*_o$  representan los valores del parámetro del color del estándar y  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  representan los parámetros del color de la muestra.

### **Análisis Morfológico**

Se realizó un análisis morfológico de la superficie expuesta a la intemperie de las muestras, las cuales se recolectaron periódicamente. Este análisis se realizó en un estereoscopio AmScope modelo MD600E del Laboratorio de Ecología Química de la Coordinación de Ciencias de los Alimentos del CIAD. Las muestras se colocaron sobre una superficie blanca como contraste; las

imágenes de la superficie de las muestras se registraron a dos magnificaciones (1.5X y 3X), para cada formulación.

### **Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR)**

Para el análisis estructural se utilizó un espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) modelo Nicolet iS5. El cual contó con un accesorio de reflexión total atenuada (ATR) modelo iD3 con un cristal de germanio, ambos de la marca Thermo Scientific, este análisis se realizó en el Instituto Tecnológico de Sonora (ITSON). Los espectros se registraron en el intervalo de 4000 a 500  $\text{cm}^{-1}$  con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$  sobre 64 escaneos, los espectros se registraron en el modo absorbancia.

### **Análisis Termogravimétrico (TGA)**

Las propiedades térmicas de las muestras control y expuestas se determinaron por medio de TGA utilizando un equipo Pyris 1 con auto-muestreador de Perkin Elmer del Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales de Universidad de Sonora. Para el análisis, se pesaron aproximadamente 5 mg de la muestra y se realizaron corridas de 25 hasta 600°C, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo atmósfera de nitrógeno (velocidad de flujo de 20 mL/min). Con este ensayo se determinó la temperatura de descomposición del material.

### **Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Se utilizó un calorímetro diferencial de barrido modelo DSC 8500 marca Perkin Elmer, para la determinación de las transiciones de primer y segundo orden en los termogramas obtenidos de las muestras. Para lo cual, se prepararon cápsulas de aluminio con aproximadamente 5 mg de muestra en su interior. El intervalo de calentamiento fue desde 25 hasta 200°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, bajo atmósfera de nitrógeno. Posteriormente, se llevó a cabo un enfriamiento a 50°C/min, con un posterior calentamiento al mismo intervalo inicial. Los parámetros que se registraron de los termogramas han sido: la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), la

temperatura y la entalpía de cristalización ( $T_c$  y  $\Delta H_c$ ), temperatura y la entalpía de fusión ( $T_m$  y  $\Delta H_m$ ) y se determinó el porcentaje de cristalinidad ( $\chi$ ) según la ecuación utilizada por Battezzore y col (2011):

$$\chi = \left( \frac{\Delta H}{\Delta H_m^\circ \left( 1 - \frac{\% \text{ peso relleno}}{100} \right)} \right) 100$$

Donde  $\Delta H = \Delta H_c$  es la entalpía de cristalización,  $\Delta H_m^\circ$  es la entalpía de fusión de la matriz polimérica con un 100% de cristalinidad (93 J/g para el PLA) y % peso es el porcentaje del material de relleno, que en este caso es el quitosano (3 y 5%).

### **Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)**

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se registraron las micrografías de la morfología de la superficie de los biocompuestos expuestos, con la finalidad de identificar los cambios ocurridos durante su exposición a la intemperie. Para este análisis se utilizó un microscopio electrónico de barrido en su modo ambiental (ESEM) marca Philips modelo XL30. Para observación de las muestras, estas se recubrieron con una ligera capa de (< 5 nm) de Au/Pd para hacerlas conductoras y las condiciones para la observación fueron 15 kV y dos diferentes magnificaciones (250X y 500X). Estas observaciones se realizaron en el Laboratorio Nacional de Nano Biomateriales (LANNBIO) del Centro de Investigación y de Estudios Avanzados (CINVESTAV) Unidad Mérida.

### **Análisis Estadístico**

Se utilizó la prueba de Tukey-Kramer para comparación múltiple de las medias en las formulaciones. El análisis de datos se llevó a cabo mediante un análisis de ANOVA ( $P < 0.05$ ) para establecer si existe diferencias significativas en las diferentes muestras. Es un diseño completamente al azar con un arreglo factorial de 6x3, siendo los factores días y composición. Se considerará el porcentaje de quitosano como factor de bloqueo.

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

### Exposición de Muestras y Condiciones Climáticas

Para el desarrollo de este trabajo, se colocaron un total de 180 muestras, las cuales fueron montadas en un panel estacionario colocado sobre el techo del CTAOA en el CIAD, durante un período de 180 días. En la Figura 12 se muestra una fotografía del panel estacionario.



Figura 12. Muestras de polímero montadas sobre panel estacionario.

En relación a las condiciones climáticas durante la prueba se puede comentar que el noroeste de México se caracteriza por tener un clima semiárido. La temperatura tiene un incremento a partir de abril, mostrando un pico máximo en julio-agosto, presentando lluvias en septiembre para después mostrar una disminución gradual en octubre, llegando a temperaturas mínimas en diciembre-enero. Los datos de irradiación UV acumulada, así como humedad relativa y temperatura, fueron proporcionados por la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), los cuales fueron monitoreadas diariamente.

En la Figura 13 se muestran los valores de la irradiación de la luz solar. Se observa un incremento gradual de los valores a partir del día 0, alcanzando un valor máximo en el día 67, para posteriormente iniciar con una disminución de estos valores hasta el final de la exposición.



Este comportamiento se debe al cambio de las estaciones y la llegada de época de lluvias en la región, la cual trae consigo días nublados. Aunado a la temporada de lluvias, se observa un aumento en la humedad relativa (Figura 14), alcanzando un valor máximo en el día 128, manteniendo valores por arriba del 50% hasta el final de la exposición. Así mismo, se observa un aumento en la temperatura a partir del día 73 para llegar a un valor máximo al día 151, para presentar una pequeña disminución durante los últimos días de exposición, previo a la entrada de los meses fríos del año (octubre, noviembre, diciembre). Las variables humedad relativa y temperatura se muestran en las Figuras 14 y 15, respectivamente.

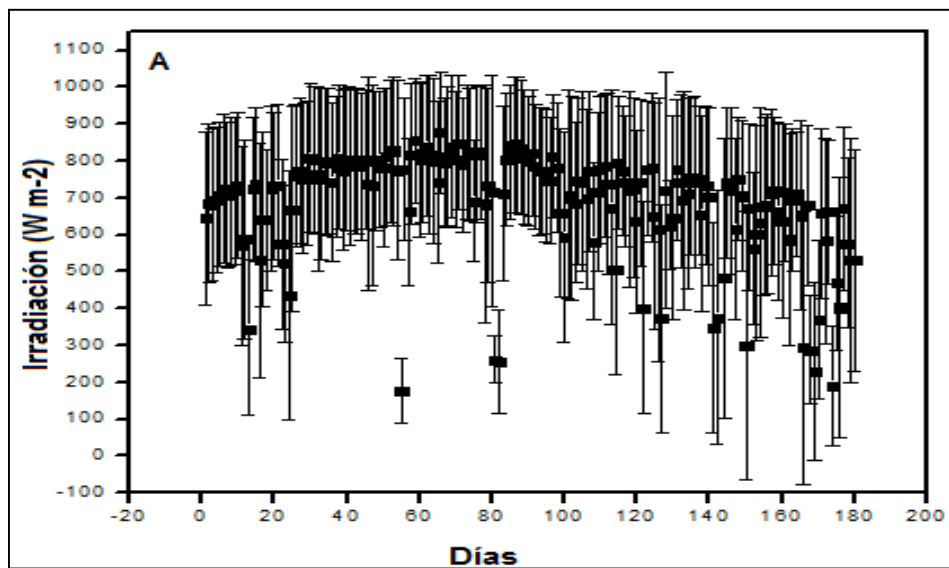


Figura 13. Irradiación de la luz solar durante 180 días de exposición.

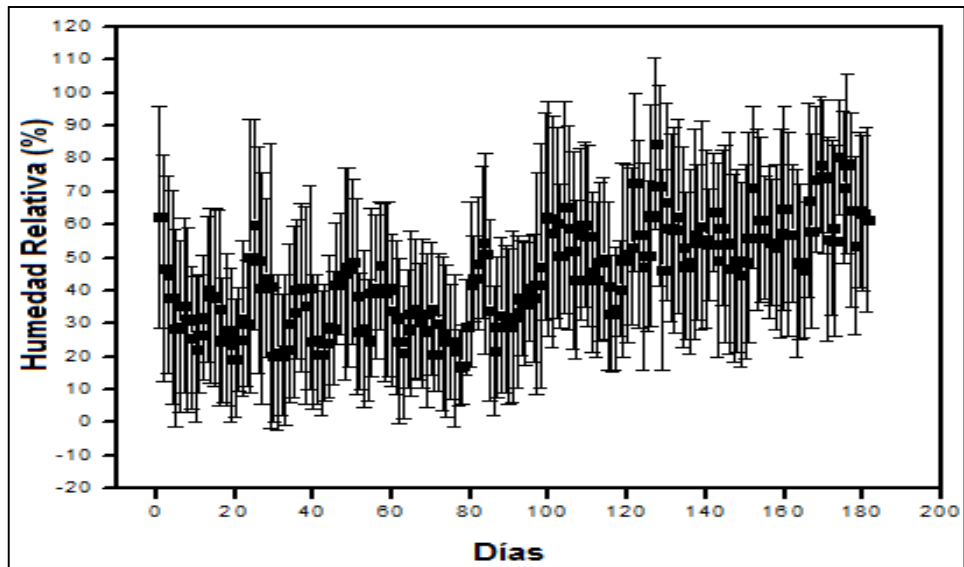


Figura 14. Humedad relativa en el ambiente durante 180 días de exposición.

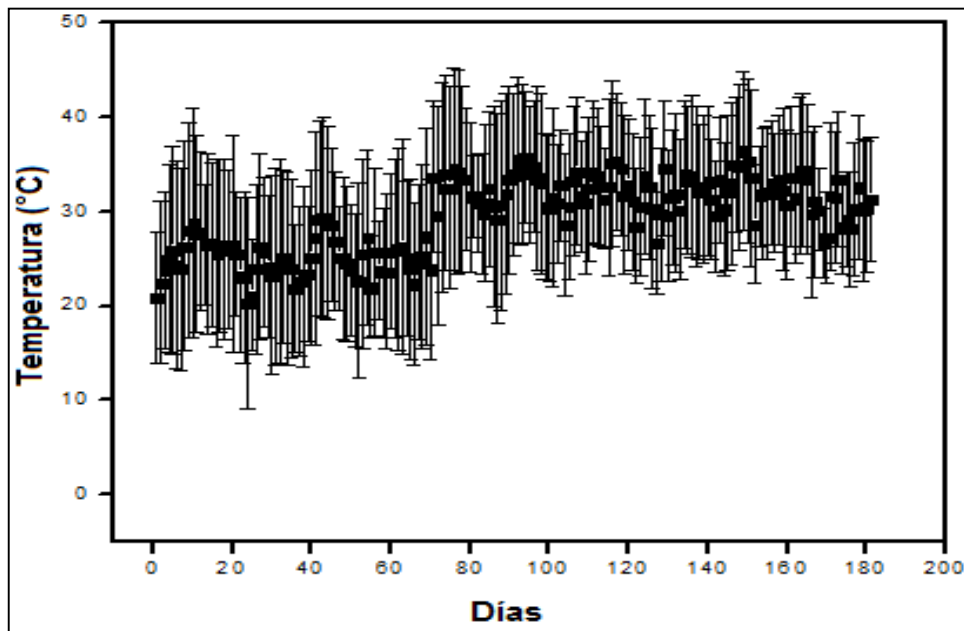


Figura 15. Temperatura ambiente durante 180 días de exposición.

## Propiedades Mecánicas

Las muestras se sometieron a pruebas de tensión para la determinación de la resistencia a la tensión, la elongación a la ruptura y el módulo de elasticidad.

En la Figura 16 se observa que el PLA sin la presencia de quitosano y con los aditivos PLAG, PLAGMA, y PLAGMAP, presentan una resistencia a la tensión promedio de 34.6, 29.5 y 30.9 MPa al día 0, respectivamente. Se observa una disminución de la resistencia al día 45 en dos de las formulaciones. Sin embargo, al día 70 se observa un aumento en la resistencia, para de nuevo presentar un descenso al día 100. La disminución en la propiedad puede atribuirse a la ruptura de las cadenas de la matriz de PLA. La ruptura de las cadenas del polímero se manifiesta en una disminución de las propiedades mecánicas y del peso molecular, como lo ha reportado Rodríguez y col. (2014) en muestras de polietileno y quitosano.

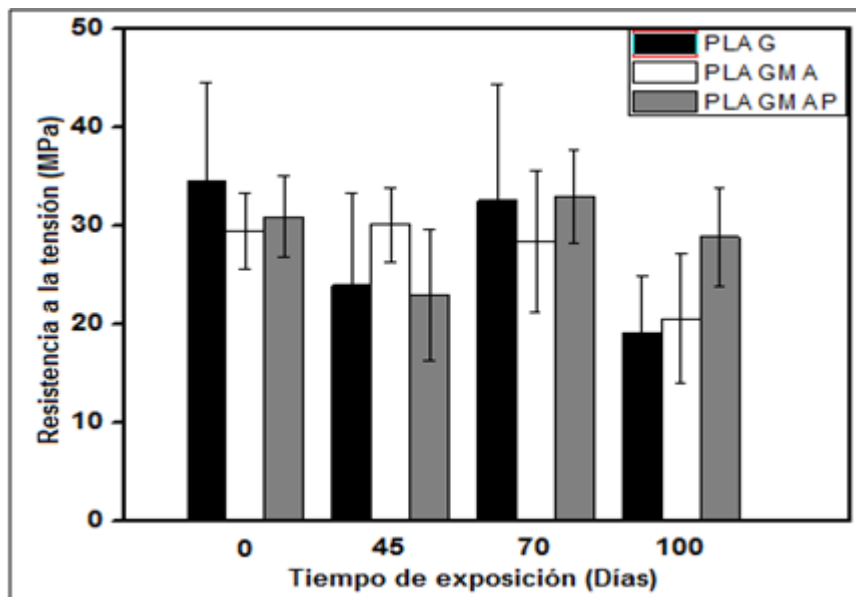


Figura 16. Resistencia a la tensión de muestras expuestas a la intemperie de PLA sin quitosano (interacción formulación x tiempo de exposición,  $P > 0.05$ ).

Un aspecto particular que se observa en las formulaciones, es la que presenta anhídrido maleico, el cual actúa como compatibilizante, debido a que no presenta cambios bruscos hasta

el día 100 de exposición. Esto puede atribuirse, a que el anhídrido se dispersó en la matriz polimérica y por lo tanto mejoró su estabilidad, tal como reporta González y col. (2009), en muestras de compatibilizante y de cargas cristalinas en una matriz de poliamida 6. Sin embargo, la formulación con peróxido de dicumilo y compatibilizante, se observa descenso y aumento en la propiedad, esto se debe a la presencia del peróxido, ya que al romperse la molécula genera radicales libres los cuales actúan como iniciadores en la reacción de entrecruzamiento. Al momento de formular los materiales, estos pudieron quedar como residuos y con ellos, los radicales libres pueden actuar como cromóforos, promoviendo la absorción de radiación UV.

El ANOVA realizado a los factores formulación y tiempo de exposición por medio de la prueba de comparación múltiple de Tukey-Kramer indicó que no hay diferencia significativa ( $P=0.0998$ ).

En la Figura 17, se presentan los resultados de resistencia a la tensión de la formulación con quitosano al 3% en peso. Se observa, que a 0 días de exposición, la resistencia a la tensión es de 28.6, 28.0 y 25.9 MPa para las formulaciones PLAQ3G, PLAQ3GMA y PLAQ3GMAP, respectivamente; en estas se aprecia una disminución de la propiedad al aumentar el tiempo de exposición. A los 100 días de exposición los valores de resistencia para estas formulaciones son 20.0, 19.2 y 20.6 MPa, respectivamente. Si bien, las formulaciones después de 100 días de exposición presentaron una disminución del 28% con respecto a los valores del día 0, y tampoco presentaron diferencias significativas entre sí. Esto puede deberse a que los aditivos (MA y MAP) no alcanzan realizar la compatibilidad entre el quitosano y el PLA. Además las partículas de quitosano generan discontinuidad en la matriz de PLA, lo que disminuye las fuerzas de cohesión y hace a esta más susceptible a la ruptura (Bonilla y col., 2013). El ANOVA realizado a los factores formulación y tiempo de exposición por medio de la prueba de comparación múltiple de Tukey-Kramer indicó que no hay diferencia significativa ( $P=0.6504$ ).

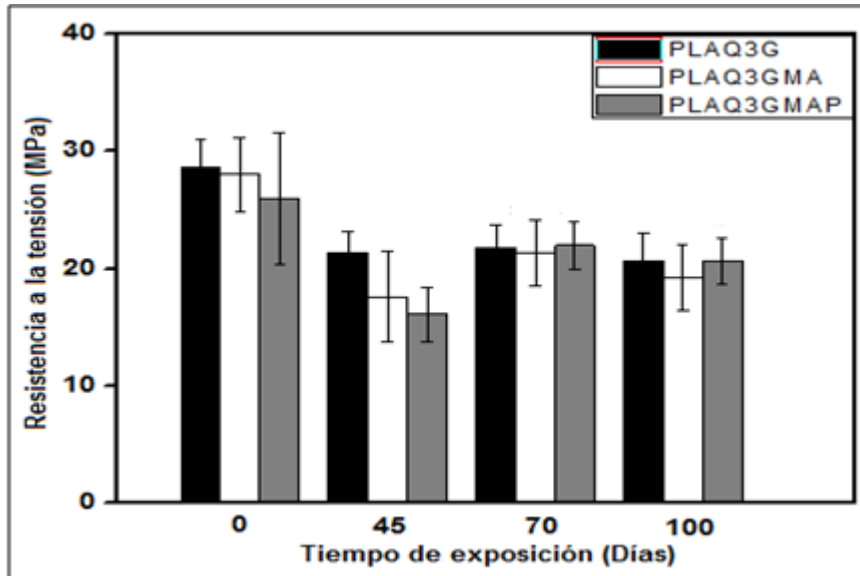


Figura 17. Resistencia a la tensión de muestras con quitosano al 3% peso, expuestas a la intemperie (interacción formulación x tiempo de exposición,  $P > 0.05$ ).

Las formulaciones con quitosano al 5% peso (Figura 18), presentan un descenso progresivo de los valores iniciales a 0 días de exposición, los cuales son de 20.6, 19 y 19.3 MPa, para las formulaciones de PLAQ5G, PLAQ5GMA y PLAQ5GMAP, respectivamente. Al comparar los valores a 0 días de exposición de las formulaciones sin quitosano y con 3% quitosano, las formulaciones con 5% quitosano no presentan aumento en la resistencia, lo que indica, que el quitosano en la matriz polimérica no está actuando como un refuerzo sino como una carga. Lo que significa que al incrementar el contenido de quitosano, mayor será la disminución de sus propiedades mecánicas (Bonilla y col. 2013). Otro aspecto a considerar es la fotodegradación del quitosano, la cual promueve la degradación de la matriz polimérica, es por esta razón que las propiedades se ven significativamente afectadas con la adición del quitosano. Rodríguez y col. (2014) reportaron un efecto similar en materiales compuestos con polietileno y quitosano. El ANOVA realizado a los factores formulación y tiempo de exposición por medio de la prueba de comparación múltiple de Tukey-Kramer indicó que no hay diferencia significativa ( $P = 0.1541$ ).

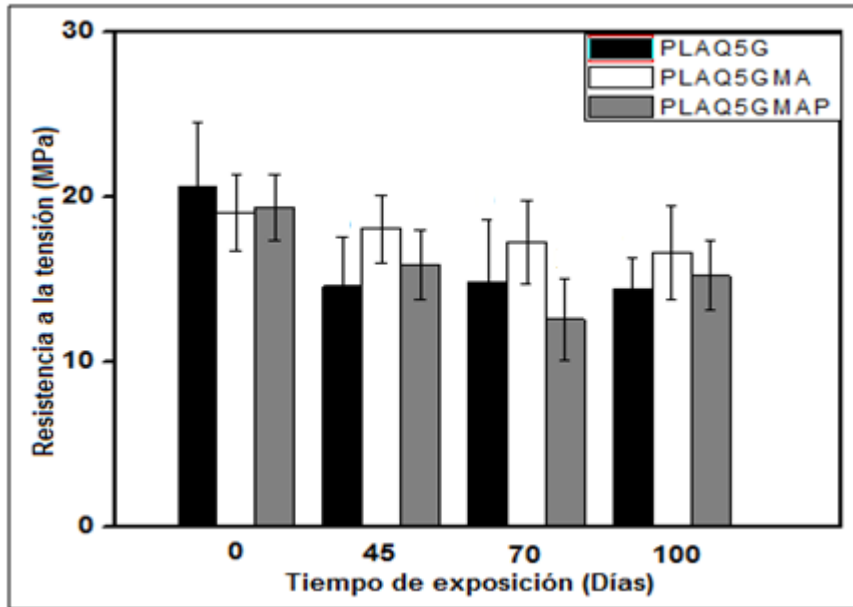


Figura 18. Resistencia a la tensión de muestras con quitosano al 5% peso, expuestas a la intemperie (interacción formulación x tiempo de exposición,  $P > 0.05$ ).

