

EVALUACIÓN DEL USO DE LA CÁSCARA DE CACAO COMO SUSTITUTO
PARCIAL DE LA MATRIZ POLIMÉRICA EN LA OBTENCIÓN DE ESPUMAS DE
POLIURETANO

JUAN SEBASTIÁN SARMIENTO HERNÁNDEZ

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019

EVALUACIÓN DEL USO DE LA CÁSCARA DE CACAO COMO SUSTITUTO
PARCIAL DE LA MATRIZ POLIMÉRICA EN LA OBTENCIÓN DE ESPUMAS DE
POLIURETANO

JUAN SEBASTIÁN SARMIENTO HERNÁNDEZ

Proyecto Integral de Grado para optar al título de
INGENIERO QUÍMICO

Directora
MARTHA LUCIA MALAGÓN MICÁN
Ingeniera Química

FUNDACIÓN UNIVERSIDAD DE AMÉRICA
FACULTAD DE INGENIERÍAS
PROGRAMA INGENIERÍA QUÍMICA
BOGOTÁ D.C.
2019

Nota de Aceptación (Dirección de Investigaciones)

Firma Docente Investigador

Firma Docente Jurado 1

Firma Docente Jurado 2

Bogotá D.C., Febrero 2019

DIRECTIVAS DE LA UNIVERSIDAD

Presidente de la Universidad y Rector del Claustro

Dr. JAIME POSADA DÍAZ

Vicerrector de Desarrollo y Recursos Humanos

Dr. LUIS JAIME POSADA GARCÍA-PEÑA

Vicerrectora Académica y de Posgrados

Dra. ANA JOSEFA HERRERA VARGAS

Decano de la Facultad de Ingenierías

Ing. JULIO CÉSAR FUENTES ARISMENDI

Director General de Investigación y Proyección Social

Dr. MANUEL CANCELADO JIMÉNEZ

Director Programa Ingeniería Química

Dr. LEONARDO DE JESÚS HERRERA GUTIÉRREZ

Las directivas de la Universidad de América, los jurados calificadores y el cuerpo docente no son responsables por los criterios e ideas expuestas en el presente documento. Estos corresponden únicamente al autor.

DEDICATORIA

El esfuerzo puesto en el desarrollo de esta investigación, así como la dedicación existente a lo largo de todo mi proceso de formación académica se lo dedico a mi familia. Siempre han sido mis padres y mi hermano los que desde pequeño me han motivado a ser mejor cada día. Me han impulsado a ampliar mi conocimiento y, de igual forma, han puesto a mi disposición lo que fuese necesario para cumplir con todos los objetivos propuestos. Si bien hoy he dado un paso más hacia mi “secuestro” por parte de la NASA, aún falta un tramo del viaje; un tramo que no genera temor en mí, pues sé que siempre puedo contar con su apoyo. Los amo.

De igual forma, dedico este trabajo y doy gracias a todos mis amigos. Al selecto grupo de ingenieros químicos, ingenieros de petróleos y que, al parecer, son comediantes profesionales. Gracias a la familia que formamos en la universidad; el camino no sólo fue un proceso de inmersión en conocimiento y prácticas, sino también un constante recordatorio de que la calidad humana no se aprende en un aula de clase; por el contrario, es algo que se adquiere conviviendo junto a personas con carácter, ingenio y carisma. Amigos, las largas jornadas de estudio, la angustia, el trabajo arduo, las bromas, las risas, el apoyo y la dedicación que todos pusimos día a día, hoy rinde su mayor fruto. Gracias.

A mi compañero y amigo fiel de cuatro patas, Spyke. Aunque no pueda llegar a leer esto, sé que siente y comparte mi felicidad, pues finalmente culmina la inversión de su tiempo en el parque por acompañarme. Termina el sacrificio de horas y horas de sueño en las noches y de momentos de caricias por la realización de actividades sin sentido para él, como pasar el tiempo con un extraño rectángulo cuadrículado lleno de garabatos que, para lo único que sirve es para ser troceado y comido, además de la hipnosis continua por parte de una pantalla brillante que no muestra nada atractivo como huesos, pelotas, comida o árboles. Por fin acaba la constante salida de la casa a un lugar que, claramente, está alejado de la diversión. ¡Guaf!

