



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
CENTRO INTERDISCIPLINARIO DE INVESTIGACIÓN  
PARA EL DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL UNIDAD OAXACA

“Obtención y caracterización de un bioplástico a partir de residuos de la industria pesquera de dos especies: Marlín (*Makaira nigricans*) y Tiburón (*Carcharhinus falciformis*)”

**TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:**  
MAESTRO EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN  
Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES  
(INGENIERIA)

**PRESENTA:**

IRAIS ARAGÓN LUCERO

**DIRECTORES DE TESIS:**

DR. MIGUEL CHÁVEZ GUTIÉRREZ

DR. GUSTAVO HINOJOSA ARANGO

OAXACA DE JUÁREZ, MÉXICO

ENERO 2018



# INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

## ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de Oaxaca siendo las 10:00 horas del día 09 del mes de enero del 2018 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de la Tesis, designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CIIDIR OAXACA

para examinar la tesis titulada:  
Obtención y caracterización de un bioplástico a partir de residuos de la industria pesquera de dos especies: Marlin (*Makaira nigricans*) y Tiburón (*Carcharhinus falciformis*)

Presentada por el alumno:

Aragón Lucero  
Apellido paterno Apellido materno  
Nombre(s) Irais

Con registro: 

A	1	6	0	1	3	3
---	---	---	---	---	---	---

aspirante de:

Maestría en Ciencias en Conservación y Aprovechamiento de Recursos Naturales

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **APROBAR LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

### LA COMISIÓN REVISORA

Directores de tesis

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Miguel Chávez Gutiérrez

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Gustavo Hinojosa Arango

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Pedro Montes García

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Francisco Castellanos León

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Delia Soto Castro

  
\_\_\_\_\_  
Dra. Martha Angélica Bautista Cruz

PRESIDENTE DEL COLEGIO DE PROFESORES

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Salvador Isidro Belmonte Jiménez



CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL  
C.I.D.I.R.  
UNIDAD OAXACA  
I.P.N.



**INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL**  
**SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO**

**CARTA CESIÓN DE DERECHOS**

En la Ciudad de México, D.F. el día 10 del mes de enero del año 2018, el (la) que suscribe ARAGÓN LUCERO IRAIS alumno(a) del Programa de MAESTRÍA EN CIENCIAS EN CONSERVACIÓN Y APROVECHAMIENTO DE RECURSOS NATURALES, con número de registro A160133, adscrito(a) al **Centro Interdisciplinario de Investigación para el Desarrollo Integral Regional, Unidad Oaxaca**, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) **Dres. Miguel Chávez Gutiérrez y Gustavo Hinojosa Arango** y cede los derechos del trabajo titulado **“Obtención y caracterización de un bioplástico a partir de residuos de la industria pesquera de dos especies: Marlín (*Makaira nigricans*) y Tiburón (*Carcharhinus falciformis*)”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones [posgradoox@hotmail.com](mailto:posgradoox@hotmail.com) ó [iraisla.23@gmail.com](mailto:iraisla.23@gmail.com). Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

  
ARAGÓN LUCERO IRAIS  
Nombre y firma del alumno(a)

  
CENTRO INTERDISCIPLINARIO  
DE INVESTIGACIÓN PARA EL  
DESARROLLO INTEGRAL REGIONAL  
C.I.I.D.I.R.  
UNIDAD OAXACA  
I.P.N.

## **AGRADECIMIENTOS**

A mis padres por el apoyo incondicional que siempre me han brindado y la motivación para superarme día con día.

Al Dr. Miguel Chávez Gutiérrez por sus conocimientos transmitidos y sus contribuciones durante el desarrollo del proyecto.

Al Dr. Gustavo Hinojosa Aragon por sus palabras de aliento y sus enseñanzas para mejorar mi trabajo.

A la Dra. Delia Soto Castro por sus puntuales observaciones y recomendaciones durante el desarrollo experimental.

A la Dra. María Isabel Felisberti por la ayuda brindada durante mi estancia en Brasil y compartir conmigo sus conocimientos.

A la comisión revisora de tesis por sus recomendaciones para mejorar la calidad de mi trabajo.

A Mary Carmen, Bethsa, Alicia, Franco y Migue por todas la experiencias compartidas en el laboratorio y por su apoyo durante la Maestría.

A Mauricio por ayudarme con mi desarrollo experimental y sus palabras de apoyo en momentos de estrés.

Al mis compañeros del Lab I-114 en el instituto de Química de la UNICAMP por todos sus consejos y su ayuda durante mi estadía en Brasil.

A Germana por adoptarme y brindarme su amistad incondicional a pesar de la distancia.

A Maysa, Monicah, Jaque, Jaqueline, Paloma, Naty y Cris por todas la experiencias vividas y hacerme sentir como en casa durante mi estadía en Brasil.

A mi amigo Adrián por soportarme en los momentos más difíciles, celebrar conmigo cada logro obtenido y brindarme su apoyo a cada momento.

A la Dra. Edith Luevano y Dra. Yunia Tejeda García por el apoyo en el análisis térmico.

Al Maestro Gerardo Fonseca del CFATA por el apoyo para la realización del ensayo de tracción.

A CONACYT por la beca y el apoyo económico otorgada para el desarrollo del proyecto de Maestría.

Al CIIDIR – OAXACA por la facilidades otorgadas y permitirme desarrollar mi investigación en su instalaciones.

# CURRICULUM VITAE

## Formación académica

### Maestría

Instituto politécnico nacional Unidad CIIDIR-OAXACA

“Obtención y caracterización de un bioplástico a partir de residuos de la industria pesquera de dos especies: Marlín (*makaira nigricans*) y Tiburón (*Carcharhinus falciformis*)”

Directores de tesis: Dr. Miguel Chávez Gutiérrez Y Dr. Gustavo Hinojosa Arango

Período: 2016-2018

### Licenciatura

Ingeniería Química

Instituto Tecnológico de Oaxaca

Período: 2009-2014

## Congresos

Presentación del trabajo “Monitoreo mediante ultrasonido del proceso de fermentación de panela por Kéfir de agua”, en el VII congreso de Biotecnología y Bioingeniería del sureste, llevado a cabo en la Ciudad de Mérida, Yucatán del 19 al 21 de Octubre del 2016.

Presentación oral del trabajo “Microencapsulación por aspersión de colorantes naturales de pitaya (*Stenocereus queretaroensis*) y jiotilla (*Escontria chiotilla*) con mucilago de nopal (*Opuntia ficus-indica*), en el XV Simposio Latinoamericano de polímeros y XII congreso iberoamericano de polímeros, llevado a cabo en Cancún, Riviera Maya – México del 23 al 27 de Octubre del 2016,

Presentación oral del trabajo “COMPOSITES OF POLYCAPROLACTONE REINFORCED BY CLAY CLOISITE 20A”, en el INTERNATONAL CONFERENCE ON POLYMERS AND ADVANCED MATERIALS/POLYMAT 2017, llevado a cabo en Huatulco, Oaxaca del 15 al 19 de Octubre del 2017.

Presentación oral del trabajo “OBTAINING A BIOPLASTIC BY EXTRUSION – INJECTION MOLDING METHOD FROM RESIDUES OF THE FISHERY INDUSTRY”, en el 33<sup>rd</sup> INTERNATIONAL CONFERENCE OF THE POLYMER PROCESSING SOCIETY (PPS-33), llevado a cabo en Cancún, México del 10 al 14 de Diciembre del 2017.

Estancia Académica en la Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) en São Paulo, Brasil del 8 de Marzo al 31 de Julio del 2017.

## RESUMEN

La gelatina, biopolímero proveniente de la hidrólisis del colágeno, puede ser extraída de residuos de la industria pesquera, como son los materiales cartilagosos y óseos. Los biopolímeros, como la gelatina, pueden convertirse en bioplásticos, cuando son mezclados con aditivos (plastificantes) y procesados por métodos termo-mecánicos. En 2014, la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y Agricultura (FAO) reportó una producción pesquera proveniente de aguas marinas de 93.4 millones de toneladas de las cuales el 30% son residuos, principalmente escamas, huesos y cartílago, mismos que generan problemas ambientales y de salud en la mayoría de los lugares donde son depositados. Por este motivo, el aprovechamiento de estos residuos pesqueros podría ser la base para la generación de una industria para la elaboración de bioplásticos.

El marlin azul (*Makaira nigricans*) y el tiburón sedoso (*Carcharhinus falciformis*) son las especies que presentan el mayor volumen de capturada de la pesca ribereña de la costa de Oaxaca, por ende son las que mayor volumen de residuos genera y fueron el punto de partida para la extracción de gelatina. La extracción de gelatina se realizó con un tratamiento ácido- básico; una vez extraída fue mezclada con glicerol y procesada por el método de extrusión - inyección.

La caracterización estructural de la gelatina y los bioplásticos se realizó mediante espectroscopia de infrarrojo (FT-IR), resonancia magnética nuclear (RNM) y difracción de rayos (DRX). Los resultados obtenidos no mostraron diferencias en la estructura de la gelatina obtenida de las dos especies comparada con la gelatina comercial. La caracterización térmica del bioplástico fue realizada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis termogravimétrico (TGA) y dinámico mecánico (DMA), a partir de dichos análisis fue posible determinar la temperatura de transición vítrea del material y el comportamiento viscoelástico del material. Los bioplásticos presentaron una temperatura de degradación térmica de 300°C, un punto de fusión de 180°C y una temperatura de transición vítrea de 58°C, estos resultados son similares a los reportados en la literatura para bioplásticos elaborados con gelatina de pescado. La caracterización mecánica fue realizada con ensayos de tensión siguiendo la norma ASTM D638 los parámetros a analizar fueron: módulo de elasticidad, elongamiento, tensión máxima y tensión a la ruptura. Los bioplásticos mostraron un módulo de elasticidad 1300 MPa similar al que presenta el PVC plastificado. El bioplástico obtenido de marlin presento mayor porcentaje de elongación, es decir, mayor ductilidad con respecto al bioplástico de tiburón.

La presente investigación contribuye en la búsqueda de alternativas a la sustitución de los plásticos provenientes del petróleo (polietileno, polipropileno) en propiedades como módulo de elasticidad, temperatura de degradación y elongación, además de generar información sobre las condiciones de procesamiento de piezas tridimensionales con bioplásticos, en el método de extrusión-inyección. La transformación de los residuos de la pesca es un paso importante en la búsqueda del uso integral de las especies objetivo que impulsa el aprovechamiento sostenible de los recursos pesqueros.

## ABSTRACT

The gelatin is a biopolymer obtained from the hydrolysis of collagen which can be extracted from various sources, including residues of the fishing industry, such as cartilaginous and bony material. Biopolymers can be transformed into bioplastics when they are mixed with plasticizer additives and processed by thermo-mechanical methods. In 2014, the Food and Agriculture Organization (FAO) reported a fish production from marine waters of 93.4 million tons, of which 30% are waste, mainly in the form of bones and cartilage. This waste generates environmental and health problems in the places where is disposed. Therefore, the use of this fishing waste could be the base for the production of bioplastics, and research on the subject is needed.

In this study, the blue marlin (*Makaira nigricans*) and silky shark (*Carcharhinus falciformis*) species were considered because they represent the highest volume of capture of the fishing at the coast of Oaxaca, Mexico. In consequence, these two species generate the largest volume of waste. Protein from bones and cartilage was extracted, mixed with a synthetic material and processed by the extrusion - injection molding method, in order to produce a bioplastic.

The structural characterization of the gelatin and bioplastic was performed by infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and light diffractometry (XRD). The results obtained showed no differences in the gelatin structure obtained from the two species compared to pig-skin gelatin. The thermal characterization of the bioplastic was carried out by differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA) and mechanical dynamic analysis (DMA). These analyses allowed the determination of the glass transition temperature and characterization of the viscoelastic behavior of the materials. The bioplastics presented a thermal degradation at 300°C, a melting point at 180°C and a glass transition temperatures at 58°C. These results are similar to those reported in the literature for bioplastics made with fish gelatin. The mechanical characterization was carried out by tension tests following the ASTM D638 standard. The parameters analyzed were elastic modulus, elongation, tensile strength and tensile strength at the break. The elastic modulus of both bioplastics were 1300 MPa, which is similar to that of the plasticized PVC, whereas the elongation for the marlin was higher than the elongation for the shark. Based on the results, the present investigation is a significant contribution to the search for alternatives to the use plastics from petroleum (e.g, polyethylene and



polypropylene). The transformation of fishing waste is an essential step in the search for the sustainable use of fishing resources by promoting the integral use of the target species.

## Índice

Resumen.....	vi
Abstract.....	viii
Índice de figuras.....	xii
Índice de tablas .....	xiv
Abreviaciones .....	xv
CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN .....	16
1.1 la industria de los plásticos .....	18
1.2 Polímero.....	20
1.3 Biopolímero .....	21
1.3.1 Proteínas.....	22
1.3.2 Gelatina.....	24
1.4 Propiedades térmicas de polímeros.....	26
1.4.1 Temperatura de fusión .....	26
1.4.2 Temperatura de transición vítrea .....	26
1.5 Propiedades mecánicas de los polímeros.....	29
1.6 Moldeado por extrusión-inyección .....	30
1.7 Plastificante.....	31
1.8 Sector pesquero en Oaxaca .....	32
1.8.1 Tiburón sedoso ( <i>Carcharhinus falciformis</i> ).....	33
1.8.2 Marlin azul ( <i>Makaira nigricans</i> ) .....	34
1.9 Antecedentes .....	35
1.10 Justificación .....	37
1.11 Hipótesis .....	38
1.12 Objetivos .....	38
1.12.1 Objetivo general.....	38
1.12.2 Objetivos específicos .....	38
Referencias Capítulo 1 .....	40
CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA .....	44
2.1 Diseño experimental .....	44
2.2 Materiales.....	46

2.3 Recolección de materia prima.....	46
2.4 Extracción de la proteína .....	47
2.5 Elaboración de bioplástico .....	49
2.5.1. Moldeado por extrusión-inyección del bioplástico .....	49
2.6 Caracterización de la gelatina extraída .....	50
2.6.1 Análisis estructural de la gelatina .....	51
2.7 Caracterización del bioplástico .....	51
2.7.1 Análisis térmico del bioplástico .....	52
2.7.2 Análisis mecánico del bioplástico.....	52
2.7.3 Solubilidad del bioplástico.....	53
Referencias Capítulo 2 .....	54
<b>CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>55</b>
3.1 Rendimiento de la gelatina extraída.....	55
3.2 Caracterización estructural de la gelatina extraída.....	55
3.2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT – IR) .....	56
3.2.2 Resonancia magnética nuclear de protón ( <sup>1</sup> H RMN).....	58
3.2.3. Análisis de difracción de rayos X .....	61
3.3 Caracterización térmica de la gelatina extraída .....	63
3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	63
3.3.2 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC).....	66
3.4 Caracterización del bioplástico .....	70
3.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT – IR) .....	70
3.4.2 Difracción de rayos X.....	73
3.5 caracterización térmica del bioplástico .....	75
3.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA).....	75
3.5.2 Análisis dinámico - mecánico (DMA).....	81
3.6 Caracterización mecánica del bioplástico .....	85
3.7 Propiedades físicas del bioplástico .....	89
Referencias Capítulo 3 .....	91
<b>CAPÍTULO 4. CONCLUSIONES .....</b>	<b>95</b>
Anexo 1. Encuesta a pescadores .....	96
Actividad pesquera en el municipio de Puerto Ángel, Oaxaca.....	98

## Índice de figuras

Figura 1. Producción mundial de plástico por tipo de uso. (Plastic Europe 2016) .....	18
Figura 2. Producción anual de plásticos a nivel mundial. (Plastic Europe, 2016) .....	19
Figura 3. Esquema de una molécula de estireno y poliestireno .....	20
Figura 4. Clasificación de los biopolímeros según su origen y su método de producción (Van Tuil et al., 2000).....	21
Figura 5. Estructura de un aminoácido.....	23
Figura 6. Estructura de las proteínas a) primaria, b) secundaria, c) terciaria y d) cuaternaria (Lehninger, 2009).....	24
Figura 7. Estructura representativa de la gelatina (Chaplin, 2012) .....	25
Figura 8. Variación del volumen específico en función de la temperatura para: a) un polímero cristalino y b) un polímero amorfo (Beltrán & Marcilla, 2012).....	27
Figura 9. Gráfica de tensión – deformación de un ensayo de tracción.....	29
Figura 10. Extrusor de doble tornillo Xplore MC 5.5 .....	31
Figura 11. Molécula de plastificante interactuando con las cadenas poliméricas. ....	32
Figura 12. Tiburón sedoso ( <i>Carcharhinus falciformis</i> ). Revista tropical de biología.....	33
Figura 13. Marlin azul en etapa adulta (Les Gallagher: fishpics) .....	34
Figura 14. Limpieza de los residuos de a) tiburón y b) marlin.....	47
Figura 15. Lavado de los residuos de hueso de marlin .....	47
Figura 16. a) Extracción final de la gelatina, b) secado en cajas Petri y c) pulverización manual ...	48
Figura 17. a) Extrusor de doble tornillo cónico Xplore MC 5.5, b) interior del extrusor, c) tornillos cónicos.....	49
Figura 18. a) Moldeadora por inyección Xplore IM 5.5, b) contenedor y c) molde para prueba de impacto y tracción .....	50
Figura 19. Espécimen para ensayo de tensión tipo III con especificaciones de la norma ASTM D 638.....	50
Figura 20. Ensayo de tracción en un equipo universal Zwick/Roell Z005. ....	53
Figura 21. a) Muestra de bioplástico para el análisis de solubilidad, b) ensayo de solubilidad .....	53
Figura 22. Espectro de FT – IR de la gelatina extraída comparada con la gelatina comercial (GC) , gelatina de marlin (GM), gelatina de tiburón (GT).....	57
Figura 23. Espectro de RMN para a) gelatina de marlin (GM) y b) gelatina de tiburón (GT) y c) gelatina comercial (GC) .....	60
Figura 24. Difractograma de GM y GM <sub>1</sub> . ....	62
Figura 25. Difractograma de las muestra de GT y GT <sub>1</sub> .....	62

Figura 26. Termogramas de TGA para gelatina extraída de marlin (GM), tiburón (GT) y gelatina comercial (GC).....	64
Figura 27. Termogramas de DTGA para gelatina extraída de marlin (GM), tiburón (GT) y gelatina comercial (GC).....	65
Figura 28. Curvas de DSC de primer calentamiento para gelatina extraída de marlin (GM) , tiburón (GT) y gelatina comercial (GC) .....	67
Figura 29. Curvas de DSC de segundo calentamiento para gelatina extraída de marlin (GM), tiburón (GT) y gelatina comercial (GC) .....	68
Figura 30. Espectro de FT – IR de la gelatina extraída de marlin (GM) comparada con el bioplástico de marlin (GM <sub>2</sub> ) .....	71
Figura 31. Espectro de FT – IR de la gelatina extraída de tiburón (GT) comparada con el bioplástico de tiburón (GT <sub>2</sub> ) .....	72
Figura 32. Difractograma de las muestra de bioplástico de marlin GM <sub>1</sub> comparada con GM <sub>2</sub> .....	74
Figura 33. Difractograma de las muestra de bioplástico de tiburón GT <sub>1</sub> comparada con GT <sub>2</sub> .....	74
Figura 34. Termogramas de TG del bioplástico de marlin y tiburón .....	75
Figura 35. Termogramas de DTGA del bioplástico de marlin y tiburón .....	76
Figura 36. Curvas de DSC del primer calentamiento para el bioplástico de marlin y tiburón.....	80
Figura 37. Curvas de DMA del módulo de almacenamiento para el bioplástico de marlin y tiburón. ....	83
Figura 38. Curvas de DMA del módulo de pérdida para el bioplástico de marlin y tiburón .....	84
Figura 39. Curvas de DMA para tan $\delta$ del bioplástico de marlin y tiburón .....	84
Figura 40. Ensayo de tracción del bioplástico.....	86
Figura 41. Gráfica de tensión – deformación del bioplástico de marlin. ....	87
Figura 42. Gráfica de tensión – deformación del bioplástico de tiburón. ....	87
Figura 43. Solubilidad de bioplástico de marlin en agua destilada , agua potable y solución salina tiburón agua destilada , agua potable y solución salina .....	90
Figura 44. Residuos generados de la pesca ribereña en el municipio de Puerto Ángel, Oaxaca. ....	98

## Índice de tablas

Tabla 1. Escala de biodegradabilidad de los polímeros (DOF, 2011).....	22
Tabla 2. Temperatura de transición vítrea y de fusión de polímeros de uso frecuente. ....	28
Tabla 3. Condiciones de extracción .....	36
Tabla 4. Extracción de la gelatina .....	44
Tabla 5. Elaboración de bioplástico .....	45
Tabla 6. Rendimiento de la extracción de cada especie .....	55
Tabla 7. Temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de gelatinización ( $T_{gel}$ ) y temperatura de degradación ( $T_{TD}$ ) de la gelatina de marlin, gelatina de tiburón y gelatina comercial. ....	67
Tabla 8. Tiempo de humectación con el plastificante .....	68
Tabla 9. Determinación de las condiciones de procesamiento.....	69
Tabla 10. Temperatura de degradación para el bioplástico y volatilización del plastificante.....	77
Tabla 11. Temperaturas de fusión ( $T_m$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de gelatinización ( $T_{gel}$ ), obtenidas en el DSC.....	80
Tabla 12. Temperatura de transición vítrea del análisis dinámico – mecánico (DMA).....	83
Tabla 13. Propiedades mecánicas de los bioplásticos de gelatina extraída de marlin y tiburón .....	86

## ABREVIACIONES

$C_1$ = Concentración de la solución de NaOH 2%

$C_2$ = Concentración de la solución de  $H_2SO_4$  2%

$C_3$ = Concentración de la solución de Ácido cítrico 1%

GC: Gelatina comercial

GT= Gelatina extraída de tiburón

GM= Gelatina extraída de marlin

$GM_1$ = Gelatina de marlin con plastificante

$GT_1$ = Gelatina de tiburón con plastificante

$GM_2$ = Bioplástico de marlin

$GT_2$ = Bioplástico de tiburón

$E_i$ = Especie

$M_{Ei}$  = Módulo de elasticidad

P= Plastificante

$P_1$ = Presión de inyección 0.8 Bar

$S_i$ = Solubilidad

$t_1$ = Tiempo de lavado en solución 1 h y 30 min para cada tratamiento

$t_2$ = Tiempo de extracción de la gelatina 24 horas

$t_3$ =Tiempo de secado de la gelatina 24 horas

$t_4$ = Tiempo de inyección 24 segundos

$T_g$  = Temperatura de transición vítrea

$T_E$ = Temperatura de extracción. 45°C

$T_I$ = Temperatura de inyección en la alimentación 120°

$T_B$ = Temperatura en el molde 35°C

$T_O$ = Temperatura de operación del extrusor 120°C

$T_S$ =Temperatura de secado de la gelatina 60°C

$V_T$ = Velocidad del tornillo.100 rpm

$W_a$ =Peso de la gelatina extraída

$W_b$ =Peso de los residuos

% $R_i$ = Rendimiento

## CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN

Los plásticos provenientes del petróleo son ampliamente utilizados, principalmente en industrias como: embalaje, eléctrica, automotriz y agropecuaria. Por lo cual son la fuente principal de residuos sólidos a nivel mundial y representan una importante contribución a la contaminación ambiental (Plastics Europe, 2016). Debido a ésta problemática, la industria y la academia están interesadas en el estudio y obtención de materiales poliméricos biodegradables llamados bioplásticos como sustitutos de los plásticos convencionales (Félix *et al.*, 2016).

Actualmente, se han reportado investigaciones sobre el uso de biopolímeros provenientes de diferentes recursos naturales para producir bioplásticos. Entre ellos destacan la proteína de soya (Guerrero *et al.*, 2011), el suero de leche, almidón de maíz, gluten de trigo (González-Gutiérrez *et al.*, 2011), la albumina de huevo (Cho *et al.*, 2011; Perez *et al.*, 2015) y la gelatina de pescado (Krishna *et al.*, 2012). De ésta última puede obtenerse el colágeno, el cual se encuentra presente en los residuos pesqueros (Gómez-Guillen *et al.*, 2002). Comúnmente estos residuos son usados para la elaboración de harinas y aceites de pescado, sin embargo, los costos de venta de estos productos son muy bajos.

En 2014 la producción pesquera a nivel mundial fue de 93.4 millones de toneladas, de las cuales el 30% fueron residuos, principalmente escamas y huesos, materiales con un alto contenido de colágeno. La generación de estos residuos ha sido una preocupación a nivel global, ya que para lograr la sustentabilidad de las pesquerías se deberían aprovechar los recursos casi al 100%, especialmente cuando estos residuos pueden ser utilizados para la obtención de gelatina y posteriormente de diversos materiales que pudieran sustituir los plásticos convencionales. Por ejemplo, diversas investigaciones han reportado el uso de la gelatina de pescado para elaboración de películas comestibles (Tongnuanchan *et al.*, 2016), embalaje de alimentos (Fakhouri *et al.*, 2013) y elaboración de bioplásticos (Etxabide *et al.*, 2016). Los resultados de las investigaciones anteriores muestran la factibilidad de elaborar películas comestibles mediante el método de casting, compresión y extrusión, además de incorporar aceites esenciales a las películas como agentes antimicrobianos.



Por otro lado, la extrusión-inyección es una tecnología de fabricación de plásticos; versátil y altamente eficiente (Etxabide *et al.*, 2016). Aunque es una técnica industrial bien establecida para los plásticos convencionales, no ha sido ampliamente utilizada para los biopolímeros como la gelatina y el almidón. Pocas investigaciones se han desarrollado, como ejemplo la investigación de Félix *et al.*, (2014), en la cual reportaron el uso del método de extrusión para la elaboración de bioplástico en forma de película a partir de albumina de huevo y quitosano mostrando las propiedades como transparencia y un módulo de elasticidad similares a los de las películas elaboradas con polietileno de baja densidad (LDPE).

La presente investigación realizó la transformación de los residuos de dos diferentes especies marinas, *Makaira nigricans* (marlin) y *Carcharhinus falciformis* (tiburón sedoso), en un bioplástico mediante la extracción gelatina y el método de extrusión – inyección. Así mismo, se analizaron las diferencias en sus propiedades estructurales, mecánicas y térmicas dependiendo de las especies de donde fue obtenida la gelatina. Ésta investigación representa una búsqueda de un material que sea más amigable al medio ambiente, con propiedades similares a las de los plásticos convencionales y que permita el aprovechamiento integral de las especies objetivo de la industria pesquera.

## 1.1 La industria de los plásticos

En la actualidad, los plásticos tienen gran presencia en nuestra vida cotidiana, dentro de sus principales aplicaciones están: embalajes, agricultura, automóviles, equipos electrónicos, entre otros. En 2015 a nivel mundial se produjeron 322 millones de toneladas de plástico (Plastics Europe, 2016), de las cuales 5.3 millones de toneladas fueron producidos en México. El estudio de los plásticos surgió en 1920 cuando el profesor Staudinger definió el término macromolécula como un compuesto químico cuya molécula tienen un alto peso molecular (Castells, 2012), los plásticos pertenecen a este tipo de compuestos, y a un subgrupo llamado “polímeros”. Entre 1940 y 1950 se incrementó la investigación en polímeros, principalmente lo referente a la síntesis y la fabricación en masa de plásticos, debido al alto consumo y aplicaciones que se les confirieron. (Castells, 2012),

Los plásticos presentan ventajas respecto a los metales y las cerámicas como su alta disponibilidad, versatilidad, resistencia a la corrosión, baja densidad y bajo costo económico (Abeykoon *et al.*, 2014). Debido a esto el acero, el vidrio y la madera están siendo reemplazados por materiales plásticos.

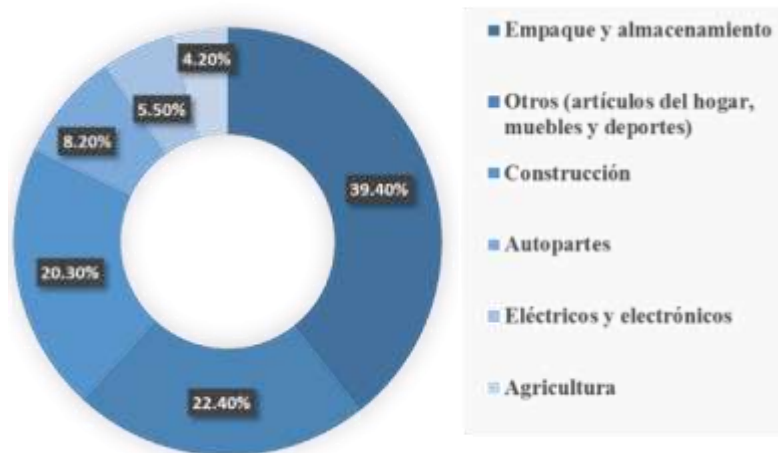


Figura 1. Producción mundial de plástico por tipo de uso. (Plastic Europe 2016)

A nivel mundial se observa que el 39% de la producción de plásticos está encaminada a la industria del embalaje y almacenamiento, el 22% a la fabricación de muebles, el 8% al sector automovilístico y el 4% a la agricultura (Figura 1). Debido a que las principales aplicaciones del

plástico son embalaje y almacenamiento cerca de un 40% de los plásticos tienen un tiempo vida útil corto. Este tipo de materiales son descartados rápidamente provocando un desequilibrio ambiental. El principal problema es su acumulación en cuerpos de agua tanto continentales como oceánicos, rellanos sanitarios y áreas silvestres (Álvarez-Chávez *et al.*, 2012).