En la Figura 19, se presentan los cambios en la elongación a la ruptura de las muestras sin quitosano (PLAG, PLAGMA, PLAGMAP), las cuales tienen valores de 0.080, 0.075 y 0.050 al día 0 de exposición, respectivamente. Se puede apreciar un evidente descenso al aumentar el tiempo de exposición, lo cual se debe a que las muestras son más frágiles al aumentar el tiempo de exposición. La exposición a intemperismo natural causa que las cadenas del polímero (tanto sintético como natural) experimenten la ruptura de sus cadenas principales, tal como lo reporta Freile y col. (2007). El ANOVA realizado a los factores formulación y tiempo de exposición por medio de la prueba de comparación múltiple de Tukey-Kramer indicó que no hay diferencia significativa ( $P = 0.645$ ).

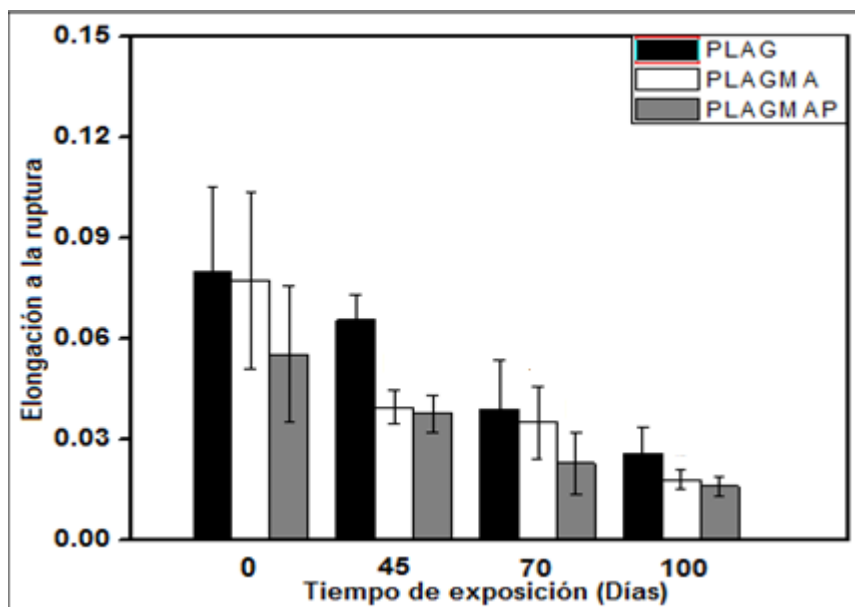


Figura 19. Elongación a la ruptura de muestras sin quitosano en función del tiempo de exposición (interacción formulación x tiempo de exposición,  $P > 0.05$ ).

En las Figuras 20 y 21 se observan los resultados de la elongación a la ruptura de las muestras con quitosano al 3% y 5% peso, respectivamente. Las formulaciones con quitosano al 3% (PLAQ3G, PLAQ3GMA y PLAQ3GMAP) tienen valores de 0.025, 0.027 y 0.021 respectivamente al día 0 de exposición. Se observa un incremento en el valor promedio de la elongación a la ruptura a 45 y 70 días de exposición, la cual es más acentuada en las formulaciones de quitosano sin aditivos. Un comportamiento similar se puede observar en las muestras con quitosano al 5% con valores de 0.023, 0.021 y 0.023 para las formulaciones PLAQ5G, PLAQ5GMA y PLAQ5GMAP respectivamente al día 0. Para explicar qué está motivando el incremento de la elongación a la ruptura en las formulaciones antes señaladas es importante considerar las condiciones ambientales de exposición de las muestras. La humedad ambiente es un factor que puede causar la plastificación de polímeros naturales, los cuales son de naturaleza hidrofílica. De aquí la similitud que tiene el PLA con estos biopolímeros. Estos resultados son coherentes con los valores del módulo de elasticidad.

El ANOVA realizado a los factores formulación y tiempo de exposición por medio de la prueba de comparación múltiple de Tukey-Kramer indicó que no hay diferencia significativa en ambas formulaciones con quitosano al 3% ( $P=0.3211$ ) y al 5% ( $P=0.59$ ).

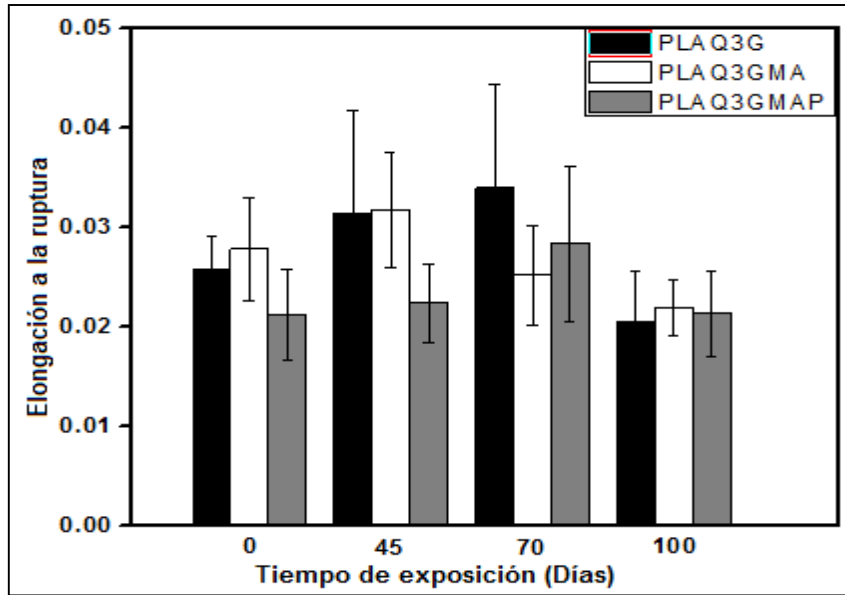


Figura 20. Elongación a la ruptura de muestras con quitosano al 3% peso, en función del tiempo de exposición (interacción formulación x tiempo de exposición,  $P > 0.05$ )

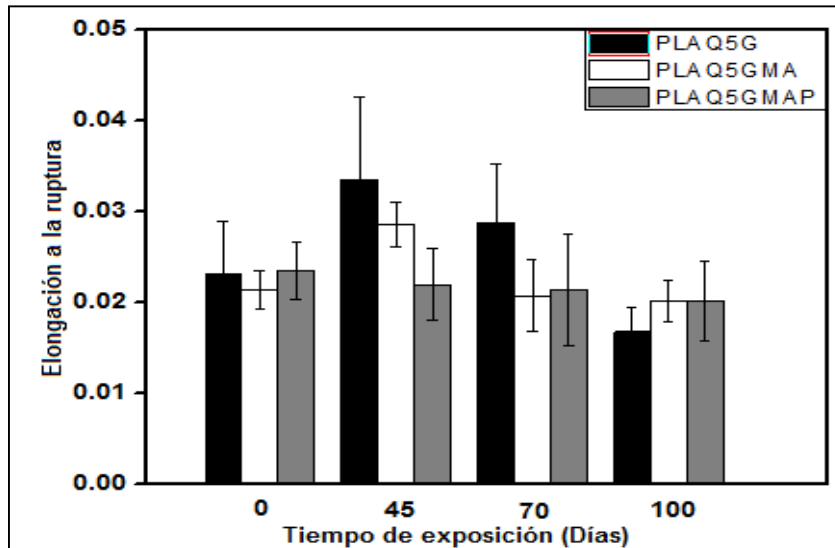


Figura 21. Elongación a la ruptura de muestras con quitosano al 5% peso, en función del tiempo de exposición (interacción formulación x tiempo de exposición,  $P > 0.05$ ).



En la Figura 22 se presentan los valores del módulo de elasticidad del PLA sin la presencia de quitosano y con solamente los aditivos PLAG, PLAGMA, PLAGMAP, con los valores de 1238, 1519 y 1469 MPa, respectivamente al día 0 de exposición. Al día 45 de exposición, se observa un descenso en el módulo de elasticidad, para después mostrar un aumento al día 70 y finalmente un descenso al día 100. Al estar las muestras expuestas a la intemperie, la irradiación de la luz solar va ocasionando daños por la absorción de radiación UV, así como por el calentamiento por radiación infrarroja. Otros factores a considerar son el oxígeno atmosférico y la humedad que ocasionan los ataques químicos más comunes (Rodríguez, 1984). Brussiere y col. (2014) reportaron en su trabajo, que la fotodegradación ocasiona ruptura de cadenas, las cuales presentan mayor movilidad y no se espera un aumento en el módulo de elasticidad. Además, la presencia del plastificante, como es el caso del glicerol, influye en la disminución del módulo de elasticidad; aunado a esto, la presencia del agua (humedad) puede actuar como plastificante y ocasionar daños al polímero por reacciones de hidrólisis.

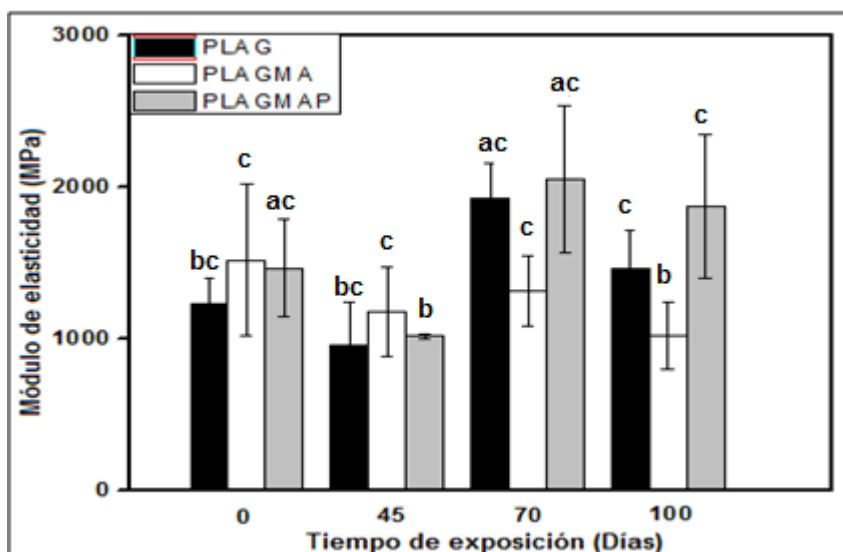


Figura 22. Módulo de elasticidad de muestras de PLA sin quitosano, en función del tiempo de exposición. Literales diferentes indican diferencia significativa ( $P < 0.05$ ).

En la Figura 23 se presentan las formulaciones con la presencia de quitosano al 3% peso, las cuales presentan módulos de 1715, 1469 y 1789 MPa, respectivamente para el día 0

de exposición. A diferencia que las formulaciones sin quitosano, estas presentan un descenso considerable en el módulo de elasticidad esto puede deberse, al igual que la resistencia a la tensión, la presencia de quitosano está actuando como una carga, más que como un agente de refuerzo. El quitosano satura la matriz polimérica, restando continuidad a la matriz así como también la falta de compatibilidad entre los materiales.

El ANOVA realizado a la interacción de los factores formulación y tiempo de exposición por medio de la comparación múltiple de Toker-Kramer indicó que no hay diferencia significativa ( $P=0.1777$ ).

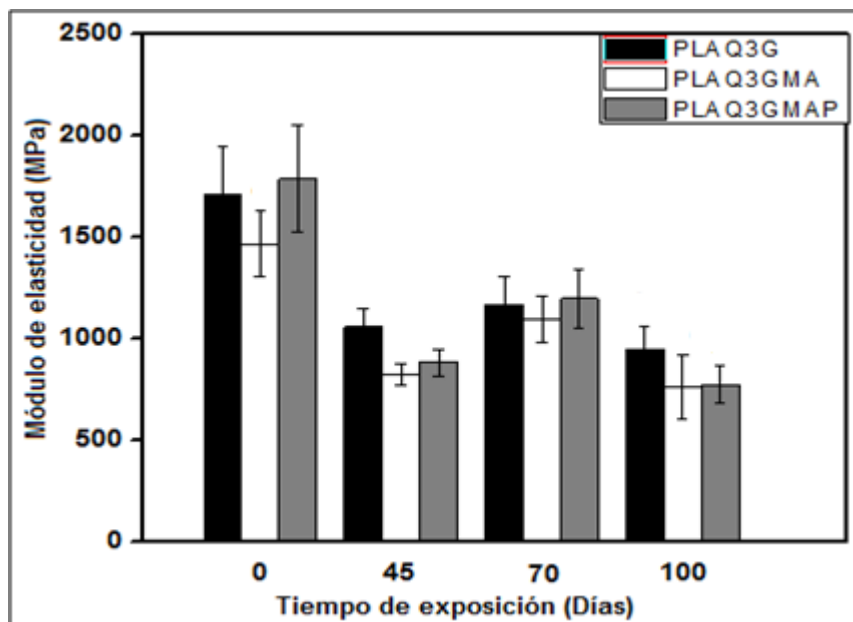


Figura 23. Módulo de elasticidad de las muestras con quitosano al 3% peso, en función del tiempo de exposición (interacción formulación x tiempo de exposición,  $P>0.05$ ).

Los biocompuestos con quitosano al 5% peso presentan valores en los módulos de elasticidad de 1198, 1290 y 1223 MPa, al día 0 de exposición, como se muestran en la Figura 24. Esta disminución en los valores del módulo puede deberse, al igual que las formulaciones con 3% peso, a que con mayor adición de quitosano, empieza a presentarse defectos o regiones no homogéneas en la matriz polimérica, tal como lo reportan Bonilla y col. (2013). Así

mismo, la disminución del módulo de elasticidad de los compuestos, puede atribuirse que al estar los biocompuesto expuestos a la intemperie, estos pueden intercambiar constituyentes, uno de estos es la absorción de humedad del ambiente, la cual puede actuar como plastificante (Gontard & Guilbert, 1994). Es bien sabido, que la inclusión de una partícula ocasiona discontinuidad a la matriz polimérica, lo cual se manifiesta en una disminución de las propiedades mecánicas. En tal sentido, la inclusión está actuando como una carga y no como un agente de refuerzo (Hull & Clyne, 1996). Cabe destacar que al aumentar la cantidad de quitosano en la matriz polimérica, el descenso en las propiedades mecánicas será mayor, tal como se ve en los ensayos del presente trabajo, donde los materiales con quitosano al 5% presentan propiedades mecánicas menores que aquellos con 3% en peso.

El ANOVA realizado a la interacción de los factores formulación y tiempo de exposición por medio de la comparación múltiple de Tukery-Kramer indicó que no hay diferencia significativa ( $P=0.207$ ). En los Anexos del 1 al 9 se presentan las tablas con los resultados del Análisis de varianza (ANOVA) realizado a partir de los datos experimentales de los diferentes parámetros mecánicos presentados en esta sección.

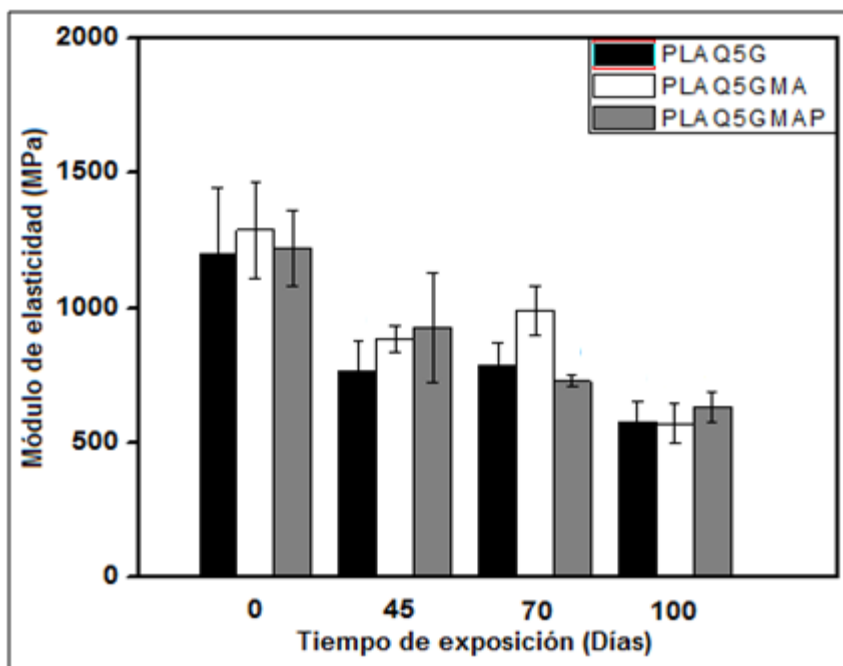


Figura 24. Módulo de elasticidad de muestras con quitosano al 5% peso, en función del tiempo de exposición (interacción formulación x tiempo de exposición,  $P > 0.05$ ).

### Propiedades Ópticas

El análisis de color es importante para los consumidores en la compra de un producto, o bien como en este estudio, como indicador de la degradación de los biocompuesto. Por lo anterior, se ha realizado un análisis cuantitativo y que evite la confusión de las mediciones. En este trabajo se empleó el espacio de color CIE (1976) ( $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$ ) abreviado como CIELAB. Varios investigadores han reportado sus datos en las escalas CIELAB, de las cuales los parámetros  $L^*$  es aceptada y estadísticamente representativa. Sin embargo, los parámetros  $a^*$  y  $b^*$  son coordenadas y no son variables independientes (Francis, 1980; Mcguire 1992). Estos autores sugieren que para una medición más apropiada de color, las variables  $a^*$  y  $b^*$  se emplean para calcular ángulo hue ( $^\circ$ hue), croma ( $C^*$ ) y la diferencia de color ( $\Delta E$ ). Para propósitos de este trabajo, los parámetros  $^\circ$ hue y  $C^*$ , que son el ángulo de matiz y el tono de las muestras expuestas, son observables en las imágenes de las muestras expuestas. En las Figuras 27, 28 y 29, se presentan los valores de  $\Delta E$  para las muestras sin quitosano, con 3% y 5% en peso de quitosano, respectivamente. Las  $\Delta E$  son los valores con los cuales ha variado la muestras con

respecto al mosaico de calibración del colorímetro, el cual ha servido de punto de referencia para comparar las muestras en los diferentes periodos de exposición.

En la Figura 25 se observan los valores del parámetro de color luminosidad ( $L$ ), que va desde 0 (blanco) a 100 (negro), de las formulaciones sin quitosano durante el tiempo de exposición. Se observa que los compuestos con solamente glicerol no presentan cambios significativos a 45 y 70 días de exposición, sin embargo muestran un descenso brusco al día 100 y aumento paulatino hasta el final de la exposición. Sin embargo, las formulaciones con anhídrido maleico y peróxido de dicumilo presentan comportamiento diferente, es decir mantienen la luminosidad de los biocompuestos durante todo período de exposición. Esto podría atribuirse a la presencia de estos dos componentes que pueden actuar como cromóforos, aumentando la absorción de la radiación UV por parte de estos, que se encuentran en el biocompuesto y que llevan a cabo reacciones de foto-oxidación. Además, los diferentes aditivos utilizados en la preparación de los biocompuesto, como el plastificante, pueden jugar un papel importante en las propiedades ópticas, ya que pueden promover estos cambios. Además al pasar el tiempo de exposición, los biocompuestos presentan microfracturas, las cuales pueden aumentar la superficie expuesta, lo que crearía mayores lugares de absorción de radiación. Aunado a esto, la humedad desempeña un papel importante en la luminosidad, así como la rugosidad de la superficie causada por reacciones fotoquímicas, hidrólisis y oxidación del polímero tal como lo sugiere Michel y Billington (2012) en su trabajo con poli hidroxibutirato y fibras de cáñamo como refuerzo.

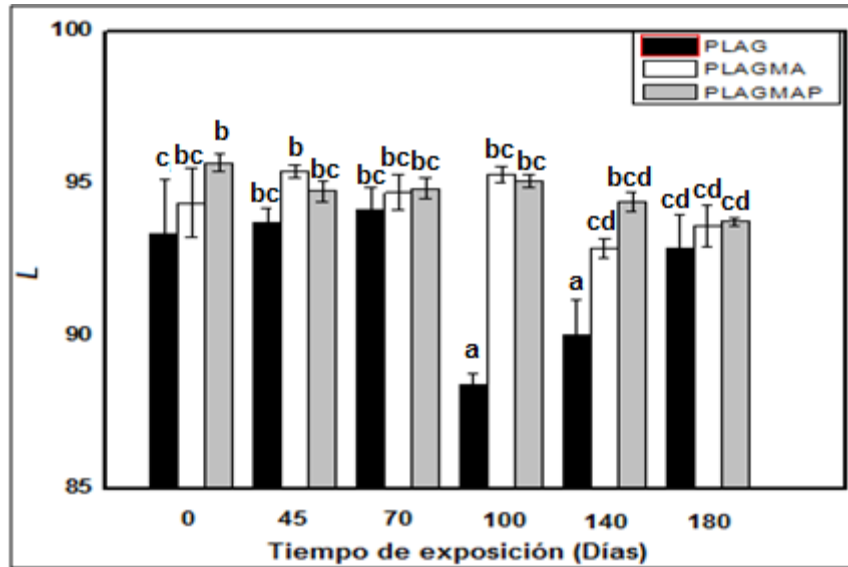


Figura 25. Parámetro  $L$  de las muestras expuestas a la intemperie de PLA sin quitosano. Literales diferentes indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ ).