También, dedico este trabajo a mi compañera de aventuras, a la persona que me ha acompañado casi a lo largo de toda la carrera, a quien conozco desde el colegio, a mi Puch, esto también es por ti, porque jamás has dudado de mí, porque siempre destacas lo capaz y lo cerebritito que soy, porque en parte, lo que hoy somos, es fruto de ese interés que tenemos por seguir creciendo, no justamente para destacar sobre los demás, sino para poder ser cada día mejores y eventualmente, estar en la capacidad de brindarnos más el uno al otro. Gracias por ser la mujer que cada día se ha encargado de darme los ánimos que a veces hacen tanta falta, por enseñarme ese tipo de sonrisas que te impulsan a seguir, por vivir conmigo esos momentos que te llenan como persona y en especial, por darme ese tipo de amor que solo pocos llegamos a encontrar en alguien.

Sebastián.

AGRADECIMIENTOS

Con gran afecto, expreso mi más sincera gratitud a quienes desde su labor y disposición pusieron de su parte para que esta investigación pudiera llevarse a cabo.

A la Ingeniera y directora de la investigación Martha Malagón, en primera instancia, por confiar en mí para llevar el desarrollo de este trabajo; también, por la dedicación, el tiempo, apoyo, e interés puesto a lo largo de todo el proceso. De igual forma, a la Ingeniera Camila Moreno, quien en aquella clase de química orgánica sin esperarse, se convertiría en amiga y futuro medio de contacto con tan excelente profesional.

A la Ingeniera Yenny Hernández, coordinadora de los laboratorios de la universidad, pues siempre estuvo dispuesta a colaborar en lo que hiciera falta para que la parte experimental de este trabajo se realizara; la entrega a su trabajo es notoria y digna de admirar.

A la Doctora Ángela Beltrán, por el tiempo dispuesto para presentar los avances de esta investigación. Su criterio, sabiduría y consejos fueron bases de apoyo importantes para el desarrollo del trabajo con polímeros.

Mil gracias por todo.

CONTENIDO

	pág.
INTRODUCCIÓN	21
OBJETIVOS	23
1. MARCO TEÓRICO	24
1.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS	24
1.1.1 Tipos de espumas	24
1.1.2 Técnicas de producción	25
1.1.2.1 Extrusión	25
1.1.2.2 Moldeo	25
1.1.2.3 Pulverización	25
1.1.2.4 Espumado	26
1.1.3 Espumas de poliuretano (espumas de PU)	26
1.1.3.1 Clasificación	26
1.1.3.2 Materias primas y reacción	28
1.2 PROPIEDADES DE LA ESPUMA ASOCIADAS A SU ESTRUCTURA	33
1.2.1 Densidad	33
1.2.2 Absorción de agua	34
1.2.3 Propiedades mecánicas	35
1.2.4 Conductividad térmica	35
1.2.5 Espectroscopía infrarroja	35
1.3 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO	36
1.3.1 Composición lignocelulósica	36
1.3.1.1 Celulosa	36
1.3.1.2 Hemicelulosa	36
1.3.1.3 Lignina	37
1.4 TRATAMIENTO DEL MATERIAL LIGNOCELULÓSICO	38
1.5 CACAO (<i>Theobroma cacao</i> L)	38
1.5.1 El fruto del cacao y su composición	39
1.5.2 Cáscara del cacao (CC)	41
2. METODOLOGÍA	42
2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE CACAO	43
2.1.1 Humedad de la cáscara	44
2.1.2 Cantidad de celulosa en la cáscara de cacao	44
2.1.3 Cantidad de lignina en la cáscara de cacao	44
2.1.4 Número de OH de la cáscara de cacao	44
2.2 FORMULACIÓN Y OBTENCIÓN DE ESPUMAS	45
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO	47
2.3.1 Densidad aparente	47
2.3.2 Absorción de agua	47
2.3.3 Resistencia a la compresión	47

2.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS	47
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	49
3.1. CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE CACAO	49
3.1.1 Humedad de la cáscara	49
3.1.2 Cantidad de celulosa en la cáscara de cacao	51
3.1.3 Cantidad de lignina en la cáscara de cacao	52
3.1.4 Número de OH de la cáscara de cacao	53
3.1.4.1 Reducción de tamaño	53
3.1.4.2 Tamaño de partícula	54
3.1.4.3 Aplicación del método	56
3.2. OBTENCIÓN DE LAS ESPUMAS	59
3.2.1 Formulación de las espumas	59
3.2.2 Tiempo de formación	61
3.2.3 Características cualitativas del producto	61
3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO	65
3.3.1 Densidad aparente	66
3.3.2 Absorción de agua	73
3.3.3 Resistencia a la compresión	76
4. ANÁLISIS COSTO – BENEFICIO	80
5. CONCLUSIONES	87
6. RECOMENDACIONES	89
BIBLIOGRAFÍA	91
ANEXOS	97