Desde 1950 la producción de plástico se ha incrementado, en ese año se reportó una producción a nivel mundial de 1.7 millones de toneladas; mientras que en 2015 alcanzó su máximo histórico de 322 millones de toneladas. De acuerdo con un reporte de Plastic Europe en 2016, este crecimiento se ha mantenido constante en los últimos años con un aumento aproximado de 10 millones de toneladas por año (Figura 2). Las múltiples aplicaciones que tienen los plásticos, como las que se mencionaron en el párrafo anterior, han sido responsables de incrementar la demanda a nivel mundial. México no es la excepción a ésta tendencia, ya que se reporta que la industria del plástico ha tenido un crecimiento del 5.2% anual en los últimos tres años (Góngora, 2014).

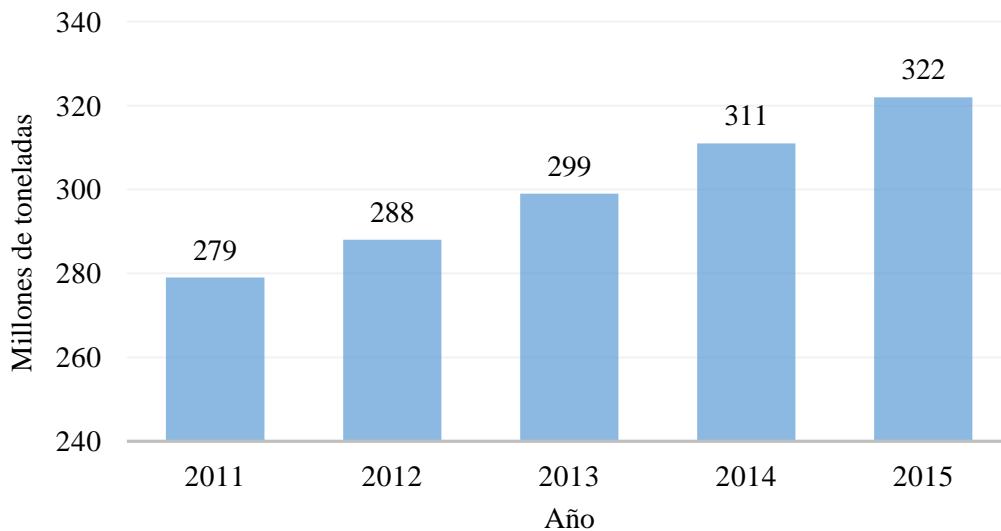


Figura 2. Producción anual de plásticos a nivel mundial. (Plastic Europe, 2016)

Debido a la aplicación tan diversa y alta producción de los plásticos, ésta industria ha estado bajo la presión no solo para expandirse, sino también para desarrollar tecnologías sustentables. Una de éstas tecnologías es el desarrollo de materiales obtenidos de fuentes naturales conocidos como bioplásticos, los cuales son todos aquellos que pueden degradarse rápidamente biodegradación (Álvarez Chávez *et al.*, 2012; Iles & Martin, 2013).

## 1.2 Polímero

Los polímeros son materiales orgánicos, compuestos por moléculas de gran tamaño, en forma de cadenas largas, formadas por unidades moleculares repetitivas llamadas monómeros (Castells, 2012), los cuales pueden encontrarse en la naturaleza u obtenerse a través de una reacción química llamada polimerización (sintéticos). La palabra polímero se origina del griego *poli* (muchos) y *mero* (unidades de repetición). Un polímero no es más que una macromolécula, formada por decenas de millares de unidades de repetición, las cuales se encuentran unidas por enlaces covalentes, formando principalmente una estructura de cadena (Canevarolo, 2006).

Los átomos de carbono que constituyen la cadena principal presentan una configuración  $sp^3$  y tienen un ángulo de enlace de aproximadamente  $109^\circ$ , por lo cual sus orbitales se disponen en forma de tetraedro en torno al átomo de carbón. Sin embargo, las fuerzas responsables de la cohesión entre cadenas diferentes pueden ser de naturaleza muy diversa y están fuertemente condicionadas por las características de los átomos y/o de los sustituyentes de la cadena principal (Seymour & Carraher, 1995). La polaridad y el volumen de estos átomos afectarán especialmente a las fuerzas de cohesión entre cadenas, que a su vez determinarán la flexibilidad del material, temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y capacidad de cristalización entre otras propiedades. La Figura 3 muestra el esquema clásico de un polímero donde se observa el monómero del lado izquierdo, que lleva por nombre estireno y del lado derecho una cadena lineal del polímero llamado poliestireno.

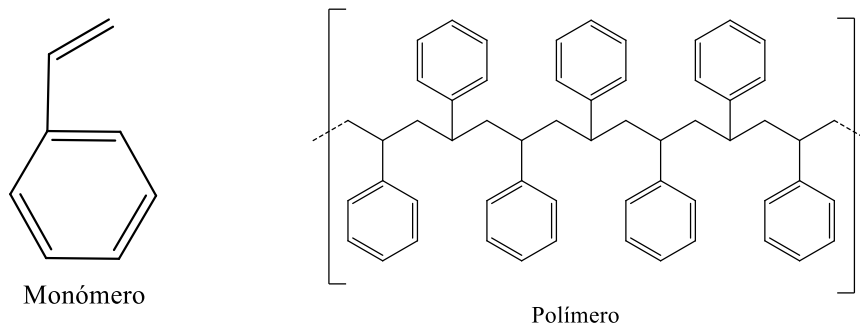


Figura 3. Esquema de una molécula de estireno y poliestireno

### 1.3 Biopolímero

Los biopolímeros son aquellas macromoléculas en forma de cadenas sintetizadas por procesos biológicos o por vía química a partir de monómeros naturales o idénticos a los naturales (Demuner & Verdalet, 2004). Los biopolímeros pueden ser clasificados en tres grupos: polímeros naturales como almidón, proteína y celulosa, polímeros sintéticos de monómeros naturales como el ácido poliláctico y polímeros de fermentación microbiana como polihidroxibutirato (Yu *et al.*, 2006). La Figura 4 muestra la clasificación de los biopolímeros según su origen y su método de producción, en la cual se observa que los polímeros extraídos de recursos naturales presentan una mayor variedad y con ello un mayor campo de investigación.

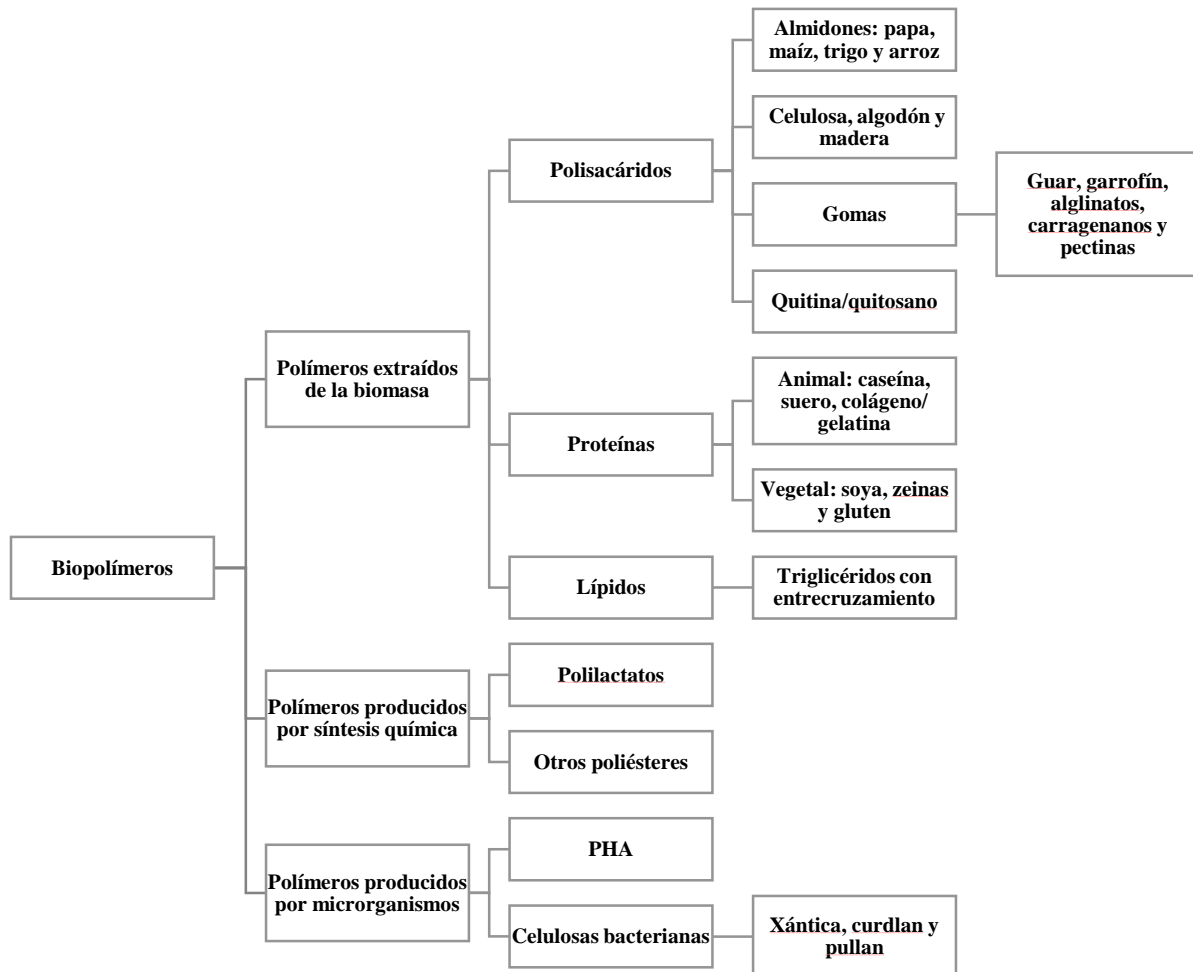


Figura 4. Clasificación de los biopolímeros según su origen y su método de producción (Van Tuil *et al.*, 2000)

Una de las principales características de los biopolímeros es la biodegradabilidad, la cual hace referencia a la degradación de la materia orgánica por parte de los microorganismos presentes en el ambiente, bajo condiciones específicas de pH, humedad y temperatura (Bárcenas, 2010), como resultado final del proceso el material se convierte en agua, dióxido de carbono, metano y biomasa (Quiñones, 2009). Cada polímero tiene una escala de biodegradabilidad dependiendo de las condiciones ambientales. Como se observa en la Tabla 1, los polímeros sintéticos poseen tiempos de degradación muy prolongados desde 400 hasta 1000 años, en contraste con los polímeros naturales en los cuales el periodo de degradación es de 90 hasta 200 días. Además, las moléculas en los polímeros sintéticos después de este tiempo de degradación permanecen suspendidas y ajenas al medio, es decir, no se reincorporan de forma natural a los ciclos naturales, mientras que las moléculas de los polímeros naturales logran degradarse incorporándose a estos ciclos, como composta (DOF, 2011).

Tabla 1. Escala de biodegradabilidad de los polímeros (DOF, 2011)

Medio	Polímeros sintéticos		Polímeros naturales		
	Polietileno	Unicel	Bambú y caña de azúcar	Fécula de maíz	Polímero de maíz
Relleno sanitario	500 años	1000 años	70 días	110 días	180 días
Mares, ríos y océanos	400 años	800 años	60 días	90 días	160 días
Tierra	600 años	1400 años	75 días	120 días	200 días

### 1.3.1 Proteínas

Uno de los grupos más importantes que compone a los biopolímeros, son las proteínas, debido a su interés biológico. Éstas participan en la mayoría de los procesos celulares y realizan un enorme número de funciones biológicas, por ejemplo transporte de sustancias de un órgano a otro, alimento para otras moléculas y además brindan soporte estructural a otros organismos (Zhang *et al.*, 2014)

En general, las proteínas son macromoléculas formadas a partir de 20 aminoácidos que están unidos entre sí por enlaces llamados peptídicos. Tienen diferente forma y función dependiendo de su origen, estructura y composición de aminoácidos. Como lo muestra la Figura 5 los aminoácidos están conformados por un carbono central (carbono  $\alpha$ ) unido a un hidrógeno, a un grupo carboxílico (COOH), a un grupo amino (NH<sub>2</sub>) y a un grupo de cadena lateral de aminoácido único o un grupo R, el cual identifica y distingue un aminoácido de otro. (Hanani *et al.*, 2014)

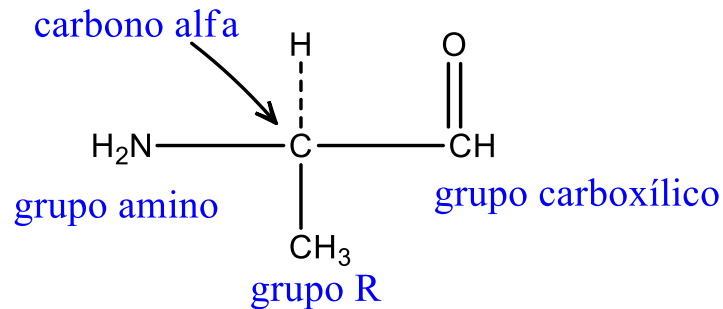


Figura 5. Estructura de un aminoácido

Las proteínas son clasificadas en cuatro estructuras básicas, nombradas: primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria, las cuales se presentan en la Figura 6. Una proteína de estructura primaria (figura 6a) es aquella en donde la secuencia de aminoácidos es un arreglo lineal. Mientras tanto, en una proteína de estructura secundaria (figura 6b), la forma de las moléculas es hélice  $\alpha$  o lamina  $\beta$ , esto debido a los puentes de hidrógeno entre los grupos  $-C=O$  y  $-N-H$  dentro de la cadena y la construcción de bloques de los aminoácidos primarios. La estructura terciaria (figura 6c), resulta cuando ocurre el plegado y doblado de las moléculas de proteínas debido a las interacciones con los grupos R en aminoácidos individuales (Hanani *et al.*, 2014). Ésta interacción puede ocurrir como resultado del puente de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo, enlace covalente o enlaces iónicos, dependiendo de la polaridad de los grupos R (Hanani *et al.*, 2014). Mientras que una estructura cuaternaria (figura 6d) resulta como consecuencia de las interacciones no covalentes que unen múltiples polipéptidos en un gran complejo macromolecular.

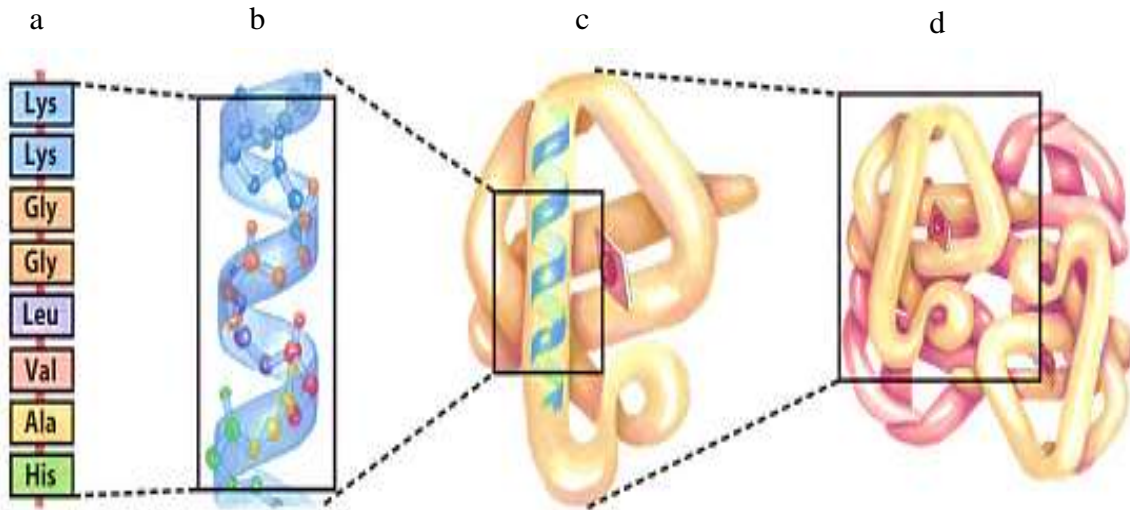


Figura 6. Estructura de las proteínas a) primaria, b) secundaria, c) terciaria y d) cuaternaria (Lehninger, 2009)

Varios tipos de proteína han sido usados para la fabricación de películas biodegradables y comestibles como proteína de soya (Guerrero *et al.*, 2011), albumina de huevo (Martin-Alonso *et al.*, 2014), quitina (Perez *et al.*, 2015), suero de leche (Soazo *et al.*, 2011) y gelatina (Ahmad *et al.*, 2011). El estudio de estas proteínas como materia prima para la elaboración de bioplástico, ofrece una alternativa viable como sustituto a los plásticos como polietileno.

### 1.3.2 Gelatina

Una de las proteínas más utilizadas es la gelatina. Ésta tiene aplicaciones en la industria alimenticia, como un ingrediente para mejorar la consistencia y estabilidad en los alimentos. También se usa en la elaboración de películas comestibles, encapsulación, clarificación de jugos y como agente emulsificante (Shakila *et al.*, 2012) para panadería, productos lácteos, bebidas y productos de confitería (Eysturskarð, *et al.*, 2009). En la industria farmacéutica es usada como materia prima para cápsulas, expansores de plasma, pomadas, vendas para heridas y emulsiones (Howe, 2000). Su punto de fusión permite su procesamiento por distintos métodos (como extrusión, compresión o inyección) y ésta característica, la hace más atractiva que otras proteínas como la quitina o albumina de huevo.



La gelatina se deriva de la hidrolisis parcial del colágeno, el cual es un material proteico que se encuentra principalmente en la piel, tejido conectivo y cartilaginoso. Además, está principalmente por compuesta por 50.5% de carbono, 6.8% de hidrógeno, 17% de nitrógeno y 25.2% de oxígeno (Gómez-Guillen *et al.*, 2002). La Figura 7 muestra la estructura representativa de la gelatina, en ésta se observa que está compuesta por cadenas ramificadas, los grupos funcionales que la componen son amidas y grupos carboxilos.

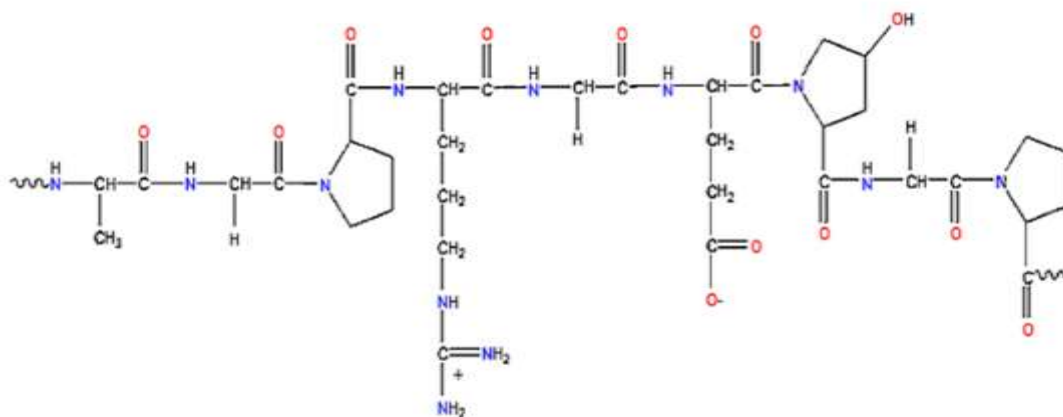


Figura 7. Estructura representativa de la gelatina (Chaplin, 2012)

La gelatina comercial es generalmente extraída de la piel de cerdo y puede ser clasificada en dos tipos, dependiendo del tratamiento con el que se extrajo, por ejemplo con un tratamiento ácido con un punto isoiónico de 6-9 se obtiene gelatina tipo A, mientras que la tipo B se requiere de un tratamiento alcalino con un punto isoiónico de 5 (Guerrero *et al.*, 2011). El punto isoiónico se define como el pH al cual las cargas positivas y negativas de los  $\text{H}^+$  son iguales, es decir las moléculas pueden disociarse en ambos sentidos, ya sea en medio ácido o básico.

Además del tratamiento, ya sea, ácido o básico, otros factores ambientales como temperatura, luz ultravioleta y contenido de humedad están involucrados en el incremento de la formación de reticulación en la gelatina (Duconseille *et al.*, 2015). Siendo que la reticulación es la formación de un enlace químico iónico entre las cadenas, en este caso de gelatina. Debido a un cambio en la estructura de la gelatina, la reticulación modifica las propiedades de la gelatina como; su alta solubilidad, capacidad gelificante (que permite la formación de un sistema coloidal) y baja temperatura de fusión (Alfaro *et al.*, 2015).

## 1.4 Propiedades térmicas de polímeros

Las propiedades térmicas de los plásticos describen su comportamiento frente a la acción del calor. Entre éstas se encuentran las temperaturas de fusión, degradación y transición vítrea. Las propiedades térmicas permiten definir las aplicaciones de los plásticos, dependiendo de su flexibilidad y estabilidad térmica.

Las propiedades térmicas son definidas por el alto peso molecular de los materiales (Seymour & Carraher, 1995). Como un ejemplo, el etano que es una molécula sencilla con solo una unidad de repetición, se encuentra en estado gaseoso, de ésta manera a medida que aumenta el número de unidades en la cadena, el estado de agregación va cambiando, pasando por el estado líquido para el hexano, hasta alcanzar el estado sólido como ocurre con las resinas (resinas epoxi) (Beltrán & Marcilla, 2012).

### 1.4.1 Temperatura de fusión

La temperatura de fusión ocurre cuando las cadenas poliméricas abandonan su estructura cristalina ordenada y pasan a un estado líquido desordenado. Ésta temperatura normalmente la presentan los polímeros semicristalinos, en los cuales sus cadenas o una porción de éstas forman arreglos cristalinos (Ahmad *et al.*, 2011).

### 1.4.2 Temperatura de transición vítrea

La temperatura de transición vítrea es un intervalo de temperaturas, en donde ocurren las transiciones moleculares que dan lugar al cambio de estado de un material rígido o vítreo a uno gomoso o líquido. Por debajo de la temperatura de transición vítrea las moléculas en los polímeros amorfos solo presentan movimientos de vibración y están en estado vítreo, debido a esto poseen propiedades asociadas con los vidrios inorgánicos como la rigidez, fragilidad y transparencia. Mientras que por encima de su  $T_g$  las moléculas de los polímeros amorfos giran sobre su propio eje y alrededor de la cadena, presentando un estado gomoso. Es decir, en la transición vítrea las cadenas poliméricas aumentan los grados de libertad de sus movimientos (Cassu & Felisberti, 2005).

Idealmente, el volumen específico de un polímero cambia con respecto a la temperatura, como se observa en la Figura 8, la curva de los polímeros cristalinos (línea a) no presenta una pendiente como los polímeros amorfos (línea b), lo que se observa es una caída que representa la temperatura de cristalización cuando el polímero se enfría, por lo cual se menciona que los polímeros cristalinos no presentan una  $T_g$ . Sin embargo, en la realidad los polímeros semicristalinos si presentan una  $T_g$  debido a la proporción amorfa que se encuentra en su estructura (Sanditov & Ojovan, 2017).

La variación en el volumen de los polímeros amorfos (línea b) respecto a la temperatura ocurre en forma gradual y se observan cambios en la pendiente de la curva que representa el comportamiento de polímero amorfo. Cuando se encuentra en estado vítreo por debajo de la  $T_g$  la pendiente es menor, como efecto del bajo número de grados de libertad de las cadenas, conforme la temperatura aumenta por encima de la  $T_g$ , la pendiente de la curva aumenta, ya que los grados de libertad de las cadenas aumentan de forma abrupta, generando mayor espacio entre las cadenas y con ellos un mayor volumen.

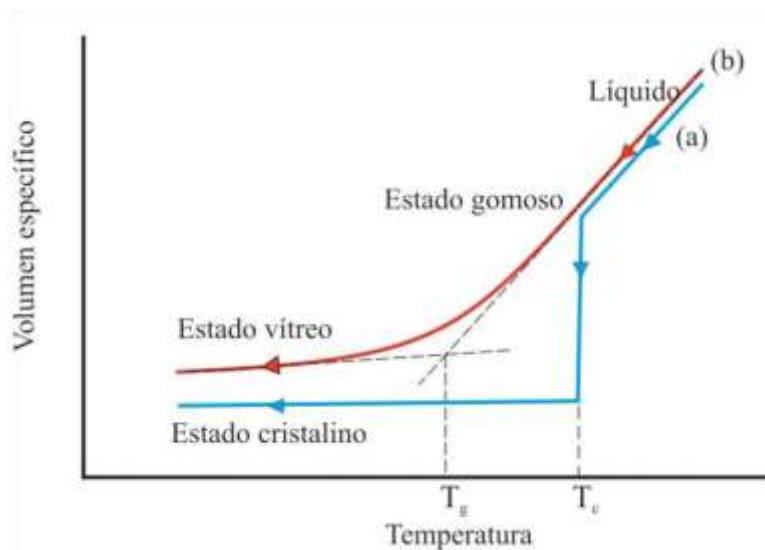


Figura 8. Variación del volumen específico en función de la temperatura para: a) un polímero cristalino y b) un polímero amorfo (Beltrán & Marcilla, 2012)

La Tabla 2 muestra las temperaturas de transición vítrea y de fusión de varios polímeros de uso frecuente. Como se observa el polietileno presenta una  $T_g$  de -125 en comparación al policarbonato con una  $T_g$  de 150. Ésta característica influye en las propiedades como flexibilidad para el polietileno o dureza para el policarbonato. De acuerdo con su  $T_g$  pueden definirse las aplicaciones

de estos polímeros, el método y las condiciones de procesamiento. En términos generales los plásticos rígidos como el poliestireno y el policarbonato, son usados por debajo de sus temperaturas de transición vítrea, es decir, en su estado vítreo. En cambio, los termoplásticos como el polietileno y el poli (óxido de etileno), son usados por encima de sus  $T_g$ , es decir, en su estado gomoso donde son flexibles. Otro factor que influye para determinar la  $T_g$  de un material es la estructura de las cadenas poliméricas, es decir, que éstas sean ramificadas o lineales. Como un ejemplo el polietileno de alta densidad (HDPE) es un polímero lineal y tiene una  $T_g$  de  $-30^\circ\text{C}$  mientras que el polietileno de baja densidad (LDPE) presenta ramificaciones en su cadena, las cuales proporcionan volumen libre y aumentan la separación entre las cadenas. Por este motivo el mismo el LPDE presenta una  $T_g$  de  $-125^\circ\text{C}$  menor que el HDPE (Groover, 2007).

Tabla 2. Temperatura de transición vítrea y de fusión de polímeros de uso frecuente.

Polímero	$T_g$ ( $^\circ\text{C}$ )	$T_m$ ( $^\circ\text{C}$ )
Polietileno de baja densidad	-125	140
Poliestireno	100	240
Polipropileno	25	150
Polióxido de etileno	-56	66
Polietilen tereftalato	29	270
Policarbonato	150	267
Nailon 6.6	50	265
Gelatina	48	76
Ácido poliláctico	51	149
Almidón de maíz	129	144

## 1.5 Propiedades mecánicas de los polímeros

Los polímeros se encuentran sometidos a diferentes estados de carga en sus distintas aplicaciones, por lo que la selección del material adecuado para cada una de ellas se basa, entre otras consideraciones, en sus propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de los polímeros dependen fundamentalmente de su composición, estructura y condiciones de procesado (Seymour & Carraher, 1995), como el tiempo, la velocidad y la temperatura.

Por otra parte, la respuesta de un material puede ser muy diferente dependiendo del tipo de esfuerzo al que se ve sometido. Al caracterizar un material con una aplicación determinada es conveniente estudiar su comportamiento ante el tipo de esfuerzo al que va a ser sometido. Los principales análisis para determinar las propiedades mecánicas comprende ensayos de tracción, flexión, compresión e impacto (Guessasma *et al.*, 2010). El ensayo de tracción nos permite calcular propiedades mecánicas del material como elongamiento, tensión máxima, tensión a la ruptura, módulo de elasticidad que es el resultado de dividir la tensión ejercida sobre el área de la sección transversal del material por la deformación del material. También es posible calcular su resistencia al impacto, que equivale al área bajo la curva, la cual representa la fuerza necesaria para romper el material. En la Figura 9, se muestra una gráfica de tensión – deformación, obtenida de un ensayo de tracción.