El parámetro  $L$  de las muestras con quitosano al 3% se muestra en la Figura 26, donde se observa un comportamiento similar a las muestras sin quitosano. Sin embargo, las muestras con anhídrido maleico y peróxido de dicumilo (PLAQ3MAP) presentan valores menores de luminosidad que las muestras sin quitosano. Esto puede deberse a la presencia del quitosano en las muestras, lo cual proporciona grupos funcionales que actúan como cromóforos, aunados a los que se encuentran inicialmente en el PLA. La coloración natural que presenta el quitosano, además de sus características como son la capacidad de absorber humedad del ambiente y su susceptibilidad a la oxidación, promueven los cambios de color. Además, el quitosano ocasiona regiones discontinuas en la matriz polimérica y por consecuencia, fracturas en el biocompuesto, las cuales aumentan la superficie expuesta del material.

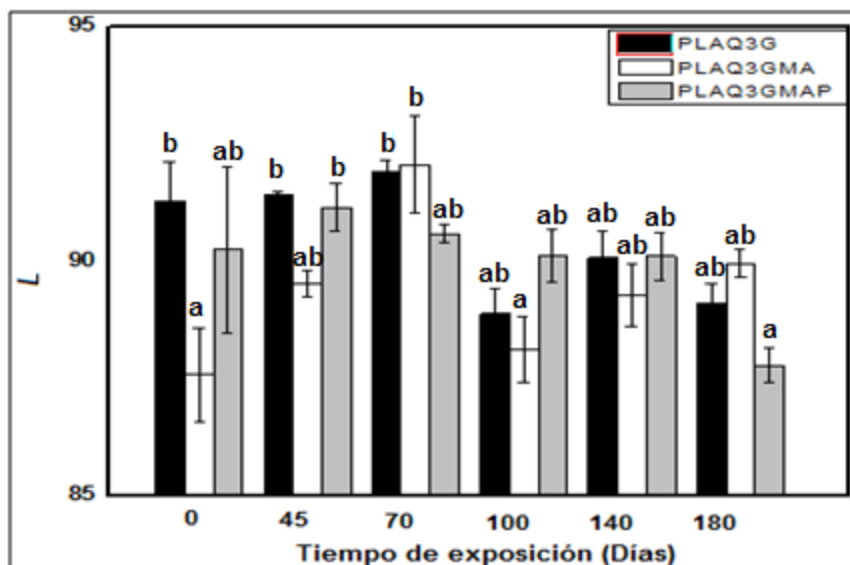


Figura 26. Parámetro  $L$  de muestras con quitosano al 3% en peso, expuestas a la intemperie. Literales diferentes indican diferencia significativa ( $P < 0.05$ ).

En la Figura 27 se observa el parámetro  $L$  de las muestras con quitosano al 5%. Los biocompuestos de las diferentes formulaciones tienen un comportamiento muy variado en comparación con las muestras anteriores (Figuras. 26 y 27), se observa en las muestras un aumento en este parámetro al día 45. Posteriormente, se nota un descenso al día 100 y aumenta ligeramente de nuevo hasta el final de la exposición, aunque la excepción ha sido la formulación PLAQ5GMAP. Estos cambios en el parámetro  $L$  se atribuyen a las reacciones de foto-oxidación que se llevan a cabo en el biocompuesto, lo que motiva estos cambios mixtos en la luminosidad. Al aumentar la cantidad del quitosano, las muestras tienden a ser más opacas. Sin embargo, la fotodegradación del quitosano genera radicales libres que actúan como cromóforos, los cuales absorben la mayor cantidad de radiación UV promoviendo así un cambio de color, oscureciendo las muestras.

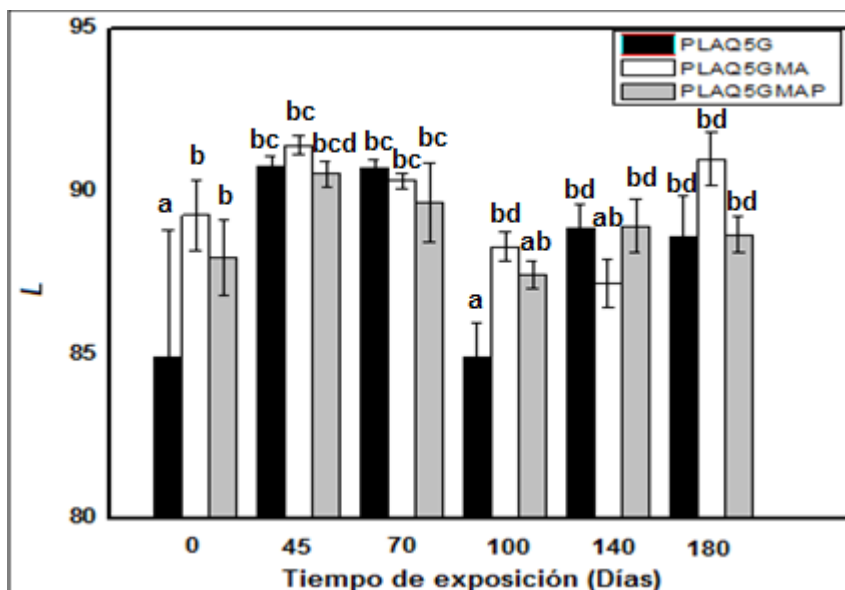


Figura 27. Parámetro L de muestras con quitosano al 5% peso, expuestas a la intemperie. Literales diferentes indican diferencia significativa ( $P < 0.05$ ).

La Figura 28 muestra el cambio total de color ( $\Delta E$ ) de las formulaciones sin quitosano. Se observa que las muestras con solamente glicerol tienen un significativo aumento al día 100 de exposición, para posteriormente disminuir gradualmente hasta el final de la exposición. Esto podría deberse a que al día 100, el material comienza a presentar pequeñas fracturas en su superficie, como resultado de las reacciones de oxidación, hidrólisis, reacciones fotoquímicas, y con esto dar mayor lugar para la absorción de radiación UV, tal como reporta Michel y Billington (2012). Por otra parte, las formulaciones con anhídrido maleico y peróxido (PLAGMA y PLAGMAP) tienen comportamientos algo diferentes, el primero lleva un aumento hasta el día 140, para dar lugar a un descenso al día 180, y el segundo un ligero aumento hasta el final de la exposición. En la Figura 29 se presenta el  $\Delta E$  de las muestras con quitosano al 3%. Se observó la fluctuación de este parámetro en las muestras a lo largo del tiempo de exposición, como ya se ha mencionado anteriormente, es debido a la presencia del quitosano, que al pasar el tiempo las muestras absorben radiación UV y con esto se llevan a cabo reacciones de foto-oxidación, hidrólisis en el biocompuesto, dando lugar a radicales libres tanto en la matriz de PLA como en el quitosano, aumentando la absorción de radiación. Además, el cambio de la coloración en los biocompuestos, es evidente en las formulaciones sin quitosano y son atribuibles a la matriz de



PLA. En las formulaciones con quitosano al 5% (Figura 30) se observó que el cambio total de color es ligeramente superior a los biocompuestos con 3% quitosano.

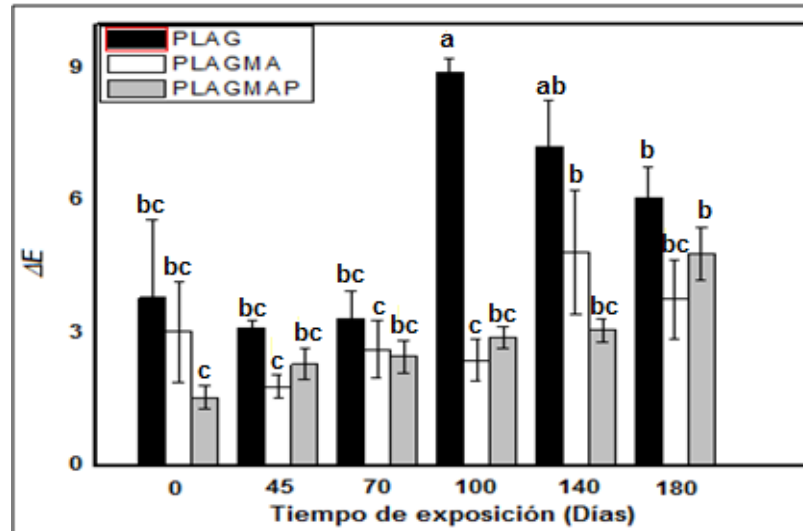


Figura 28. Parámetro de color  $\Delta E$  de las diferentes muestras de PLA sin quitosano. Literales diferentes indican diferencia significativa ( $P < 0.05$ ).

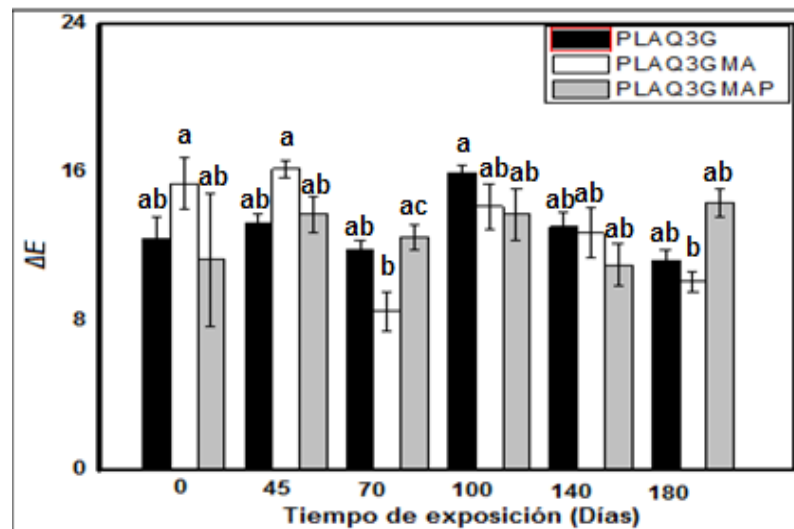


Figura 29. Parámetro de color  $\Delta E$  de las muestras de PLA con quitosano al 3% peso, expuestas a la intemperie. Literales diferentes indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ ).

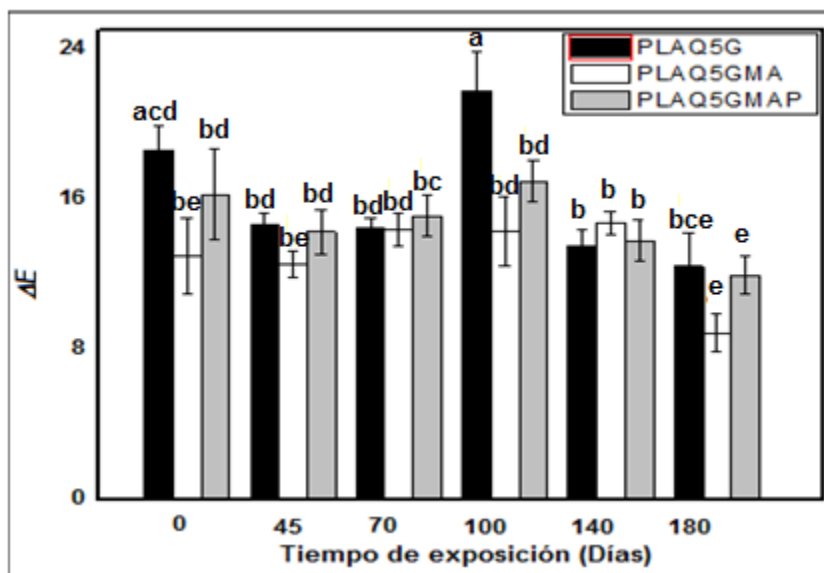


Figura 30. Parámetro de color  $\Delta E$  de las muestras de PLA con quitosano al 5% peso, expuestas a la intemperie. Literales indican diferencias significativas ( $P < 0.05$ ).

En los Anexos 10-15 se presentan las tablas con los resultados del análisis de varianza (ANOVA) realizado a partir de los datos experimentales en los diferentes parámetros de color presentados en esta sección.

Se han seleccionado las formulaciones PLAGMAP, PLAQ3GMAP y PLAQ5GMAP con base en los ensayos mecánicos de los biocompuestos, considerando que estas formulaciones presentaron los valores superiores e inferiores en las propiedades mecánicas. Se observó que las tres formulaciones seleccionadas contienen peróxido de dicumilo, así como los otros tres aditivos (glicerol y anhídrido maleico) en sus formulaciones. En virtud de lo anterior, se utilizarán estas tres formulaciones para los análisis que se describen a continuación.

### Análisis Morfológico

En la Figura 31 se muestra una composición de imágenes de los biocompuestos: A) PLAGMAP, B) PLAQ3GMAP y C) PLAQ5GMAP a diferentes tiempos de exposición (0, 100 y 180 días). Al inicio de la exposición (0 días), a simple vista no se notaron fracturas en la superficie de los

biocompuestos, así como tampoco se aprecian cambios en la textura de estos. Sin embargo, después de 100 días de exposición, se comenzaron a observar que las partículas de quitosano se encontraban más visibles en la superficie del material, es decir, al manipular los biocompuestos se notó que había desprendimiento de las partículas. A este proceso se denomina erosión, el viento del sitio de ensayo puede contener y/o transportar partículas de polvo o arena, las cuales son abrasivas a la superficie del biocompuesto. Después de 180 días de exposición, los biocompuestos se habían tornado en materiales muy frágiles, los cuales se rompían durante su recolecta en el panel de exposición o bien durante su manipulación para los diferentes análisis. Así mismo, es posible corroborar el cambio en el color de los biocompuestos, en los cuales se nota evidentemente el color amarillo. Los puntos de color café que se observan en las muestras al día 0, disminuyen su intensidad al transcurrir el tiempo de exposición. En general, se establece que las muestras tienden a presentar una tonalidad final entre amarillo y verde, estos cambios han sido corroborados con el análisis de color, los cuales se explicaron en la sección anterior.

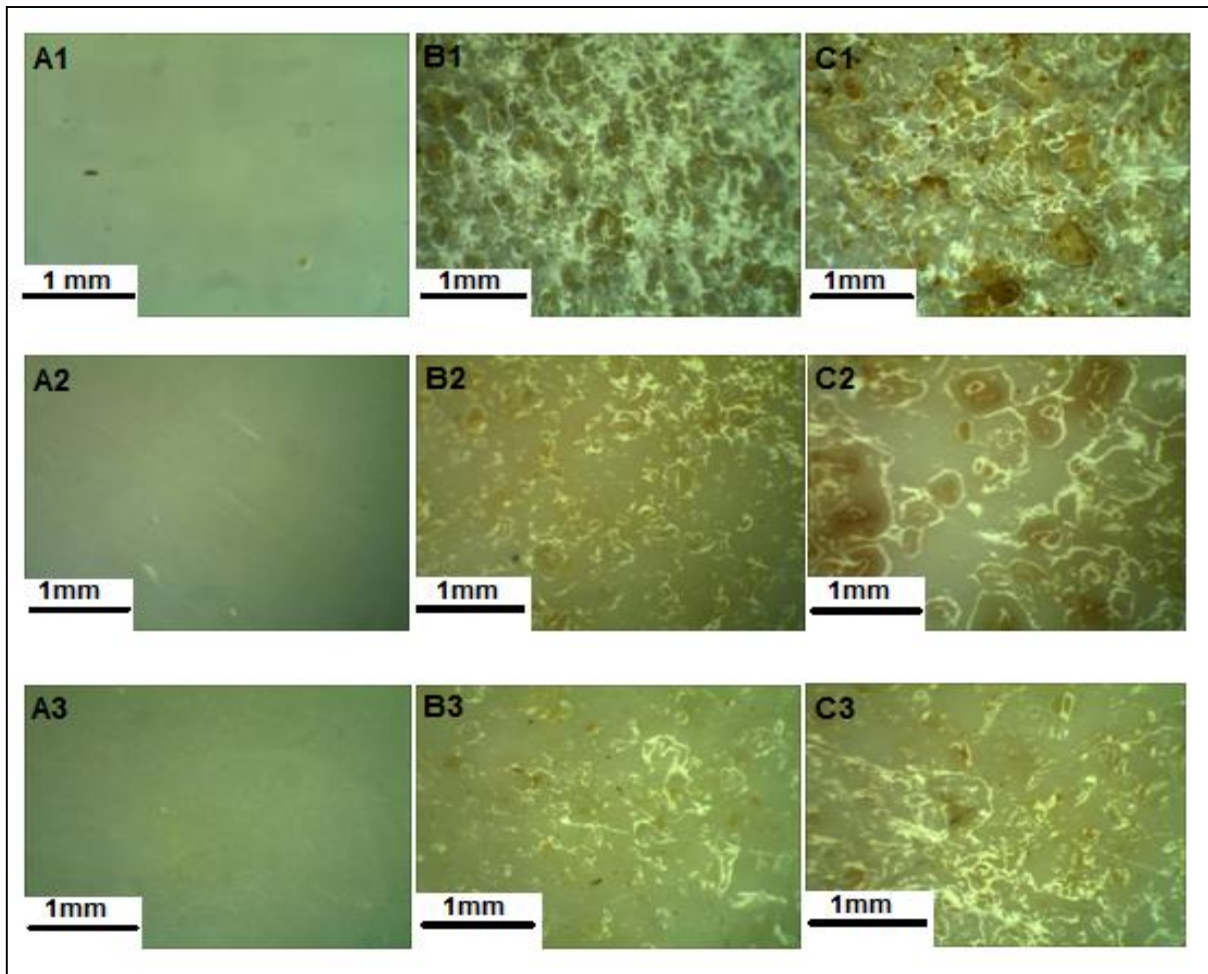


Figura 31. Imágenes de estereoscopio de la superficie de los biocompuesto a una magnificación de 3X: A) PLAGMAP, B) PLAQ3GMAP y C) PLAQ5GMAP a diferentes días de exposición: Día 0 (1), día 100 (2) y día 180 (3).

### **Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier con Reflexión Total Atenuada (ATR-FTIR)**

En la Figura 32 (A) y 32 (B) se muestran los espectros de FTIR de las muestras en dos regiones del IR, las cuales corresponden desde el día 0 (a) hasta el día 180 (f) para la formulación sin quitosano (PLAGMAP). Se observa que esta muestra a 0 días de exposición presenta una señal débil alrededor de  $3389\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a la banda de los grupos hidroxilo (-OH) provenientes de las partes terminales de la cadena de PLA, así como del agua absorbida como

lo reporta Zou y col. (2009). Se observa la disminución de dicha banda al pasar los días, lo cual puede atribuirse a la pérdida del agua absorbida con la llegada de los días más calurosos del año (julio-agosto), para finalizar con días húmedos (septiembre) donde se puede apreciar nuevamente una banda muy débil de -OH (Figura. 37(A) f). Las bandas ubicadas en  $2994\text{ cm}^{-1}$  y  $2945\text{ cm}^{-1}$  corresponden al estiramiento de grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ), los cuales solo presentan ligeros cambios hasta los 100 días de exposición, pero a 140 y 180 días se observan corrimientos en estas señales. Se puede observar que la muestra expuesta por 180 días presenta esta señal muy débil, esto posiblemente se debe a la ruptura de las cadenas del polímero. En la Figura 31(B), la banda alrededor de  $1744\text{ cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del grupo carbonilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) presente en la estructura del PLA, se observa que al transcurrir el tiempo de exposición, esta señal se ve más pronunciada, lo cual es un indicativo de que está ocurriendo la degradación del polímero (ruptura de cadenas y disminución del peso molecular), tal como lo reporta Rodríguez y col. (2014) en muestras de polietileno y quitosano. Además, las bandas ubicadas en  $1451\text{ cm}^{-1}$  y  $1381\text{ cm}^{-1}$  corresponden a las flexiones de los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ) y no se presentan cambios significativos en la intensidad de estas bandas. Al igual que las bandas de absorción atribuidos al estiramiento de los enlaces éster ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ) y éter ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) alrededor de  $1266\text{ cm}^{-1}$  y  $1179\text{ cm}^{-1}$ , tampoco presentaron cambios en la intensidad y forma de su señal durante la exposición, indicando que estos enlaces no sufren rupturas y más bien actúan como cromóforos en el biocompuesto debido a sus electrones desapareados. Las bandas alrededor de  $1172\text{ cm}^{-1}$ ,  $1076\text{ cm}^{-1}$ , y  $1039\text{ cm}^{-1}$  pueden atribuirse a las vibraciones de los enlaces ( $\text{C}-\text{O}$ ) relacionados al grupo OH, siendo la primera banda un enlace terciario, y las dos siguientes corresponden a enlaces primarios. En estas bandas se puede ver que existe una mejor definición de la señal de estas bandas a partir de los 45 días y hasta el final de la exposición. Por último, se observaron que en las bandas en  $867\text{ cm}^{-1}$  y  $754\text{ cm}^{-1}$  no hay cambios significativos y estas bandas corresponden a las fases amorfas y cristalinas del PLA respectivamente, de acuerdo con Spiridon y col. (2013).