LISTA DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Celdas en espumas de poliuretano flexibles y rígidas	27
Figura 2. Reacción de formación de uretanos y gas de espumado	28
Figura 3. Materias primas para la formación de espumas de poliuretano (PU)	28
Figura 4. Estructura molecular TDI y MDI	29
Figura 5. Reacción de isocianato con aminas	30
Figura 6. Reacción de isocianato urea	31
Figura 7. Reacción de isocianato con agua	31
Figura 8. Estructura molecular de poliuretano con isocianato y biopoliol	32
Figura 9. Mezcla de componentes A y B para la formación de la espuma de PU	32
Figura 10. Tiempo y estados de reacción para espumas de PU	33
Figura 11. Estructura molecular de la celulosa	36
Figura 12. Estructura molecular de la hemicelulosa	37
Figura 13. Estructura molecular de la lignina	37
Figura 14. Desarrollo del fruto del cacao	39
Figura 15. Fruto del cacao y sus partes	40
Figura 16. Subespecies de cacao	41
Figura 17. Diagrama de flujo de la metodología	42
Figura 18. Cáscara de cacao control para determinación de humedad	50
Figura 19. Cáscara de cacao con tamaño de partícula entre 88 μ m y 150 μ m	56
Figura 20. Formación y crecimiento de espuma con PR = 5%	60
Figura 21. Tonalidad café creciente en las espumas de PU	63
Figura 22. Comparación visual de volúmenes para los PR de CC	64
Figura 23. Espumas de PU según su PR y repetición para la densidad	65
Figura 24. Espumas de PU según su PR para la absorción	65
Figura 25. Probetas para la medición de la densidad	66
Figura 26. Probetas para determinar el porcentaje de absorción de agua	74
Figura 27. Muestra de espuma en máquina universal	77
Figura 28. Diagrama de bloques tratamiento de la CC	81

LISTA DE TABLAS

	pág.
Tabla 1. Polioli y módulo de elasticidad para espumas de poliuretano	26
Tabla 2. Composición química del grano de cacao	40
Tabla 3. Composición química de la cáscara del fruto del árbol de cacao	41
Tabla 4. Masa de la cáscara de cacao (CC) antes y después del secado	49
Tabla 5. Celulosa en la cáscara de cacao	51
Tabla 6. Lignina en la cáscara de cacao	52
Tabla 7. Masa de cáscara de cacao antes y después de la molienda	54
Tabla 8. Porcentajes de retención de cáscara de cacao por malla	55
Tabla 9. No. OH de la cáscara de cacao y del polioli comercial	58
Tabla 10. Componentes según reemplazo en ppc	60
Tabla 11. Tiempos de formación para cada espuma de poliuretano (PU)	61
Tabla 12. Densidades (kg/m^3) de las espumas de PU obtenidas	67
Tabla 13. Materias primas y precios	82
Tabla 14. Costo de producción de la espuma	82
Tabla 15. Costo energético	83

LISTA DE CUADROS

	pág.
Cuadro 1. Características cualitativas para las espumas de PU según su PR	62
Cuadro 2. Materiales y especificaciones	83

LISTA DE ECUACIONES

	pág.
Ecuación 1. Humedad de las muestras control de CC	50
Ecuación 2. Porcentaje relativo de diferencia	50
Ecuación 3. Porcentaje de isocianato del MDI	56
Ecuación 4. Peso equivalente (P.E.) del MDI	57
Ecuación 5. Relación del peso equivalente con el No. OH	57
Ecuación 6. Número total de equivalentes OH para el sistema	59
Ecuación 7. Masa de cáscara de cacao según reemplazo	59
Ecuación 8. Masa de polioliol ESPOL TRG012 según reemplazo	60
Ecuación 9. Relación de densidad	66
Ecuación 10. Muestra tomada (n)	67
Ecuación 11. Factor de corrección (c)	67
Ecuación 12. Suma total de cuadrados (SCT)	67
Ecuación 13. Suma de cuadrados por variabilidad de grupos (SCA)	67
Ecuación 14. Suma de cuadrados por variabilidad entre los grupos (SCE)	67
Ecuación 15. Media cuadrática de la variabilidad de grupos (MCA)	68
Ecuación 16. Media cuadrática de la variabilidad entre los grupos (MCE)	68
Ecuación 17. Estadístico F calculado (F_{exp})	68
Ecuación 18. Grados de libertad $V1$	68
Ecuación 19. Grados de libertad $V2$	68
Ecuación 20. Estadístico F de tablas (F_{tablas})	68
Ecuación 21. Criterio de rechazo de H_0	69
Ecuación 22. Función polinómica objetivo para la densidad	69
Ecuación 23. Suma de los cuadrados de los residuos (D)	69
Ecuación 24. Sistema de derivadas parciales	70
Ecuación 25. Densidad en función del %reemplazo OH ($\rho_{espuma\ de\ PU}$)	70
Ecuación 26. Absorción de agua para la espuma de PU	74
Ecuación 27. Relación costo - beneficio	85
Ecuación 28. Relación costo – beneficio a satisfacer	85