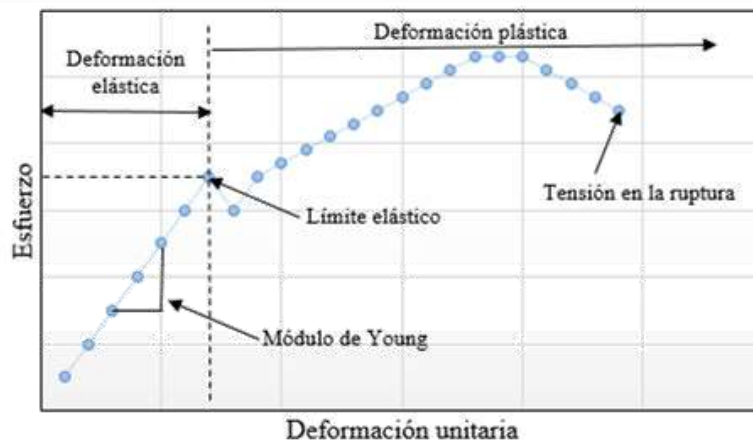


Figura 9. Gráfica de tensión – deformación de un ensayo de tracción.

En la Figura 9 se observa que existen dos tipos de deformaciones. La primera es la deformación elástica, en la cual las deformaciones se reparten a lo largo de la probeta, son de baja magnitud y

cuando la carga aplicada es retirada, la probeta recupera su forma inicial. La tensión más elevada que se alcanza en la región elástica se denomina límite de fluencia, la cual se define como la deformación brusca de la probeta sin incremento de la carga aplicada.

En la también se observa la deformación plástica, en la cual, si se retira la carga aplicada en dicha zona, la probeta recupera solo parcialmente su forma quedando deformada permanentemente (Groover, 2007).

Las propiedades mecánicas y térmicas que presentan los polímeros sintéticos hacen viable sus múltiples aplicaciones, como ejemplo, el polietileno y el polipropileno, los cuales poseen alta elasticidad, resistencia al impacto y brillo, por otro lado, baja conductividad térmica e inflamabilidad, estos tienen aplicaciones como bolsas, aislante, botellas, fibras y alfombras. Otros polímeros, como el poliestireno presentan propiedades como elevada fuerza de tensión, solubilidad en hidrocarburos aromáticos y resistencia al agua, por lo cual es usado como espumas aislantes y artículos de uso doméstico, por otro lado, los biopolímeros han sido usados en tales aplicaciones como embalaje de alimentos, elaboración de películas comestibles, injerto de tejidos y liberadores de drogas.

## **1.6 Moldeado por extrusión-inyección**

La extrusión es un proceso empleado para la obtención de formulaciones de polímeros termoplásticos. En la mayoría de los casos necesitan aditivos para su procesamiento como son; plastificantes, lubricantes, cargas, antioxidantes, entre otros (Giles, 2005). La extrusión consiste en una técnica que usa elevada temperatura y presión para suavizar y emblandecer el polímero, de esta manera se facilita la formación de una matriz homogénea (Dangaran, 2009). Como se observa en la Figura 10 la estructura interna de un extrusor está conformada por un barril de calentamiento donde el material es calentado y fundido, un tornillo (simple o doble), el cual contribuye a realizar las funciones de transportar y mezclar el material También la extrusora cuenta con una tolva de alimentación, un sistema de enfriamiento y un panel de control e instrumentación

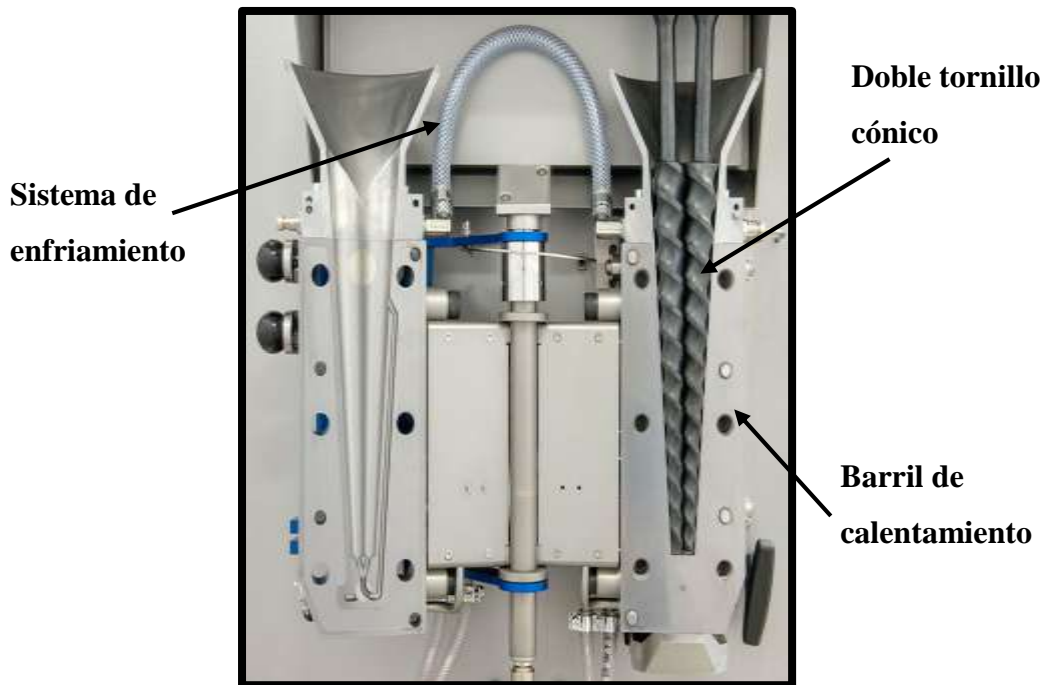


Figura 10. Extrusor de doble tornillo Xplore MC 5.5

El proceso de extrusión puede manejar polvos secos o materiales con bajo contenido de humedad y puede estar diseñado para funcionar de forma continua o por lotes, por lo cual, el tiempo de residencia (o tiempo de recirculación del material dentro del barril de calentamiento) es dependiente del diseño mecánico y/o los parámetros de operación, tales como configuración del tornillo, velocidad del tornillo, y, velocidad de alimentación y procesamiento (Dangaran, 2009).

### 1.7 Plastificante

El plastificante es usado para disminuir la temperatura de transición vítrea, mejorar el procesamiento de los polímeros y además modifica el comportamiento mecánico de los polímeros. Como se muestra en la Figura 11, la estructura de la izquierda representa una cadena polimérica estándar y la estructura de la derecha una cadena polimérica interactuando con la molécula de plastificante. El objetivo del plastificante como se observa en la figura es aumentar el volumen libre entre las cadenas poliméricas para proporcionar movilidad entre éstas, y con ello lograr mayor maleabilidad del polímero. Otra característica importante del uso del plastificante es la reducción de las interacciones electrostáticas hidrofóbicas en el polímero, lo cual permite una mejor

procesabilidad de este, por lo cual el plastificante debe ser polar y de bajo peso molecular (Irme, 2013).

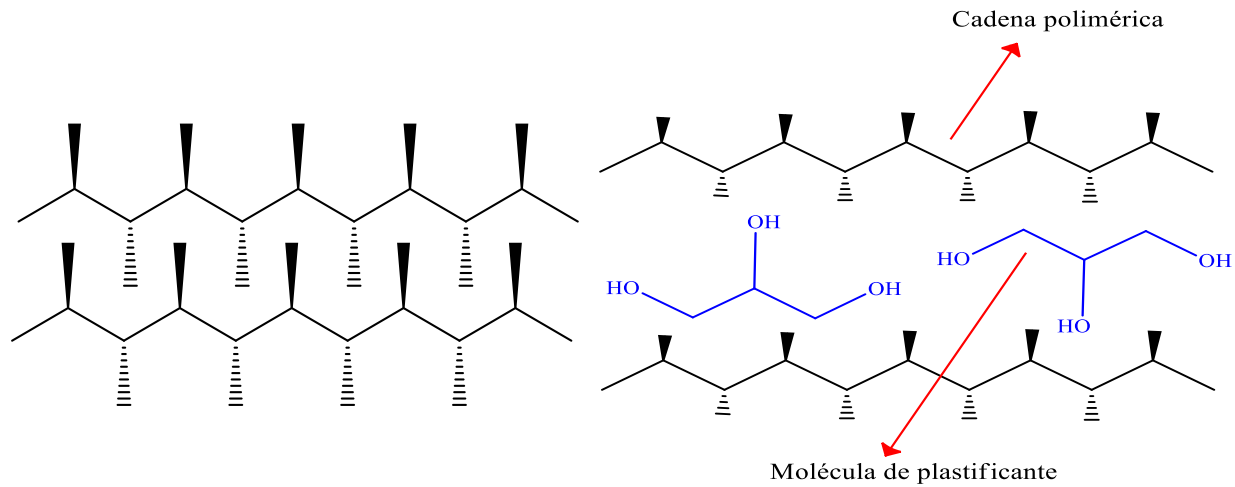


Figura 11. Molécula de plastificante interactuando con las cadenas poliméricas.

Existen muchos tipos de plastificantes, pero los ftalatos son los más utilizados comercialmente. Sin embargo, agencias internacionales como la Consumer Product Safety Commission (CPSC) de Estados Unidos y el Ministerio de Agricultura, Pesquerías y Alimentos de Reino Unido, han restringido el uso de estos plastificantes ya que algunos han sido reportados como tóxicos. Por este motivo, se ha vuelto necesario el uso de otros aditivos que cumplan con las normas anteriores para el procesamiento de embalajes; como ejemplo el glicerol y sorbitol, los cuales son biodegradables y no tóxicos, lo que permite la aplicación de los bioplásticos en la industria farmacéutica o de alimentos (Hanani *et al.*, 2012).

## 1.8 Sector pesquero en Oaxaca

El estado de Oaxaca cuenta con un litoral de 568 kilómetros, lo que representa el 5.1% del total nacional; en esta zona se llevan a cabo actividades pesqueras por un número estimado de 7,320 pescadores quienes utilizan 1,864 embarcaciones ribereñas activas (CEDRSSA, 2008). La pesca como actividad económica en Oaxaca tiene una aportación de 1.56% al Producto Interno Bruto (PIB) nacional, lo que coloca al estado en lugar 16° de producción pesquera a nivel nacional. Sin embargo, la actividad pesquera junto con el turismo son las principales fuentes de ingreso de las comunidades costeras del estado (SAGARPA, 2012).



De acuerdo con datos del Anuario Nacional de Pesca (2013), las principales especies capturadas en Oaxaca son: camarón, tiburón (tanto adultos como juveniles o cazón), marlin azul, jurel y mojarra. El análisis de la información oficial proporcionada por la Comisión Nacional de Acuacultura y Pesca (CONAPESCA), muestra que en Oaxaca se generan alrededor de 2,277 toneladas anuales de tiburón (principalmente tiburón sedoso (*Carcharhinus falciformis*) y marlin azul (*Makaira nigricans*) de las cuales el 30% son residuos, principalmente huesos y escamas, por lo cual existe un potencial de 638.1 toneladas de residuos de alto contenido de colágeno que podrían sustentar una industria de bioplásticos.

### 1.8.1 Tiburón sedoso (*Carcharhinus falciformis*)

El tiburón sedoso (*Carcharhinus falciformis*) pertenece al Orden de *Carcharhiniformes* y a la Familia *Carcharhinidae*. Habita en mares tropicales de todo el mundo, en aguas costeras con una profundidad de 500 m (Galván-Tirado *et al.*, 2012). En la Figura 11 se observa la anatomía del tiburón sedoso la cual está compuesta por cabeza, tronco y cola. En la cabeza se encuentra la mandíbula, la narina y los ojos, dentro del tronco están las aletas dorsales y pectorales, por último, en la cola se encuentra la aleta caudal. En la pesca ribereña de tiburón los principales residuos generados son las vísceras y parte de la cabeza y mandíbula, la cual representa el 10% del peso del tiburón.

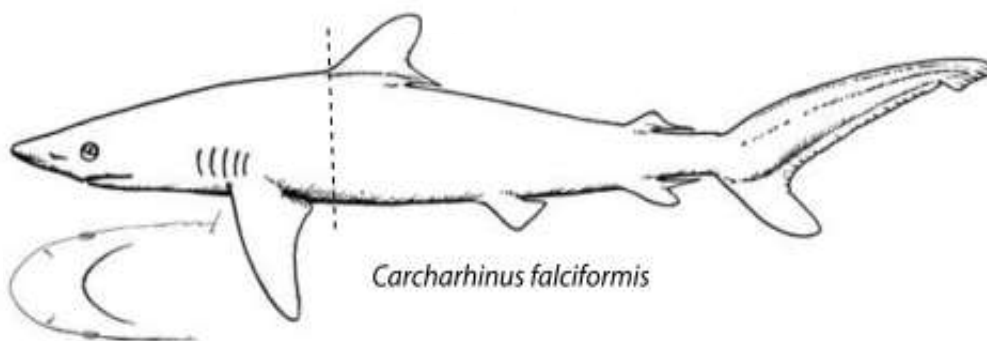


Figura 12. Tiburón sedoso (*Carcharhinus falciformis*). Revista tropical de biología

La importancia económica de esta especie radica en las aletas y carne como productos de exportación principalmente para países orientales. En México, la captura de tiburón constituye una

importante actividad económica, alimentaria y social en virtud de la generación de empleos directos en su fase de captura, manejo, proceso primario de la producción, distribución y comercialización de productos y subproductos pesqueros (SAGARPA, 2012).

### 1.8.2 Marlin azul (*Makaira nigricans*)

El marlin azul (*Makaira nigricans*) es una de las especies más grandes de picudos que habita en aguas costeras con una profundidad de 500 m y con una temperatura de superficie de 22-31°C. La Figura 13 muestra la anatomía de un marlin azul adulto, que está compuesta por una mandíbula superior, que se prolonga en una lanza larga y dura con una sección transversal redonda, aleta dorsal larga y baja en la parte posterior, aletas pélvicas más cortas que las aletas pectorales y espinas dorsales.



Figura 13. Marlin azul en etapa adulta (Les Gallagher: fishpics)

La mayor parte de la pesca de marlin azul es resultado de la captura secundaria de palangres comerciales dirigidos (pez espada y atún). En México, se captura anualmente entre 2,000 a 5,000 toneladas de marlin azul (DOF, 2016). Los pescadores ribereños aprovechan solo la carne que es vendida como filete y descartan vísceras, escamas y los huesos de la mandíbula y la espina dorsal, lo que representa aproximadamente 30% de residuos que pueden ser una fuente de material proteico.

## 1.9 Antecedentes

En las últimas décadas, la gelatina de pescado se ha convertido en uno de los biopolímeros más estudiados como sustituto a los polímeros sintéticos debido a su biodegradabilidad (Valero-Valdivieso *et al.*, 2013). Diversos estudios sobre la gelatina de pescado comprenden la extracción y caracterización de la gelatina, mientras que en las investigaciones más recientes estudian la elaboración de películas y piezas tridimensionales de gelatina de pescado (Etxabide *et al.*, 2016).

La extracción de la gelatina se ha realizado de diferentes especies marinas. En 2002, Gómez-Guillen *et al.*, compararon las características de gelatina extraída de diferentes especies como pez gallo (*Lepidorhombus boscii*), lenguado común (*Solea vulgaris*), bacalao común (*Gadus morhua*), merluza (*Merluccius merluccius*) y calamar gigante (*Dosidicus gigas*). La gelatina obtenida de lenguado y pez gallo presentó la mejor capacidad de gelificación y los geles fueron más termoestables que los de la gelatina extraída de bacalao y merluza. La gelatina de calamar presentó los cambios más significativos con respecto a la composición de aminoácidos y a la distribución del peso molecular. Tomando en cuenta las propiedades viscoelásticas y la resistencia de gel, la gelatina con mejores propiedades, fue la obtenida del lenguado y pez gallo. En la industria alimenticia se reportó el uso de la gelatina de piel de pescado para la elaboración de películas comestibles

Por otro lado, se han reportado estudios con diferentes condiciones de extracción de gelatina como temperatura, pH y tiempo, Liu *et al.*, (2009) realizaron la extracción de la gelatina de huesos de la cabeza del pez gato americano (*Ictalurus punctatus*), con las condiciones de extracción mostradas en la Tabla 3. Los resultados mostraron diferencia en el material extraído. La gelatina extraída con 5°C, pH 4.0 y 4 h presentó una temperatura de fusión más alta (25°C). Además, presentó una alta eficiencia como agente clarificador del jugo de manzana.

Tabla 3. Condiciones de extracción

Muestra	Temperatura (°C)	pH	Tiempo (h)	Temperatura de fusión (°C)
M <sub>1</sub>	5	4	4	25
M <sub>2</sub>	82	2.5	2	23
M <sub>3</sub>	90	3	3	21

Otras investigaciones mostraron la capacidad de la gelatina de pescado para aplicaciones en la industria farmacéutica y alimenticia principalmente. Tongnuanchan *et al.*, (2016) elaboraron películas comestibles con gelatina de piel de tilapia por el método de casting, a la cual se le incorporó glicerol como plastificante y una mezcla de aceite de palma y albaca (1:1), con la finalidad de imprimir una actividad antioxidante o antimicrobiana a las películas. Las películas que contenían la mezcla de aceite de palma y albaca presentaron una resistencia a la tensión y un módulo elástico menor que la película sin los aceites esenciales.

La elaboración de películas comestibles puede ser realizada por diferentes métodos como casting, compresión, y extrusión. Fakhouri *et al.*, (2013) elaboraron películas de gelatina comercial y almidón, incorporando glicerol y sorbitol como plastificantes. Las películas elaboradas por el método de casting fueron visualmente transparentes, homogéneas y brillantes mientras que las películas obtenidas por compresión presentaron una superficie irregular y grietas.

Otros autores como Krishina *et al.*, (2012) estudiaron el método de extrusión-compresión para la elaboración de películas de gelatina de piel de pescado con glicerol al 20 y 25% como plastificante, y compararon con las películas obtenidas por casting. Las muestras que contenían 25% de glicerol presentaron una elongación mayor de 293%, que los realizados con 20%. El valor de permeabilidad al vapor de agua fue más alto para las películas obtenidas por casting que por el método de extrusión-compresión, mientras que la temperatura de transición vítrea fue menor para las muestras obtenidas por extrusión que las obtenidas por casting. Este estudio mostró que el proceso extrusión-compresión es un método factible para la elaboración de películas de gelatina de pescado.

El método de moldeado por extrusión fue estudiado también por otros autores, como Hanani *et al.*, (2012), quienes elaboraron películas con gelatina de piel de cerdo, pescado y vaca. Las películas fueron elaboradas en una extrusora de doble tornillo, para lo cual usaron glicerol como plastificante. Estos autores estudiaron el efecto de las condiciones de proceso como velocidad del tornillo (100 a 400 rpm) y temperatura (90°C, 120°C, 90°C), en las propiedades mecánicas y de barrera de las películas. Los resultados mostraron que al incrementar la velocidad del tornillo por encima de 300 rpm las películas mejoran su resistencia a la tensión, se reduce la resistencia al vapor de agua e incrementa la solubilidad en agua

El moldeado por extrusión-inyección está siendo usado como una alternativa para la elaboración de piezas tridimensionales a partir de gelatina. Etxabide *et al.* (2016), realizaron materiales de gelatina de piel de pescado adicionando lactosa como agente de entrecruzamiento, usando el método de extrusión – inyección. El entrecruzamiento químico promovido por la adición de lactosa (obtenida de la leche) redujo la solubilidad, el entumecimiento y la densidad del bioplástico debido a la formación de una estructura porosa.

De acuerdo con los antecedentes, la elaboración de bioplásticos por el método de extrusión – inyección es una técnica que está en desarrollo, por lo cual es de gran interés el estudio de ésta técnica, con la cual es posible elaborar piezas tridimensionales que presenten gran aplicabilidad en la industria.

## **1.10 Justificación**

Los residuos generados por la pesca ribereña representan una fuente de material proteico que no ha sido aprovechado; estos residuos pueden proporcionar una variedad de proteínas dentro de las que destaca la gelatina, útil para la elaboración de bioplástico. Por este motivo la presente investigación propone la utilización de los residuos pesqueros generados en el estado de Oaxaca, como materia prima para la elaboración de un bioplástico, que pueda sustituir a los plásticos convencionales, además de que coadyuve al aprovechamiento integral de las capturas pesqueras, a la disposición de residuos pesqueros e imprima valor a las cadenas productivas, apoyando con ello a la sustentabilidad de la pesca ribereña. El desarrollo de la metodología para la elaboración

de un bioplástico a base de residuos de pescado podría impulsar el florecimiento de una industria ecológica.

Un objetivo que se persigue en este trabajo es la implementación del método de moldeado por extrusión - inyección en el procesamiento de proteínas. Ésta aportación contribuye en la aplicación de nuevas técnicas para producir bioplásticos a partir de biopolímeros, específicamente a partir de residuos pesqueros y amplía su gama de aplicaciones en piezas tridimensionales. Por último, es importante mencionar que la mayoría de los residuos que se genera en la pesca ribereña del estado de Oaxaca provienen de la pesca de tiburón y marlin, por lo cual en esta investigación fueron seleccionadas dichas especies como caso de estudio.

## **1.11 Hipótesis**

La gelatina extraída de residuos cartilagosos y óseos de pescado servirá como base para la obtención de materiales plásticos independientemente de las especies de donde sea extraída. Los materiales plásticos presentaran un balance entre sus propiedades mecánicas y térmicas, siendo un material con potencial para sustituir a los plásticos provenientes del petróleo.

## **1.12 Objetivos**

### **1.12.1 Objetivo general**

Obtener y caracterizar un bioplástico con proteína extraída de residuos de pescado de dos especies marinas (marlin y tiburón) y mismo que será elaborado mediante el método de moldeo por extrusión-inyección.

### **1.12.2 Objetivos específicos**

1. Extraer la proteína de residuos pesqueros como son cartílago de tiburón sedoso (*Carcharhinus falciformis*), y residuos óseos de marlin (*Makaira nigricans*).

2. Caracterizar la estructura de las dos proteínas extraídas mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR), difracción de rayos X (DRX) y resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN)
3. Obtener un bioplástico a partir de las proteínas extraídas de los residuos de cada una de las especies propuestas mediante el proceso de extrusión-inyección, con la adición de glicerol como plastificante.
4. Realizar la caracterización térmica y mecánica de los bioplásticos obtenidos por análisis termogravimétrico (TGA), calorimetría diferencial de barrido (DSC), ensayos de tensión-deformación (ASTM D638) y análisis dinámico-mecánico (DMA).
5. Determinar los tiempos de solubilidad del bioplástico bajo diferentes condiciones: agua destilada, potable y salina.

## Referencias Capítulo 1

- Abeykoon, C., Kelly, A. L., Brown, E. C., Vera-sorroche, J., Coates, P. D., Harkin-jones, E., Price, M. (2014). Investigation of the process energy demand in polymer extrusion : A brief review and an experimental study. *Applied Energy*, 136, 726–737. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.09.024>
- Ahmad, M., Benjakul, S., Prodpran, T., & Agustini, T. W. (2012). Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. *Food Hydrocolloids*, 28(1), 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.12.003>
- Alfaro, T., Balbinot, E., & Machado-lunkes, A. (2015). Fish Gelatin : Characteristics, Functional Properties, Applications and Future Potentials. *Food Engineering*, 33–44. <https://doi.org/10.1007/s12393-014-9096-5>
- Álvarez-Chávez, C. R., Edwards, S., Moure-Eraso, R., & Geiser, K. (2012). Sustainability of bio-based plastics: General comparative analysis and recommendations for improvement. *Journal of Cleaner Production*, 23(1), 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.10.003>
- ASTM D638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.
- Barcenás Ochoa, E. M. (2010). Biopolímeros de cefalotórax y exoesqueleto de camarón. Uso de aditivos químicos para modificar sus propiedades mecánicas. Universidad Autónoma de México. México D:F.
- Beltrán, M., & Marcilla, A. (2012). Estructura y propiedades de los polímeros. *Tecnología de polímeros: procesamiento y propiedades*.
- Canevarolo, Jr. S. V. (2006). *Ciencia dos polímeros*. Editorial Artliber, 2° edición.
- Castells, X. E., Jurado, L. (2012). *Los plásticos residuales y sus posibilidades de valoración*. Editorial Díaz Santos
- Cassu, N. S., & Felisberti, M. I. (2005). Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Química Nova*, 28(2), 255–263.
- Centro de Estudios para el Desarrollo Rural Sustentable y la Soberanía Alimentaria, CEDRSSA (2008). *La pesca en Oaxaca. industria pesquera en Oaxaca*. [www.cedrssa.gob.mx/includes/asp/download.asp?iddocumento=1813&idurl=2558](http://www.cedrssa.gob.mx/includes/asp/download.asp?iddocumento=1813&idurl=2558)
- Chaplin, M., *Water Structure and Science: Gelatin*, Web-site: <http://www.lsbu.ac.uk/water/hygel.html>, 2012.



- Cho SW, Gallstedt M, Johansson E, Hedenqvist MS (2011). Injection-molded nanocomposites and materials based on wheat gluten. *International Journal of Biological Macromolecules*. 48-146–52. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2010.10.012>
- Comisión Nacional de Pesca, CONAPESCA (2013). Anuario nacional de pesca
- Dangaran K, P.M. Tomasula, P. Qi, M. (2009). *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Science Business Media. 25–56.
- Demuner, M., Verdalet, I. (2004). Envases, empaques y embalajes alimentarios. La ciencia y el hombre. *Revista de Divulgación Científica y tecnológica de la universidad veracruzana*. Vol.17
- Duconseille, A., Astruc, T., Quintana, N., Meersman, F., & Sante-Lhoutellier, V. (2015). Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution : A review. *Food Hydrocolloids*, 43, 360–376. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.06.006>
- Etxabide, A., Caba, K. De, & Guerrero, P. (2016). A novel approach to manufacture porous biocomposites using extrusion and injection moulding. *European Polymer Journal*, 82, 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.001>
- Eysturskarð, J., Haug, I. J., Elharfaoui, N., Djabourov, M., & Draget, K. I. (2009). Structural and mechanical properties of fish gelatin as a function of extraction conditions. *Food Hydrocolloids*, 23, 1702–1711. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2009.01.008>
- Fakhouri, F. M., Costa, D., Yamashita, F., Martelli, S. M., Jesus, R. C., Alganer, K., Innocentini-mei, L. H. (2013). Comparative study of processing methods for starch / gelatin films. *Carbohydrate Polymers*, 95(2), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.027>
- Félix, M., Martín-Alfonso, J. E., Romero, A., & Guerrero, A. (2014). Development of albumen/soy biobased plastic materials processed by injection molding. *Journal of Food Engineering*, 125(1), 7–16. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.10.018>
- Félix, M., Romero, A., & Guerrero, A. (2016). Development of rice protein bio-based plastic materials processed by injection molding, 79, 152–159.
- Giles H.F, J.R. Wagner, E.M. Mount, (2005) *Extrusion: The Definitive Processing Guide and Handbook*, William Andrew Inc., New York, pp. 13–34.
- Galván-Tirado, C., Díaz-Jaimes, P., García-de León, F. J., Galván-Magana, F., Uribe-Alcocer, M., (2012). Historical demography and genetic differentiation inferred from the mitochondrial DNA of the silky shark (*Carcharhinus falciformis*) in the Pacific Ocean. *Fisheries research*, 37
- Gómez-Guillen, M., Turnay, J., Fernández-Díaz, M., Ulmo, N., Lizarbe, M., & Montero, P. (2002). Structural and physical properties of gelatin extracted from different marine species : a comparative study. *Food Hydrocolloids*, 16, 25–34.