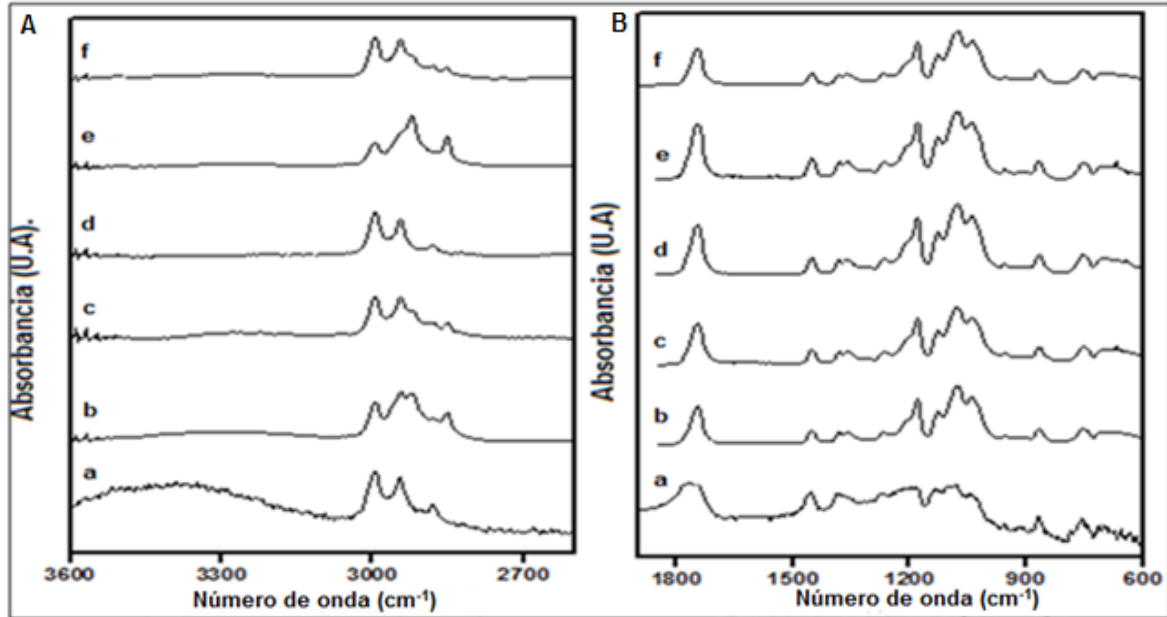


Figura 32. Espectro de FTIR para la muestra PLAGMAP. (A) (3600-2600  $\text{cm}^{-1}$ ) y (B) (1900-600  $\text{cm}^{-1}$ ), a diferentes tiempos de exposición: (a) 0, (b) 45, (c) 70, (d) 100, (e) 140 y (f) 180 días.

En la Figura 33 (A) y 33 (B) se observan los espectros de FTIR de las muestras en dos regiones del IR, las cuales corresponden a la formulación PLAQ3GMAP, para el día 0 (a) al día 180 (f) de exposición. La amplia señal a 3390  $\text{cm}^{-1}$  al día 0 corresponde al estiramiento de los grupos OH y NH, que al pasar el tiempo de exposición estos compuestos pueden experimentar la pérdida de estos grupos funcionales y se muestra con una menor intensidad de la señal al transcurrir el tiempo. Sin embargo, al día 180 (Figura. 38(A) f), se aprecia una banda muy tenue la cual debido a la llegada de días lluviosos puede corresponder a absorción de humedad dadas las características higroscópicas del PLA y el quitosano. La señal alrededor de 2944  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento de los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ), los cuales se puede apreciar que sufren cambios graduales en su intensidad con el tiempo de exposición. En la Figura 38(B), la banda que aparece alrededor de 1744  $\text{cm}^{-1}$  corresponde al estiramiento del grupo carboxilo ( $\text{C}=\text{O}$ ), conforme transcurre el tiempo de exposición, se observa mayor intensidad en dicha banda. Además, se puede apreciar la señal de flexión de los grupos metileno en 1449 y 1362  $\text{cm}^{-1}$ , lo cual confirma la presencia de estos grupos. En 1226 y 1179  $\text{cm}^{-1}$  se observan las bandas de estiramiento de los enlaces éster ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ) y éter ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) respectivamente, que al igual que las formulaciones sin quitosano, no sufren cambio con el tiempo de exposición. En el espectro no se aprecian las

bandas características de las aminas primarias y secundarias del quitosano (entre  $1655$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$ ), esto puede deberse posiblemente a la baja concentración de este en las formulaciones. Las demás bandas podrían estar ocultando a los grupos amino, o estas pudieran estar interactuando con las cadenas del polímero tal como lo sugiere Martínez y col. (2013) en su trabajo con quitosano, polietileno de baja densidad y el copolímero de etilen-ácido acrílico. Además, las bandas en  $1126\text{ cm}^{-1}$ ,  $1076\text{ cm}^{-1}$  y  $1039\text{ cm}^{-1}$  aparecen con mayor intensidad, donde los enlaces C-O atribuidos al OH, así como enlaces N-C de las aminas. También se aprecia una pequeña banda alrededor de  $955\text{ cm}^{-1}$  la cual corresponde a los enlaces glucosídicos  $\beta$  (1,4) presentes en el quitosano según reportó Wu y col. (2014). Por último, se observan las tenues bandas que corresponden a las fases amorfas y cristalinas del PLA alrededor de  $866\text{ cm}^{-1}$  y  $753\text{ cm}^{-1}$  no presentan modificación alguna con el tiempo de exposición.

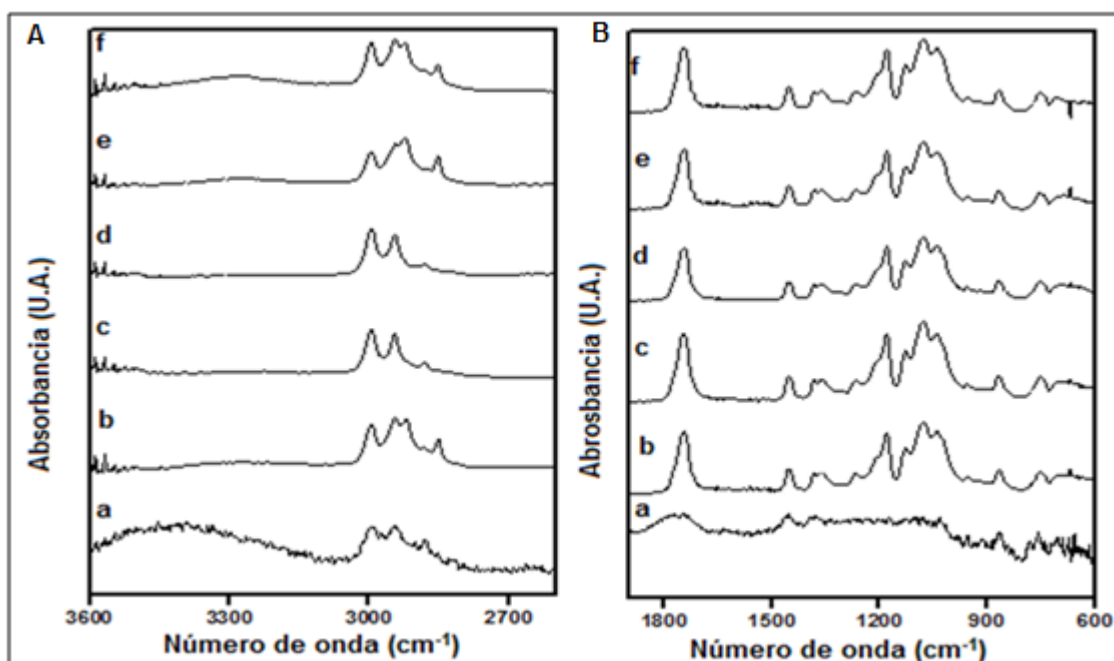


Figura 33. Espectros de FTIR de la formulación PLAQ3GMAP. (A) ( $3600\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ ) y (B) ( $1900\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ ) a diferentes tiempos de exposición: (a) 0, (b) 45, (c) 70, (d) 100, (e) 140 y (f) 180 días.

En la Figura 34 (A) y 34 (B) se aprecia el espectro de FTIR a dos diferentes regiones del IR para la formulación PLAQ5GMAP desde el día 0 (a) al día 180 (f) de exposición. Al día 0 al igual que las formulaciones anteriores se observa una amplia señal a  $3380\text{ cm}^{-1}$ , la cual corresponde a los grupos OH y NH, y al pasar el tiempo de exposición esta desaparece. Sin embargo, al día 140 esta banda aparece de nuevo, posiblemente por absorción de humedad de la muestra. Además, la señal de estiramiento de los grupos metileno ( $\text{CH}_2$ ) se observa en  $2995\text{ cm}^{-1}$ , la cual van cambiando su intensidad con el tiempo de exposición, esto podría ser debido a la ruptura de las cadenas del polímero. La banda de estiramiento del grupo carboxilo ( $\text{C}=\text{O}$ ) alrededor de  $1744\text{ cm}^{-1}$  que, al igual que las formulaciones anteriores, se hace más pronunciada al pasar el tiempo de exposición. Así mismo, se observa la flexión de los grupos metileno entre  $1453$  y  $1362\text{ cm}^{-1}$  no presentan cambios significativos en su señal. Además, las bandas de los grupos aminos en  $1655$  y  $1560\text{ cm}^{-1}$  no se observan en esta muestra quizás porque están enmascaradas con otra banda o su señal es muy débil. La señal de los enlaces éster ( $\text{O}=\text{C}-\text{O}$ ) y éter ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ) aparecen en  $1266$  y  $1179\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente; el grupo éter presenta mayor intensidad en su señal con el tiempo de exposición, no así el grupo éster. Las bandas correspondientes a los enlaces C-O atribuidas al grupo OH que aparecen cerca de  $1127$ ,  $1077$  y  $1039\text{ cm}^{-1}$ , como la formulación anterior se observaron que estas bandas más pronunciadas se deben a los enlaces C-N de las aminos. La tenue señal de los enlaces glucosídicos  $\beta$  (1,4) aparece alrededor de  $955\text{ cm}^{-1}$ , y de las bandas en  $865\text{ cm}^{-1}$  y  $755\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las fases amorfas y cristalinas del PLA, respectivamente; no presentan cambios significativos en su intensidad para esta formulación.



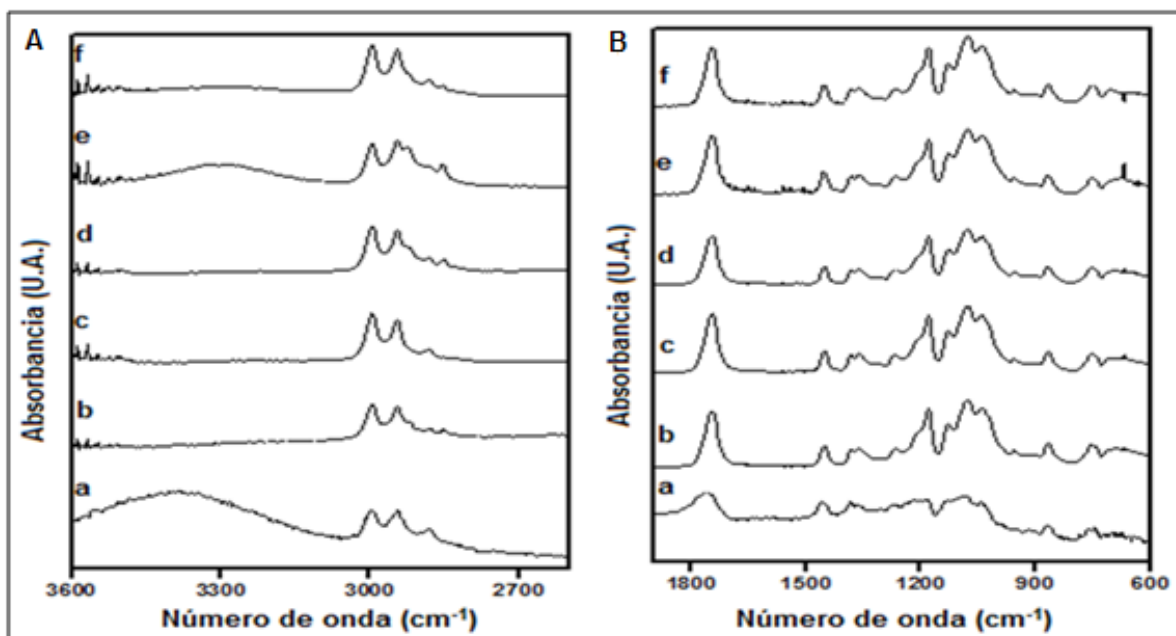


Figura 34. Espectros de FTIR de la formulación PLAQ5GMAP. (A) ( $3600-2600\text{ cm}^{-1}$ ) y (B) ( $1900-600\text{ cm}^{-1}$ ) a diferentes tiempos de exposición: (a) 0, (b) 45, (c) 70, (d) 100, (e) 140 y (f) 180 días.

De acuerdo a las señales que se encuentran presentes en los diferentes espectros anteriores, estos coinciden con los grupos funcionales presentes de la estructura propuesta por Burrola (2014) la cual se muestra en la Figura 35. Si bien esta estructura propuesta no está corroborada en su totalidad, por medio del análisis de FTIR realizado, en este trabajo se han identificado los grupos funcionales característicos y de la evolución que estos presentan con la exposición de intemperismo natural. Se reconoce que se necesita de otros estudios para comprobación.

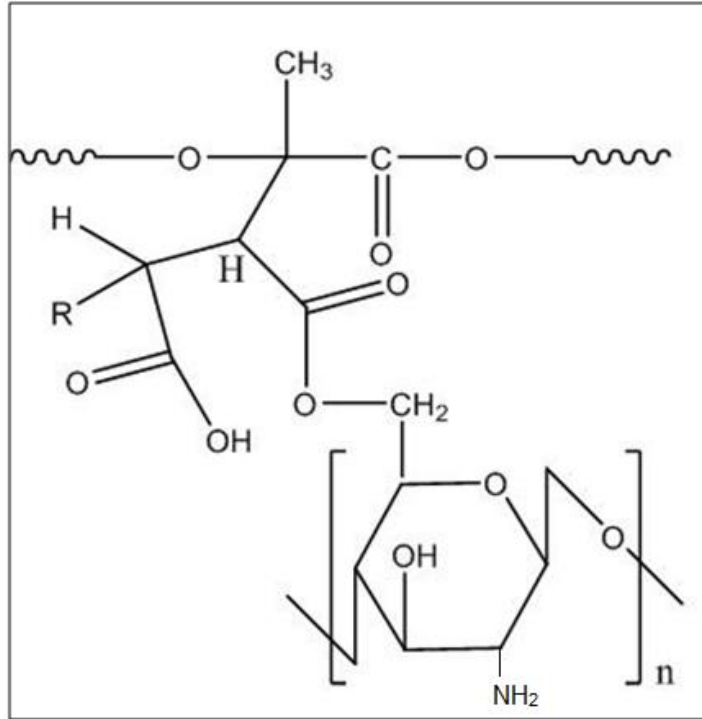


Figura 35. Estructura propuesta para el producto formado entre PLA y quitosano, utilizando anhídrido maleico como compatibilizante (Burrola, 2014).

### Análisis Termogravimétrico (TGA)

En la Figura 36 se presentan los termogramas de las formulaciones PLAGMAP al día 0, 100 y 180. En los termogramas se observa una ligera diferencia de la estabilidad de las muestras en función de la temperatura. Además es posible de apreciar que las tres muestras a diferentes tiempos de exposición, presentan una degradación en una sola etapa (Figura 36A). Sin embargo, se observó que a los días 100 y 180 se presenta un corrimiento en la estabilidad (disminución de la temperatura en la cual inicia el proceso de descomposición) en el termograma, esto se debe posiblemente a la pérdida de peso molecular del PLA. En la derivada (Figura 36B) del termograma, se observa que la degradación se lleva a cabo en el rango de temperatura ubicado entre 280°C y 380 °C, estos son similares a lo reportado por Zou y col. (2009). Además se puede observar una pequeña caída entre 150 y 175 °C, el cual se debe al plastificante presente (glicerol) en el biocompuesto como sugiere Quiroz y col. (2014). Las temperaturas de descomposición máximas

de esta formulación se encuentran en 364, 360 y 364 °C para los días 0, 100 y 180 respectivamente.

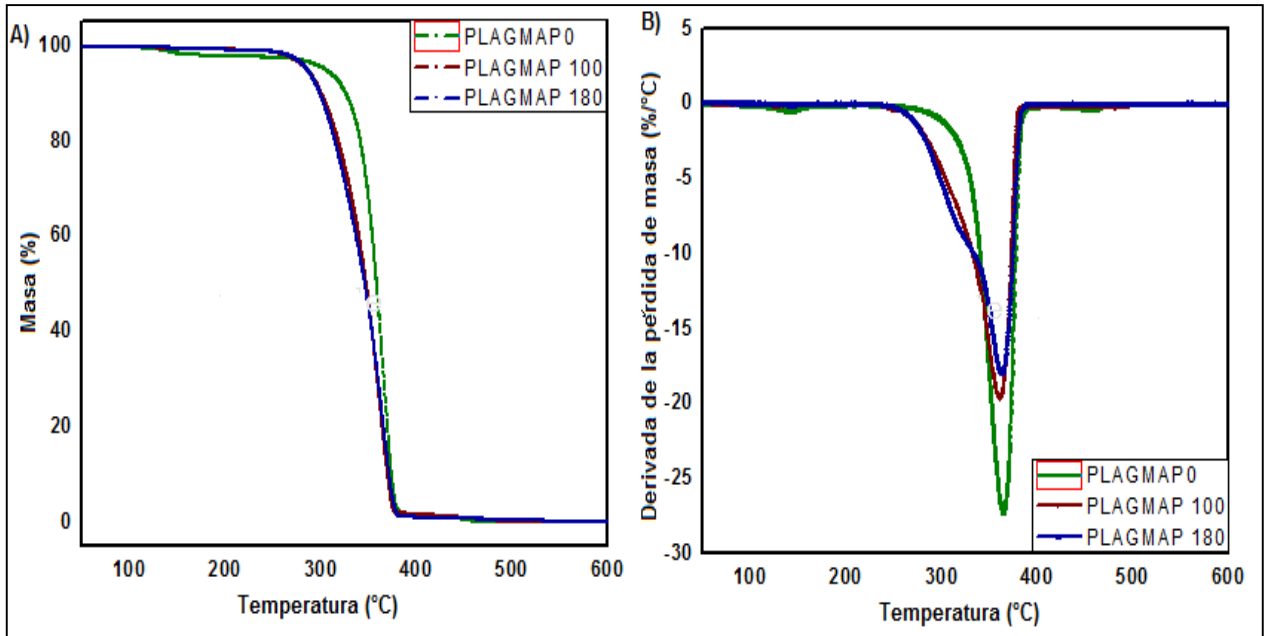


Figura 36. Termograma (A) y derivadas (B) del análisis termogravimétrico para la formulación PLAGMAP a diferentes días de exposición: 0, 100 y 180.

En la Figura 37 se muestran los termogramas (Figura 37A) y derivadas de los termogramas (Figura 37B) para la formulación PLAQ3GMAP a diferentes días de exposición. Se puede ver, que a diferencia de la formulación sin quitosano, estas presentan mejor estabilidad con la temperatura. Además, comparten la similitud de tener una sola etapa de degradación, la cual comienza alrededor de 280°C y termina en 380°C, como ocurrió en la formulación anterior. Spiridon y col. (2013) reportan que la adición del quitosano produce un descenso en la temperatura de degradación, sin embargo sus biocompuestos de PLA y quitosano no presentan plastificantes ni compatibilizantes, los cuales pueden jugar un papel importante en la estabilidad térmica de los compuestos que aquí se presentan. Las temperaturas de descomposición máximas de esta formulación se ubican en 365, 368 y 365 °C para los días 0, 100 y 180, respectivamente.