LISTA DE GRÁFICAS

	pág.
Gráfica 1. Comportamiento del estadístico de Fisher	68
Gráfica 2. Densidad de la espuma de PU según el PR con CC	71
Gráfica 3. Absorción de agua según PR de CC	74
Gráfica 4. Absorción de agua según densidad	75
Gráfica 5. Comportamiento teórico de absorción de agua contra densidad	75
Gráfica 6. Relación entre el esfuerzo de fluencia y la densidad	77
Gráfica 7. Comparación de costos	84

LISTA DE ANEXOS

	pág.
Anexo A. Ficha técnica sistema de poliuretano SPUMLATEX TRG012	98
Anexo B. Análisis de lignina y celulosa para la cáscara de cacao. LIAC	100

LISTA DE ABREVIATURAS

CC= Cáscara de cacao

CMO= Costos de mantenimiento y operación

Exp= Experimento

F= Estadístico de Fisher

MDI= Metil Difenil Diisocianato

NCO= Grupo funcional Isocianato

OH= Grupo funcional hidroxilo

PE= Peso equivalente

ppc= Partes por cien

PR= Porcentaje de reemplazo

PU= Poliuretano

RPD= Porcentaje relativo de diferencia

LISTA DE SÍMBOLOS

En el desarrollo de este documento se implementó el Sistema Internacional de Unidades; además, se estableció el uso de “,” para decimales y “.” para miles.

Símbolo	Definición [Unidad]
λ	Conductividad térmica. [W/m K]
ρ	Densidad. [kg/m ³]
F	Estadístico de Fisher. [Adimensional]
m	Masa de la muestra. [kg]
M	Masa molar. [g/mol]
X	Porcentaje de reemplazo de grupos OH. [%]
T	Temperatura. [°C]
t	Tiempo. [s]
B	Valor presente de beneficios totales. [COP/año]
C	Valor presente de los costos totales. [COP/año]

GLOSARIO

BIOMASA: materia orgánica proveniente de fuentes animales o vegetales que por sus cualidades fisicoquímicas puede ser aprovechada para la obtención de energía o la fabricación de nuevos productos.

BIOPOLIOLES: compuestos químicos de origen natural establecidos como alcoholes con un amplio número de radicales OH en su estructura química. Pueden ser utilizados como sustituto del polirol comercial sintético usado en la fabricación de diferentes productos en la industria.

BIURET: compuesto químico característico de la reacción exotérmica dada entre un grupo isocianato y úrea.

BLANCO: espuma de poliuretano que hace de referente para el estudio de otras similares, posee una formulación estándar y funciona en la investigación para hacer comparativas sobre características, propiedades o cualidades impartidas en sus similares debido a la inclusión de modificaciones arbitrarias.

CELDA POLIMÉRICA: poros presentes en la matriz de espumas poliméricas formados por el paso del gas de expansión presente en la reacción. Pueden ser celdas cerradas o celdas abiertas según contengan o no al gas respectivamente.

ENCADENAMIENTO TRANSVERSAL: propiedad diferenciadora entre las clases de polímeros asociada a la estructura, forma o grado en que se unen los monómeros del polímero, ésta atribuye propiedades de rigidez, resistencia y conductividad térmica al material. Polímeros termofijos o termoestables como las espumas rígidas presentan un alto grado de encadenamiento transversal.

ESPUMA DE POLIURETANO: producto polimérico rígido ubicado en la categoría de polímeros termofijos o termoestables. Surgen de la reacción exotérmica entre isocianato y polirol, generando una estructura de alto encadenamiento transversal con grupos uretanos.