- Góngora, J. (2014). La industria del plástico en México y el mundo. *Comercio Exterior*, 64(5), 6–9. Retrieved from [http://revistas.bancomext.gob.mx/rce/magazines/761/3/la\\_industria\\_del\\_plastico.pdf](http://revistas.bancomext.gob.mx/rce/magazines/761/3/la_industria_del_plastico.pdf)
- González-Gutiérrez J, Partal P, Garcia-Morales M, Gallegos C. (2011). Effect of processing on the viscoelastic, tensile and optical properties of albumen/starch based bioplastics. *Carbohydrate Polymers*; 84(1):308e15.
- Groover, P.M (2007). *Fundamentos de manufactura moderna. Materiales Procesos y Sistemas*: Editorial Pearson – Prentice Hall. Mexico.
- Guerrero, P., Stefani, P. M., Ruseckaite, R. A., & Caba, K. De. (2011). Functional properties of films based on soy protein isolate and gelatin processed by compression molding. *Journal of Food Engineering*, 105(1), 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.003>
- Guessasma, S., Benseddiq, N., & Lourdin, D. (2010). Effective Young's modulus of biopolymer composites with imperfect interface. *International Journal of Solids and Structures*, 47(18–19), 2436–2444. <https://doi.org/10.1016/j.ijsolstr.2010.05.002>
- Hanani, Z. A. N., Beatty, E., Roos, Y. H., Morris, M. A., & Kerry, J. P. (2012). Manufacture and characterization of gelatin films derived from beef, pork and fish sources using twin screw extrusion. *Journal of Food Engineering*, 113(4), 606–614. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.07.002>
- Hanani, Z. A. N., Mahony, J. A. O., Roos, Y. H., Oliveira, P. M., & Kerry, J. P. (2014). ScienceDirect Extrusion of gelatin-based composite films: Effects of processing temperature and pH of film forming solution on mechanical and barrier properties of manufactured films. *Food Packaging and Shelf Life*, 2(2), 91–101. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2014.09.001>
- Howe A.M., Some aspects of colloids in photography. *Colloid Interface Science*. (2000) 288–300.
- Iles, A., Martin, N. A., (2013). Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry. *Journal of cleaner production*. 38-49. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.05.008>
- Krishna, M., Nindo, C. I., & Min, S. C. (2012). Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding. *Journal of Food Engineering*, 108(2), 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.08.002>
- Lehninger (2009). *Principles of Biochemistry*. Editorial Freeman. 5ª edición.
- Liu, H. Y., Han, J., & Guo, S. D. (2009). Characteristics of the gelatin extracted from Channel Catfish (*Ictalurus Punctatus*) head bones. *LWT - Food Science and Technology*, 42(2), 540–544. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.07.013>
- Norma Mexicana NMX-E-232-CNCP-2011. Industria del plástico-simbolos de identificación de plásticos

- Peréz, V., Felix, M., Romero, A., & Guerrero, A. (2015). Characterization of pea protein-based bioplastics processed by injection moulding. *Food and Bioproducts Processing*, 97, 100–108. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.12.004>
- Plastics Europe. (2016). An analysis of European plastics production, demand and waste data. *Plastics Europe*, 38. Retrieved from <http://www.plasticseurope.es/Document/plastics---the-facts-2016-15787.aspx?FolID=2>
- Sanditov, D. S., & Ojovan, M. I. (2017). On relaxation nature of glass transition in amorphous materials. *Physica B: Condensed Matter*, 523(July), 96–113. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2017.08.025>
- Secretaría de Agricultura, Ganadería, Desarrollo Rural, Pesca y Alimentación, SAGARPA (2012). Diagnóstico del sector rural y pesquero. <http://www.sagarpa.gob.mx/programas2/evaluacionesExternas/Lists/Otros%20Estudios/Attachments/47/1%20Diagn%C3%B3stico%20del%20sector%20rural%20y%20pesquero.pdf>
- Seymour, R. B., & Carrarher, C. E., (1995). *Introducción a la química de los polímeros*. Editorial Reverté, SA, Barcelona.
- Shakila, R. J., Jeevithan, E., Varatharajakumar, A., Jeyasekaran, G., & Sukumar, D. (2012). Functional characterization of gelatin extracted from bones of red snapper and grouper in comparison with mammalian gelatin. *LWT - Food Science and Technology*, 48(1), 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.03.007>
- Soazo, M., Rubiolo, A. C., & Verdini, R. A. (2011). Effect of drying temperature and beeswax content on moisture isotherms of whey protein emulsion film. *Procedia Food Science*, 1, 210–215. <https://doi.org/10.1016/j.profoo.2011.09.033>
- Tongnuanchan, P., Benjakul, S., Prodpran, T., Pisuchpen, S., & Osako, K. (2016). Mechanical, thermal and heat sealing properties of fish skin gelatin film containing palm oil and basil essential oil with different surfactants. *Food Hydrocolloids*, 56, 93–107. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.12.005>
- Valero-Valdivieso, M., Ortegón, Y., & Uscategui, Y. (2013). Biopolímeros: Avances Y Perspectivas Biopolymers: Progress and Prospects. *SciELO Colombia*, 171–180. Retrieved from <http://www.revistas.unal.edu.co/index.php/dyna/article/viewFile/20642/42269>
- Yu, L., Dean, K., & Li, L. (2006). Polymer blends and composites from renewable resources. *Progress in Polymer Science*, 31, 576–602. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002>
- Zhang, Z., Ortiz, O., Goyal, R., & Kohn, J. (2014). 13 Biodegradable Polymers. *Handbook of Polymer Applications in Medicine and Medical Devices*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-22805-3.00013-X>

## CAPITULO 2. METODOLOGÍA

### 2.1 Diseño experimental

El diseño experimental del presente trabajo está dividido en dos etapas, la primera se refiere al estudio de la extracción de la gelatina, la cual sirve como base para la obtención del bioplástico.

#### *Extracción de gelatina*

La extracción de la gelatina, de acuerdo a las condiciones propuestas por Shakila *et al.*, (2012), se realizó manteniendo constantes las concentraciones de las soluciones con las que se lavaron los materiales ( $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ ), el tiempo de lavado ( $t_1$ ) la temperatura de extracción ( $T_E$ ), tiempo de extracción ( $t_2$ ), temperatura de secado ( $T_S$ ) y tiempo de secado ( $t_3$ ), como variable control se consideró la especie de pescado ( $E_i$ ), y como variable respuesta el rendimiento de la gelatina ( $\%R_i$ ) obtenida de cada especie. Lo anterior con la finalidad de determinar el potencial para dichos fines de cada especie. Pudiendo ser i, T para el tiburón y M para el marlin. En la Tabla 4 se presentan las variables y constantes usadas para la extracción de la gelatina.

Tabla 4. Extracción de la gelatina

Constantes	Variable del control	Variable respuesta
$C_1, C_2, C_3$	$E_i$	$\% R_i$
$t_1$		
$T_E$		
$t_2$		
$T_S$		
$t_3$		

### Elaboración del bioplástico

En ésta etapa, las constantes para la extrusión fueron la temperatura de operación del extrusor ( $T_O$ ) en las tres zonas de calentamiento, velocidad del tornillo ( $V_T$ ) en la zona de alimentación y procesamiento. Para la fase de inyección las constantes fueron, temperatura de inyección en la alimentación ( $T_I$ ), temperatura del molde ( $T_B$ ), presión ( $P_I$ ) y tiempo de inyección ( $t_4$ ).

Al igual que en la etapa anterior, la variable de control fue la especie de donde se obtuvo la gelatina y las variables respuesta fueron el módulo de elasticidad ( $M_{Ei}$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_{gi}$ ) y solubilidad ( $S_i$ ). En la Tabla 5, se presentan las variables involucradas en la etapa de elaboración del bioplástico.

Tabla 5. Elaboración de bioplástico

Constantes	Variable de control	Variable respuesta
Extrusión	$E_i$	$M_{Ei}, T_{gi}, S_i,$
$T_O$		
$V_T$		
Inyección		
$T_I$		
$T_B$		
$P_I$		
$t_4$		

Para elaborar el bioplástico se realizaron dos formulaciones, una para cada especie (GT, gelatina de tiburón y GM, gelatina de marlin). Las formulaciones GT y GM fueron adicionadas con 10% de plastificante.

## **2.2 Materiales**

La gelatina comercial marca Wilson utilizada en este trabajo con las siguientes características un Bloom de 270, humedad 8.5 % a 12.0 %, cenizas 2.0 %. El glicerol A. C. S fue utilizado como plastificante. En la extracción de la gelatina fueron usados los siguientes reactivos hidróxido de sodio A. C. S, ácido sulfúrico A. C. S y ácido cítrico A. C. S (marca Fermont), agua potable y agua destilada (marca Hycel).

## **2.3 Recolección de materia prima**

La recolección de los residuos de la pesca se realizó en el municipio de Puerto Ángel, Oaxaca. Previamente, se aplicaron encuestas a los pescadores con la finalidad de conocer su visión respecto a la actividad pesquera de la zona y la disposición final de los residuos de la pesca ribereña (Anexo 1), debido a que los resultados de ésta investigación pueden influir en la valorización de los residuos de la pesca ribereña. Como resultado de las encuestas aplicadas se determinó que el tiburón sedoso y el marlin azul eran adecuadas para la recolección de los residuos, debido a que son las que registran las mayores tasas de captura en la región.

Se solicitó a varios pescadores que donaran o vendieran los huesos y cartílago de las especies mencionadas anteriormente, mismos que no son aprovechados. Una vez recolectados los residuos necesarios para la extracción de la gelatina, estos fueron trasladados al CIIDIR-OAXACA. Estos se mantuvieron en refrigeración a 7°C, para evitar su descomposición. Como se muestra en la Figura 14, los residuos fueron lavados con agua corriente para eliminar los restos de arena y sangre, posteriormente, con la ayuda de un cuchillo filoso y un cepillo de cerdas de plástico, se procedió a remover la mayor cantidad de material cárnico que fuera posible del material óseo y cartilaginoso. El material limpio fue mantenido en refrigeración a 7°C para la etapa de extracción de la gelatina.

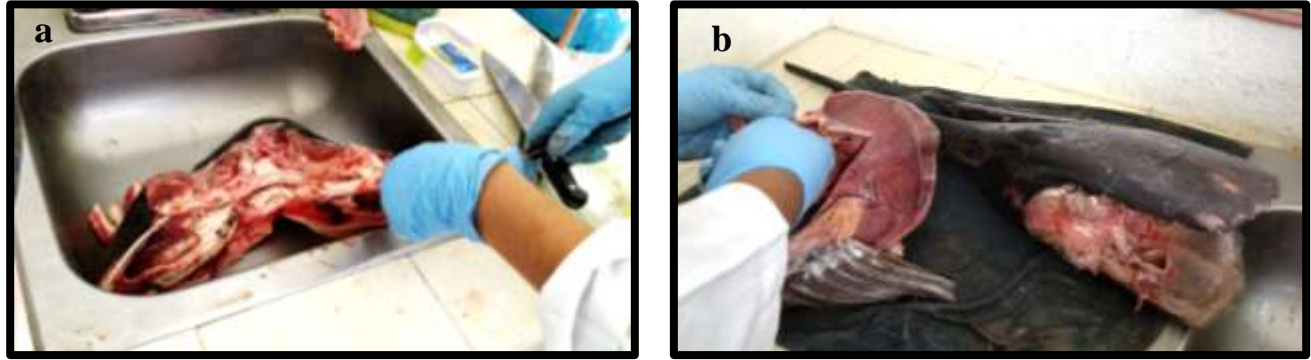


Figura 14. Limpieza de los residuos de a) tiburón y b) marlin.

## 2.4 Extracción de la proteína

La extracción de la gelatina se realizó a partir de una modificación al tratamiento ácido – básico reportado previamente por Shakila *et al.*, (2012) para la extracción de proteína proveniente de huesos de pescado. Como se observa en la Figura 15, los residuos fueron lavados con agua caliente a 38 – 40°C durante 10 minutos con la finalidad de eliminar la grasa de los mismos. Después de este lavado, los residuos fueron pesados para realizar las soluciones del tratamiento ácido-básico y determinar el rendimiento de la extracción.



Figura 15. Lavado de los residuos de hueso de marlin

El rendimiento se calculó con la siguiente ecuación 1:

$$\%R = \frac{W_a \times 100}{W_b} \quad \text{Shakila } et \text{ al.}, (2012)$$

Donde; %R es el rendimiento de la gelatina obtenida,  $W_a$  es el peso de la gelatina obtenida y  $W_b$  es el peso de los residuos antes de la extracción. El material limpio fue tratado con una solución de hidróxido de sodio al 2% en una relación 1:6 (g de material: mL de solución) durante 45 min, este primer tratamiento fue realizado para remover restos de material cárnico y grasa que no pudieron ser eliminados en las etapas anteriores. Posteriormente el material fue lavado hasta obtener un pH neutro (medido con papel pH) y tratado con una solución de ácido sulfúrico al 2% en una relación 1:6 (g de material: mL de solución) durante 45 min, la finalidad de este tratamiento es entumecer el colágeno y eliminar las sales. Al concluir este tratamiento, el material fue lavado hasta obtener un pH neutro y tratado con una solución de ácido cítrico al 1% en una relación 1:6 (g de material: mL de solución) por 45 min y con ello aumentar el entumecimiento del colágeno. Nuevamente el material fue lavado hasta obtener un pH neutro. El ciclo de tratamiento ácido – básico se realizó por duplicado.

La extracción se llevó a cabo con agua destilada con una relación 1:1 (g de material: mL de agua destilada) a 45°C por 24 horas (Figura 16a). El extracto obtenido se filtró para eliminar impurezas, posteriormente fue colocado en cajas Petri para secarlas en un horno a 60°C durante 24 horas de acuerdo a Koli *et al.*, (2011 (Figura 16b). Después del secado, el material fue colectado en las cajas Petri y se pulverizó manualmente en un mortero (Figura 16c) para ser almacenado a 25°C, en un contenedor hermético, hasta su procesamiento.

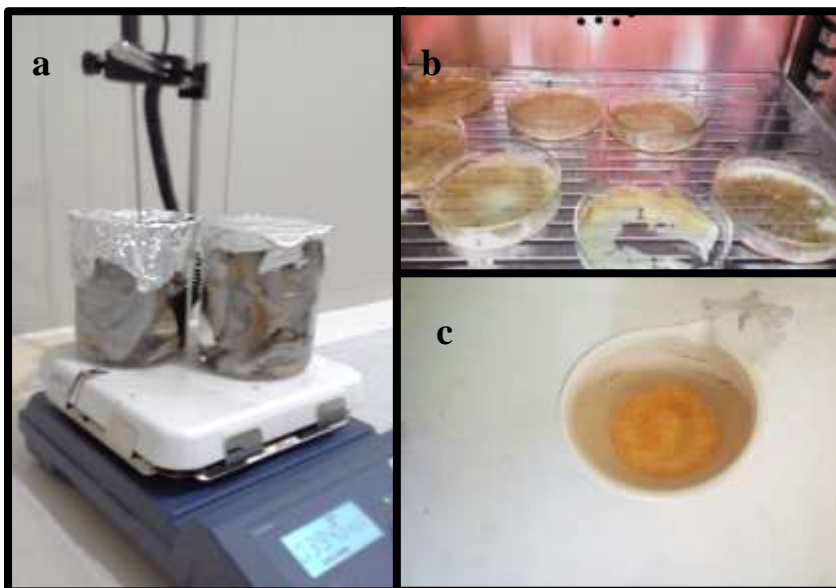


Figura 16. a) Extracción final de la gelatina, b) secado en cajas Petri y c) pulverización manual



## 2.5 Elaboración de bioplástico

Con la gelatina extraída, se realizó una formulación de 5 gramos con 10% en peso de plastificante, es decir, 4.5 gramos de gelatina y 0.5 gramos de glicerol como plastificante. La gelatina fue humectada y mezclada manualmente con el glicerol durante diez minutos antes de la extrusión.

### 2.5.1. Moldeado por extrusión-inyección del bioplástico

Para la homogenización de la mezcla proteína-plastificante, se usó un extrusor de doble tornillo, cónico, marca DSM Xplore modelo MC 5.5, el cual se muestra en la Figura 17a. Las condiciones de procesamiento fueron una temperatura de 120°C en las tres zonas de temperatura del barril (alimentación, extrusión y salida), una velocidad del tornillo (Figura 17) en la alimentación y en el procesamiento de 100 rpm (Etxabide *et al.*, 2016) y un tiempo de residencia de 2 minutos en el extrusor.

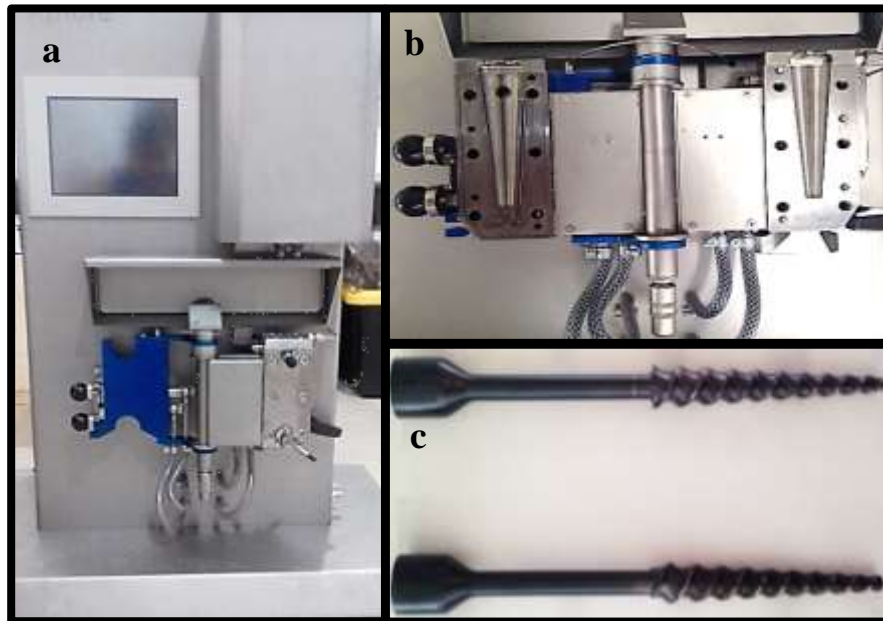


Figura 17. a) Extrusor de doble tornillo cónico Xplore MC 5.5, b) interior del extrusor, c) tornillos cónicos

El material obtenido del extrusor fue utilizado para alimentar a la moldeadora por inyección marca Xplore modelo IM 5.5 (Figura 18a) con las siguientes condiciones iniciales de procesamiento:

temperatura de inyección de 120°C en el contenedor (Figura 18b), temperatura del molde de 35°C (Figura 18c), presión de inyección de 0.80 bar y un tiempo de inyección de 24 s.

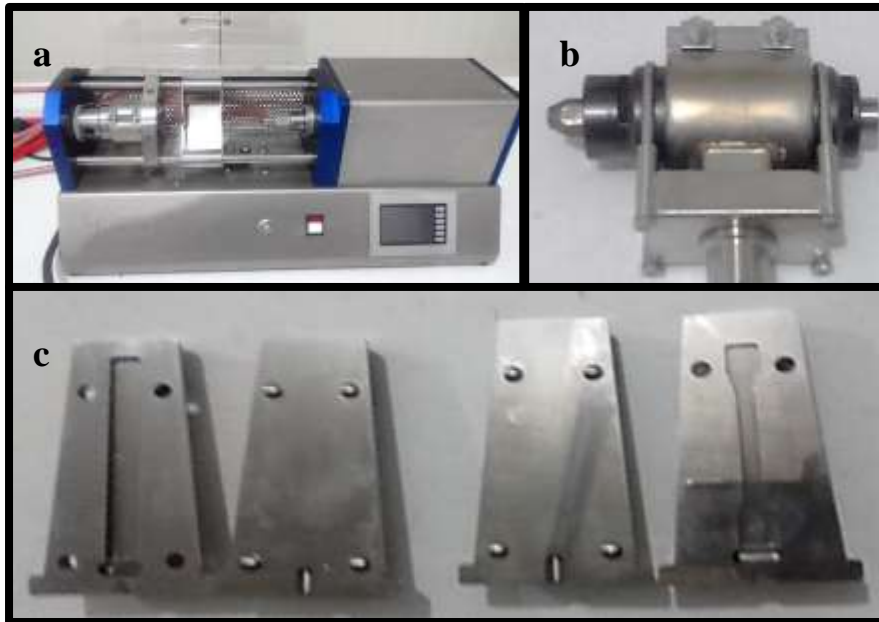


Figura 18. a) Moldeadora por inyección Xplore IM 5.5, b) contenedor y c) molde para prueba de impacto y tracción

Este equipo fue utilizado para obtener especímenes de prueba para ensayos mecánicos con las especificaciones que se muestran en la Figura 19, como longitud y espesor, determinadas por la norma ASTM D638 tipo III.

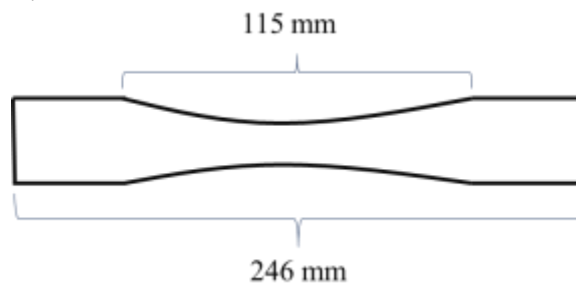


Figura 19. Especímen para ensayo de tensión tipo III con especificaciones de la norma ASTM D 638.

## 2.6 Caracterización de la gelatina extraída

La gelatina comercial y la extraída de dos especies la fue caracterizada por espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN), con el fin de observar la presencia de cambios en la estructura, debido a la especie marina de la que fue extraída.

### 2.6.1 Análisis estructural de la gelatina

El análisis de FT-IR fue realizado, para cada proteína extraída de diferente especie y gelatina comercial. El análisis se realizó en un espectrómetro Agilent Cary 630 FT-IR. El rango del espectro fue de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  y se colectaron 64 scans con una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

La difracción de rayos X fue realizada en un difractómetro Shimadzu XRD7000 operado a 40 Kv y 30 mA. Los datos fueron colectados con valores de  $2\theta$ , desde  $5^\circ$  hasta  $40^\circ$ . Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X en la muestra. Las muestras fueron analizadas con y sin plastificante, para cada proteína de cada especie y comercial, con el objetivo de observar cambios en la estructura, por efectos del plastificante.

El análisis de  $^1\text{H}$  RMN fue realizado en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear BRUKER, operado a 500 MHz. Para el análisis fueron diluidos 30 mg de cada muestra en 0.7 mL de agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

## 2.7 Caracterización del bioplástico

El bioplástico fue caracterizado por FT- IR, difracción de rayos X y resonancia magnética nuclear de protón, para observar el cambio en la estructura después del moldeado por extrusión – inyección, en cual fue sometido a altas temperatura de procesamiento y fuerza de cizallamiento.

El análisis de FT-IR fue realizado para el bioplástico, en un espectrómetro Agilent Cary 630 FT-IR. El rango del espectro fue de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  y se colectaron 64 scans una resolución de 4  $\text{cm}^{-1}$ .

La difracción de rayos X del bioplástico fue realizada en un difractómetro Shimadzu XRD7000 operado a 40 Kv y 30 mA. Los datos fueron colectados con valores de  $2\theta$  desde  $5^\circ$  hasta  $40^\circ$ . Donde  $\theta$  es el ángulo de incidencia del haz de rayos X en la muestra.

El análisis de  $^1\text{H}$  RMN del bioplástico fue realizado en un espectrómetro de resonancia magnética nuclear BRUKER, operado a 500 MHz. Para el análisis fueron diluidos 30 mg de cada muestra en 0.7 mL de agua deuterada ( $\text{D}_2\text{O}$ ).

### 2.7.1 Análisis térmico del bioplástico

Las propiedades térmicas del bioplástico como temperatura de transición vítrea fueron analizadas mediante un análisis dinámico mecánico (DMA), temperatura de degradación con un análisis termogravimétrico (TGA) y temperatura de fusión por calorimetría diferencial de barrido (DSC). Los ensayos se realizaron como se describe a continuación.

El ensayo de TGA fue realizado en un analizador termogravimétrico 2950 TA Instrument HRV5.3C, con una rampa de calentamiento  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ , en atmósfera inerte. El peso de la muestra fue entre 13.5210 y 14.8150 mg para cada especie y con una temperatura inicial de 20 hasta  $600^\circ\text{C}$ .

El análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC), se llevó a cabo en un equipo Instrument 2910 MDSC V4.4E y bajo las siguientes condiciones un rango de 25 hasta  $200^\circ\text{C}$  con rampa de calentamiento de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  para el primer calentamiento. El primer enfriamiento fue realizado de  $-50$  hasta  $200^\circ\text{C}$  y el segundo calentamiento se llevó a cabo de  $-50$  hasta  $200^\circ\text{C}$  con una rampa de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

El análisis térmico mecánico dinámico (DMA) fue realizado en un analizador termomecánico marca Rheometric Scientific DMTA V y bajo las siguientes condiciones de 1 Hz, una amplitud de deformación del 0.05 %, calentamiento desde  $-150$  hasta  $120^\circ\text{C}$  y una rampa de temperatura de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 2.7.2 Análisis mecánico del bioplástico

Por último, el ensayo de tensión fue realizado en una máquina universal marca Zwick/Roell Z005, de acuerdo con la norma ASTM D 638 (tensión), con un cuerpo de prueba tipo III, una cédula de carga de 500 N y una velocidad de 30 mm/min. El ensayo se realizó como se observa en la Figura

20, el cuerpo de prueba es colocado en medio de dos mordazas para ser sujetado mientras se aplica una fuerza que fractura el cuerpo de prueba cuando alcanza su punto máximo de elongación



Figura 20. Ensayo de tracción en un equipo universal Zwick/Roell Z005.

### 2.7.3 Solubilidad del bioplástico

Para determinar la solubilidad del bioplástico en diferentes condiciones, se realizó la siguiente prueba: fueron cortadas muestras del tipo de un paralelepípedo con una altura de 20 mm, un grosor de 10 mm y un peso de 0.15 gramos (Figura 21a). Éstas muestras fueron colocadas en 5 ml de agua como se muestra en la Figura 21b, con las siguientes características: agua destilada, agua potable y solución salina al 30%, a 25°C, con agitación constante. La pérdida de peso fue monitoreada cada 30 minutos. Este análisis fue realizado por triplicado.

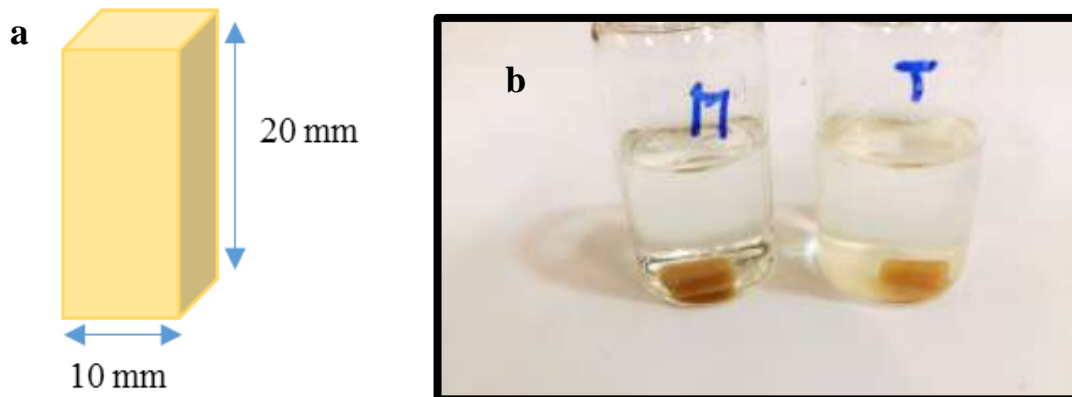


Figura 21. a) Muestra de bioplástico para el análisis de solubilidad, b) ensayo de solubilidad

## Referencias Capítulo 2

ASTM D638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics

Etxabide, A., Caba, K. De, & Guerrero, P. (2016). A novel approach to manufacture porous biocomposites using extrusion and injection moulding. *European Polymer Journal*, 82, 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.001>

Koli, J. M., Subrata, B., Nayak, B. B., Pantage, S. B., Pagarkar, A. U., & Venkateshwarlu, G. (2011). Functional characteristics of gelatin extracted from skin and bone of Tiger-toothed croaker (*Otolithes ruber*) and Pink perch (*Nemipterus japonicus*). *Food and Bioproducts Processing*, 90(3), 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2011.08.001>

Shakila, R. J., Jeevithan, E., Varatharajakumar, A., Jeyasekaran, G., & Sukumar, D. (2012). Functional characterization of gelatin extracted from bones of red snapper and grouper in comparison with mammalian gelatin. *LWT - Food Science and Technology*, 48(1), 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.03.007>

## CAPÍTULO 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1 Rendimiento de la gelatina extraída

El presente trabajo fue dividido en dos etapas, la primera está relacionada con la extracción de gelatina (material proteico) de los residuos óseos y cartilagosos, por un método ácido-básico, de las especies más capturadas en el estado de Oaxaca, marlin y tiburón. Como muestra la Tabla 6, ambas especies presentaron un rendimiento cercano al 3%, teniendo un rendimiento mayor, para la extracción de gelatina del tiburón. Valores similares han sido reportados por otros investigadores, como Shakila *et al.*, (2012), quienes extrajeron gelatina de los residuos óseos de las especies; pargo *Lutjanus campechanus* (4%) y mero *Epinephelus chlorostigma* (4.10 %), mediante un método ácido-básico El rendimiento de la extracción está asociado a diversos factores como el contenido de colágeno que presenta cada especie, el método de extracción, la pérdida de colágeno durante la extracción y la insuficiente desnaturalización del colágeno soluble durante la extracción (Koli *et al.*, 2011). Otros investigadores, han reportado el uso del método ácido-básico para la extracción de gelatina a partir de residuos óseos de pescados, con rendimientos entre el 3 y 4.5% para las especies, perca roja (*Nemipterus japonicus*) y corvina (*Otolithes ruber*) respectivamente (Koli *et al.*, 2011).

Tabla 6. Rendimiento de la extracción de cada especie

Especie	%R
Marlin Azul	2.99 ± 0.16
Tiburón	3.51 ± 0.30

### 3.2 Caracterización estructural de la gelatina extraída

La gelatina extraída de dos diferentes especies marinas fue caracterizada mediante los análisis de FT-IR, resonancia magnética de protón y difracción de rayos X, para observar los grupos funcionales presentes en la estructura química de la gelatina correspondiente a cada especie y compararla con la de gelatina comercial.