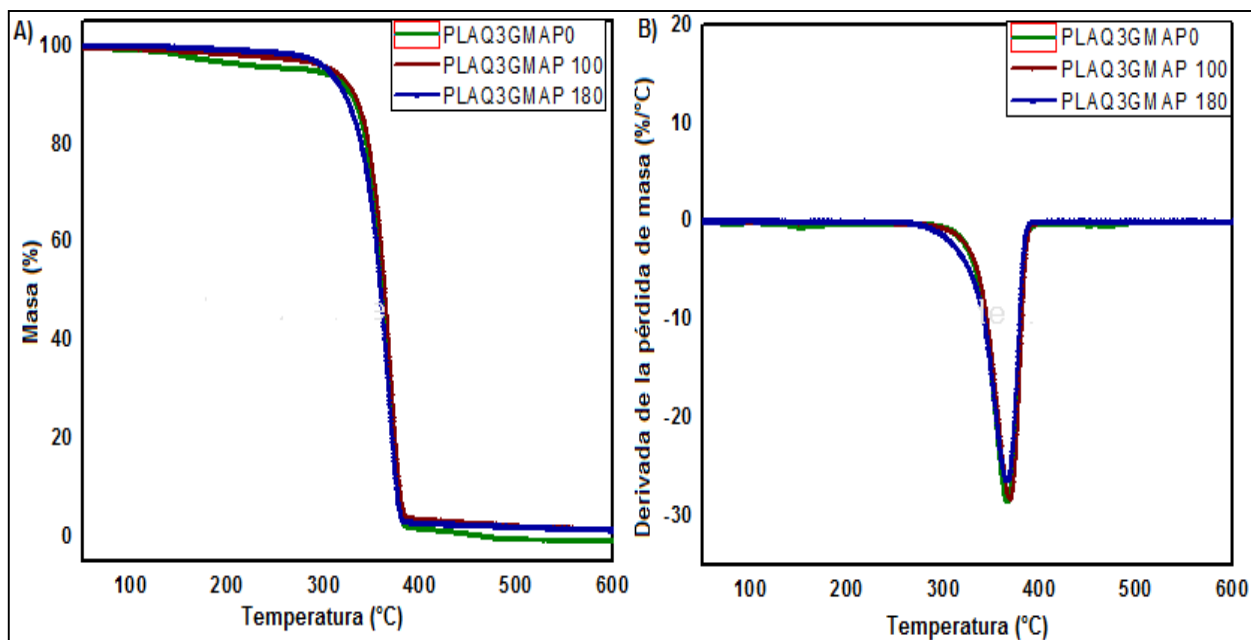


Figura 37. Termograma (A) y derivadas (B) del análisis termogravimétrico para la formulación PLAQ3GMAP a diferentes días de exposición: 0, 100 y 180.

En la Figura 38 se observan los termogramas (Figura 38A) y las derivadas de estos termogramas (Figura 38B) para la formulación PLAQ5GMAP a diferentes días de exposición. Se observa que esta formulación a los diferentes días de exposición (100 y 180 días), presenta mayor estabilidad térmica en comparación con la formulación PLAQ5GMA0 (0 días), así como de presentar la degradación en una sola etapa y a los mismos intervalos de temperatura (280-380 °C). También se observa que la inflexión en termograma se debe al efecto combinado del glicerol presente y a la poca estabilidad a 0 días de exposición. Las temperaturas de descomposición máximas se ubican en 367, 365 y 365 °C para los días 0, 100 y 180, respectivamente.

Bonilla y col. (2013) reportaron que el quitosano presenta una degradación en dos etapas, siendo la primera debido a la humedad, pérdida de agua absorbida y residuos de ácido acético, y la segunda corresponde a la descomposición de la estructura del polisacárido del quitosano. Sin embargo, no es posible apreciar esta segunda etapa debido a que se traslapa con la del PLA, así como a la baja concentración de quitosano en el biocompuesto.

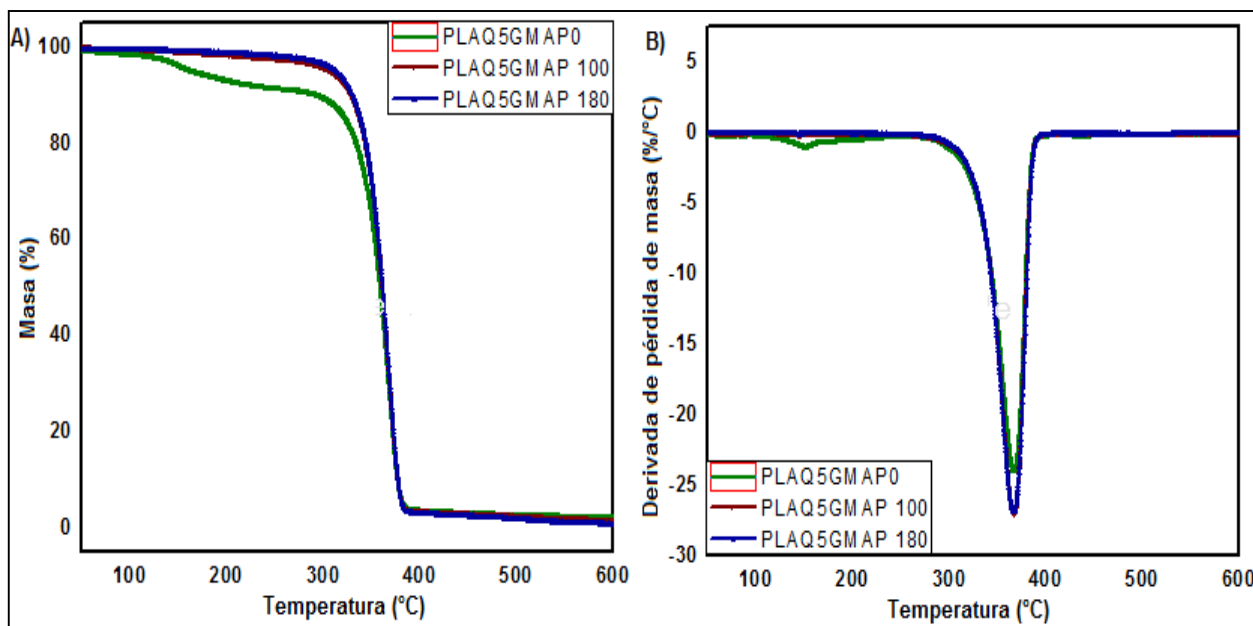


Figura 38. Termograma (A) y derivadas (B) del análisis termogravimétrico para la formulación PLAQ5GMAP a diferentes días de exposición: 0 ,100 y 180.

### Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

En las Tablas 2, 3 y 4 se presentan los parámetros térmicos calculados a partir del análisis por DSC de las muestras PLAGMAP, PLAQ3GMAP y PLAQ5GMAP, respectivamente; en tres diferentes periodos de exposición (0, 100 y 180 días). Los parámetros térmicos que se han calculado en las muestras son: temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de cristalización ( $T_c$ ), entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ), temperatura de fusión ( $T_f$ ), entalpía de fusión total ( $\Delta H_{fT}$ ) y grado de cristalización ( $\chi$ ), para los dos ciclos de calentamiento a los que se sometieron las muestras de las diferentes formulaciones. Para propósitos de análisis y de discusión, se han considerado los parámetros del segundo calentamiento, ya que los parámetros calculados en el primer calentamiento corresponden al procesamiento del material y con este calentamiento se borra el historial térmico de este. La historia térmica de algunos polímeros tiene una influencia particular en el re-arreglo de las fases amorfa/cristalina y con las propiedades fisicoquímicas, como es el caso del PLA. Es importante mencionar que la temperatura de fusión y el calor de fusión del PLA, son influenciados por la historia térmica aplicada durante la síntesis o procesamiento de

polímeros, por ejemplo, de recocido (annealing) durante el procesamiento. Algunos polímeros semi-cristalinos tienen lenta capacidad de cristalización, como es el caso del PLA, que no alcanza a cristalizar durante el enfriamiento y por lo tanto cristalizan durante el segundo ciclo de calentamiento (cristalización en frío o cold crystallization). En consecuencia, la temperatura de fusión puede aparecer como doble pico (Tf1 y Tf2) debido a que contiene diferentes tipos de cristales. Los comportamientos de fusión del PLA son complejos en cuanto a su aparición como una fusión múltiple y polimorfismo (Yasiniwa y col., 2004; Di Lorenzo, 2006).

En la Tabla 2 se muestra que la formulación PLAGMAP no experimenta cambio significativo en la Tg y Tc, con respecto al tiempo de exposición. La estabilidad de estos parámetros (Tg y Tc) estaría indicando que no hay cadenas cortas del PLA, la rigidez de las cadenas es motivada por el anhídrido maleico que mejora la interacción o la asociación de los grupos funcionales y la cadena alifática del PLA.

Tabla 2. Parámetros térmicos obtenidos por DSC de la formulación PLAGMAP, para los dos ciclos de calentamiento a diferentes tiempos de exposición.

Parámetro	Día 0		Día 100		Día 180	
	1er ciclo	2º ciclo	1er ciclo	2º ciclo	1er ciclo	2º ciclo
Tg (°C)	60.31	55.18	57.37	55.41	61.95	55.84
Tc (°C)	110.61	111.50	103.26	111.50	102.52	111.93
$\Delta H_c$ (J/g)	-37.70	-36.09	-29.28	-39.14	-37.49	-56.10
$\chi$ (%)	ND	38.80	ND	42.08	ND	60.32
Tf1 (°C)	143.36	143.45	143.30	145.19	152.18	145.03
Tf2 (°C)	149.80	150.42	152.44	153.29	ND	153.14
$\Delta H_{fT}$ (J/g)	5.52	33.48	31.33	32.47	ND	49.45

ND: No determinado

Esta organización que mantiene las cadenas de PLA durante todo el tiempo de la exposición, coincide con lo reportado por Iovino y col (2008), sin embargo, los parámetros que involucran cambios de fase (Tf,  $\Delta H_c$  y  $\Delta H_f$ ) presentan valores diferentes en comparación con los obtenidos a 0 días. La entalpía de cristalización ( $\Delta H_c$ ) se incrementó con el tiempo de exposición,

pasando de 36 a 56 J/g. Este incremento de la energía exotérmica indica un aumento de la cristalinidad del PLA causada por formación de fases cristalinas en las cadenas del polímero por la exposición a la intemperie, como se corrobora en la cristalinidad de esta formulación que cambia de 38.8 a 60.3%. En el termograma (Anexo 16) se muestra la doble temperatura de fusión de las muestras, la primera ocurre entre 143 y 145 °C y la segunda entre 150 y 153 °C. Sin embargo, la entalpía de fusión total ( $\Delta H_{fT}$ ) aumenta con el tiempo de exposición. Este comportamiento se debe a que el PLA presenta un reordenamiento de sus cadenas, lo cual crea una mayor cantidad de pequeñas fases cristalinas y por tanto requieren de mayor energía para fundir.

En la Tabla 3 se muestran los parámetros térmicos de los dos ciclos de calentamiento para la formulación PLAQ3GMAP, a diferentes tiempos de exposición. Se puede observar que la  $T_g$  es de aproximadamente 56°C, la cual es ligeramente superior al de las formulaciones sin quitosano. Esto indica que el quitosano en la matriz de PLA restringe en cierta medida el movimiento de las cadenas de PLA. La  $T_c$  presenta un incremento de 105 a 116°C, este aumento es mayor en comparación con las formulaciones sin quitosano, lo cual indica que este actúa como un agente de nucleación promoviendo un incremento de la  $T_c$  en función del tiempo de exposición, este comportamiento se ha reportado por Bonilla y col. (2013). Además, se observa un ligero incremento de la  $\Delta H_c$  y del % de  $\chi_a$  a los 180 días de exposición, lo cual se explica por aquellas cadenas fragmentadas de PLA que tienen la capacidad de nuclear (formar pequeñas zonas cristalinas) alrededor de las partículas de quitosano, como lo reporta Battezzore y col (2011). La  $T_{f2}$  se mantiene constante en 153°C, pero  $T_{f1}$  presenta un incremento con el tiempo exposición, lo cual corrobora que la fusión de cadenas cortas de PLA tiene lugar. En cuanto a la  $\Delta H_{fT}$  sigue la misma tendencia, es decir de incrementarse con el tiempo de exposición, lo cual indica un mayor número de zonas cristalinas y por lo tanto, se requiere mayor energía para su fusión.

Tabla 3. Parámetros térmicos obtenidos por e DSC de la formulación PLAQ3GMAP, para los dos ciclos de calentamiento a diferentes tiempos de exposición.

Parámetro	Día 0		Día 100		Día 180	
	1er ciclo	2º ciclo	1er ciclo	2º ciclo	1er ciclo	2º ciclo
Tg (°C)	61.39	56.66	59.89	56.05	60.10	56.80
Tc (°C)	104.95	105.35	104.98	116.44	103.57	116.27
$\Delta H_c$ (J/g)	-23.82	-28.79	-24.62	-29.41	-24.01	-30.86
$\chi$ (%)	ND	30.59	ND	32.60	ND	34.20
Tf1 (°C)	144.65	144.63	143.72	146.91	143.93	147.03
Tf2 (°C)	153.47	153.99	152.38	153.25	152.89	153.81
$\Delta H_{fT}$ (J/g)	25.53	24.87	27.38	28.25	28.29	30.99

ND: no determinado

La Tabla 4 presenta los parámetros de la formulación PLAQ5GMAP a diferentes días de exposición. Los valores de Tg son similares a los de las formulaciones con quitosano al 3% en peso, lo que sugiere que al aumentar la cantidad de quitosano, la Tg no presenta gran variación. La Tc al igual que la formulación anterior, presenta un incremento de 106 a 117 °C, lo que sugiere que el quitosano actúa como agente de nucleación en el biocompuesto. En cuanto a la  $\Delta H_c$  esta presenta un aumento mayor que la formulación anterior, lo cual puede deberse a la formación de mayor número de regiones cristalinas alrededor de las partículas de quitosano. Las Tf1 y Tf2 se mantienen casi constantes en 145-147 y 153 °C, mientras que las  $\Delta H_{fT}$  siguen las mismas tendencias que la formulación anterior.

Las tres formulaciones presentaron un aumento en el % de cristalinidad ( $\chi$ ) con el tiempo de exposición, esto se debe a que el PLA sufre ruptura de cadenas, las cuales al someterse al calentamiento, estas pueden moverse y formar pequeñas regiones cristalinas en la matriz. Además, cuando el quitosano está presente en dos de las formulaciones este actúa como agente de nucleación y como se mencionó anteriormente, promueve la formación de regiones cristalinas alrededor de estas partículas.



Tabla 4. Parámetros térmicos obtenidos por e DSC de la formulación PLAQ5GMAP, para los dos ciclos de calentamiento a diferentes tiempos de exposición.

Parámetro	Día 0		Día 100		Día 180	
	1er ciclo	2º ciclo	1er ciclo	2º ciclo	1er ciclo	2º ciclo
Tg (°C)	61.39	56.82	60.99	57.25	59.65	57.52
Tc (°C)	104.46	106.33	105.87	117.57	103.57	117.87
$\Delta H_c$ (J/g)	-19.25	-25.33	-24.76	-31.70	-25.51	-35.62
$\chi$ (%)	ND	28.67	ND	35.88	ND	40.31
Tf1 (°C)	144.76	145.12	144.94	147.65	143.62	147.31
Tf2 (°C)	152.95	153.51	153.51	153.96	152.83	153.83
$\Delta H_{fT}$ (J/g)	23.04	26.84	27.58	29.14	27.60	28.92

ND: no determinado

### Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 39 se presentan las micrográficas por microscopia electrónica de barrido de los biocompuestos A) PLAGMAP, B) PLAQ3GMAP y C) PLAQ5GMAP, a diferentes días de exposición (0, 100 y 180) y a la magnificación de 500X. Al inicio de la prueba (día 0), la superficie de las diferentes formulaciones se observan lisas, homogéneas y en las formulaciones con quitosano no se aprecian estas partículas de manera superficial. Sin embargo, al transcurrir el tiempo de exposición (día 100), las partículas de quitosano son más evidentes en la superficie del biocompuesto haciendo que este sea más áspero en comparación con las muestras del día 0. Además, se observó la aparición de pequeñas fracturas (agrietamiento) superficiales en el material. Después de 180 días de exposición, el biocompuesto se degradó en mayor medida, presentando microfracturas mucho más extensas y profundas. Estas microfracturas ocasionadas por la exposición de las muestras a la intemperie, reducen las interacciones de las cadenas del polímero y/o el quitosano, así como las propiedades mecánicas del biocompuesto, similar a lo reportado por Spiridon y col (2013). Se observó un mayor daño en las formulaciones con quitosano, asumiendo que la presencia de este, aumenta de forma considerable el daño ocasionado a los biocompuestos, al estar expuestos a la intemperie.

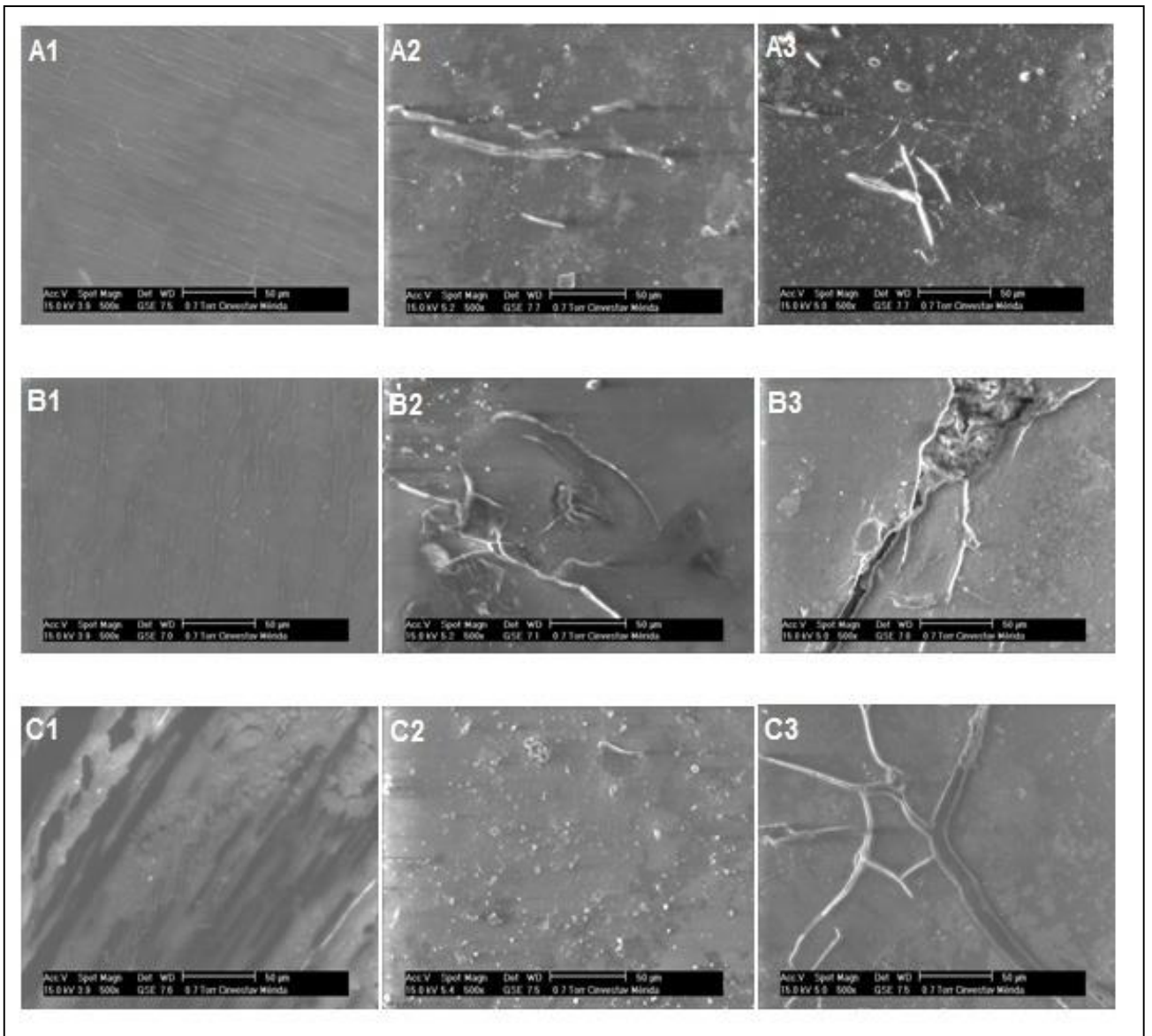


Figura 39. Micrografías de los biocompuestos A) PLAGMAP, B) PLAQ3GMAP y C) PLAQ5GMAP a diferentes días de exposición: Día 0 (1), día 100 (2) y día 180 (3) a una magnificación de 500X.

### Mecanismo de Degradación

Los biocompuesto ensayados en este trabajo se sometieron al proceso de degradación foto-oxidativa, por la acción de la luz como un primer agente, aunado a las condiciones ambientales. Es por lo que en el proceso de degradación se debe considerar dos factores: luz y medio

ambiente (temperatura, humedad y condensación). Los materiales que se han considerado en este estudio son: PLA + glicerol (PLAG), PLA + glicerol + anhídrido maleico (PLAGMA) y PLA + glicerol+ anhídrido maleico + peróxido de dicumilo (PLAGMAP). A las formulaciones anteriores se le incorporó quitosano (3 y 5% peso).

### **Degradación de la Matriz de PLA**

Los polímeros sintéticos son susceptibles a la degradación iniciada por la luz UV y la visible. Esta degradación ocurre en las partes éter de los segmentos móviles del polímero y generan ésteres, aldehídos, formiatos, propilos como grupos terminales (Nagai y col, 2005). La radiación UV posee suficiente energía para el rompimiento del enlace C-C (375 kJ/mol equivalente a 320 nm) (Singh y Sharma, 2008), además, las diferentes longitudes de onda de la región UV causan degradación de los plásticos. Por ejemplo a 300 nm para polietileno (PE) y a 370 nm para polipropileno (PP) (Mark y col, 1986). Los efectos visuales de la degradación de la matriz son el amarillamiento, la pérdida de propiedades mecánicas, cambios en el peso molecular y su distribución (Hamid y col, 1991; Martin y col, 2003). Basándose en los resultados reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo se proponen dos esquemas del mecanismo de fotodegradación para los biocompuesto, los cuales se presentan en las Figuras 40 y 41. En la Figura 39 se describe el esquema de la fotodegradación de la matriz de PLA en el biocompuesto únicamente. Los autores que han estudiado la fotodegradación del PLA coinciden en señalar que los efectos principales son la reducción del peso molecular y la pérdida de propiedades mecánicas. Sin embargo, pocos señalan el mecanismo de la fotodegradación que tiene lugar en este biopolímero. Bocchini y col. (2010) reportaron el mecanismo de la fotodegradación de nanocompuestos en una matriz de PLA mediante fotooxidación artificial, los autores describieron un mecanismo basado en la propagación de la cadena de hidroxiperóxidos (propagación, ramificación y ruptura).