### 3.2.1. Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT – IR)

La Figura 22 corresponde a los espectros FT-IR de la gelatina extraída de las especies marinas estudiadas en el presente trabajo; tiburón (GT) y marlin azul (GM), así como, de la gelatina comercial (GC). En los espectros se observan las mismas señales para la gelatina comercial, como para las gelatinas extraídas, debido a que presentan los mismos grupos funcionales encontrados en los aminoácidos, principalmente amidas. Las señales observadas también corresponden con los espectros reportados en la literatura para la gelatina extraída de pez gato americano (*Ictalurus Punctatus*) (Liu *et al.*, 2009) y catalufa del pacifico (*Priacanthus macracanthus*) (Benjakul *et al.*, 2009).

Las señales que presentan los espectros de las muestras son los siguientes; un primer pico en la banda de  $3250\text{ cm}^{-1}$  del espectro, correspondiente al estiramiento del enlace N-H correspondiente al primer pico del espectro de las amida (Li *et al.*, 2004), debido a que las señales en ésta región corresponden al estiramiento de los enlaces sencillos entre un átomo de hidrógeno y heteroátomos como el nitrógeno. La señal correspondiente al estiramiento del enlace  $\text{C}=\text{O}$  en la amida I ( $\text{RCO-NH}_2\text{R}$ ) aparece en la banda de  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la flexión del grupo N-H de la amida II ( $\text{RCO-NHR}_2$ ) presenta señales en la región de  $1520\text{ cm}^{-1}$ . En la señal de  $1250\text{ cm}^{-1}$  se observa la señal de la amida III ( $\text{RCO-NR}_3$ ) (Muyonga *et al.*, 2004) y (Yakimets *et al.*, 2005). La señal de la amida I corresponde a una proteína de estructura secundaria y la amida III indica la existencia de un arreglo de triple hélice en la gelatina (Jackson *et al.*, 1995). La señal en  $2380\text{ cm}^{-1}$  corresponde al  $\text{CO}_2$  que se encuentra en el ambiente durante la realización del análisis.

Por último, en la muestra GT se observa que la señal del OH en la de  $3000\text{ cm}^{-1}$  se acentúa, lo cual se asocia con una característica higroscópica de la GT y por lo tanto su mayor grado de solubilidad respecto a GM y GC.



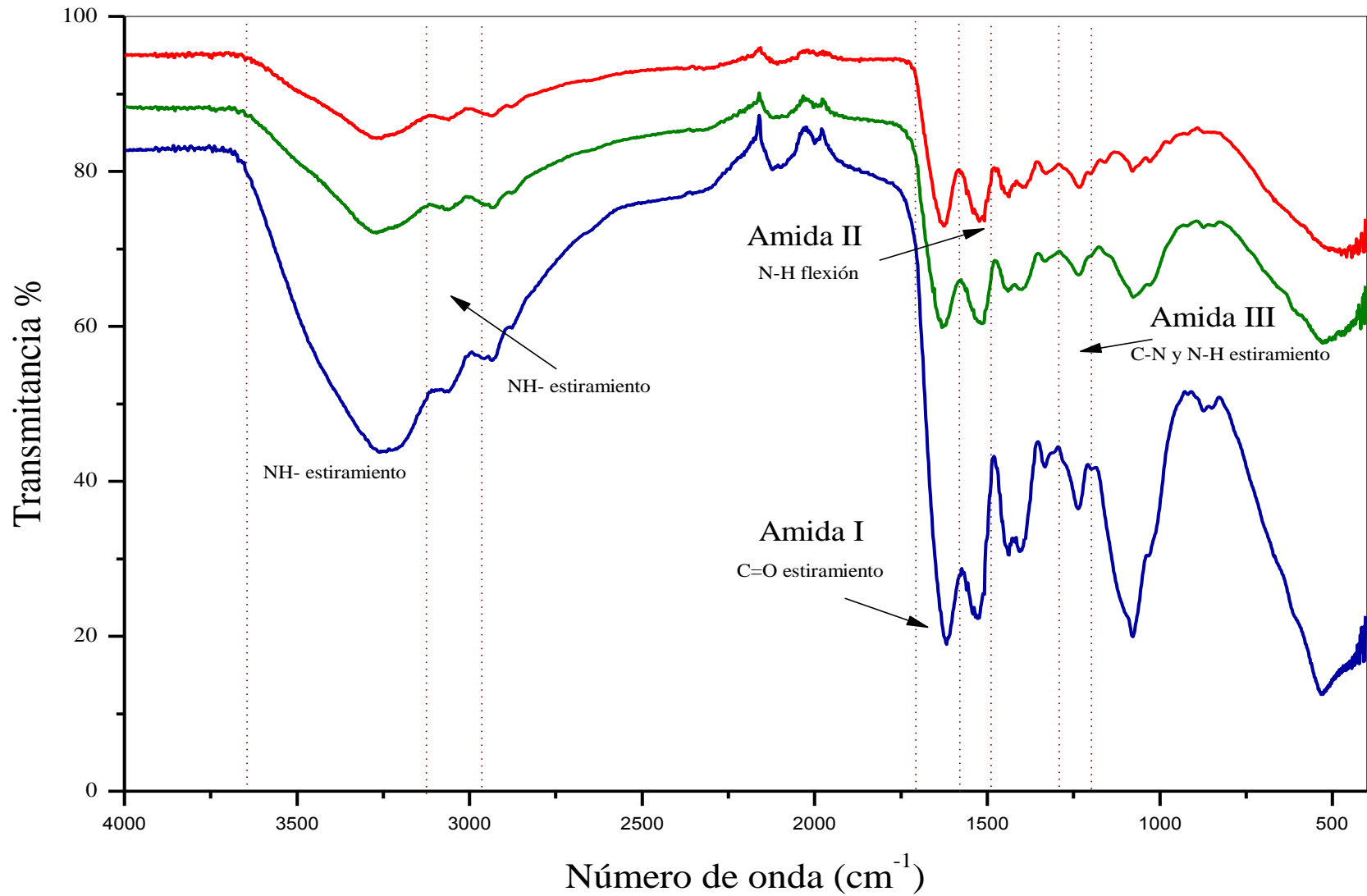


Figura 22. Espectro de FT – IR de la gelatina extraída comparada con la gelatina comercial (GC) —, gelatina de marlin (GM) —, gelatina de tiburón (GT) —

Se ha reportado que la diferencia en la amplitud de la señal de la amida I, cuyo pico se observan en  $1650\text{ cm}^{-1}$  del espectro de la GT (Figura 22), se relaciona con la pérdida de la triple hélice durante la extracción. La pérdida de la estructura helicoidal podría explicar la alta solubilidad que la GT presenta en agua destilada, agua potable y solución salina, debido a que con la pérdida de la triple hélice las cadenas terminales de la gelatina presentan mayor afinidad a las soluciones acuosas (Muyonga *et al.*, 2004), permitiendo la formación de puentes de hidrogeno con el agua. En el espectro de GM, se observa que la señal en  $1079\text{ cm}^{-1}$  presenta una menor amplitud con respecto a la misma señal del espectro de GT, esto está asociado al grado de hidrolisis del colágeno durante la extracción. Una menor amplitud estaría relacionada con un menor grado de hidrolisis del colágeno, repercutiendo, en un menor rendimiento en la extracción de gelatina. Como se observa en los resultados de las dos especies. Otro factor que afecta el rendimiento es la fuente de donde es extraída la gelatina, como reporto Duconseille *et al.*, (2015) en su investigación, los tejidos como el cartílago presentan un menor entrecruzamiento en la cadenas, lo cual permite que exista una mayor hidrolisis del colágeno durante la extracción. Debido a esto, el rendimiento de extracción de la gelatina de marlin es menor que el de la gelatina de tiburón. Los rendimientos de extracción fueron de 2.99 para GM y 3.51 % para GT respectivamente. Xu *et al.*, observaron que a mayor grado de hidrolización mayor rendimiento de la extracción (Xu *et al.*, 2017).

### 3.2.2 Resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$ RMN)

El espectro de resonancia magnética nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) para las gelatinas extraídas y la comercial se muestra en la Figura 23. En esta figura, se observa las señales de los protones de la estructura de la gelatina. La señal en 4.7 ppm corresponde a los protones de la molécula de agua, su intensidad es debido a que el disolvente usado fue  $\text{D}_2\text{O}$  (agua deuterada). La intensidad del pico del disolvente en comparación con las señales de la gelatina se debe a la poca cantidad de muestra disuelta. Las otras señales son asignadas a los aminoácidos contenidos en la gelatina, por ejemplo: la valina, leucina e isoleucina se observan en 0.8 ppm, al igual que la señal de la alanina en 1.67 ppm. La señal de la prolina que se observa en 2 ppm. Metionina y glutamina se observa en 2.3 ppm. La señal de la aspargina y lisina se encuentra en 2.80 ppm. La arginina se encuentra en 3.2 ppm. Glicina e

hidroxiprolina, se observan en 3.8 ppm y una señal característica se observa en 7.25 ppm correspondiente a la triosina y fenilalaina. La señal de la prolina en 2.0 ppm se observa muy definida en el espectro de GM y GT, mientras que en el espectro de GC no se observa. Ésta asignación fue realizada de acuerdo a la investigación reportada por Uriarte-Montoya *et al.*, (2011).

Para el espectro de la GT, se sugiere que la estructura de la gelatina estaba en la conformación de espiral, lo cual se relaciona con la falta de orden y al mínimo entrecruzamiento entre las cadenas, debido a que los aminoácidos se fijaron menos a la cadena principal, lo cual permite una mayor interacción con otras moléculas, como el agua, a través de puentes de hidrogeno (Fullerton *et al.*, 2006), como ha sido discutido anteriormente, éstas diferencias explicarían, por qué la gelatina de marlin presenta tiempos mayores de disolución en medios acuosos, a diferencia de la gelatina de tiburón que presenta un menor tiempo de solubilidad en los mismos medios.

La gelatina es una proteína formada por una secuencia de aminoácidos, el análisis anterior nos permite conocer que aminoácidos forman a la gelatina extraída del marlin y del tiburón, así como compararla con la gelatina comercial, proveniente de la piel del cerdo. Aunque la mayoría de los aminoácidos están presentes en las tres muestras, algunos aminoácidos solo están presentes en la gelatina extraída de marlin y comercial. Ésta modificación puede estar asociada a la cantidad de colágeno presente en cada especie. Debido a que la gelatina es un producto obtenido a partir de la hidrolisis del colágeno, la fuente de donde se obtiene o la forma de extracción podrían influir en las propiedades de la gelatina (Duconseille *et al.*, 2015).

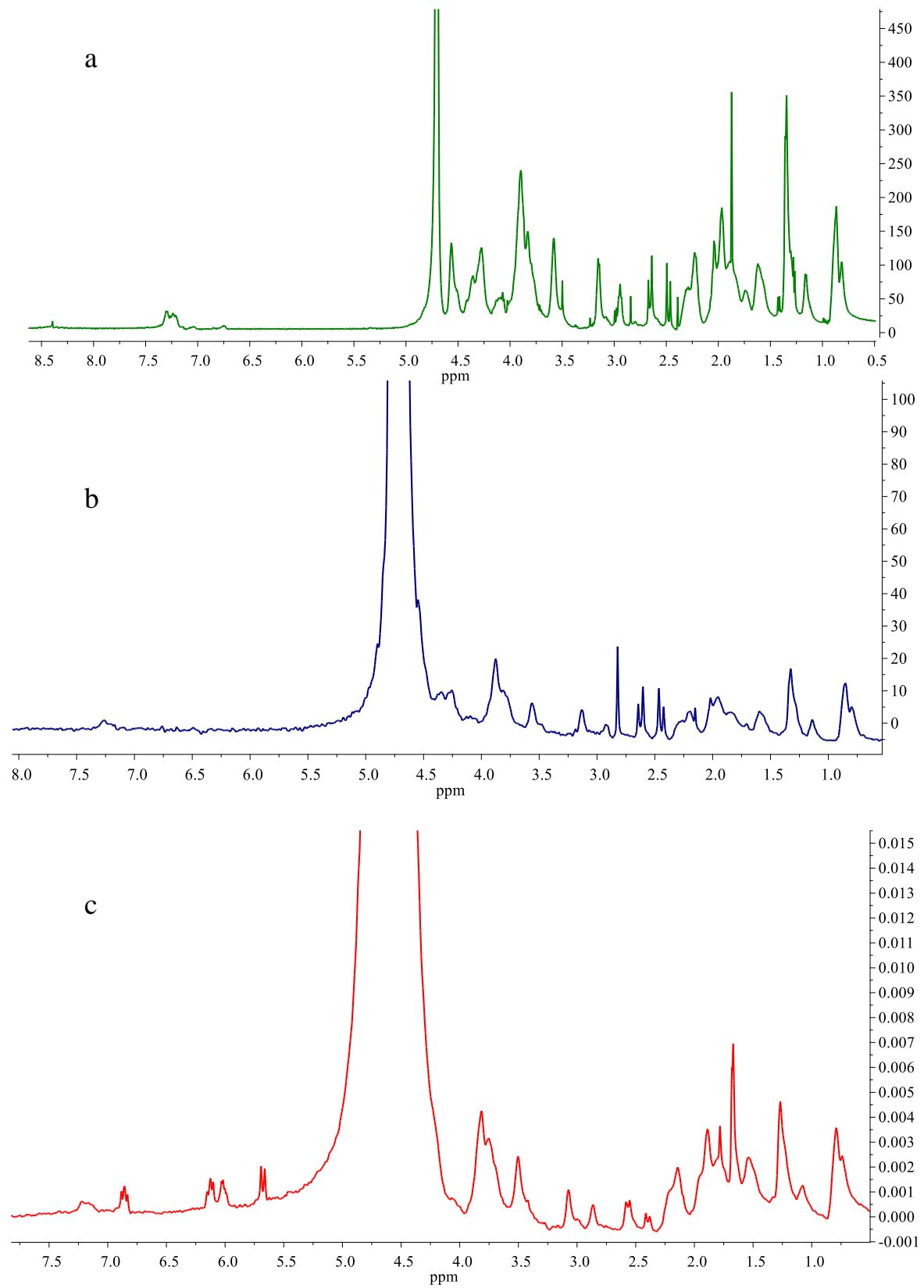


Figura 23. Espectro de RMN para a) gelatina de marlín (GM) y b) gelatina de tiburón (GT) y c) gelatina comercial (GC)

### 3.2.3. Análisis de difracción de rayos X

La difracción de rayos X es una técnica usada para determinar la estructura ordenada de las proteínas, lo que nos permite interpretar si presentan zonas amorfas y/o cristalinas. En la Figura 24 se observa la gelatina extraída de marlin (GM) comparada con la muestra humectada con glicerol (GM<sub>1</sub>). La Figura 25 presenta el difractograma para las muestras de gelatina extraída de tiburón (GT) y humectada con glicerol (GT<sub>1</sub>), con el objetivo de observar si la presencia del glicerol modifica la estructura ordenada de la gelatina. Los difractogramas muestran que la estructura del material es semicristalino, debido a que presenta picos amplios correspondientes a las zonas de transición de las regiones amorfas y cristalinas de las proteínas. De forma general, los difractogramas presentan un pico pronunciado en 22° que corresponde a la fase amorfa de la gelatina.

En los difractogramas de GM y GT se observa un pico en 7.2°, el cual se relaciona con la triple hélice residual del colágeno (Etxabide *et al.*, 2015), para GM el pico es más pronunciado con respecto a GT, lo cual indica que después de la extracción GM conserva la estructura helicoidal del colágeno, debido a que el colágeno presente en los huesos presenta mayor entrecruzamiento. Los difractogramas de las muestras extraídas (GM y GT) y las muestras plastificadas (GM<sub>1</sub> y GT<sub>1</sub>) presentan un pico pronunciado en 22° que corresponde a la fase amorfa de la gelatina. En el difractograma de GT se observa una disminución en la intensidad del pico correspondiente a la fase cristalina, alrededor de 30°, con respecto a la gelatina plastificada, la disminución de la fase cristalina está asociada a la presencia del plastificante, el glicerol al interactuar con las cadenas poliméricas genera volumen libre entre las moléculas de la gelatina, provocando el desorden en la fase cristalinas del material (Duconseille *et al.*, 2015).

La estructura semicristalina permite que el material presente transiciones como temperatura de fusión y temperatura de transición vítrea. Una vez que la fusión está asociada a la fase cristalina del material y la transición vítrea a la fase amorfa del mismo.

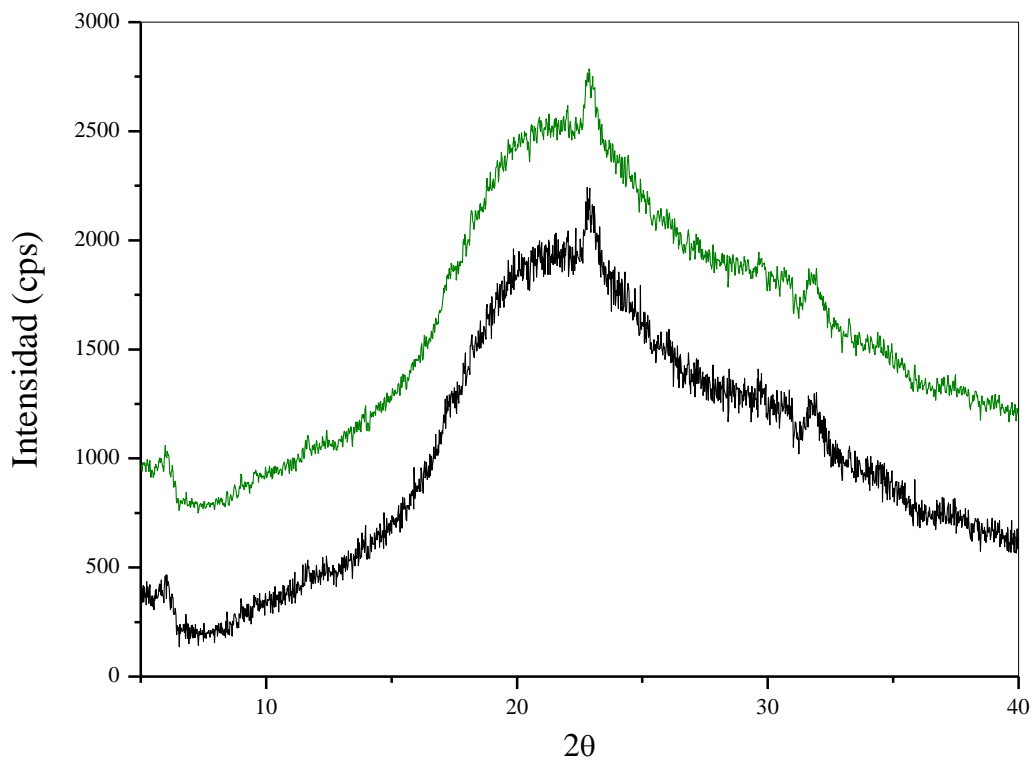


Figura 24. Difractograma de GM — y GM<sub>1</sub> —.

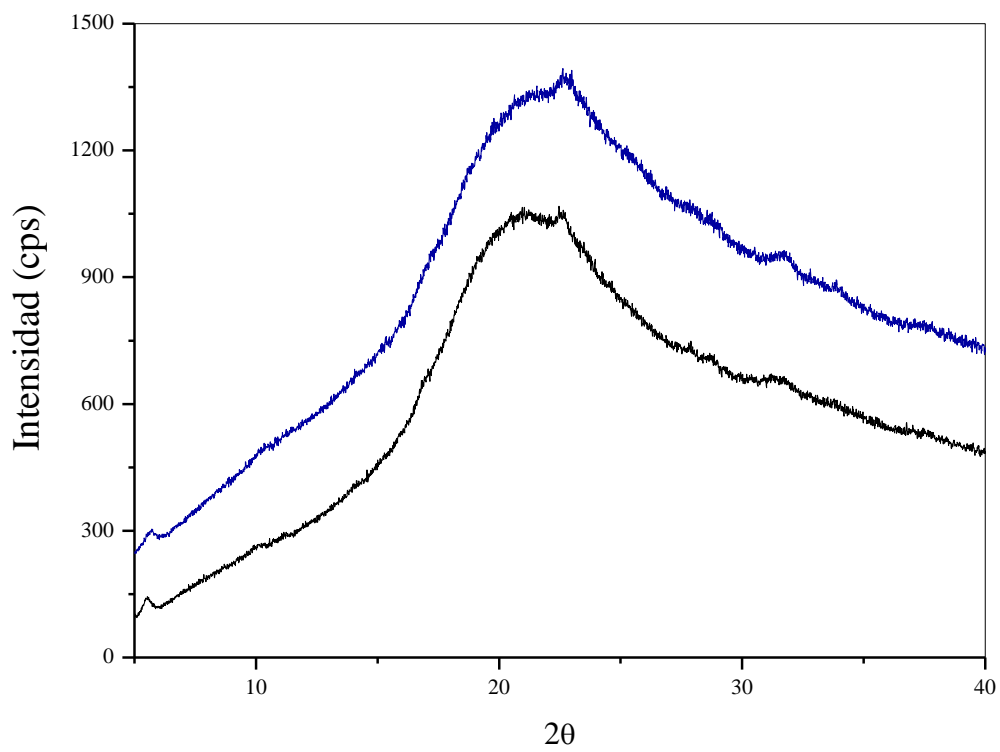


Figura 25. Difractograma de las muestra de GT — y GT<sub>1</sub> —.

### 3.3 Caracterización térmica de la gelatina extraída

#### 3.3.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permite medir la cantidad y rapidez del cambio en el peso de una muestra en función de la temperatura y/o del tiempo, para determinar los procesos de termodegradación y predecir su estabilidad térmica. Este análisis fue llevado a cabo en presencia de nitrógeno, es decir, en una atmósfera inerte, para evitar la reacción de los gases derivados del proceso termo-oxidativo.

En la Figura 26 se presenta el termograma que describe el comportamiento térmico de las muestras GT y GM. En la figura se observa una pérdida de peso inicial de 10% dentro de un rango de temperatura de 25°C hasta una temperatura de 100°C, ésta caída se debe a la presencia de humedad de la muestra, una caída más acentuada es observada para la gelatina de tiburón y la comercial, lo cual es un indicativo de la mayor higroscopicidad de éstas muestras respecto a la de marlin. Entre 200°C y 400°C se presenta una pendiente en la gráfica, la cual se asocia a la degradación del material, Mohajer *et al.*, (2017) reportaron un comportamiento similar para películas elaborados con blendas formadas por gelatina de piel de pescado con agar al 20%, 40% y 50% en peso. Las películas mostraron una estabilidad térmica hasta 200°C, presentando la degradación a mayor temperatura.

Posterior a la fase de descomposición de las muestras, se observa en la gráfica una pendiente que disminuye hasta una temperatura de 600°C, observándose un porcentaje de peso residual de 35% para GT y GM, mientras que para GC el peso residual es de 5%, este porcentaje corresponde a la carbonización del material sobrante. La muestra de gelatina comercial presenta una disminución en la pendiente en 480°C que corresponde a la degradación de las fracciones de cadenas más largas presentes en el material (Correia *et al.*, 2013). Lo cual podría estar relacionado con la diferencia en el peso residual entre la gelatina comercial y las gelatinas extraídas.

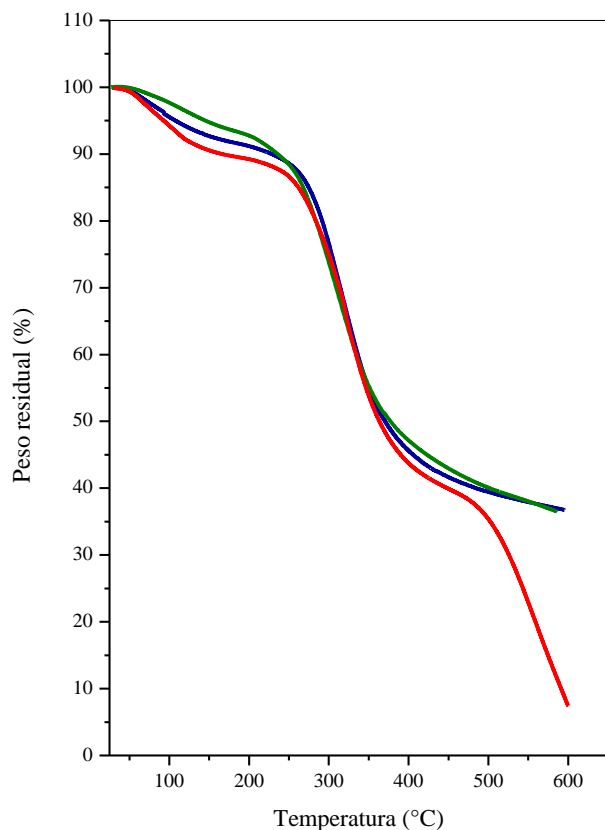


Figura 26. Termogramas de TGA para gelatina extraída de marlin (GM) —, tiburón (GT) — y gelatina comercial (GC) —

En la Figura 27 se observa un termograma de DGTA, en la cual se mide la derivada de la masa con respecto al tiempo para amplificar las señales y suavizar los ruidos, con lo que se obtienen señales más definidas de las curvas de TGA. En el termograma se observa un mínimo en 100°C correspondiente a la pérdida de agua de la muestra. Las muestras presentan estabilidad térmica hasta antes de 300°C, debido a la presencia un mínimo en la curva, este mínimo punto corresponde la temperatura de degradación y está relacionado con la degradación de las fracciones mayores de gelatina (Etxabide *et al.*, 2016). Como se observa en la curva de la gelatina comercial, se presentan dos mínimos alrededor de 300°C, el primero está asociado a la degradación de los aditivos presentes en la gelatina y el segundo representa en punto máximo de degradación de la gelatina.

El análisis TGA muestra que las gelatinas extraídas, como la comercial, presentan una estabilidad térmica hasta 200°C, después de cual comienza su degradación. Ésta característica



fue reportada por Dang *et al.*, (2017) para la gelatina extraída de residuos de piel bovina. Para GC se observa dos mínimos en el DTGA el primero está relacionado con la temperatura de degradación del aditivo que se encuentra presente en la gelatina comercial. Además, la gelatina comercial presenta la temperatura de degradación en 330°C. Este incremento en la temperatura de degradación está asociado con la formación de enlaces intermoleculares de GC y el aditivo, lo que deriva en un entrecruzamiento de las cadenas de la gelatina proporcionando mayor estabilidad térmica al material (Arfat *et al.*, 2017). Sin embargo, consideramos que para el presente trabajo la inclusión de un aditivo no beneficiaría, al bioplástico, una vez que las temperaturas de degradación son muy altas en comparación con las temperaturas de procesamiento (120°C).

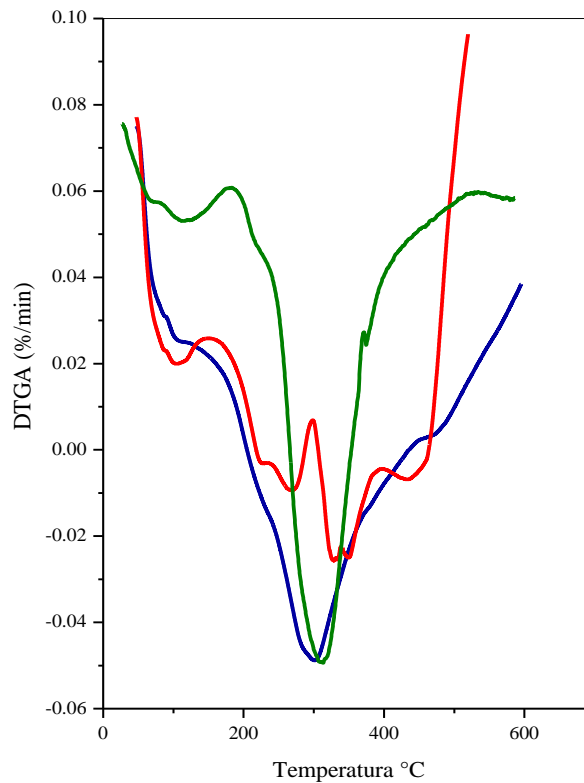


Figura 27. Termogramas de DTGA para gelatina extraída de marlin (GM) —, tiburón (GT) — y gelatina comercial (GC) —

### 3.3.2 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

La Calorimetría Diferencial de Barrido mide la diferencia de temperatura entre una muestra y una referencia interna en función del tiempo y de la temperatura. La diferencia de temperatura observada se interpreta como un flujo de calor, el cual permite medir transiciones endotérmicas y exotérmicas.

La Figura 28 muestra los termogramas del primer calentamiento de calorimetría diferencial de barrido (DSC), el cual corresponde a la historia térmica del material. En ésta figura se observa un mínimo en 60°C que se asocia con la temperatura de gelatinización, en la cual los gránulos de gelatina son insolubles en agua fría debido a que su estructura es altamente organizada, después se calienta y comienza un proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas que son menos organizadas y las más accesibles (Alves *et al.*, 2015). En la Figura 28 se observa un mínimo en 130°C para GT y 140°C para GM correspondiente a la temperatura de fusión. Ésta diferencia puede estar relacionada con lo reportado por Díaz-Calderón *et al.*, (2017), que bajos valores de temperatura de fusión están relacionados con el bajo contenido de estructura helicoidal en la gelatina, como se ha discutido en los resultados de FT-IR, los cuales muestran un bajo contenido de triple hélice en la gelatina de tiburón, respecto a la gelatina de marlin. La temperatura de gelatinización para GC en 60°C se observa en la Figura 29, la cual corresponde al segundo calentamiento, ésta temperatura que fue reportada por Alves *et al.*,(2015), para películas elaboradas con gelatina de piel de pescado.

Los resultados de DSC muestran valores similares de  $T_g$  para GT y GM de 93°C y 95°C respectivamente, mientras que para la gelatina comercial se observa una  $T_g$  cerca de 58°C. Ésta diferencia puede asociarse con la presencia de un aditivo en la gelatina comercial, el cual proporciona mayor volumen libre entre las cadenas de la proteína, debido al tamaño de la molécula de este aditivo. La generación de volumen libre se expresa en la disminución de la temperatura de transición vítrea de la GC.

Tabla 7. Temperatura de fusión ( $T_m$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), temperatura de gelatinización ( $T_{gel}$ ) y temperatura de degradación ( $T_{TD}$ ) de la gelatina de marlin, gelatina de tiburón y gelatina comercial.

Muestra	1° Calentamiento			2° Calentamiento			TGA
	$T_{gel}$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{gel}$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_m$ [°C]	$T_{TD}$ [°C]
GM	-----	95	150	----	-----	150	313
GT	60	93	130	----	-----	130	301
GC	-----	58	120	60	-----	----	330

En la Tabla 7 se muestran las temperaturas de fusión ( $T_m$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de gelatinización ( $T_{gel}$ ). La temperatura de gelatinización solo se observa en la muestra GT y GC, para el primero y segundo calentamiento, respectivamente. La temperatura de transición vítrea del primer calentamiento es similar para GM y GT, mientras que para GC es menor con respecto a la gelatina extraída, ésta diferencia puede asociarse con la interacción de las moléculas de gelatina y el aditivo presente en la misma. Por último, la temperatura de fusión es distinta para cada muestra, tanto en el primer calentamiento como en el segundo, lo cual podría estar asociado a la eficiencia en la hidrólisis del colágeno, durante el proceso de extracción de la gelatina.

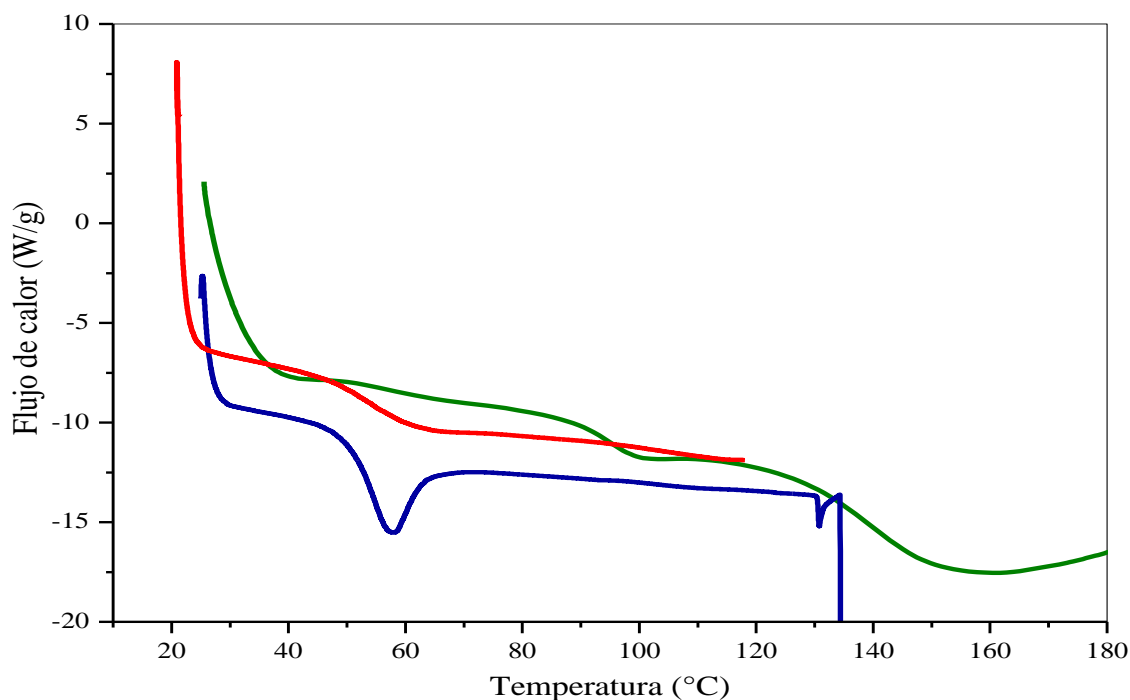


Figura 28. Curvas de DSC de primer calentamiento para gelatina extraída de marlin (GM) —, tiburón (GT) — y gelatina comercial (GC) —

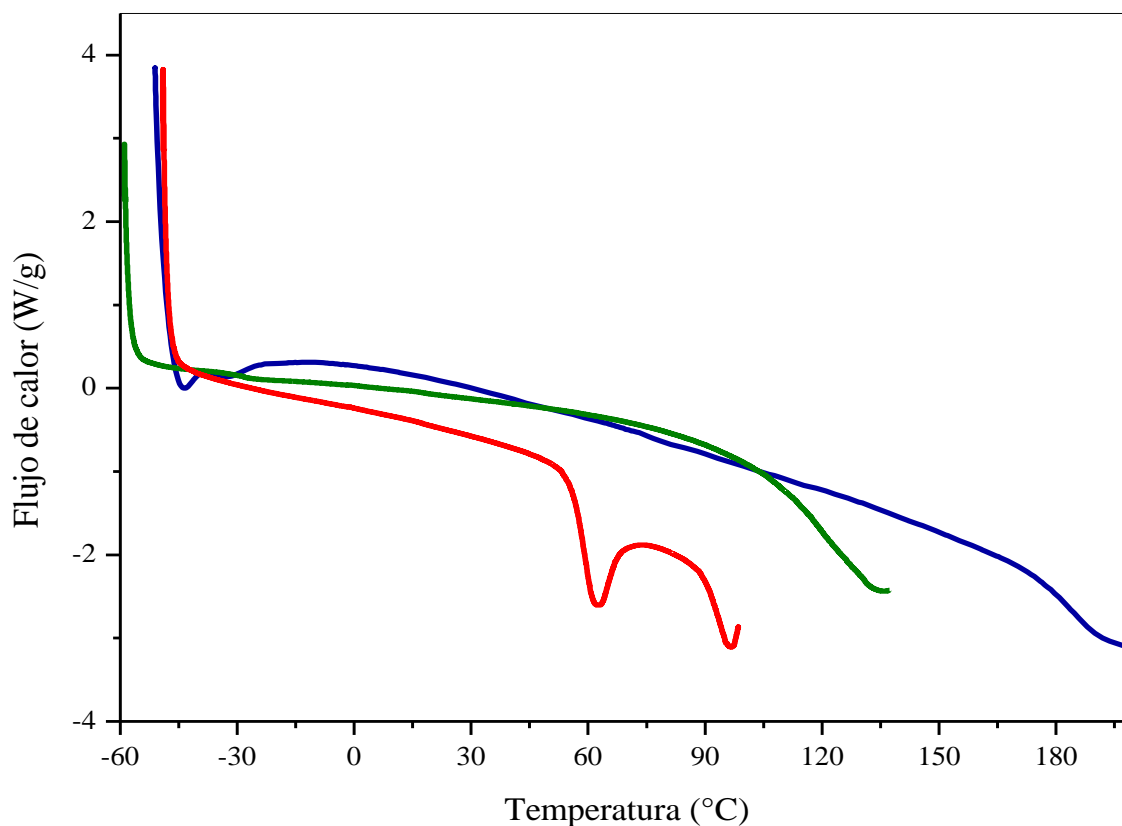


Figura 29. Curvas de DSC de segundo calentamiento para gelatina extraída de marlin (GM) — , tiburón (GT) — y gelatina comercial (GC) —

Con la gelatina extraída se elaboraron bioplásticos de tiburón y marlin. Para el procesamiento de los bioplásticos fueron establecidas condiciones de proceso a partir de ensayos previos con base en lo reportado en la literatura, estos ensayos se muestran en las Tablas 8 y 9. Previamente se realizaron pruebas para determinar el tiempo de humectación del glicerol, las cuales se presentan en la siguiente tabla (Tabla 8).

Tabla 8. Tiempo de humectación con el plastificante

% de glicerol	Tiempo de humectación (min)			
	5	10	20	30
10	X	1	X	X

La formulación con 5 minutos de humectación resultaba en especímenes con poca rigidez y no podían ser utilizados para las pruebas de tracción. Para las formulaciones con 20 y 30 el material se entumecía, por lo cual presentaba dificultades para ser alimentado al extrusor, en caso de lograr alimentarse el material extrudido presentaba resistencia a fluir dentro del extrusor.

Las casillas marcadas con la X no tuvieron resultados satisfactorios para el proceso de extrusión y el numero 1 indica el ensayo que resultó con el tiempo óptimo de humectación

Tabla 9. Determinación de las condiciones de procesamiento

% de glicerol	Temperatura de Extrusión		
	100	120	150
40	X	-----	-----
20	X	-----	-----
15	X	X	X
5	X	X	X
10	X	1	X

Las casillas marcadas con X son aquellas formulaciones que no pudieron ser extruidas, las líneas discontinuas indican las formulaciones que no fueron probas y el número 1 es la formulación óptima para la elaboración del bioplástico. En el ensayo con 40% de glicerol, el bioplástico no pudo ser elaborado, debido a que la muestra presentaba un estado líquido después de la extrusión, dificultando así su inyección. Con las formulaciones de 15 y 20%, el material fue procesado a 100°C, pero los especímenes obtenidos resultaron muy flexibles y no fueron aptos para las pruebas de tracción. En la formulación de 5% con 100°C y 120°C, el material presentaba resistencia a fluir durante el proceso de extrusión por lo cual no podía ser inyectado en el molde, mientras que con una temperatura de 150°C el material fluía en el extrusor, pero debido a la alta temperatura comenzaba a degradarse. Las formulaciones que fueron extruidas a 150°C presentaron degradación del material, por lo cual, esta temperatura fue descartada. Después de estos ensayos la formulación con %10 de glicerol y 120°C fue la que se realizó con las condiciones óptimas de procesamiento.

### 3.4 Caracterización del bioplástico

La segunda parte de este trabajo presenta la caracterización estructural, térmica, mecánica y de solubilidad del bioplástico a partir de la gelatina extraída de dos especies marinas; marlin y tiburón.

#### 3.4.1 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT – IR)

La espectroscopia de infrarrojo es utilizada para identificar los grupos funcionales que conforman un compuesto, así como dilucidar la composición de una muestra. Este análisis se realizó con el objetivo de observar si hay diferencias en la estructura de la gelatina antes y después del proceso de extrusión, así como, para estudiar las interacciones entre los componentes del bioplástico, es decir, entre el glicerol y la gelatina.

Como se mostró en la Figura 22 los grupos funcionales que componen la gelatina comercial están presentes en la gelatina extraída. Un comportamiento similar es observado cuando son comparados los espectros de la gelatina extraída y de los bioplásticos, los cuales son mostrados en las figuras 30 y 31. En dichos espectros es posible observar la región de 3281 a 3244  $\text{cm}^{-1}$  correspondiente a la señal del movimiento de estiramiento del enlace NH- característico de las amidas. Por otro lado la señal correspondiente al C=O de la amida I aparece en la región de 1620 a 1633  $\text{cm}^{-1}$ , la presencia de ésta amida está asociada con una proteína de estructura secundaria (Liu *et al.*, 2009), la amida II presenta señales en la región de 1525 a 1531  $\text{cm}^{-1}$  debidas a los movimientos de flexión del N-H. En la región de 1235 a 1242  $\text{cm}^{-1}$  se observa la señal de la amida III, lo que indica una conformación de triple hélice en las cadenas de la gelatina (Benjakul *et al.*, 2009). Para los espectros de las muestras GT<sub>2</sub> y GM<sub>2</sub> presentan en la región de 1028  $\text{cm}^{-1}$  una señal del grupo CO del glicerol (Bergo & Sobral, 2007) el cual fue usado como plastificante para la elaboración del bioplástico, indicando una interacción entre la gelatina y el plastificante.

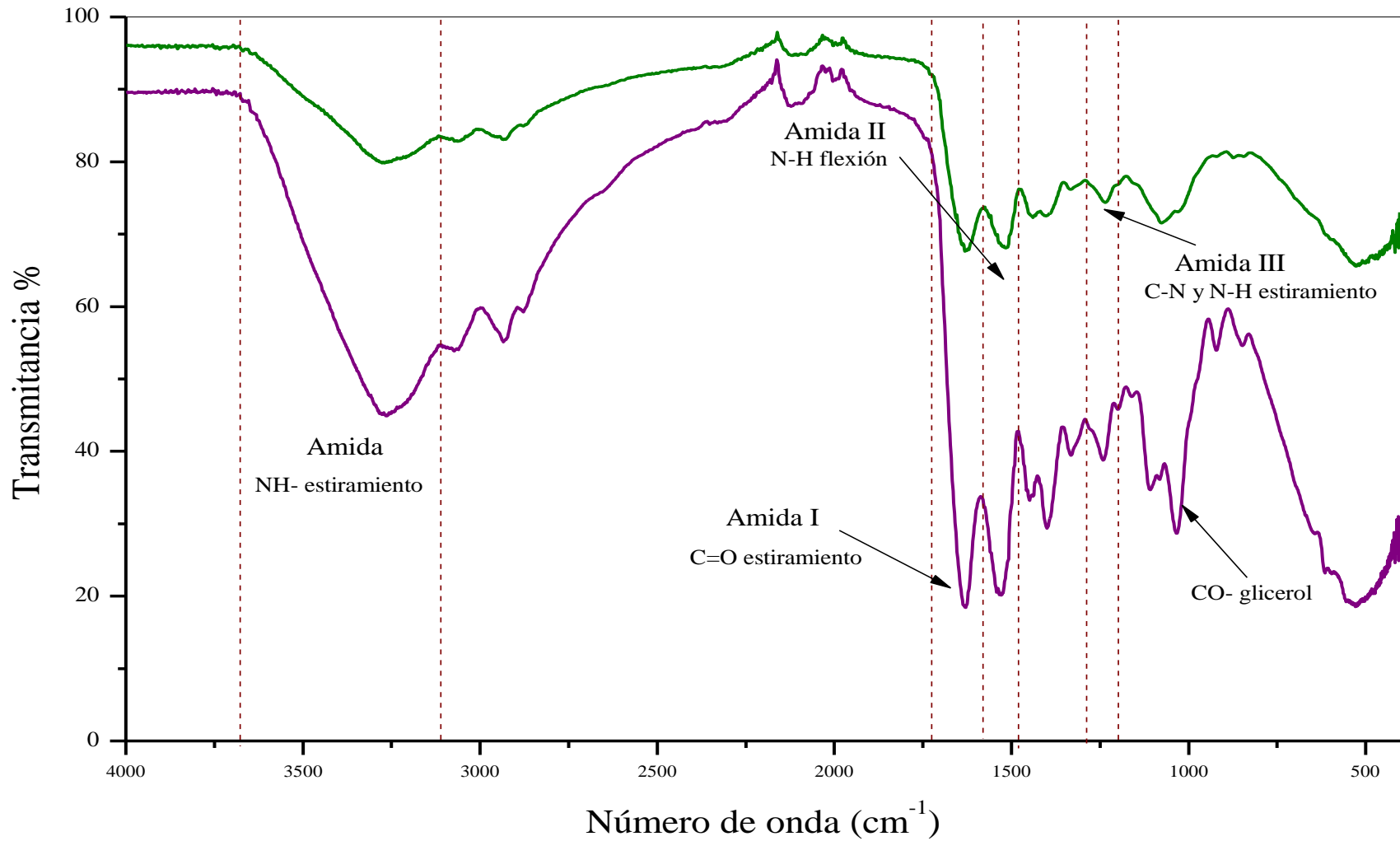


Figura 30. Espectro de FT – IR de la gelatina extraída de marlin (GM) — comparada con el bioplástico de marlin (GM<sub>2</sub>) —

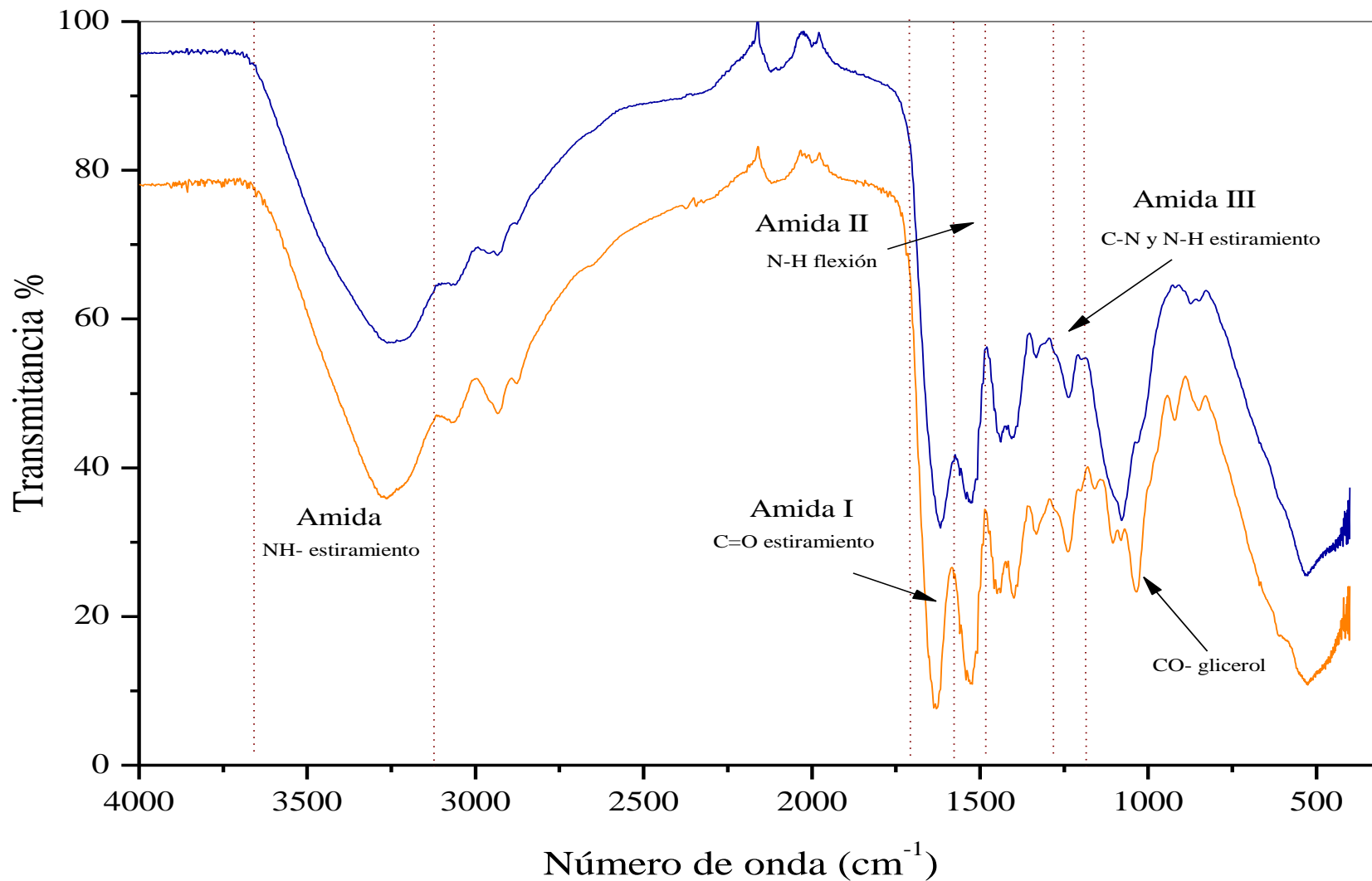


Figura 31. Espectro de FT – IR de la gelatina extraída de tiburón (GT) — comparada con el bioplástico de tiburón (GT<sub>2</sub>) —



De acuerdo con los resultados de FT-IR existe un comportamiento similar para los espectros de la gelatina extraída, cuando son comparados con los del bioplástico. Mediante esta técnica no es posible observar si existe una modificación en la estructura del material antes y después de la extrusión. Por otro lado, el espectro del bioplástico (Figuras 30 y 31) muestra que existe una interacción entre las moléculas de glicerol y las moléculas de gelatina. Los picos característicos del glicerol se observan en la región de  $1028\text{ cm}^{-1}$ . Las señales de esta región están asociadas al grupo CO del glicerol (Bergo & Sobral, 2007). Los espectros muestran que existe una mayor interacción entre el bioplástico de marlin y el glicerol, al aumentar la intensidad de las señales en  $3000\text{ cm}^{-1}$  y  $1050\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de GM<sub>2</sub>, respecto a las mismas señales en el espectro de GT<sub>2</sub>.

### 3.4.2 Difracción de rayos X

Las figuras 32 y 33 presentan los difractogramas para las muestras del bioplástico de marlin y tiburón, respectivamente, las cuales fueron analizadas respecto a las muestras con plastificante. Para las muestra del bioplástico se observa en el difractograma un pico en  $32^\circ$  correspondiente a la fase cristalina, este fenómeno también fue reportado por Hazirah *et al* (2016). El aumento de este pico en los difractogramas del bioplásticos sugiere que después de la extrusión, aumenta la fase cristalina en la gelatina, de debido a un rearme de sus cadenas poliméricas, decir, la estructura de las proteínas se ve afectada por el proceso de calentamiento en la etapa de extrusión y el enfriamiento en la etapa de inyección. Por otro lado, el pico en  $7.2^\circ$  relacionado con la triple hélice residual del colágeno (Etxabide *et al*, 2015), no está presente en los difractogramas de los bioplásticos, a diferencia de las muestras GT<sub>2</sub> y GM<sub>2</sub>, este pico desaparece después de la extrusión, debido a que existe una reducción de los enlaces intermoleculares entre las cadenas de proteínas y dando lugar a un rearme del triple enlace de la gelatina, como resultado de los esfuerzos mecánicos y térmicos que sufre la gelatina.

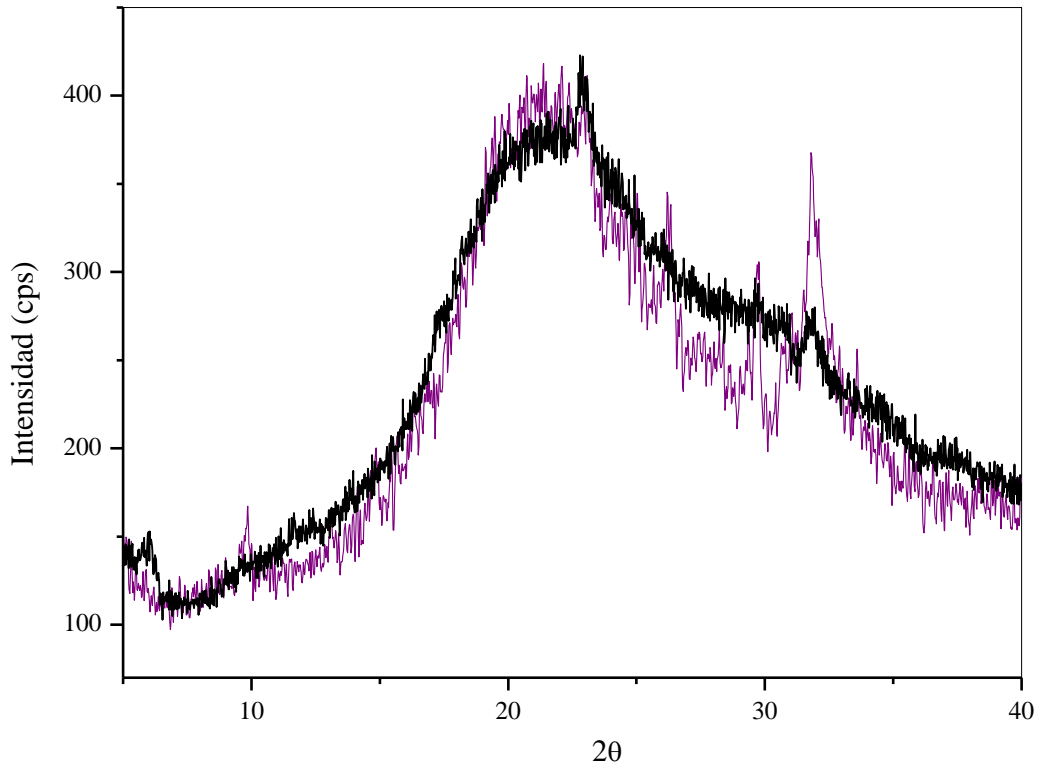


Figura 32. Diffractograma de las muestra de bioplástico de marlin GM<sub>1</sub> — comparada con GM<sub>2</sub> —

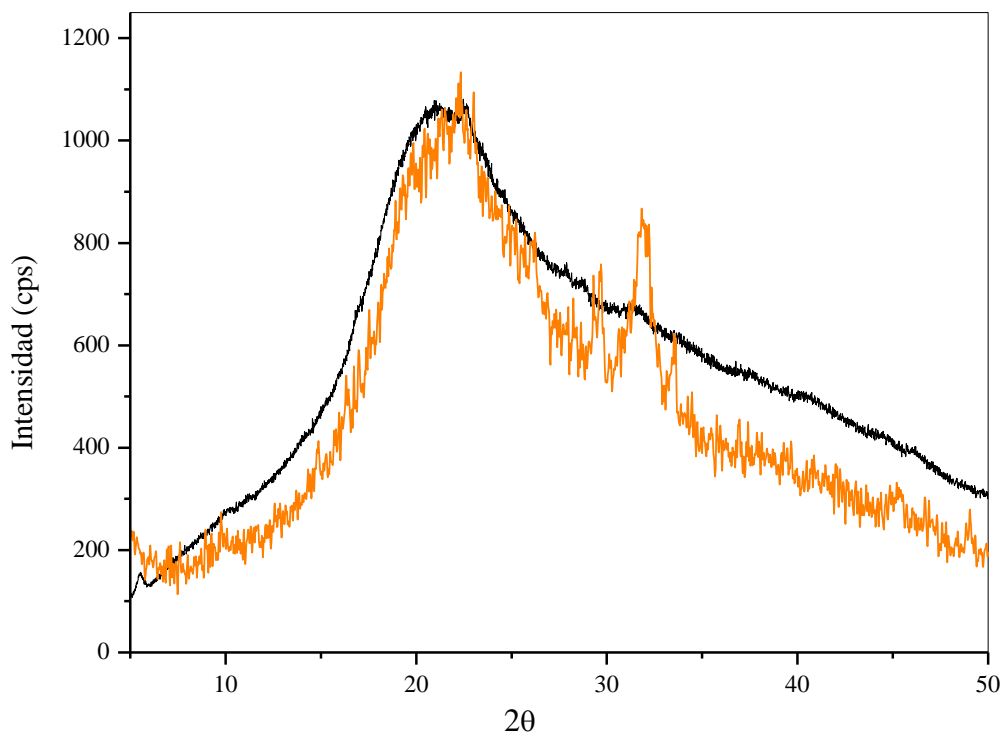


Figura 33. Diffractograma de las muestra de bioplástico de tiburón GT<sub>1</sub> — comparada con GT<sub>2</sub> —

## 3.5 Caracterización térmica del bioplástico

### 3.5.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis termogravimétrico permitió observar la estabilidad térmica del bioplástico. La Figura 34 presenta un termograma de TGA, para cada bioplástico obtenido, donde se observa una pérdida de peso inicial de 7% hasta una temperatura de 200°C, ésta pérdida de peso está asociada a la presencia de humedad en la muestra. Después de esta fase las curvas de TGA de los bioplásticos presentan una pendiente, la cual está asociada con la degradación de los bioplásticos entre 200°C y 400°C (Figura 34). Después de 400°C, se observa un porcentaje de peso residual de 25% para las dos muestras, que corresponde a la carbonización del material sobrante. Cuando se compara la gelatina extraída con el bioplástico, se observa que el contenido de humedad es mayor para la gelatina extraída, debido a que durante el procesamiento ocurre un proceso de evaporación de agua. También es posible observar una ligera caída en la temperatura de degradación para el bioplástico, debido al efecto termomecánico al que han sido sometidas las cadenas poliméricas de la gelatina, provocando la ruptura de las cadenas durante el proceso de extrusión e inyección.