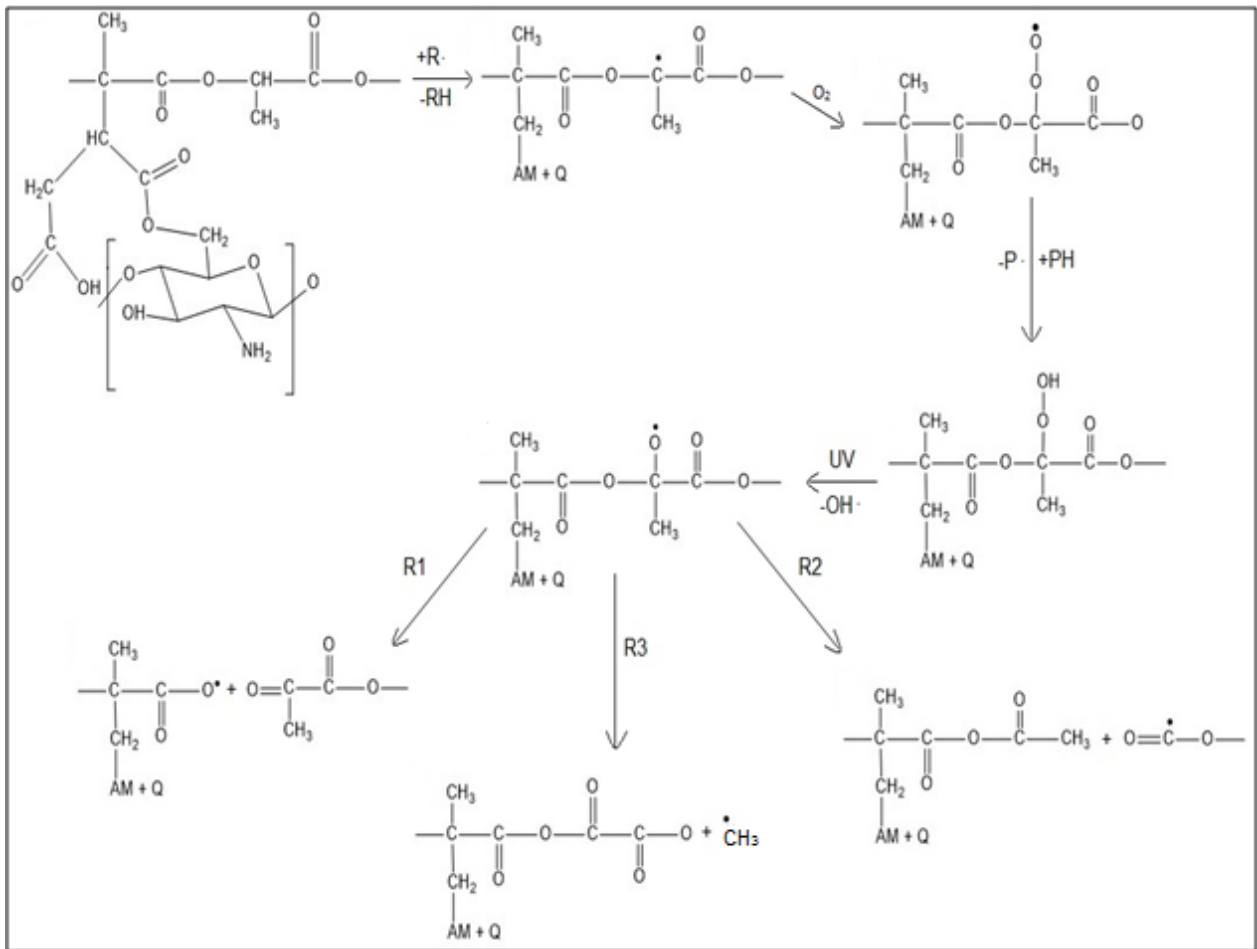


Figura 40. Esquema del mecanismo de fotodegradación para el biocompuesto de PLA + anhídrido maleico + quitosano considerando la fotólisis de la matriz del PLA.

Por otro lado, la otra especie química que puede fotodegradarse es el quitosano, en la Figura 41 se presenta el mecanismo de fotodegradación del quitosano considerando la fotólisis del PLA. La fotodegradación de los polisacáridos (celulosa, almidón, quitosano, etc.) involucran la ruptura de cadenas, de hidrólisis, de hidrometilación y la ruptura de cadenas en el anillo glucosídico (Merle y Fouassier, 1982; Andrady y col, 1996). En la Figura 41 se presentan dos alternativas en las cuales la fotodegradación del quitosano podría tener lugar, la primera es una reacción reversible en donde la N-acetilglucosamina forma un radical acetil y amino en la molécula del quitosano. La otra alternativa, es la ruptura de la cadena del quitosano en el enlace glucosídico y generando un radical de glucosamina y N-acetilglucosamina.

La evidencia espectroscópica de este trabajo permite corroborar de manera parcial los mecanismos propuestos, ya que los incrementos en los grupos carbonilos, cambios en las bandas de los grupos metileno, hidroxilo, amino, de los biocompuestos expuestos a intemperismo lo han demostrado en las especies.

Aunque estos son posibles mecanismos que puedan explicar los cambios observados, se requiere de otras herramientas para elucidar completamente el mecanismo de fotodegradación de estos biocompuesto.

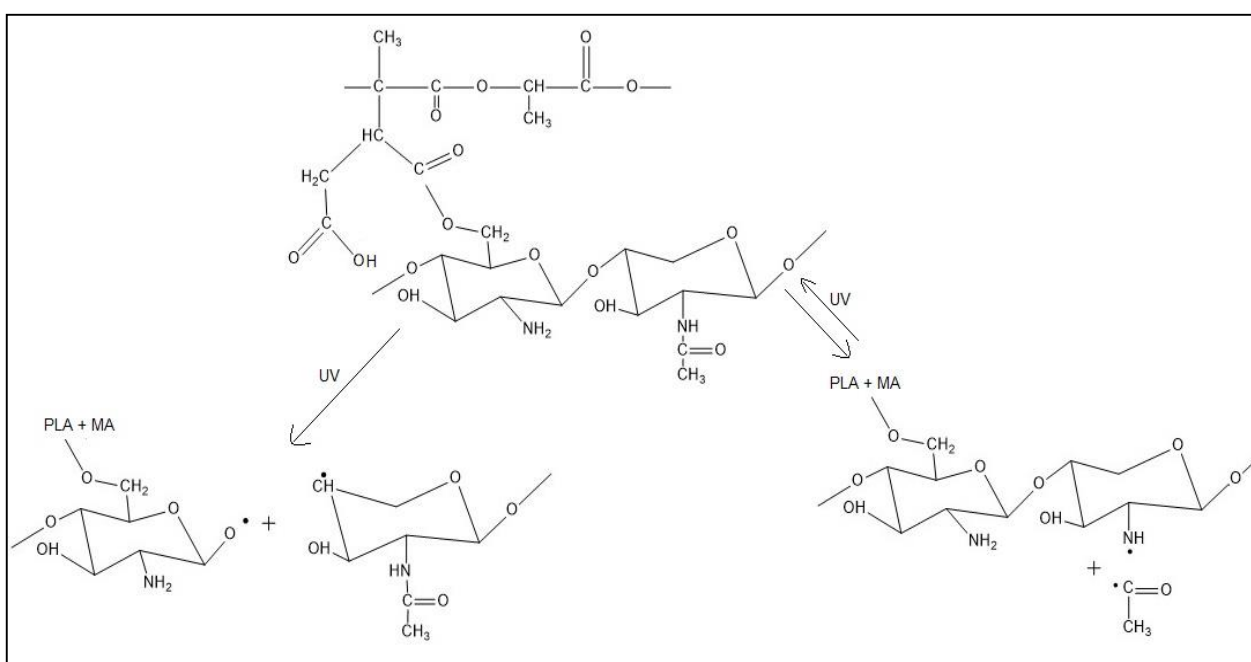


Figura 41. Esquema del mecanismo de fotodegradación para el biocompuesto de PLA + anhídrido maleico + quitosano, considerando la fotólisis del quitosano.

## CONCLUSIONES

Se evaluaron las propiedades fisicoquímicas de los biocompuestos de ácido poliláctico y quitosano a diferentes periodos de exposición a la intemperie. Se observó que la exposición a la intemperie (intemperismo natural) de los biocompuestos ensayados en este trabajo presentó una degradación evidente, la cual se registró periódicamente durante el tiempo de exposición, en lo que respecta a sus propiedades físicas y químicas, las cuales se modificaron significativamente.

La evaluación de las propiedades mecánicas de los biocompuestos (con y sin quitosano) dio como resultado una disminución de la resistencia a tensión y de la elongación a la ruptura en función del tiempo de exposición. En contraste, el módulo de elasticidad presentó aumento y disminución con el tiempo de exposición, ya que la humedad del ambiente y el glicerol presente en las muestras sirvió como agente plastificante. La espectroscopia de infrarrojo dio cuenta de los cambios que las formulaciones presentaron con el tiempo de exposición, indicando las modificaciones estructurales o de grupos funcionales en las mismas. Los parámetros de color y el análisis morfológico mostraron de manera visual los cambios ocurridos durante la exposición de las muestras, los cuales podemos observar como aumento en la intensidad del color así como posibles cambios en su topografía.

Con base en los resultados obtenidos, los biocompuestos serían una buena alternativa para sustituir a diversos polímeros en diversas aplicaciones, ya que presenta una degradación mucho más rápida que aquellos polímeros que provienen del petróleo, debido a su fuente de origen y su susceptibilidad a la degradación por condiciones ambientales lo cual ayudaría con el problema de contaminación causado por acumulación de residuos sólidos.

## RECOMENDACIONES

Podrían implementarse otras técnicas para así poder hacer un análisis más profundo, como podrían ser espectroscopia UV con la cual podríamos dar cuenta de aparición o desaparición de sistemas conjugados, resonancia magnética nuclear (RMN) con la cual podríamos proponer una estructura molecular más precisa, microscopia de fuerza atómica, con la cual corroboraríamos los cambios en la topografía que se proponen en este trabajo y por ultimo determinación del peso molecular, el cual está directamente relacionada con la degradación de los polímeros ya que, al degradarse estos hay una pérdida en su peso molecular.

Además se podría extender el tiempo a 12 meses de exposición, para de esta forma poder observar el comportamiento a lo largo de los diferentes cambios en la intensidad de la irradiación solar y humedad que ofrecen las diferentes estaciones del año, tomando en cuenta que es intemperismo natural. Los materiales a utilizar en diversas aplicaciones, o en su defecto que han sido desechados estarían expuestos en diferentes estaciones del año, no en una específica como la que se estudió en este trabajo.

## BIBLIOGRAFIA

- Andrady A.L, Torikai A, Kobatake T. 1996. Spectral sensitivity of chitosan photodegradation. *Journal of Applied Polymer Science* 62(9) 1465-1471.
- Askeland D. 1998. *Ciencia e ingeniería de los materiales*.3ª edición. Missouri. Thomson Editores. 449-450 p.
- Battegazzore D, Bochini S, Frache A. (2011). Crystallization kinetics of polylactic acid-talc composites. *Express Polymer Letters* 5(10) 849-858.
- Baukh V, Huinink H.P, Adan O.C.G, Van der ven L.G.J. 2013. Natural versus accelerated weathering: Understanding water kinetics in bilayer coatings. *Progress in Organic Coatings* 76(9) 1197-1202.
- Beníček L, Chvátalová L, Obadal M, Cermák R, Verney V, Commereuc S. 2011. Photodegradation of isotactic poly (1-butene): Multiscale Characterization. *Polymer Degradation and Stability* 96(10) 1740-1744.
- Beslikas T, Gigis I, Goulios V, Christoforides J, Papageorgious G. Z, Bikiaris D.N. 2011. Crystallization study and comparative *in Vitro- in Vivo* hydrolysis of PLA reinforcement ligament. *International Journal of Molecular Science* 12(10) 6597-6618.
- Bocchini S, Fukushima K, Di Blasio A, Fina A, Frache A, Geobaldo F. 2010. Polylactic acid and polylactic acid-based nanocomposites photooxidation. *Biomacromolecules* 11(11) 2919–2926
- Bonilla J, Fortunati E, Vargas M, Chiralt A, Kenny J.M. 2013. Effects of chitosan on the physicochemical and antimicrobial properties of PLA films. *Journal of FoodEngineering* 119(2) 236-243.
- Burrola H. 2014. Preparación de películas extruidas de poli (ácido láctico) y quitosano. Tesis. Departamento de Investigación en Polímeros y Materiales (DIPM) 4,9,10,16,19, 38 pp.
- Bussiere P.O, Gardette J.L, Therias S. 2014. Photodegradation of celluloid used in museum artifacts. *Polymer Degradation and Stability* 107 246-254.



- Ciro M. Romo Puebla. 2012. Manejo de los residuos plásticos en Hermosillo. 30 de junio del 2015. Expresionuvm.webs.com.  
<http://expresionuvm.webs.com/Manejo%20de%20los%20residuos%20plasticos%20en%20Hermosillo.pdf>
- Córdoba Uribe A, Medina Perilla J.A. 2009. Optimización de formulaciones de PVC flexible: sistema plastificante DOP-ESBO. *Revista Iberoamericana de Polímeros* 9(3) 143-150.
- Cota Arriola O, Cortez Rocha M.O, Ezquerro Brauer J. M, Lizardi Mendoza J, Burgos Hernández A, Robles Sánchez R.M, Plascencia Jatomea M. 2013. Ultrastructural, morphological, and antifungal properties of micro and nanoparticles of chitosan crosslinked with sodium tripolyphosphate. *Journal of Polymer and the Environment* 21(4) 971-980.
- Di Lorenzo M.L. (2006) The crystallization and melting processes of poly (L-lactic acid). *Macromolecular Symposium* 234 176-183.
- Eubeler J.P, Bernhard M, Knepper T.P. 2010. Environmental biodegradation of synthetic polymers II. Biodegradation of different polymer groups. *Trends in analytical chemistry* 29(1) 84-100.
- Felfel R.M, Hossain K.M.Z, Parsons A.J, Rudd C.D, Ahmed I. 2015. Accelerated in vitro degradation properties of polylactic acid/phosphate glass fibre composites. *Journal of Materials Science* 50(11) 3942-3955.
- Figueira Maldonado E. 2008. Degradación hidrolítica a diferentes pH de un material compuesto poli (ácido láctico)/quitosano. Tesis profesional. Universidad Simón Bolívar. 7-8 p.
- Francis F.J. 1980. Color quality evaluation of horticultural crops. *Hort Science* 15 58-59.
- Freile Y, Madera T, Robledo D, Veleza L, Quintana P, Azamar J.A. 2007. Degradation of agar films in a humid tropical climate: Thermal, mechanical, morphological and structural changes. *Polymer Degradation and Stability* 92 (2) 244-252.
- Gontard N, Guilbert S. Bio-packing technology and properties of edible and/or biodegradable materials of agricultural origin. In: Maathlouth M, editor. *Food packing and preservation*. Glaskow: Blackie Academic and Professional; 1994. P. 159-81.

- González B, Valea A, González M.L. 2009. Efectos de la adición de compatibilizantes y cargas en la cristalinidad de la poliamida 6. *Anales de Mecánicas de la Fractura* 1(26) 220-225.
- Hamid S.P, Pritchard W. 1991. Mathematical modeling of weather-induced degradation of polymer properties. *Journal of Applied Polymer Science* 43(4) 651-678
- Huang Y, Zhang C, Pan Y, Wang W, Jiang L, Dan Y. 2013. Study on the effect of dicumyl peroxide on structure and properties of poly (lactic acid)/natural rubber blend. *Journal of Polymers and the Environment* 21(2) 375-387.
- Hull D. ,Clyne T.W. *Introduction to Composite materials*. Cambridge University Press. UK. 1996.
- Iovino R, Zullo R, Rao M.A, Cassar L, Gianfreda L. 2007. Biodegradation of poly (lactic acid)/starch/coir biocomposites under controlled composting conditions. *Polymer Degradation and Stability* 93(1) 147-157.
- Kaczmarek H, Bajaj K, Galka P, Kotnowska B. 2007. Photodegradation studies of novel biodegradable blends based on poly (ethylene oxide) and pectin. *Polymer Degradation and Stability* 98(11) 2058-2069.
- Katarzyna L, Lewandowicz G. 2009. Polymer biodegradation and biodegradable polymers – a review. *Polish Journal of Environmental Studies* 19(2) 255-266.
- Kuzima S.I, Mikhailov A.I. 2010. Chain and photochain mechanisms of photooxidation of polymers. *High Energy Chemistry* 44(1) 37-51.
- Lárez Velásquez C. 2006. Quitina y quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro. *Avances en Química* 1(2) 15-21.
- Lee S.H, Kim I.Y, Song W.S. 2014. Biodegradation of polylactic acid (PLA) fibers using different enzymes. *Macromolecular Research* 22(6) 657-663.
- Mark H.F, Bikales N.M, Overberger C.G, Menges G.1986. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. 2<sup>nd</sup> ed., vol 4. 630-696.
- Martin J.W, Chin J.W, Nguten T. 2003. Reciprocity law experiments in polymeric photodegradation: a critical review. *Progress in Organic Coating* 47(3-4) 292-311.
- Martínez Camacho A.P, Cortez Rocha M.O, Graciano Verdugo, Rodríguez Félix F, Castillo Ortega M.M, Burgos Hernández A, Ezquerro Brauer J.M, Plascencia Jatomea M. 2013.

Extruded films of blended chitosan, low density polyethylene and ethylene acrylic acid. *Carbohydrate Polymer* 91(2) 666-674.

McGuire R.G. 1992. Reporting of objective color measurements. *Hort Science* 27(12) 1254-1255.

Mehta R, Kumar V, Bhunia H, Upadhyay S.N. 2005. Synthesis of poly (lactic acid): a review. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews* 45(4) 325-349.

Merlin A, Fouassier J.P. 1982. Photochemical investigations of cellulose materials. IV. Photosensitized free radical generation in cellulose acetate and oligosaccharide compounds. *Angewandte Makromolekulare Chemie* 108(1) 185-195.

Michel A.T, Billington S.L. 2012. Characterization of poly-hydroxybutyrate films and hemp fiber reinforced composites exposed to accelerated weathering. *Polymer Degradation and Stability* 97(6) 870-878.

Mohan S.K, Sirvastava T. 2011. Microbial deterioration and degradation of polymeric material. *Journal of Biochemical Technology* 2(4) 210-215.

Mostafa H.M, Sourell H, Bockisch F.J. 2010. Mechanical properties of some bioplastic under different soil types used as biodegradable drip tubes. *Agricultural Engineering International: CIGR Journal* 12(1) 12-21.

Mukherjee T, Kao N. 2011. PLA based biopolymer reinforced with natural fibre: a review. *Journal of Polymer and the Environment* 19(3) 714-725.

Muraleedharan K, Alikutty P, Mujeeb V.M A, Sarada K. 2015. Kinetic studies on the thermal dehydration and degradation of chitosan and citralidene chitosan. *Journal of Polymer and the Environment* 23(1) 1-10.

Nagai Y, Nakamura D, Miyake T, Ueno H, Matsumoto N, Kaji A, Ohishi F. 2005. Photodegradation mechanisms in poly(2,6-butylene-naphthalate-co-tetramethylene glycol) (PBT-PTMG). I: Influence of the PTMG content. *Polymer Degradation and Stability* 88(5) 251-255.

Quiroz Castillo J.M, Rodríguez Félix D.E, Grijalva Monteverde H, del Castillo Castro T, Plascencia Jatomea M, Rodríguez Félix F, Herrera Franco P.J. 2014. Preparation of

extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene –*graft*-maleic anhydride. Carbohydrate Polymers 101 1094-1100.

Rodríguez F. 1984. Principios de sistemas de polímeros. 2ª edición. México. El manual moderno, S.A de C.V. 279 p.

Rodríguez Félix D.E, Quiroz Castillo J.M, Grijalva Monteverde H, del Castillo Castro T, Burruel Ibarra S.E, Rodríguez Félix F, Madera Santana T, Enrique-Cabanillas R, Herrera Franco P.J. 2014. Degradability of extruded polyethylene/chitosan blends compatibilized with polyethylene – *graft* – maleic anhydride under natural weathering. Journal of Applied Polymer Science 131(22), Noviembre 14, DOI: 10.1002/APP.41045, 2014.

Sadi.K.R, Fehine J.M.G, Demarquette N.R. 2010. Photodegradation of poly(3-Hydroxybutyrate). Polymer Degradation and Stability 95(12) 2318-2327.