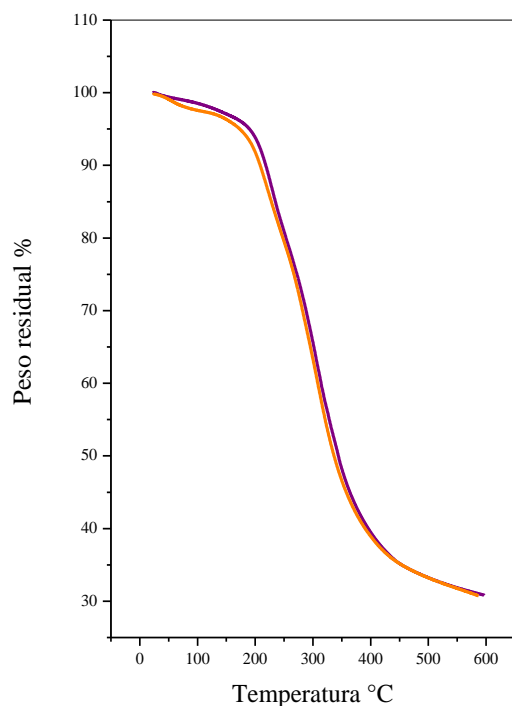


Figura 34. Termogramas de TG del bioplástico de marlin y tiburón

La Figura 35 muestra un termograma DTGA donde se observa que el comportamiento térmico del material se divide en tres etapas. La primera etapa hasta 100°C se relaciona con la pérdida de agua libre y absorbida por cada muestra (Fakhouri *et al.*, 2013). La segunda etapa entre 190°C y 260°C, se observa por un mínimo en la gráfica, probablemente asociado con la pérdida de fracciones de proteína de bajo peso molecular y plastificante. En esta segunda etapa se observa la volatilización del glicerol (260°) (Ahmad *et al.*, 2012). Finalmente, la tercera etapa se observó a 310°C, a la cual ocurre la temperatura máxima de degradación y se relaciona a la ruptura de las fracciones de gelatina de mayor tamaño (Etxabide *et al.*, 2016). Del DGTA, se puede observar que los primeros mínimos son por la pérdida humedad, después de 200°C todos presentan un mínimo asociado con el inicio de la volatilización del glicerol (Arfat *et al.*, 2017). Después de 300°C ocurre la descomposición de las cadenas de gelatina. Los termogramas nos permiten observar que no existe una diferencia en el comportamiento termo-degradativo del bioplástico, dependiendo de la fuente de extracción de la gelatina.

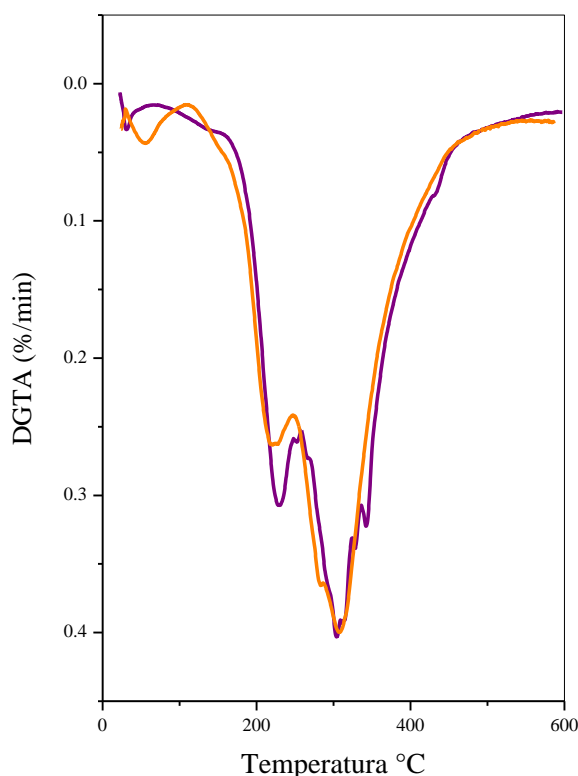


Figura 35. Termogramas de DTGA del bioplástico de marlin — y tiburón —

La Tabla 10 muestra la temperatura de degradación para la gelatina extraída y el bioplástico, y la temperatura de volatilización del plastificante. Con la información obtenida de los termogramas de ambos bioplásticos, se observa que el cambio de peso con respecto a la temperatura presenta un comportamiento termo-degradativo similar para ambas muestras, al igual que para la temperatura de degradación que presenta valores alrededor de 300°C. La temperatura de degradación de los bioplásticos es prácticamente la misma para ambas fuentes de extracción, a diferencia de la temperatura de degradación de la gelatina extraída de dos especies marinas, donde se observa una diferencia de más de 10 grados, siendo mayor para la gelatina extraída del marlin azul. Una diferencia de más de 20 grados es observada para la temperatura de volatilización del glicerol en los bioplásticos, siendo mayor la temperatura para el bioplástico de marlin. Posiblemente esto indicaría una mejor compatibilidad entre el glicerol y la gelatina de marlin, que la interacción entre el glicerol y la gelatina de tiburón.

Tabla 10. Temperatura de degradación para el bioplástico y volatilización del plastificante

Muestra	Temperatura degradación [°C]	Temperatura de volatilización del plastificante [°C]
GT	301	-----
GM	313	-----
GT <sub>2</sub>	307	209
GM <sub>2</sub>	304	229

Las temperaturas máximas de degradación registradas en DTGA de las muestras de bioplástico son menores que las observadas en la gelatina extraída (Tabla 11). Esto es debido a que en el proceso de extrusión existe una ruptura en las cadenas poliméricas de la gelatina por el efecto de cizalla y térmico del extrusor; además, este proceso contribuye a la pérdida de la estructura helicoidal, característica del colágeno. Estos cambios en la estructural del material fueron corroborados mediante los difractogramas de rayos X de los bioplásticos (Figuras 32 y 33). En estos se muestra que el pico característico del triple hélice en 7.2° disminuye en su intensidad en el bioplástico, por efecto de la pérdida de la estructura helicoidal. Etxabide *et al.*, (2015) observaron que la pérdida del triple hélice deriva en la

disminución del entrecruzamiento en las cadenas del bioplástico. La disminución del entrecruzamiento en las cadenas del bioplástico también estaría relacionada con la caída de la temperatura de degradación y la solubilidad que presenta en diferentes ambientes acuosos, una vez que la reducción en número de estos enlaces intramoleculares en el material, permite una termodegradación a menores temperaturas y una mayor solubilidad (Wang *et al.*, 2017). También se observa un aumento en la temperatura de volatilización del glicerol para el bioplástico elaborado de marlin con respecto al elaborado con tiburón, esto se asocia con la buena interacción entre el glicerol y el bioplástico, como ha sido discutido anteriormente para el análisis FT-IR de las muestras plastificadas.

La estabilidad térmica del bioplástico respecto a los plásticos convencionales es similar a la que presenta el PVC con aditivos y procesado por el método de extrusión. La temperatura promedio de degradación del bioplástico de marlin y tiburón fueron de 304°C y 307°C, respectivamente, en cambio para el PVC está reportada en la literatura en 320°C (Yu *et al.*, 2016). Comparado con otros polímeros convencionales como el polietileno, el bioplástico obtenido presente una menor temperatura de degradación. La temperatura de degradación del polietileno se reporta en un rango de 400°C (Sotomayor *et al.*, 2014) mientras que la del bioplástico obtenido es de 300°C. Sin embargo, la estabilidad térmica que presente el material permite su procesamiento mediante el método del moldeado por extrusión - inyección, sin demeritar sus propiedades y con ellos sus potenciales aplicaciones.

### 3.5.2 Calorimetría diferencial de Barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de medición utilizada para detectar transiciones endotérmicas y exotérmicas, como la cristalización, la fusión, así como las transiciones vítreas y de gelatinización. A partir de éstas, es posible determinar las temperaturas de transformación, entre ellas la temperatura de transición vítrea, temperatura de fusión y temperatura de cristalización.

La Figura 36 muestra el primer calentamiento del análisis de calorimetría diferencial de barrido, el cual representa la historia térmica del bioplástico. En esta curva, se observa una caída alrededor de 120°C correspondiente a la temperatura de transición vítrea para los

bioplásticos GM<sub>2</sub> y GT<sub>2</sub>, la caída en 60°C se asocia a la temperatura de gelatinización, la cual se describió en la Figura 28. El mínimo alrededor de 180°C corresponde a la temperatura de fusión. El comportamiento de las muestras GM y GT descrito en la Figura 28 es distinto de GT<sub>2</sub> y GM<sub>2</sub>, debido a que GM y GT no fueron procesadas por el método de extrusión – inyección, por lo tanto, no fueron sometidas a altas temperaturas y fuerzas cortantes.

De acuerdo con los resultados de DSC los picos observados alrededor de 60°C están relacionados con la temperatura de gelatinización, ésta señal también fue observada por Fakhouri *et al.*, (2013), para películas elaboradas con gelatina comercial y almidón de maíz. Para el primer calentamiento, la gelatina extraída mostró una T<sub>g</sub> de 93°C para GT y 95°C para GM mientras que para el bioplástico la T<sub>g</sub> en el primer calentamiento mostro una T<sub>g</sub> de 119°C para GT<sub>2</sub> y 137°C para GM<sub>2</sub>. Esto se debe a la temperatura de procesamiento y a la historia térmica del material, la cual está asociada con la pérdida de agua de la muestra y la disminución del volumen libre en el material, lo que deriva en el aumento en la T<sub>g</sub> (Krishna, *et al.*, 2012). En el DSC también se observó que la temperatura de fusión del material es de 178°C para el bioplástico de tiburón y de 173°C (Tabla 11) para el obtenido de marlín.

Como se observa en la Tabla 11 los valores de fusión están dentro del rango de la estabilidad térmica del material. La T<sub>g</sub> observada para la gelatina extraída no muestra diferencias, pero se observa un aumento con respecto a la gelatina procesada. Los valores de la temperatura gelatinización son similares y corresponden a los reportados en la literatura (Alves *et al.*, 2015).

Tabla 11. Temperaturas de fusión ( $T_m$ ), temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) y temperatura de gelatinización ( $T_{gel}$ ), obtenidas en el DSC.

Muestra	$T_m$ [°C]	$T_g$ [°C]	$T_{gel}$ [°C]
GT	131	93	57
GM	151	95	-----
GT <sub>2</sub>	177	119	61
GM <sub>2</sub>	173	138	57

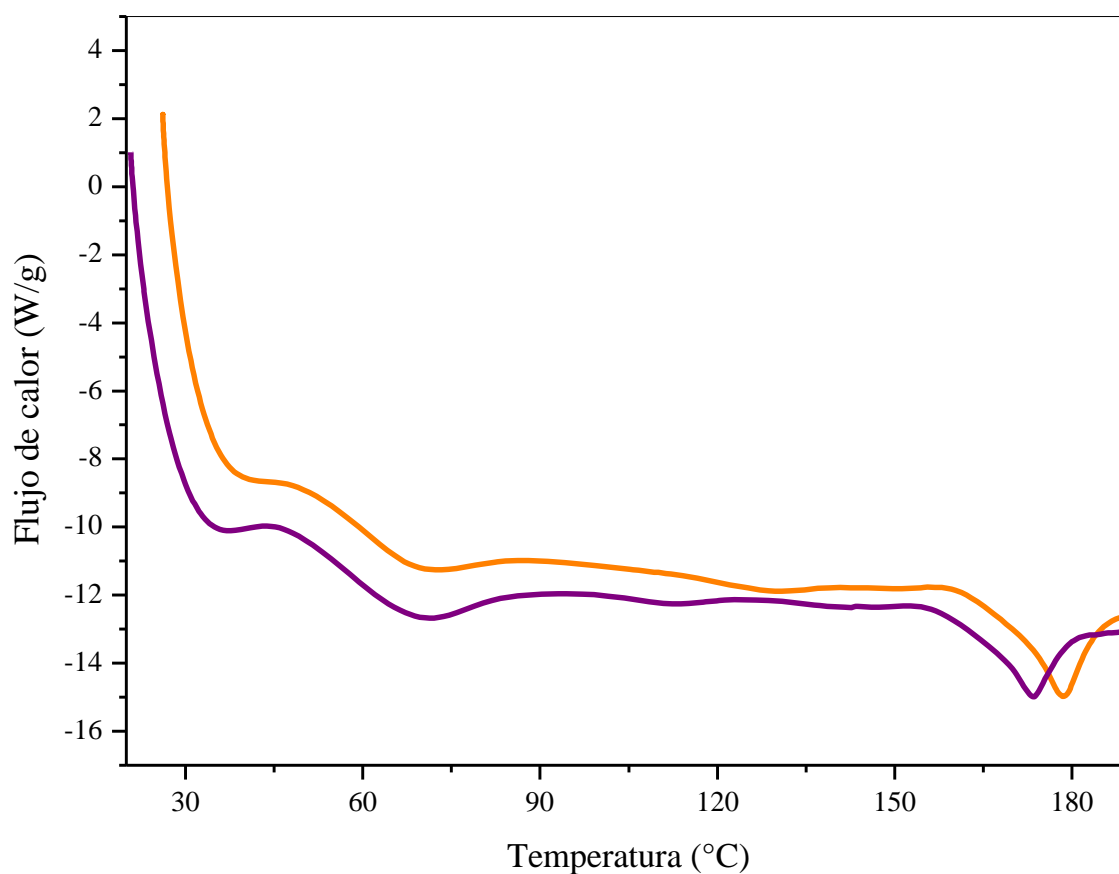


Figura 36. Curvas de DSC del primer calentamiento para el bioplástico de marlin — y tiburón —

La temperatura de degradación del material se encuentra en un rango de 300°C hasta 321°C, por tal motivo la temperatura de procesamiento de esta proteína debe estar por debajo de su temperatura de degradación, para obtener un bioplástico con estabilidad térmica y evitar la desnaturalización de las proteínas al ser procesadas por el método de extrusión - inyección.



Al igual que la temperatura de degradación, la temperatura de transición vítrea juega un papel importante en el procesamiento de las proteínas. Ésta propiedad define la temperatura de trabajo en el extrusor, además interfiere en las propiedades finales que se desee en el bioplástico. Para este trabajo, se utilizaron temperaturas de procesamiento mayores a 93°C, para obtener un mejor desempeño del material y del procesamiento.

### 3.5.2 Análisis dinámico - mecánico (DMA)

El análisis mecánico dinámico (DMA) es una técnica, en la cual se aplica una tensión a una muestra para calcular la deformación del material con respecto al desplazamiento resultante. Esto permite obtener una componente elástica, representada por el módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y una componente viscosa ( $E''$ ), y a partir del cálculo del cociente de éstas, obtener los valores de la tan delta ( $\delta$ ), que se define en la ecuación 2.

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Ecuación 2.}$$

Donde  $E''$  es el módulo de pérdida y  $E'$  es el módulo de almacenamiento.

La técnica permite obtener información respecto a los grados de libertad de las cadenas poliméricas y sus ramificaciones, con ésta información es posible estudiar la viscoelasticidad del material, así como determinar la transición vítrea y transiciones secundarias de polímeros. Mientras que la transición vítrea corresponde al aumento en los grados de libertad de la cadena polimérica, las transiciones secundarias representan los aumentos en los grados de libertad que presentan las ramificaciones o grupos funcionales presentes, éstas transiciones se presentan a menor temperatura, debido a la diferencia espacial, entre una ramificación y la cadena principal (Díaz-Calderón *et al.*, 2017).

En la Figura 37 se presentan las curvas de módulo de almacenamiento ( $E'$ ) en función de la temperatura. En ésta es posible observar que las muestras presentan valores similares de módulo de almacenamiento, el cual está asociado al comportamiento elástico del material. Alrededor de 38°C, se observa una caída del módulo de almacenamiento de alrededor de 2

órdenes de magnitud. Esta caída describe el emblandecimiento del material por efecto de la temperatura, lo cual se traduce en un aumento en el comportamiento viscoso del material, lo cual se conoce como viscoelasticidad de los materiales (Cassu & Felisberti, 2005).

Las curvas de módulo de pérdida en función de la temperatura se presentan en la Figura 38, éstas curvas describen el comportamiento viscoso del material, y permiten definir la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), como el punto máximo de la curva (Altay & Gunasekaran, 2013). El comportamiento viscoelástico de los materiales está definido por los movimientos que puede experimentar la cadena polimérica antes y después de la región de transición vítrea. Antes de la  $T_g$  los principales movimiento son: vibraciones, estiramientos y reptación. Éstas transiciones pueden presentarse en secciones de la cadena polimérica principal y son llamadas transiciones secundarias, la cuales se denominan con las letras griegas ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , etc.), en el orden decreciente que se presentan, por lo tanto la  $T_g$  también es conocida como transición  $\alpha$  (Cassu & Felisberti, 2005). Las transiciones secundarias están asociadas a movimientos de vibración de alguna sección de las cadenas, ramificaciones o grupos funcionales, cuando el material se encuentra en estado sólido (Díaz- Calderón *et al.*, 2017).

Las curvas que describen el módulo de pérdida en función de la temperatura del bioplástico para el marlín y el tiburón presentan una diferencia en la amplitud del pico. Mientras que para el bioplástico marlín se observa un pico menos definido, para el tiburón se presenta uno más estrecho, esto podría estar asociado a un número mayor de microambientes generados por las interacciones gelatina-glicerol para el bioplástico de marlín. Por último, las curvas de  $\tan \delta$ , son mostradas en la Figura 39, de las cuales es posible determinar la  $T_g$ , como la temperatura a la cual se presentan los puntos máximos de los picos presentados. El análisis dinámico – mecánico muestra una  $T_g$  en 58°C y 72°C para el bioplástico de tiburón y marlín, respectivamente.

Como muestra la Tabla 12, la temperatura de transición vítrea observadas en el módulo de pérdida son 31°C para el bioplástico de tiburón y 33°C para el de marlín. Éstas temperaturas se relacionan con el inicio del emblandecimiento del bioplástico, es decir el movimiento de la cadenas comienza a generar mayor volumen libre entre éstas, lo que deriva en la

disminución del comportamiento viscoso del material. Sin embargo, cuando se observan los valores de  $T_g$  de ambos bioplásticos, calculados de la  $\tan \delta$ , se observa una diferencia de más de 10 grados, entre las temperaturas de  $T_g$  de ambos bioplásticos. Ésta diferencia podría estar relacionada con el mayor número de microambientes, formados por zonas ricas en glicerol, debido a que la mezcla glicerol-gelatina de marlin, es menos miscible que la mezcla glicerol-gelatina de tiburón (Gutiérrez *et al.*, 2014). El cálculo de  $T_g$  mediante la curva de  $\tan \delta$ , representa un valor más objetivo con respecto al obtenido del módulo de pérdida, al considerar tanto el comportamiento elástico como el viscoso, al ser el cociente del módulo de pérdida entre el módulo de almacenamiento.

Tabla 12. Temperatura de transición vítrea del análisis dinámico – mecánico (DMA)

Muestra	$T_g (E'')$ [°C]	$T_g(\tan \delta)$ [°C]
GT <sub>2</sub>	31	58
GM <sub>2</sub>	33	72

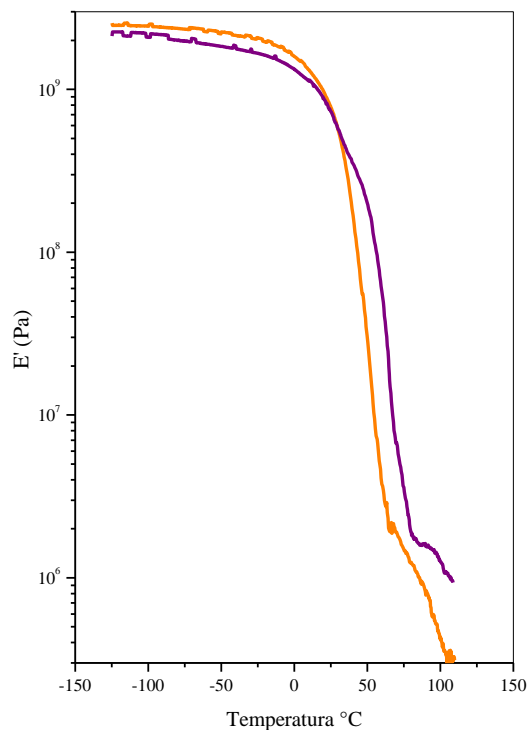


Figura 37. Curvas de DMA del módulo de almacenamiento para el bioplástico de marlin — y tiburón —.

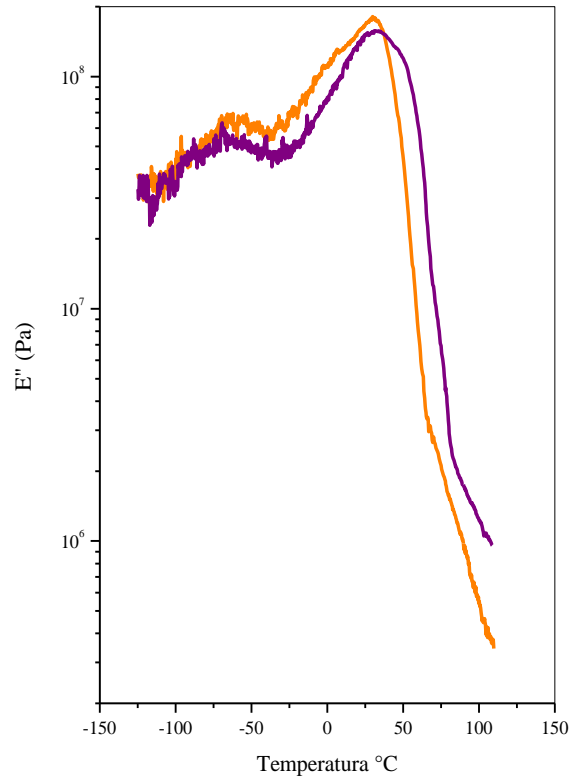


Figura 38. Curvas de DMA del módulo de pérdida para el bioplástico de marlin — y tiburón —

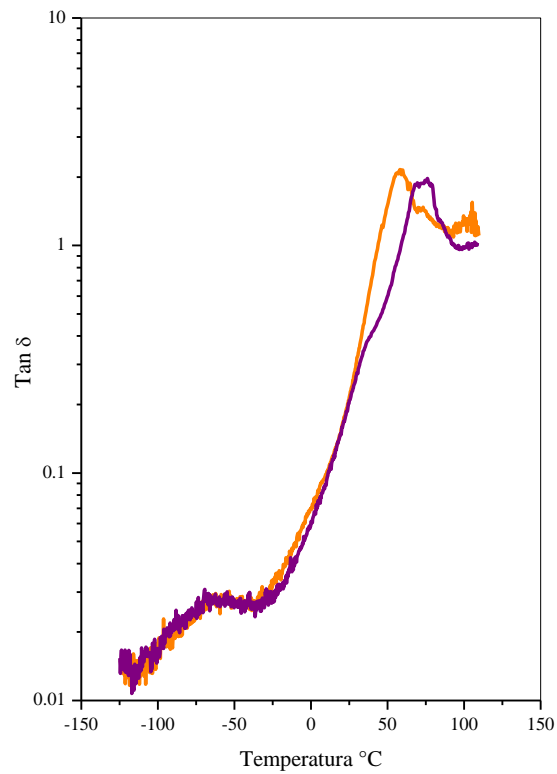


Figura 39. Curvas de DMA para  $\text{tan } \delta$  del bioplástico de marlin — y tiburón —

Los valores de  $T_g$  reportados por el DMA calculado con la  $\tan \delta$  son similares a los reportados por Díaz-Calderón *et al.*, (2017) para la gelatina extraída de la piel de salmón. La  $T_g$  que observaron se encontró alrededor de 42-55°C, Estos investigadores también reportaron que una disminución en los valores de  $\tan \delta$  podría relacionarse con cambios en la fracción de la parte amorfa del bioplástico. Que se observó como una menor intensidad del pico en 30° para  $GT_2$  en el difractograma de DRX.

Los resultados para la  $T_g$  obtenidos por DSC presenta una diferencia con respecto al DMA, esto se debe a que la  $T_g$  es una medida de la cinética de las cadenas poliméricas (el movimiento de las moléculas al aplicar un estímulo ya sea térmico o mecánico). Por lo tanto, los valores de  $T_g$  de acuerdo con la curva de  $\tan \delta$  son de 58°C para  $GT_2$  y 72°C para  $GM_2$ , esto indica que la temperatura de transición vítrea de los bioplásticos con la técnica de DMA es menor, debido a que durante este estudio el material no es únicamente sometido a un calentamiento, como en DSC, sino también a una sollicitación mecánica mediante una oscilación constante. Debido a esto, dentro del material se genera un aumento en el volumen libre a menor temperatura, lo cual se observa en una caída de la  $T_g$  en DMA con respecto a la observada en el DSC (Salgueiro *et al.*, 2003).

### **3.6 Caracterización mecánica del bioplástico**

Los resultados de las pruebas de tracción de los especímenes para cada bioplástico están presentados en la Tabla 13. Dichos resultados fueron extraídos de las curvas tensión-deformación, presentados en las Figuras 41 y 42, para el bioplástico elaborado con gelatina de marlín y tiburón, respectivamente. En ellas se observa que a valores menores del 10% de deformación el valor de la tensión aumenta de proporcional con la deformación, lo cual se asocia a la fase elástica del material (Fakhreddin *et al.*, 2013). Durante la fase elástica, las cadenas poliméricas se deslizan una sobre otra, lo que da lugar a una alineación y pliegue de éstas en dirección de la tensión, hasta alcanzar la tensión máxima, la cual se define como el punto máximo de la fase elástica del material para después pasar a la fase plástica. En la curva de tensión - deformación se observa que el material tiene una deformación plástica en un intervalo de 6 a 40%, esta deformación ocurre cuando la carga aplicada se retira después

de cierto periodo la deformación queda permanente Por último, la gráfica muestra una caída, que representa el punto donde el material cede a la fuerza axial aplicada en el ensayo y el cuerpo de prueba se fractura, esto se define como define como la *tensión en la ruptura*. En la Figura 40 se muestra el desarrollo del ensayo de tracción al que fue sometido el bioplástico.

La Tabla 13 muestra los valores de módulo de elasticidad, tensión máxima, elongación y tensión en la ruptura. Los valores de módulo de elasticidad y de tensión a la ruptura son prácticamente los mismos para los bioplásticos provenientes de marlin y tiburón. Sin embargo, para los valores de tensión máxima y elongación se observa una diferencia, presentando una mayor elongación el bioplástico de marlin, y por lo tanto una mayor tensión máxima para el bioplástico de tiburón, una vez que dichas propiedades son inversamente proporcionales.

Tabla 13. Propiedades mecánicas de los bioplásticos de gelatina extraída de marlin y tiburón.

Muestra	Módulo de Elasticidad. MPa	Tensión Máxima MPa	Elongación %	Tensión en la ruptura MPa
GT <sub>2</sub>	1338.80 ± 114.35	35.26 ± 4.42	22.60 ± 13.04	26.50 ± 7.98
GM <sub>2</sub>	1162.40 ± 122.06	25.00 ± 4.71	48.31 ± 14.18	18.04 ± 2.87



Figura 40. Ensayo de tracción del bioplástico

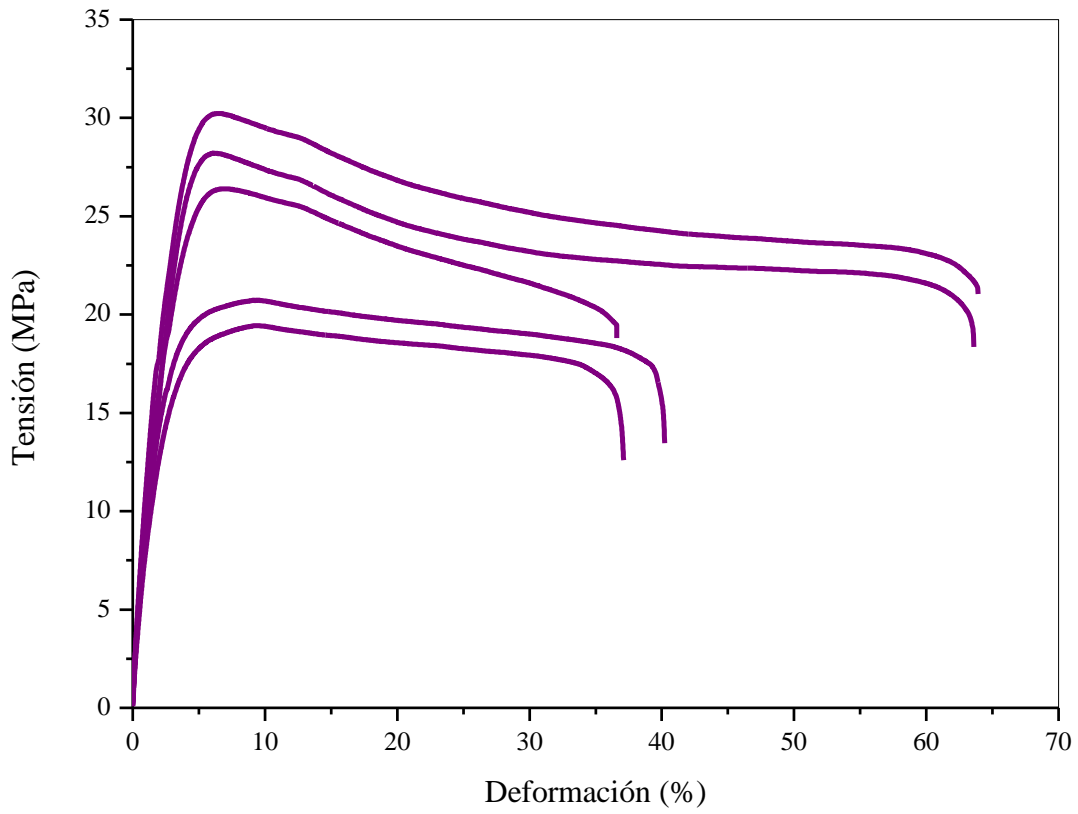


Figura 41. Gráfica de tensión – deformación del bioplástico de marlin.