San Andrés M, Chércoles R, De La Roja J.M, Gómez M. 2010. Factores responsables de la degradación química de los polímeros. Efectos provocados por la radiación lumínica sobre algunos materiales utilizados en conservación: primeros resultados. 21 de Noviembre del 2010. <http://www.mecd.gob.es/cultura-mecd/dms/mecd/cultura-mecd/areas-cultura/patrimonio/mc/polyevart/bibliografia-y-enlaces-de-interes/FactrespXIReinaSof.pdf>

Shasteen C, Bin Choy Y. 2011. Controlling degradation rate of poly (lactic acid) for its biomedical applications. Biomedical Engineering Letters 1(3) 163-167.

Sionkowska A, Planecka A, Lewandowska K, Michalska M. 2014. The influence of UV-irradiation on thermal and mechanical properties of chitosan and silk fibroin mixtures. Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology 140 301-305.

Spiridon I, Padurar O.M, Zaltariov M.F, Darie R.N. 2013. Influence of keratin on polylactic acid/chitosan composites properties. Behavior upon accelerated wehatering. Industrial & engineering chemistry research 52(29) 9822-9833

Tatarinov P.V, Mochalova A.E, Belysheva I, Smirnova L.A, Bodrikov I.V. 2010. Induced degradation of chitosan, conjugated with block copolymerization with acrylamide. Russian Journal of Applied Chemistry 89(7) 1294-1298.

- Tokoro R, Vu D.M, Okubo K, Tanak T, Fujii T, Fujiura T. 2007. How to improve mechanical properties of polylactic acid with bamboo fibers. *Journal of Materials Science* 43(2) 775-787.
- Tsuji H. 2015. Poly (L-Lactide). *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*.
- Valero-Valdivieso M.F, Ortegón Y, Uscategui Y. 2013. *Biopolymers: Progress and Prospects*. *Dyna* 181 171-180.
- Vinhas G.M, SoutoMaior R.M, Lapa C.M, Bastos de Almeida Y.M. 2003. Degradation studies on plasticized PVC films submitted to Gamma radiation. *Materials Research* 6(4) 497-500.
- Wang L, Tong Z, Ingram L.O, Cheng Q, Matthews S. 2013. Green composites of poly (lactic acid) and sugarcane bagasse residues from bio-refinery processes. *Journal of Polymer and the Environment* 21(3) 780-788.
- Wu K.W, Hou H.Y, Shu C.M. 2006. Thermal phenomena studies for dicumyl peroxide at various concentrations by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 83(1) 41-44.
- Wu Y, Huang Y, Zhou Y, Ren J, Yang F. 2014. Degradation o chitosan by swirling cavitation. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 23 188-193.
- Yasuniwa M, Tsubakihara S, Sugimoto Y, Nakafuku C. (2004). Thermal analysis of the double-melting behavior of poly (L-lactic acid). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 42 (1) 25-32.
- Yousif E, Haddad R. 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *Journal of Photochemistry* 25(1) 83-90.
- Zhang J.F, Sun X. 2004. Mechanical properties of poly(lactic acid)/starch composites compatibilized by maleic anhydride. *Biomacromolecules* 5(4) 1446-1451.
- Zou H, Yi C, Wang L, Liu H, Xu W. 2009. Thermal degradation of poly (lactic acid) measured by thermogravimetry coupled to Fourier transform infrared spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* 97(3) 929-935.

## ANEXOS

### Análisis de Varianza de Propiedades Mecánica

1. Resistencia a la tensión de muestras sin quitosano.

#### Sección de cuadrado de medias esperadas

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	71	si		S

#### Tabla de análisis de varianza

Fuente y termino	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	3	889.0971	296.3657	7.89	0.000129*	0.986555
B: Form	2	51.66438	25.83219	0.69	0.505862	0.161638
AB	6	418.9283	69.82138	1.86	0.099822	0.655589
S	71	2665.535	37.54275			
Total (ajustado)	82	4039.271				
Total	83					

\* Termino significativo de alfa= 0.05

#### Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test

Response: Res BLANCOS

Term AB: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term= $S(AB)$  DF=71 MSE=37.54275 Critical Value=4.7792

Group	Count	Mean	Different From Groups
100,PLAG	4	19.135	(0,PLAGMAP), (0,PLAG)
100,PLAGMA	5	20.62	(0,PLAG)
45,PLAGMAP	4	23.38	
45,PLAG	5	23.87	
70,PLAGMA	5	28.586	
100,PLAGMAP	5	28.914	
0,PLAGMA	15	29.51933	
45,PLAGMA	3	30.25333	
0,PLAGMAP	14	30.90357	(100,PLAG)
0,PLAG	14	32.47214	(100,PLAG), (100,PLAGMA)
70,PLAG	5	32.934	
70,PLAGMAP	4	33.1775	

2. Resistencia a la tensión de muestras con quitosano al 3% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	56	no		S

**Tabla de análisis de varianza**

Fuente y termino	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	3	948.8646	316.2882	31.31	0.000000*	1.000000
B: Form	2	29.274	14.637	1.45	0.243501	0.297256
AB	6	42.45071	7.075118	0.70	0.650433	0.254757
S	56	565.73	10.10232			
Total (ajustado)	67	1621.5				
Total	68					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test			
Response: Res Q3			
Term AB: Día, Form			
Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=56 MSE=10.10232 Critical Value=4.8220			
Group	Count	Mean	Different From Groups
45,PLAQ3GMAP	5	16.414	(0,PLAQ3GMAP), (0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G)
45,PLAQ3GMA	5	17.602	(0,PLAQ3GMAP), (0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G)
100,PLAQ3GMA	5	19.216	(0,PLAQ3GMAP), (0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G)
45,PLAQ3G	4	20.225	(0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G)
100,PLAQ3G	5	20.632	(0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G)
100,PLAQ3GMAP	5	20.692	(0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G)
70,PLAQ3GMA	5	21.294	(0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G)
70,PLAQ3G	5	21.83	(0,PLAQ3G)
70,PLAQ3GMAP	5	22.146	(0,PLAQ3G)
0,PLAQ3GMAP	9	25.94444	(45,PLAQ3GMAP), (45,PLAQ3GMA) (100,PLAQ3GMA)
0,PLAQ3GMA	6	28.05	(45,PLAQ3GMAP), (45,PLAQ3GMA) (100,PLAQ3GMA), (45,PLAQ3G), (100,PLAQ3G) (100,PLAQ3GMAP), (70,PLAQ3GMA)
0,PLAQ3G	9	28.66333	(45,PLAQ3GMAP), (45,PLAQ3GMA) (100,PLAQ3GMA), (45,PLAQ3G), (100,PLAQ3G) (100,PLAQ3GMAP), (70,PLAQ3GMA), (70,PLAQ3G) (70,PLAQ3GMAP)

3. Resistencia a la tensión de muestras con quitosano al 5% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	60	no		S

**Tabla de análisis de varianza**  
Fuente y termino

	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	3	364.6163	121.5388	16.51	0.000000*	0.999989
B: Form	2	32.9084	16.4542	2.24	0.115740	0.438435
AB	6	72.05001	12.00834	1.63	0.154110	0.580120
S	60	441.5652	7.359419			
Total (Ajustado)	71	897.7703				
Total	72					

\* Termino significativo de alfa= 0.05

<b>Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test</b>			
Response: Res Q5			
Term AB: Día, Form			
Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=60 MSE=7.359419 Critical Value=3.7371			
Group	Count	Mean	Different From Groups
70,PLAQ5GMAP	5	12.252	(45,PLAQ5GMA), (0,PLAQ5GMA), (0,PLAQ5GMAP)
100,PLAQ5G	5	14.488	(0,PLAQ5G)
70,PLAQ5G	5	14.79	(0,PLAQ5G)
45,PLAQ5G	5	14.9	(0,PLAQ5G)
100,PLAQ5GMAP	5	15.228	(0,PLAQ5G)
70,PLAQ5GMA	5	15.37	(0,PLAQ5G)
45,PLAQ5GMAP	5	16.362	
100,PLAQ5GMA	5	16.642	
45,PLAQ5GMA	5	18.872	(70,PLAQ5GMAP)
0,PLAQ5GMA	9	19.04	(70,PLAQ5GMAP)
0,PLAQ5GMAP	9	19.59	(70,PLAQ5GMAP)
0,PLAQ5G	9	20.63111	(70,PLAQ5GMAP), (100,PLAQ5G), (70,PLAQ5G)
			(45,PLAQ5G), (100,PLAQ5GMAP), (70,PLAQ5GMA)

4. Elongación a la ruptura de muestras sin quitosano.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**  
Fuente y termino

	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	71	no		S

**Tabla de análisis de varianza**  
Fuente y termino

	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	3	3.439743E-02	1.146581E-02	33.09	0.000000*	1.000000
B: Form	2	4.092059E-03	2.04603E-03	5.90	0.004244*	0.862979
AB	6	1.469658E-03	2.44943E-04	0.71	0.645052	0.262648
S	71	2.460191E-02	3.465058E-04			
Total (Ajustado)	82	6.710347E-02				
Total	83					



\* Termino significativo de alfa = 0.05

<b>Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test</b>			
Response: elongación blancos			
Term AB: Día. Form			
Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=60 MSE=7.359419 Critical Value=3.7371			
<b>Group</b>	<b>Count</b>	<b>Mean</b>	<b>Different From Groups</b>
100,PLAGMAP	5	0.0162	(0,PLAGMAP), (45,PLAG), (0,PLAGMA), (0,PLAG)
100,PLAGMA	5	0.0182	(0,PLAGMAP), (45,PLAG), (0,PLAGMA), (0,PLAG)
70,PLAGMAP	4	0.023	(45,PLAG), (0,PLAGMA), (0,PLAG)
100,PLAG	4	0.02575	(0,PLAGMA), (0,PLAG)
70,PLAGMA	5	0.0352	(0,PLAGMA), (0,PLAG)
45,PLAGMAP	4	0.03775	(0,PLAGMA), (0,PLAG)
70,PLAG	5	0.039	(0,PLAGMA), (0,PLAG)
45,PLAGMA	3	3.966667E-02	(0,PLAG)
0,PLAGMAP	14	0.0555	(100,PLAGMAP), (100,PLAGMA), (0,PLAG)
45,PLAG	5	0.0656	(100,PLAGMAP), (100,PLAGMA), (70,PLAGMAP)
0,PLAGMA	15	7.593333E-02	(100,PLAGMAP), (100,PLAGMA), (70,PLAGMAP) (100,PLAG), (70,PLAGMA), (45,PLAGMAP) (70,PLAG)
0,PLAG	14	8.014286E-02	(100,PLAGMAP), (100,PLAGMA), (70,PLAGMAP) (100,PLAG), (70,PLAGMA), (45,PLAGMAP) (70,PLAG), (45,PLAGMA), (0,PLAGMAP)

5. Elongación a la ruptura de muestras con quitosano al 3% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**

<b>Fuente y termino</b>	<b>DF</b>	<b>Termino fijo?</b>	<b>Termino denominador</b>	<b>Cuadrado de medias esperadas</b>
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+asAB
S(AB)	56	no		S

**Tabla de análisis de varianza**

<b>Fuente y termino</b>	<b>DF</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Media de cuadrados</b>	<b>Razón F</b>	<b>Nivel de probabilidad</b>	<b>Potencia</b>
A: Día	3	6.325366E-03	2.108455E-03	0.83	0.481754	0.219054
B: Form	2	4.880428E-03	2.440214E-03	0.96	0.387876	0.209038
AB	6	1.820413E-02	3.034022E-03	1.20	0.321103	0.431984
S	56	0.1418627	2.533263E-03			
Total (Ajustado)	67	0.1709842				
Total	68					

\* Termino significativo de alfa= 0.05

**Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test**

Response: elongación Q3  
Term A: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=60 MSE=7.359419 Critical Value=3.7371

Group	Count	Mean	Different From Groups
100,PLAQ3G	5	0.02	
0,PLAQ3GMAP	9	0.021	
100,PLAQ3GMAP	5	0.0214	
45,PLAQ3GMAP	5	0.0224	
100,PLAQ3GMA	5	0.0226	
70,PLAQ3GMA	5	0.0252	
0,PLAQ3GMA	6	2.783333E-02	
45,PLAQ3GMA	5	0.0318	
70,PLAQ3G	5	0.034	
0,PLAQ3G	9	5.388889E-02	
70,PLAQ3GMAP	5	0.0788	
45,PLAQ3G	4	0.0855	

6. Elongación a la ruptura de muestras con quitosano al 5% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	60	no		S

**Tabla de análisis de varianza**

Fuente y termino	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	3	1.191337E-03	3.971123E-04	0.80	0.496099	0.213611
B: Form	2	3.988282E-04	1.994141E-04	0.40	0.669335	0.112431
AB	6	1.759313E-03	2.932188E-04	0.59	0.733636	0.219628
S	60	0.0296036	4.933933E-04			
Total (Ajustado)	71	3.330528E-02				
Total	72					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

### Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test

Response: elongación Q5

Term A: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=60 MSE=7.359419 Critical Value=3.7371

Group	Count	Mean	Different From Groups
100,PLAQ5G	5	0.0168	
100,PLAQ5GMA	5	0.0202	
100,PLAQ5GMAP	5	0.0202	
70,PLAQ5GMA	5	0.0208	
70,PLAQ5GMAP	5	0.0214	
45,PLAQ5GMAP	5	0.022	
0,PLAQ5G	9	2.311111E-02	
0,PLAQ5GMAP	9	2.388889E-02	
45,PLAQ5GMA	5	0.0286	
70,PLAQ5G	5	0.0288	
45,PLAQ5G	5	0.0336	
0,PLAQ5GMA	9	4.144444E-02	

7. Módulo de elasticidad de muestras sin quitosano.

#### Sección de cuadrado de medias esperadas

##### Fuente y termino

	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	71	no		S

#### Tabla de análisis de varianza

##### Fuente y termino

	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	3	3354776	1118259	7.93	0.000124*	0.986929
B: Form	2	1471938	735968.8	5.22	0.007670*	0.815669
AB	6	2357912	392985.3	2.79	0.017162*	0.851847
S	71	1.000963E+07	140980.7			
Total (Ajustado)	82	1.713917E+07				
Total	83					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

**Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test**

Response: módulo blancos  
Term AB: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=60 MSE=7.359419 Critical Value=3.7371

Group	Count	Mean	Different From Groups
45,PLAG	5	960.4	(100,PLAGMAP), (70,PLAG), (70,PLAGMAP)
45,PLAGMAP	4	1017.5	(100,PLAGMAP), (70,PLAG), (70,PLAGMAP)
100,PLAGMA	5	1021.8	(100,PLAGMAP), (70,PLAG), (70,PLAGMAP)
45,PLAGMA	3	1183.333	
0,PLAG	14	1238.143	(70,PLAG), (70,PLAGMAP)
70,PLAGMA	5	1320.2	
0,PLAGMA	15	1370.533	
100,PLAG	4	1465.25	
0,PLAGMAP	14	1469.571	
100,PLAGMAP	5	1875	(45,PLAG), (45,PLAGMAP), (100,PLAGMA)
70,PLAG	5	1929.2	(45,PLAG), (45,PLAGMAP), (100,PLAGMA)
			(0,PLAG)
70,PLAGMAP	4	2052	(45,PLAG), (45,PLAGMAP), (100,PLAGMA)
			(0,PLAG)

8. Módulo de elasticidad de muestras con quitosano al 3% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**  
**Fuente y termino**

	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	56	no		S

**Tabla de análisis de varianza**  
**Fuente y termino**

	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	3	7978280	2659427	96.50	0.000000*	1.000000
B: Form	2	377086.7	188543.3	6.84	0.002197*	0.907127
AB	6	257037.6	42839.61	1.55	0.177717	0.552207
S	56	1543363	27560.05			
Total (Ajustado)	67	1.095889E+07				
Total	68					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

**Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test**

Response: módulo Q3  
Term AB: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=60 MSE=7.359419 Critical Value=3.7371

Group	Count	Mean	Different From Groups
100,PLAQ3GMA	5	763.8	(70,PLAQ3G), (70,PLAQ3GMAP), (0,PLAQ3GMA) (0,PLAQ3G), (0,PLAQ3GMAP)
100,PLAQ3GMAP	5	776.6	(70,PLAQ3G), (70,PLAQ3GMAP), (0,PLAQ3GMA) (0,PLAQ3G), (0,PLAQ3GMAP)
45,PLAQ3GMA	5	823.6	(70,PLAQ3GMAP), (0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G) (0,PLAQ3GMAP)
45,PLAQ3GMAP	5	886.8	(0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G), (0,PLAQ3GMAP)
100,PLAQ3G	5	952.6	(0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G), (0,PLAQ3GMAP)
45,PLAQ3G	4	1061.75	(0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G), (0,PLAQ3GMAP)
70,PLAQ3GMA	5	1097	(0,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G), (0,PLAQ3GMAP)
70,PLAQ3G	5	1168.4	(100,PLAQ3GMA), (100,PLAQ3GMAP), (0,PLAQ3G) (0,PLAQ3GMAP)
70,PLAQ3GMAP	5	1198.4	(100,PLAQ3GMA), (100,PLAQ3GMAP) (45,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3G), (0,PLAQ3GMAP)
0,PLAQ3GMA	6	1469	(100,PLAQ3GMA), (100,PLAQ3GMAP) (45,PLAQ3GMA), (45,PLAQ3GMAP), (100,PLAQ3G) (45,PLAQ3G), (70,PLAQ3GMA), (0,PLAQ3GMAP)
0,PLAQ3G	9	1715.222	(100,PLAQ3GMA), (100,PLAQ3GMAP) (45,PLAQ3GMA), (45,PLAQ3GMAP), (100,PLAQ3G) (45,PLAQ3G), (70,PLAQ3GMA), (70,PLAQ3G) (70,PLAQ3GMAP)

9. Módulo de elasticidad de muestras con quitosano al 5% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	3	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	6	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	60	no		S

**Tabla de análisis de varianza**

Fuente y termino	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	3	4454687	1484896	70.53	0.000000*	1.000000
B: Form	2	119432.2	59716.08	2.84	0.066532	0.536460
AB	6	184243.3	30707.22	1.46	0.207944	0.524511
S	60	1263275	21054.57			
Total (Ajustado)	71	6025482				
Total	72					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

**Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test**

Response: módulo Q5  
Term AB: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=60 MSE=7.359419 Critical Value=3.7371

Group	Count	Mean	Different From Groups
100,PLAQ5GMA	5	573	(45,PLAQ5GMA), (45,PLAQ5GMAP), (70,PLAQ5GMA), (0,PLAQ5G), (0,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
100,PLAQ5G	5	574.2	(45,PLAQ5GMA), (45,PLAQ5GMAP), (70,PLAQ5GMA), (0,PLAQ5G), (0,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
100,PLAQ5GMAP	5	631.4	(70,PLAQ5GMA), (0,PLAQ5G), (0,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
70,PLAQ5GMAP	5	728.6	(0,PLAQ5G), (0,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
45,PLAQ5G	5	766.2	(0,PLAQ5G), (0,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
70,PLAQ5G	5	788.2	(0,PLAQ5G), (0,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
45,PLAQ5GMA	5	887.4	(100,PLAQ5GMA), (100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G), (0,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
45,PLAQ5GMAP	5	928.6	(100,PLAQ5GMA), (100,PLAQ5G), (0,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
70,PLAQ5GMA	5	988.2	(100,PLAQ5GMA), (100,PLAQ5G), (100,PLAQ5GMAP), (0,PLAQ5GMA)
0,PLAQ5G	9	1198.556	(100,PLAQ5GMA), (100,PLAQ5G), (100,PLAQ5GMAP), (70,PLAQ5GMAP), (45,PLAQ5G), (70,PLAQ5G), (45,PLAQ5GMA)

### Análisis de varianza de color.

10. Parámetro *L* de muestras sin quitosano.

#### Sección de cuadrado de medias esperadas

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	5	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	10	si	S(AB)	S+asAB
S(AB)	68	no		S

#### Tabla de análisis de varianza

Fuente y termino	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	5	62.52222	12.50444	21.96	0.000000*	1.000000
B: Form	2	112.5014	56.25071	98.81	0.000000*	1.000000
AB	10	98.31384	9.831384	17.27	0.000000*	1.000000
S	68	38.71237	0.5692996			
Total (Ajustado)	85	319.1267				
Total	86					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

**Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test**

Response: L Blancos  
Term AB: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term= $S(AB)$  DF=68 MSE=0.5692996 Critical Value=5.1281