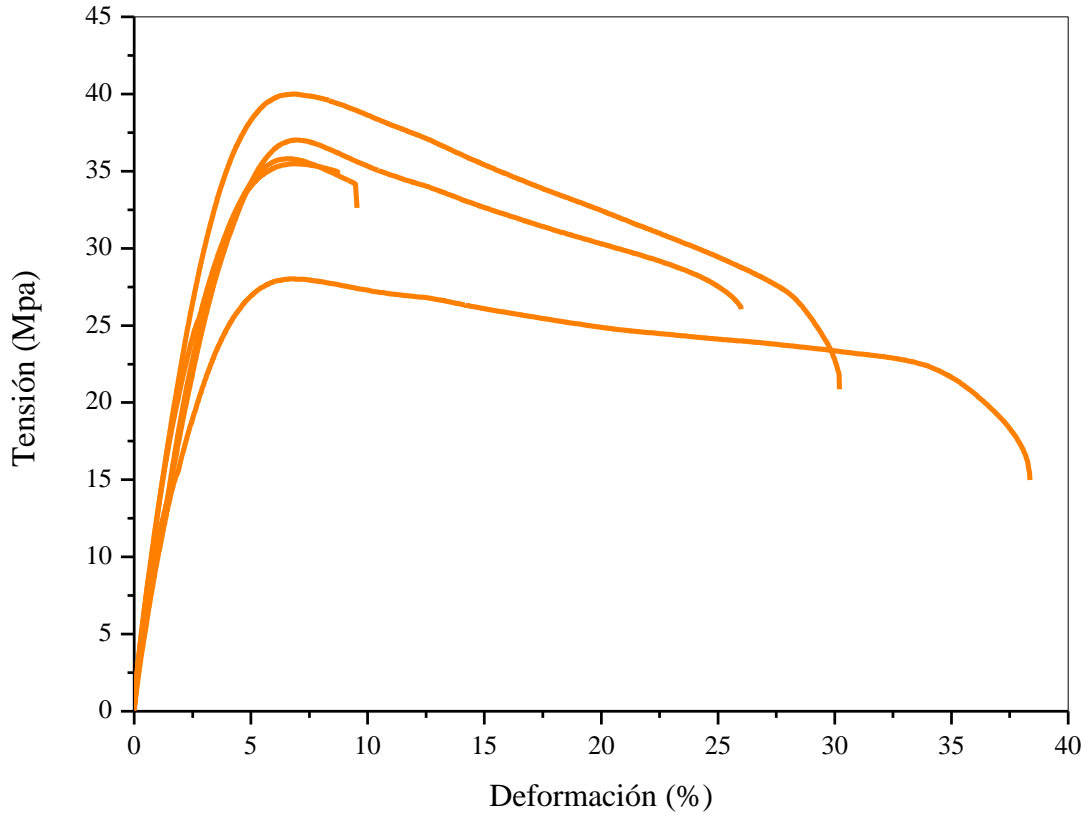


Figura 42. Gráfica de tensión – deformación del bioplástico de tiburón.

Las pruebas mecánicas de los bioplásticos, presentaron dos fases en la curva de tensión – deformación, la primera fase corresponde al comportamiento elástico y la segunda al comportamiento plástico. De acuerdo con los resultados, ambos bioplásticos presentan un comportamiento plástico mayor con respecto a la fase elástica.

El módulo de Young, es una medida de tenacidad de los materiales, cuanto mayor es el módulo de Young se requiere de más fuerza para romper el material. Este valor se obtiene como el cociente de la tensión ejercida sobre un área transversal por la deformación sufrida en un material. Los valores obtenidos de ensayo de tracción fueron de 1338 MPa para GT<sub>2</sub> y 1162 MPa para GM<sub>2</sub>, los cuales son similares a los reportados por Etxabide *et al.*, (2016), para el bioplástico elaborado de piel de pescado (1396 MPa). Al igual que los valores del módulo de Young, la tensión máxima presenta similitud para GM<sub>2</sub> comparado con el de la literatura (22 MPa) (Etxabide *et al.*, 2015). El valor de la tensión máxima y la tensión en la ruptura para GT<sub>2</sub> aumenta con respecto a GM<sub>2</sub>, lo que indica que GT<sub>2</sub> es un material con mayor tenacidad que GM<sub>2</sub>, de acuerdo con estos resultados la elongación disminuye para GT<sub>2</sub> comparado con GM<sub>2</sub>, por lo tanto GM<sub>2</sub> presenta mayor ductilidad respecto a GT<sub>2</sub>. Las curvas de tensión – deformación muestran valores de deformación mayores para GM<sub>2</sub> de 10% hasta 60% respecto a GT<sub>2</sub> que van desde 10% hasta 40%, esto se asocia con la ductilidad del material, es decir el bioplástico de marlín presenta mayor elongación con respecto a bioplástico de tiburón.

Los valores del módulo de Young pueden compararse con los reportados en la literatura para los plásticos convencionales, por ejemplo el módulo de Young para el PVC plastificado con ftalatos se encuentra alrededor de los 1200 MPa. La adicción de un plastificante como ftalato disminuye el módulo de Young para el PVC, con lo cual este material adquiere mayor flexibilidad y disminuye su tenacidad. De acuerdo con éstas propiedades, los bioplásticos obtenidos en este trabajo presentan un módulo de Young similar al PVC plastificado con ftalato (Yu *et al.*, 2016).



### 3.7 Propiedades físicas del bioplástico

Las propiedades físicas de los bioplásticos determinan sus aplicaciones futuras; en este caso los materiales obtenidos en este trabajo presentan alta solubilidad acuosa, lo que facilitaría su reintegración a los ciclos naturales. En la Figura 43 se presentan los tiempos de solubilidad de los bioplástico en: agua corriente, agua destilada y agua salina. De acuerdo con la figura, el bioplástico de marlin presento un tiempo mayor de disolución de 180 minutos en solución salina al 30% (M<sub>3</sub>) con respecto al bioplástico de tiburón (T<sub>3</sub>) que fue de 90 minutos. Las muestras que fueron colocadas en agua destilada (T<sub>1</sub>, M<sub>1</sub>) y agua potable (T<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>) presentaron un tiempo de disolución de 30 y 60 minutos respectivamente, ésta característica hidrofílica puede ser asociada a los enlaces de puente de hidrógeno que son formados entre las moléculas de agua y el bioplástico. Mientras que para las muestras colocadas en agua salina los enlaces iónicos formados entre la sal y el agua, no permite que el bioplástico forme puentes de hidrogeno tan fácilmente como en los otros casos, por lo cual el tiempo de solubilidad disminuye. Benjakul *et al.*, (2009) reportaron una alta solubilidad para la gelatina de piel de pescado en agua destilada, lo cual lo asociaron con el contenido de grupos polares en los aminoácidos que conforman a las proteínas.

La solubilidad que presentan los bioplásticos obtenidos en este trabajo está relacionada principalmente con el entrecruzamiento de las cadenas poliméricas en la gelatina. Ésta característica higroscópica que presenta el bioplástico de tiburón fue observada en el análisis de FT-IR donde se mostró que existe una pérdida de la estructura helicoidal durante la extracción y con ello el bioplástico disminuye su capacidad de entrecruzamiento entre las cadenas, por cual los grupos terminales de las cadenas quedan expuestos y existe una mayor interacción con las soluciones acuosas..

La solubilidad de los bioplásticos obtenidos podría ser una característica útil considerando que en la actualidad la mayoría de las aplicaciones de los plásticos tienen un tiempo corto de vida. Al ser empleados como empaques de alimentos, utensilios desechables y otros se convierten en residuos sólidos debido a una inadecuada disposición, ya que normalmente estos residuos terminan en los mantos acuíferos y rellenos sanitarios. La alta solubilidad del

bioplástico obtenido permitiría la rápida desintegración del material, reincorporándose al medio ambiente en un tiempo corto y disminuyendo con ello la contaminación generada por los plásticos convencionales.

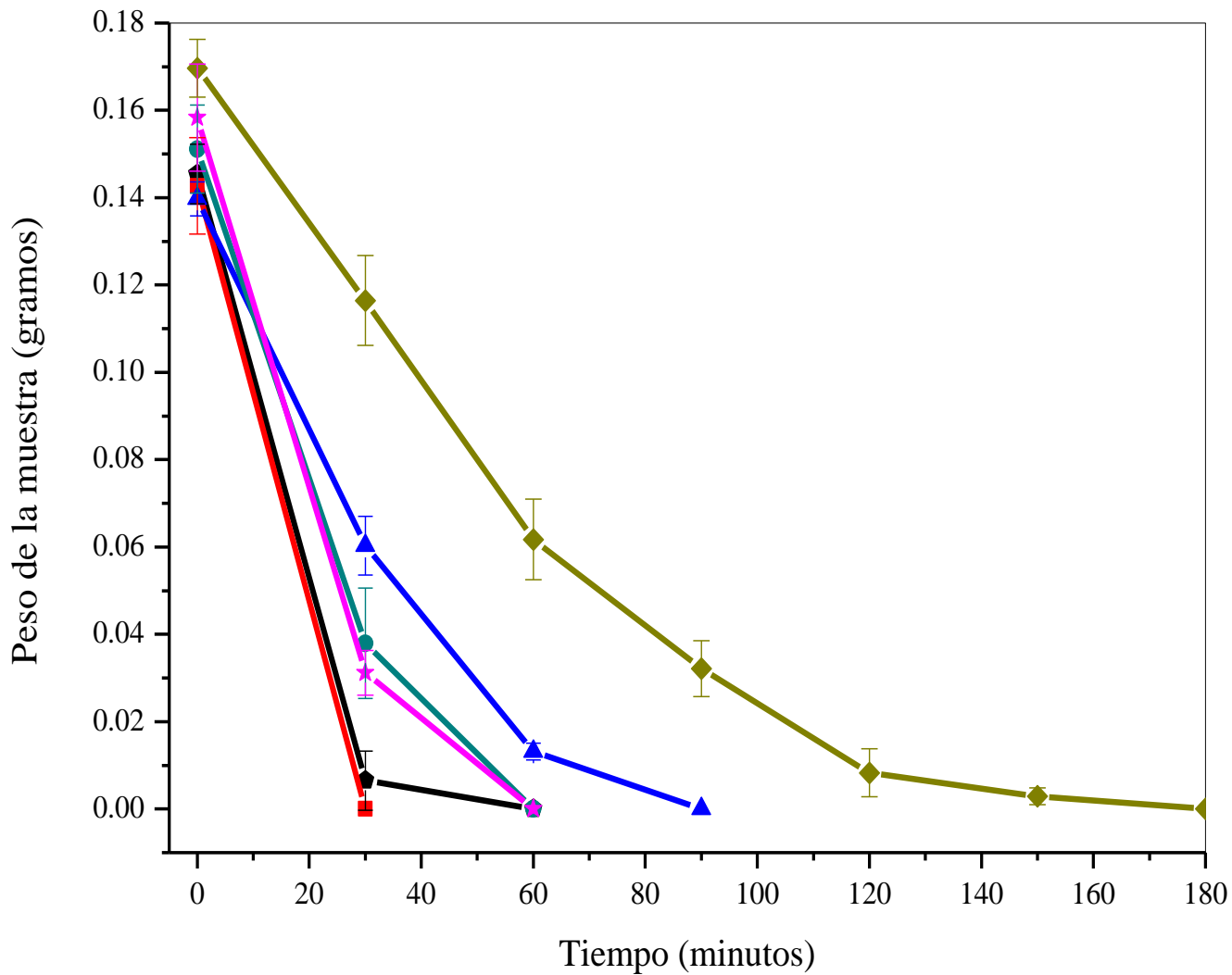


Figura 43. Solubilidad de bioplástico de marlin en agua destilada ● , agua potable ★ y solución salina ◆ tiburón agua destilada ◆ , agua potable ■ y solución salina ▲

## Referencias Capítulo 3

- Ahmad, M., Benjakul, S., Prodpran, T., & Agustini, T. W. (2012). Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatin film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils. *Food Hydrocolloids*, 28(1), 189–199. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2011.12.003>
- Altay, F., & Gunasekaran, S. (2013). Mechanical spectra and calorimetric evaluation of gelatin e xanthan gum systems with high levels of co-solutes in the glassy state. *Food Hydrocolloids*, 30(2), 531–540. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.06.013>
- Alves, J. S., Dos Reis, K. C., Menezes, E. G. T., Pereira, F. V., & Pereira, J. (2015). Effect of cellulose nanocrystals and gelatin in corn starch plasticized films. *Carbohydrate Polymers*, 115, 215–222. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.08.057>
- Arfat, Y. A., Ahmed, J., Hiremath, N., Auras, R., & Joseph, A. (2017). Thermo-mechanical, rheological, structural and antimicrobial properties of bionanocomposite films based on fish skin gelatin and silver-copper nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, 62, 191–202. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.08.009>
- Benjakul, S., Oungbho, K., Visessanguan, W., & Thiansilakul, Y. (2009). Characteristics of gelatin from the skins of bigeye snapper , *Priacanthus tayenus* and *Priacanthus macracanthus*. *Food Chemistry*, 116(2), 445–451. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2009.02.063>
- Bergo, P., & Sobral, P. J. A. (2007). Effects of plasticizer on physical properties of pigskin gelatin films. *Food Hydrocolloids*, 21(8), 1285–1289. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2006.09.014>
- Cassu, N. S., & Felisberti, M. I. (2005). Comportamento dinâmico-mecânico e relaxações em polímeros e blendas poliméricas. *Quimica Nova*, 28(2), 255–263.
- Correia, D. M., Padrão, J., Rodrigues, L. R., Dourado, F., Lanceros-Méndez, S., & Sencadas, V. (2013). Thermal and hydrolytic degradation of electrospun fish gelatin membranes. *Polymer Testing*, 32(5), 995–1000. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2013.05.004>
- Dang, X., Shan, Z., & Chen, H. (2017). Biodegradable films based on gelatin extracted from chrome leather scrap. *International Journal of Biological Macromolecules*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.068>
- Díaz-Calderón, P., Flores, E., González-Muñoz, A., Peczynska, M., Quero, F., & Enrione, J. (2017). Influence of extraction variables on the structure and physical properties of salmon gelatin. *Food Hydrocolloids*, 71, 118–128. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.05.004>

- Duconseille, A., Astruc, T., Quintana, N., Meersman, F., & Sante-Lhoutellier, V. (2015). Gelatin structure and composition linked to hard capsule dissolution : A review. *Food Hydrocolloids*, 43, 360–376. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.06.006>
- Etxabide, A., Caba, K. De, & Guerrero, P. (2016a). A novel approach to manufacture porous biocomposites using extrusion and injection moulding. *European Polymer Journal*, 82, 324–333. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.04.001>
- Etxabide, A., Uranga, J., Guerrero, P., & Caba, K. De. (2015). Food Science and Technology Improvement of barrier properties of fish gelatin films promoted by gelatin glycation with lactose at high temperatures. *LWT - Food Science and Technology*, 63(1), 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2015.03.079>
- Etxabide, A., Urdanpilleta, M., Guerrero, P., & Caba, K. De. (2015). Effects of cross-linking in nanostructure and physicochemical properties of fish gelatins for bio-applications. *Reactive and Functional Polymers*, 94, 55–62. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2015.07.006>
- Fakhouri, F. M., Costa, D., Yamashita, F., Martelli, S. M., Jesus, R. C., Alganer, K., ... Innocentini-me, L. H. (2013). Comparative study of processing methods for starch / gelatin films. *Carbohydrate Polymers*, 95(2), 681–689. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.03.027>
- Fakhreddin Hosseini, S., Rezaei, M., Zandi, M., & Ghavi, F. F. (2013). Preparation and functional properties of fish gelatin-chitosan blend edible films. *Food Chemistry*, 136(3–4), 1490–1495. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2012.09.081>
- Fullerton, G. D., Nes, E., Amurao, M., Rahal, A., Krasnosselskaia, L., & Cameron, I. (2006). An NMR method to characterize multiple water compartments on mammalian collagen. *Cell Biology International*, 30(1), 66–73. <https://doi.org/10.1016/j.cellbi.2005.09.009>
- Gutiérrez, M. C., Del Carmen Nuñez-Santiago, M., Romero-Bastida, C. A., & Martínez-Bustos, F. (2014). Effects of coconut oil concentration as a plasticizer and *Yucca schidigera* extract as a surfactant in the preparation of extruded corn starch films. *Starch/Staerke*, 66(11–12), 1079–1088. <https://doi.org/10.1002/star.201400062>
- Hazirah, M. A. S. P. N., Isa, M. I. N., & Sarbon, N. M. (2016). Effect of xanthan gum on the physical and mechanical properties of gelatin-carboxymethyl cellulose film blends. *Food Packaging and Shelf Life*, 9, 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2016.05.008>
- Jackson, M., Choo, L. P. ing, Watson, P. H., Halliday, W. C., & Mantsch, H. H. (1995). Beware of connective tissue proteins: Assignment and implications of collagen absorptions in infrared spectra of human tissues. *BBA - Molecular Basis of Disease*, 1270(1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/0925-4439\(94\)00056-V](https://doi.org/10.1016/0925-4439(94)00056-V)

- Koli, J. M., Subrata, B., Nayak, B. B., Pantage, S. B., Pagarkar, A. U., & Venkateshwarlu, G. (2011). Functional characteristics of gelatin extracted from skin and bone of Tiger-toothed croaker (*Otolithes ruber*) and Pink perch (*Nemipterus japonicus*). *Food and Bioproducts Processing*, 90(3), 555–562. <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2011.08.001>
- Krishna, M., Nindo, C. I., & Min, S. C. (2012). Development of fish gelatin edible films using extrusion and compression molding. *Journal of Food Engineering*, 108(2), 337–344. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.08.002>
- Li, H., Liu, B. L., Gao, L. Z., & Chen, H. L. (2004). Studies on bullfrog skin collagen. *Food Chemistry*, 84(1), 65–69. [https://doi.org/10.1016/S0308-8146\(03\)00167-5](https://doi.org/10.1016/S0308-8146(03)00167-5)
- Liu, H. Y., Han, J., & Guo, S. D. (2009b). Characteristics of the gelatin extracted from Channel Catfish (*Ictalurus Punctatus*) head bones. *LWT - Food Science and Technology*, 42(2), 540–544. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2008.07.013>
- Mohajer, S., Rezaei, M., & Hosseini, S. F. (2017). Physico-chemical and microstructural properties of fish gelatin / agar bio-based blend films. *Carbohydrate Polymers*, 157, 784–793. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.061>
- Muyonga, J. H., Cole, C. G. B., & Duodu, K. G. (2004). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). *Food Chemistry*, 86(3), 325–332. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.038>
- Salgueiro, W., Mazorca, A., Somoza, A., & Consolati, G. (2003). Entrecruzamiento y volumen libre en caucho SBR.
- Shakila, R. J., Jeevithan, E., Varatharajakumar, A., Jeyasekaran, G., & Sukumar, D. (2012). Functional characterization of gelatin extracted from bones of red snapper and grouper in comparison with mammalian gelatin. *LWT - Food Science and Technology*, 48(1), 30–36. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.03.007>
- Sotomayor, M. E., Krupa, I., Várez, A., & Levenfeld, B. (2014). Thermal and mechanical characterization of injection moulded high density polyethylene/paraffin wax blends as phase change materials. *Renewable Energy*, 68, 140–145. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2014.01.036>
- Uriarte-montoya, M. H., Santacruz-ortega, H., Cinco-moroyoqui, F. J., Rouzaud-sández, O., Plascencia-jatomea, M., & Ezquerro-brauer, J. M. (2011). Giant squid skin gelatin : Chemical composition and biophysical characterization. *Food Research International*, 44(10), 3243–3249. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2011.08.018>

- Wang, W., Wang, K., Xiao, J., Liu, Y., Zhao, Y., & Liu, A. (2017). Performance of high amylose starch-composited gelatin films influenced by gelatinization and concentration. *International Journal of Biological Macromolecules*, 94, 258–265. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.10.014>
- Xu, M., Wei, L., Xiao, Y., Bi, H., Yang, H., & Du, Y. (2017). Physicochemical and functional properties of gelatin extracted from Yak skin. *International Journal of Biological Macromolecules*, 95, 1246–1253. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.020>
- Yakimets, I., Wellner, N., Smith, A. C., Wilson, R. H., Farhat, I., & Mitchell, J. (2005). Mechanical properties with respect to water content of gelatin films in glassy state. *Polymer*, 46(26), 12577–12585. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.090>
- Yu, J., Sun, L., Ma, C., Qiao, Y., & Yao, H. (2016). Thermal degradation of PVC: A review. *Waste Management*, 48, 300–314. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.11.041>

## CAPITULO 4. CONCLUSIONES

1. Los residuos de cartílago de tiburón y hueso de marlin proporcionaron una gelatina que fue exitosamente transformada en bioplástico mediante el método de moldeado por extrusión – inyección. La temperatura máxima de degradación para las proteínas obtenidas de éstas dos especies marinas, antes y después de la extracción, es de 320°C de acuerdo con el análisis termogravimétrico, por lo cual es factible el procesamiento del material extraído por el método de extrusión – inyección.
2. Ambos bioplásticos presentaron el mismo comportamiento termo-degradativo. Sin embargo, el bioplástico de marlin presentó una temperatura de volatilización del glicerol más elevada, lo que se asocia con una mejor interacción de estos componentes. Ésta característica también influyó en las propiedades mecánicas del bioplástico. Como lo mostró la curva de tensión deformación, el bioplástico de marlin presentó mayor elongación con respecto al de tiburón, lo que deriva en que este material sea más dúctil.
3. Los bioplásticos elaborado a partir de la gelatina extraída de marlin y tiburón presentaron diferencias en las características estructurales, lo cual se traduce en variaciones de sus propiedades mecánicas, térmicas y físicas. La variación más importante fue el tiempo de disolución del bioplastico, siendo el proveniente de marlin el que presentó un mayor tiempo disolución en agua salina con respecto a los otros medios y al del tiburón.
4. Los bioplásticos obtenidos de los huesos de marlin y cartílago de tiburón, pueden ser utilizados para sustituir a los plásticos convencionales en algunas propiedades como, módulo de Young y temperatura de degradación térmica, una vez que estas propiedades de los bioplásticos son similares a los de los plásticos convencionales, con la ventaja de que los bioplásticos son biodegradables y sustentables.
5. La exitosa transformación de los residuos de hueso de marlin y cartílago de tiburón a bioplásticos, contribuye de manera significativa al aprovechamiento integral de especies objetivo de la pesca ribereña y consecuentemente a la sustentabilidad de ésta actividad productiva.

## ANEXO 1. ENCUESTA A PESCADORES



### Entrevista a Pescadores

**PROYECTO DE INVESTIGACIÓN: “Estado de la pesquería de tiburón y su relación con la economía y nutrición familiar, y la salubridad en la costa de Oaxaca, México”**

No. de entrevista: \_\_\_\_ Fecha: \_\_\_\_\_ Nombre del encuestador: \_\_\_\_\_

### INTRODUCCIÓN

La presente entrevista forma parte del proyecto de investigación de una tesis de maestría de la alumna Irais Aragón Lucero del Instituto Politécnico Nacional/CIIDIR-Unidad Oaxaca, así como de la tesis de licenciatura del alumno Israel Moreno Barrientos y una estancia de investigación del alumno Paúl Antonio Preciado Gonzáles de la Universidad Autónoma de Baja California Sur. El objetivo de este proyecto es conocer la historia y el estado actual de las pesquerías a partir de la visión local de los usuarios, la importancia de la pesquería para la economía y nutrición familiar de los pescadores, así como los posibles problemas de salud asociados a los desechos de las pesquerías. La información que nos proporcione será muy importante y valiosa para nosotros, por lo que nos comprometemos a que será usada exclusivamente con fines académicos y de investigación. De antemano se agradece, por su tiempo y disposición para responder a las siguientes preguntas.

#### I. DATOS GENERALES DEL ENTREVISTADO.

1. Edad: \_\_\_\_\_ 2. Sexo: H \_\_\_ M \_\_\_

3.

Localidad:

4. ¿Sabe leer y escribir? Si No 5. ¿Qué estudios tiene? Primaria \_\_\_\_\_ Secundaria \_\_\_\_\_  
Bachillerato \_\_\_\_\_ Profesional \_\_\_\_\_ Otro \_\_\_\_\_

6. ¿Es originario de la comunidad/municipio? Si No En caso de que no, 7.- ¿Cuántos años ha vivido en ésta comunidad /municipio? \_\_\_\_\_

8. Nombre de la cooperativa a la que pertenece: \_\_\_\_\_

9. ¿Desde cuándo? \_\_\_\_\_ 10. ¿Qué cargo ocupa en la embarcación? \_\_\_\_\_

#### VII. SALUBRIDAD (DISPOSICION DE LOS RESIDUOS PESQUEROS)

80.-¿Usted sabe si el municipio cuenta con un sitio específico para tirar la basura?

Sí

No

81.¿dónde? \_\_\_\_\_



82.- Si la respuesta es afirmativa, ¿sabe de qué tipo es? A) tiradero a cielo abierto B) relleno sanitario c) arroyos d) al lado del camino e) otros \_\_\_\_\_

83.- ¿Ustedes como cooperativa depositan los desechos del pescado en ese lugar?

Si No 80. ¿no, Por qué? \_\_\_\_\_

84.- De no ser así, ¿En dónde son depositados dichos residuos?  
\_\_\_\_\_

85.- ¿Cuáles son los principales desechos que salen del pescado? a) Escamas b) Huesos y espinas c) Cartílagos d) Viseras e) Otros \_\_\_\_\_

86. ¿Usted sabe si le dan un tipo de tratamiento a los desechos del pescado? Sí No

87. ¿Cuál?

88.- ¿Considera que la disposición inadecuada de los desechos de pescado genera efectos nocivos a la salud? Sí No

89. ¿Por qué?

90.- En caso de si, ¿Qué tipo de fauna nociva atraen los desechos de pescado?

a) Roedores b) gusanos y moscas c) aves rapaces d) cucarachas

e) Otros \_\_\_\_\_

**Gracias por su tiempo y disposición**

## Actividad pesquera en el municipio de Puerto Ángel, Oaxaca

En este trabajo, se realizaron 62 entrevistas a los pescadores del municipio de Puerto Ángel (Anexo1). Con el objetivo de conocer la actividad de la pesca ribereña en el municipio, el 98% de los pescadores informo que depositan sus residuos en el mar, debido a que durante la pesca las especies de capturadas son limpiadas in situ y arrojan los residuos al mar, los cuales no son aprovechados como una fuente de material proteico.

La pregunta 82. ¿Cuáles son los principales desechos que salen del pescado?, está relacionada con la composición de los residuos generados por la pesca ribereña. La Figura 44 presenta estos resultados. Con un porcentaje del 47% las vísceras representan el mayor volumen de residuos generados, los cuales son retirados durante la captura y son depositados en el mar. De acuerdo con la gráfica el 28% corresponde a los residuos óseos (esqueleto y cabeza) y residuos cartilagosos como la mandíbula de tiburón, los cuales son retirados en las pescaderías locales después de la etapa de fileteo. Aunque estos residuos no representan el mayor porcentaje, el volumen que se genera es muy alto, por lo cual, se decidió utilizar estos recursos para la extracción de material proteico (gelatina) que sirva como base para la fabricación de un bioplástico.

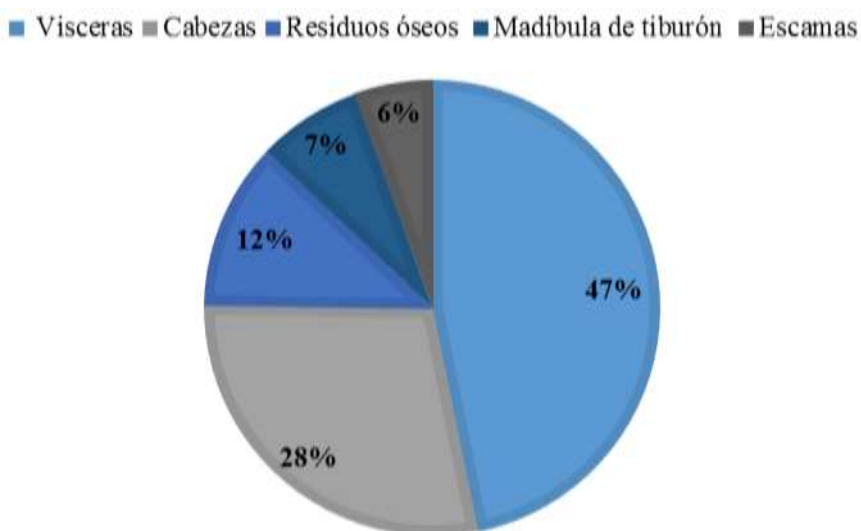


Figura 44. Residuos generados de la pesca ribereña en el municipio de Puerto Ángel, Oaxaca.