Group	Count	Mean	Different From Groups
100,PLAG	5	88.43	(140,PLAGC), (180,PLAG), (0,PLAG) (180,PLAGC), (45,PLAG), (180,PLAGCP) (70,PLAG), (0,PLAGC), (140,PLAGCP) (70,PLAGC), (45,PLAGCP), (70,PLAGCP) (100,PLAGCP), (100,PLAGC), (45,PLAGC) (0,PLAGCP)
140,PLAG	4	90.045	(140,PLAGC), (180,PLAG), (0,PLAG) (180,PLAGC), (45,PLAG), (180,PLAGCP) (70,PLAG), (0,PLAGC), (140,PLAGCP) (70,PLAGC), (45,PLAGCP), (70,PLAGCP) (100,PLAGCP), (100,PLAGC), (45,PLAGC) (0,PLAGCP)
140,PLAGC	5	92.884	(100,PLAG), (140,PLAG), (45,PLAGCP) (100,PLAGCP), (100,PLAGC), (45,PLAGC) (0,PLAGCP)
180,PLAG	5	92.9	(100,PLAG), (140,PLAG), (45,PLAGCP) (100,PLAGCP), (100,PLAGC), (45,PLAGC) (0,PLAGCP)
0,PLAG	6	93.395	(100,PLAG), (140,PLAG), (100,PLAGCP) (100,PLAGC), (45,PLAGC), (0,PLAGCP)
180,PLAGC	5	93.636	(100,PLAG), (140,PLAG), (45,PLAGC) (0,PLAGCP)
45,PLAG	5	93.75	(100,PLAG), (140,PLAG), (0,PLAGCP)
180,PLAGCP	5	93.778	(100,PLAG), (140,PLAG), (0,PLAGCP)

70,PLAG	3	94.14667	(100,PLAG), (140,PLAG)
0,PLAGC	6	94.39833	(100,PLAG), (140,PLAG)
140,PLAGCP	5	94.432	(100,PLAG), (140,PLAG)
70,PLAGC	3	94.72334	(100,PLAG), (140,PLAG)
45,PLAGCP	5	94.778	(100,PLAG), (140,PLAG), (140,PLAGC) (180,PLAG)
70,PLAGCP	3	94.86667	(100,PLAG), (140,PLAG)
100,PLAGCP	5	95.114	(100,PLAG), (140,PLAG), (140,PLAGC) (180,PLAG), (0,PLAG)
100,PLAGC	5	95.334	(100,PLAG), (140,PLAG), (140,PLAGC) (180,PLAG), (0,PLAG)
45,PLAGC	5	95.424	(100,PLAG), (140,PLAG), (140,PLAGC) (180,PLAG), (0,PLAG), (180,PLAGC)
0,PLAGCP	6	95.7	(100,PLAG), (140,PLAG), (140,PLAGC) (180,PLAG), (0,PLAG), (180,PLAGC), (45,PLAG) (180,PLAGCP)

11. Parámetro  $L$  de muestras con quitosano al 3% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	5	si	$S(AB)$	$S+bsA$





**Tabla de análisis de varianza**  
Fuente y termino

	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	5	183.9294	36.78588	21.77	0.000000*	1.000000
B: Form	2	28.74983	14.37492	8.51	0.000499*	0.959717
AB	10	82.14946	8.214946	4.86	0.000027*	0.999044
S	69	116.6147	1.690068			
Total (Ajustado)	86	423.2748				
Total	87					

\* Termino significativo de alfa= 0.05

Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test			
Response: L Q5			
Term AB: Día, Form			
Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=69 MSE=1.690068 Critical Value=5.1252			
Group	Count	Mean	Different From Groups
100,PLAQ5G	5	84.952	(0,PLAQ5GCP), (100,PLAQ5GC), (180,PLAQ5G), (180,PLAQ5GCP), (140,PLAQ5G), (140,PLAQ5GCP), (0,PLAQ5GC), (70,PLAQ5GCP), (70,PLAQ5GC), (45,PLAQ5GCP), (70,PLAQ5G), (45,PLAQ5G), (180,PLAQ5GC), (45,PLAQ5GC)
0,PLAQ5G	6	84.95333	(0,PLAQ5GCP), (100,PLAQ5GC), (180,PLAQ5G), (180,PLAQ5GCP), (140,PLAQ5G), (140,PLAQ5GCP), (0,PLAQ5GC), (70,PLAQ5GCP), (70,PLAQ5GC), (45,PLAQ5GCP), (70,PLAQ5G), (45,PLAQ5G), (180,PLAQ5GC), (45,PLAQ5GC)
140,PLAQ5GC	5	87.218	(45,PLAQ5GCP), (70,PLAQ5G), (45,PLAQ5G), (180,PLAQ5GC), (45,PLAQ5GC)
100,PLAQ5GCP	5	87.468	(45,PLAQ5GCP), (45,PLAQ5G), (180,PLAQ5GC), (45,PLAQ5GC)
0,PLAQ5GCP	6	88.015	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G), (180,PLAQ5GC), (45,PLAQ5GC)
100,PLAQ5GC	5	88.33	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G), (45,PLAQ5GC)
180,PLAQ5G	5	88.636	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G)
180,PLAQ5GCP	5	88.704	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G)
140,PLAQ5G	5	88.904	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G)
140,PLAQ5GCP	5	88.972	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G)
0,PLAQ5GC	6	89.31	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G)
70,PLAQ5GCP	3	89.67333	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G)
70,PLAQ5GC	3	90.34666	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G)
45,PLAQ5GCP	5	90.572	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G), (140,PLAQ5GC), (100,PLAQ5GCP)
70,PLAQ5G	3	90.75	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G), (140,PLAQ5GC)
45,PLAQ5G	5	90.81	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G), (140,PLAQ5GC), (100,PLAQ5GCP)
180,PLAQ5GC	5	91.006	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G), (140,PLAQ5GC), (100,PLAQ5GCP), (0,PLAQ5GCP)
45,PLAQ5GC	5	91.44	(100,PLAQ5G), (0,PLAQ5G), (140,PLAQ5GC), (100,PLAQ5GCP), (0,PLAQ5GCP), (100,PLAQ5GC)

13.  $\Delta E$  de muestras sin quitosano.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**  
Fuente y termino

	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	5	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB

AB	10	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	68	no		S

**Tabla de análisis de varianza**  
Fuente y termino

	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	5	105.1376	21.02751	31.13	0.000000*	1.000000
B: Form	2	110.823	55.41152	82.04	0.000000*	1.000000
AB	10	82.29571	8.22957	12.18	0.000000*	1.000000
S	68	45.9306	0.67545			
Total (Ajustado)	85	351.2299				
Total	86					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test			
Response: Delta blancos			
Term AB: Día, Form			
Alpha=0.050 Error Term=S (AB) DF=68 MSE=0.67545 Critical Value=5.1281			
Group	Count	Mean	Different From Groups
0,PLAGCP	6	1.56408	(180,PLAGC), (0,PLAG), (180,PLAGCP) (140,PLAGC), (180,PLAG), (140,PLAG) (100,PLAG)
45,PLAGC	5	1.806635	(180,PLAGC), (0,PLAG), (180,PLAGCP) (140,PLAGC), (180,PLAG), (140,PLAG) (100,PLAG)
45,PLAGCP	5	2.312423	(180,PLAGCP), (140,PLAGC), (180,PLAG) (140,PLAG), (100,PLAG)
100,PLAGC	5	2.404805	(180,PLAGCP), (140,PLAGC), (180,PLAG) (140,PLAG), (100,PLAG)
70,PLAGCP	3	2.480965	(180,PLAGCP), (140,PLAGC), (180,PLAG) (140,PLAG), (100,PLAG)
70,PLAGC	3	2.650902	(140,PLAGC), (180,PLAG), (140,PLAG) (100,PLAG)
100,PLAGCP	5	2.917417	(180,PLAGCP), (140,PLAGC), (180,PLAG) (140,PLAG), (100,PLAG)
0,PLAGC	6	3.045612	(140,PLAGC), (180,PLAG), (140,PLAG) (100,PLAG)
140,PLAGCP	5	3.076168	(180,PLAG), (140,PLAG), (100,PLAG)
70,PLAG	3	3.331455	(180,PLAG), (140,PLAG), (100,PLAG)
45,PLAG	5	3.332674	(180,PLAG), (140,PLAG), (100,PLAG)
180,PLAGC	5	3.776869	(0,PLAGCP), (45,PLAGC), (180,PLAG) (140,PLAG), (100,PLAG)
0,PLAG	6	3.810955	(0,PLAGCP), (45,PLAGC), (180,PLAG) (140,PLAG), (100,PLAG)
180,PLAGCP	5	4.804511	(0,PLAGCP), (45,PLAGC), (45,PLAGCP) (100,PLAGC), (70,PLAGCP), (100,PLAGCP) (140,PLAG), (100,PLAG)
140,PLAGC	5	4.856454	(0,PLAGCP), (45,PLAGC), (45,PLAGCP) (100,PLAGC), (70,PLAGCP), (70,PLAGC) (100,PLAGCP), (0,PLAGC), (140,PLAG) (100,PLAG)

180,PLAG	5	6.078106	(0,PLAGCP), (45,PLAGC), (45,PLAGCP) (100,PLAGC), (70,PLAGCP), (70,PLAGC) (100,PLAGCP), (0,PLAGC), (140,PLAGCP) (70,PLAG), (45,PLAG), (180,PLAGC), (0,PLAG) (100,PLAG)
140,PLAG	4	7.233161	(0,PLAGCP), (45,PLAGC), (45,PLAGCP) (100,PLAGC), (70,PLAGCP), (70,PLAGC) (100,PLAGCP), (0,PLAGC), (140,PLAGCP) (70,PLAG), (45,PLAG), (180,PLAGC), (0,PLAG) (180,PLAGCP), (140,PLAGC)
100,PLAG	5	8.900162	(0,PLAGCP), (45,PLAGC), (45,PLAGCP) (100,PLAGC), (70,PLAGCP), (70,PLAGC) (100,PLAGCP), (0,PLAGC), (140,PLAGCP) (70,PLAG), (45,PLAG), (180,PLAGC), (0,PLAG) (180,PLAGCP), (140,PLAGC), (180,PLAG)

14.  $\Delta E$  de muestras con quitosano al 3% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	5	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	10	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	69	no		S

**Tabla de análisis de varianza**

Fuente y termino	DF ( $\alpha=0.05$ )	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	5	133.0695	26.61389	4.73	0.000891*	0.968422
B: Form	2	0.4368504	0.2184252	0.04	0.961906	0.055626
AB	10	175.9137	17.59137	3.13	0.002389*	0.972651
S	69	387.8368	5.620824			
Total (Ajustado)	86	700.1823				
Total	87					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

**Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test**

Response: Delta Q3  
Term AB: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=69 MSE=5.620824 Critical Value=5.1252

Group	Count	Mean	Different From Groups
70,PLAQ3GC	3	8.553763	(0,PLAQ3GC), (100,PLAQ3G), (45,PLAQ3GC)
180,PLAQ3GC	5	10.15227	(0,PLAQ3GC), (100,PLAQ3G), (45,PLAQ3GC)
140,PLAQ3GCP	5	11.06691	
180,PLAQ3G	5	11.30323	
0,PLAQ3GCP	6	11.35183	
70,PLAQ3G	3	11.84591	
0,PLAQ3G	6	12.5056	
70,PLAQ3GCP	3	12.56247	
140,PLAQ3GC	5	12.78399	
140,PLAQ3G	5	13.1056	
45,PLAQ3G	5	13.29592	
100,PLAQ3GCP	5	13.79278	
45,PLAQ3GCP	5	13.81726	
100,PLAQ3GC	5	14.22602	
180,PLAQ3GCP	5	14.41612	
0,PLAQ3GC	6	15.42939	(70,PLAQ3GC), (180,PLAQ3GC)
100,PLAQ3G	5	16.00106	(70,PLAQ3GC), (180,PLAQ3GC)
45,PLAQ3GC	5	16.2286	(70,PLAQ3GC), (180,PLAQ3GC)

15.  $\Delta E$  de muestras con quitosano al 5% en peso.

**Sección de cuadrado de medias esperadas**

Fuente y termino	DF	Termino fijo?	Termino denominador	Cuadrado de medias esperadas
A: Día	5	si	S(AB)	S+bsA
B: Form	2	si	S(AB)	S+asB
AB	10	si	S(AB)	S+sAB
S(AB)	69	no		S

**Tabla de análisis de varianza**

Fuente y termino	DF	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Razón F	Nivel de probabilidad	Potencia
A: Día	5	373.6033	74.72066	18.96	0.000000*	1.000000
B: Form	2	119.6566	59.8283	15.18	0.000003*	0.998958
AB	10	141.2812	14.12812	3.59	0.000718*	0.987964
S	69	271.8912	3.940452			
Total (Ajustado)	86	937.2474				
Total	87					

\* Termino significativo de alfa = 0.05

**Tukey-Kramer Multiple-Comparison Test**

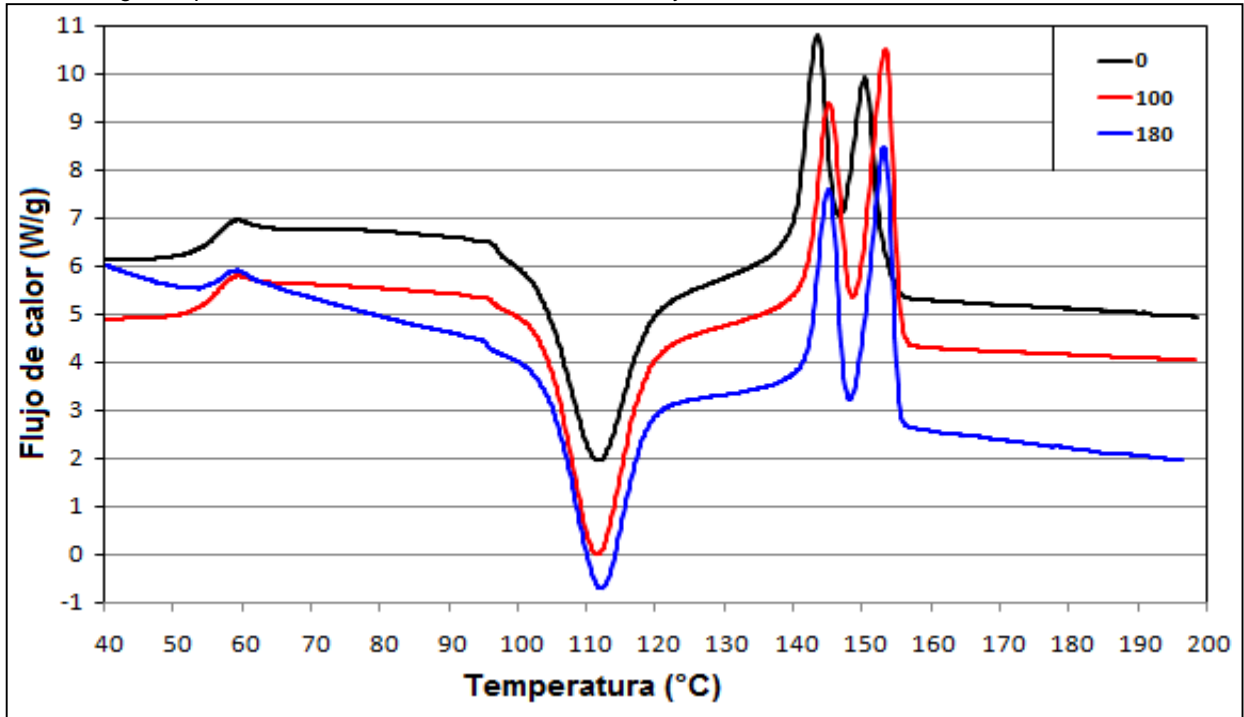
Response: Delta Q5  
 Term AB: Día, Form

Alpha=0.050 Error Term=S(AB) DF=69 MSE=3.940452 Critical Value=5.1252

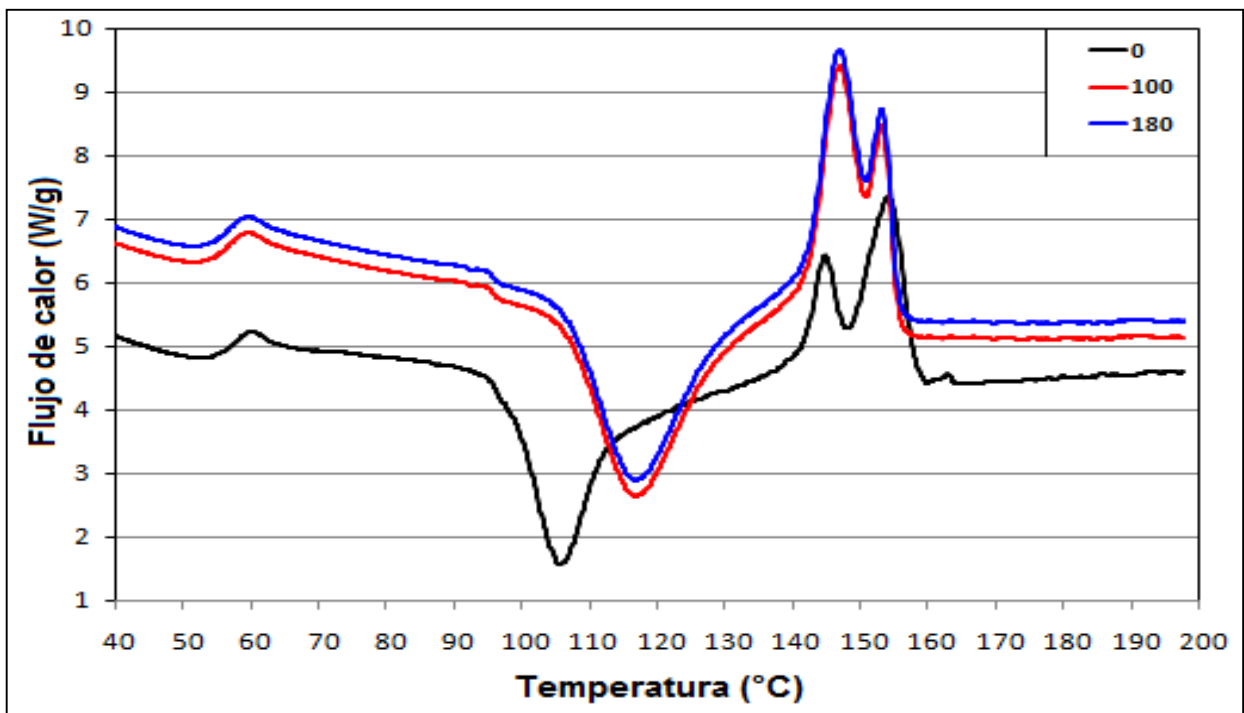
Group	Count	Mean	Different From Groups
180,PLAQ5GC	5	8.890257	(140,PLAQ5G), (140,PLAQ5GCP), (45,PLAQ5GCP) (100,PLAQ5GC), (70,PLAQ5GC), (70,PLAQ5G) (45,PLAQ5G), (140,PLAQ5GC), (70,PLAQ5GCP) (0,PLAQ5GCP), (100,PLAQ5GCP), (0,PLAQ5G) (100,PLAQ5G)
180,PLAQ5GCP	5	11.97685	(100,PLAQ5GCP), (0,PLAQ5G), (100,PLAQ5G)
180,PLAQ5G	5	12.44371	(0,PLAQ5G), (100,PLAQ5G)
45,PLAQ5GC	5	12.58402	(0,PLAQ5G), (100,PLAQ5G)
0,PLAQ5GC	6	13.00704	(0,PLAQ5G), (100,PLAQ5G)
140,PLAQ5G	5	13.51204	(180,PLAQ5GC), (0,PLAQ5G), (100,PLAQ5G)
140,PLAQ5GCP	5	13.8095	(180,PLAQ5GC), (0,PLAQ5G), (100,PLAQ5G)
45,PLAQ5GCP	5	14.26504	(180,PLAQ5GC), (100,PLAQ5G)
100,PLAQ5GC	5	14.32167	(180,PLAQ5GC), (100,PLAQ5G)
70,PLAQ5GC	3	14.39234	(180,PLAQ5GC), (100,PLAQ5G)
70,PLAQ5G	3	14.50429	(180,PLAQ5GC), (100,PLAQ5G)
45,PLAQ5G	5	14.62936	(180,PLAQ5GC), (100,PLAQ5G)
140,PLAQ5GC	5	14.74029	(180,PLAQ5GC), (100,PLAQ5G)
70,PLAQ5GCP	3	15.12417	(180,PLAQ5GC), (100,PLAQ5G)
0,PLAQ5GCP	6	16.26904	(180,PLAQ5GC), (100,PLAQ5G)
100,PLAQ5GCP	5	16.96305	(180,PLAQ5GC), (180,PLAQ5GCP), (100,PLAQ5G)
0,PLAQ5G	6	18.59387	(180,PLAQ5GC), (180,PLAQ5GCP), (180,PLAQ5G) (45,PLAQ5GC), (0,PLAQ5GC), (140,PLAQ5G) (140,PLAQ5GCP)
100,PLAQ5G	5	21.77994	(180,PLAQ5GC), (180,PLAQ5GCP), (180,PLAQ5G) (45,PLAQ5GC), (0,PLAQ5GC), (140,PLAQ5G) (70,PLAQ5GC), (70,PLAQ5G), (45,PLAQ5G) (140,PLAQ5GC), (70,PLAQ5GCP), (0,PLAQ5GCP) (100,PLAQ5GCP)
(140,PLAQ5GCP), (45,PLAQ5GCP), (100,PLAQ5GC)			

## Termogramas de DSC

16. Termograma para la formulación PLAGMAP a días 0, 100 y 180



17. Termograma para la formulación PLAQ3GMAP a días 0, 100 y 180.



18. Termograma para la formulación PLAQ5GMAP a día 0, 100 y 180.