MATERIAL LIGNOCELULÓSICO: material polimérico natural referido a lignina, celulosa y hemicelulosa, carbohidratos con funciones estructurales presentes en la composición interna del material orgánico.

TACTOSIDAD: cualidad de la espuma de poliuretano de ser adherente o pegajosa durante el periodo establecido como tiempo de hilo.

TIEMPO DE AGITACIÓN: periodo estimado para alcanzar una mezcla uniforme entre el componente A y el componente B de la formulación de espumas de poliuretano.

TIEMPO DE CURADO: tiempo en el cual se logra generar el encadenamiento transversal entre los monómeros constituyentes del polímero, se alcanza una estructura uniforme, rígida, libre de tactosidad y bien definida en todo el material.

TIEMPO DE CREMA: lapso en el que empieza la reacción de polimerización, se hace notorio el crecimiento de la espuma, se empieza a formar la estructura de hongo característica.

TIEMPO DE HILO: tiempo durante el cual la espuma está gelando y posee propiedades tactosas o adhesivas. Al entrar en contacto con alguna superficie y retirarla forma hilos característicos.

TIEMPO DE TACTO LIBRE: punto en el que la espuma se ha terminado de formar y la superficie rígida y estructurada ya no cuenta con cualidades adhesivas

RESUMEN

En la investigación se evaluó el efecto de la inclusión de la cáscara de cacao en la formulación de espumas rígidas de poliuretano, basado en el reemplazo porcentual de los grupos hidroxilo dados al sistema debido al uso del polioliol comercial, por los grupos hidroxilo presentes en la biomasa lignocelulósica. El material usado fue la cáscara de cacao seca y molida de la especie trinitaria, con tamaño de partícula entre 88µm y 150µm, la cual se incluyó en la matriz polimérica de acuerdo a los porcentajes de incorporación del 5%, 10%, 15% y 20%.

Con el objetivo de evidenciar el cambio en el material debido a la inclusión de la cáscara de cacao, se evaluaron propiedades físicas y mecánicas como la densidad aparente, la absorción de agua y la resistencia a la compresión. Se obtuvo una mejora en cada una de las propiedades, ésta sigue un comportamiento directamente proporcional al aumento del porcentaje de reemplazo de grupos hidroxilo del polioliol comercial, por el biopolioliol. Se logró establecer que la espuma rígida de poliuretano que mejores propiedades presenta es la de un porcentaje de reemplazo del 20%, para ella, la densidad aparente aumentó de 24,03 kg/m³ referida a la muestra estándar, hasta 27,90 kg/m³, de igual forma, el porcentaje de absorción de agua incrementó desde 49,89% en el blanco, hasta el valor de 60,15% y por último, la resistencia a la tensión medida en dirección paralela al crecimiento de la espuma, mostró un incremento hasta el valor de 0,15 MPa, partiendo de un valor estándar de 0,11 MPa.

Finalmente, se determinó la viabilidad económica del uso de un residuo agroindustrial como la cáscara del cacao en formulaciones de este tipo, llegando a la conclusión de que reemplazar parte del polioliol comercial por material renovable como la cáscara del cacao trinitario, disminuye los costos de producción aun cuando el material requiere de tratamientos físicos como el secado y la molienda; para este caso, se redujo el costo de producción en un 9,41% considerando únicamente los gastos de materia prima y los costos de consumo energético por parte del molino de cuchillas.

Palabras clave: Biopolioliol, Cáscara de cacao, Espuma rígida de poliuretano, Material lignocelulósico.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día Colombia cuenta con un amplio sector de producción agroindustrial, esto debido a políticas que se dan en el país para que los fabricantes cada vez puedan ofrecer productos de mejor calidad, inocuidad, uso sostenible de los recursos naturales y de igual forma existan manufacturas apoyadas sobre la investigación, dichas políticas se ven plasmadas en el Plan Estratégico de Ciencia, Tecnología e Innovación del Sector Agropecuario Colombiano¹, así, crece el pilar económico de Colombia referido al sector agro, pero a su vez, también se impulsa la generación de residuos y subproductos asociados a estos procesos.

La acumulación y el mal manejo de los residuos que genera la industria agropecuaria causa un impacto negativo sobre el medio ambiente, impacto que contribuye a la alteración del ecosistema pues se favorece la proliferación de insectos y roedores, aumentan las emisiones de CO₂, se contaminan corrientes de agua, entre otros daños². Según el DANE en la Cuenta ambiental y económica de flujo de materiales – Residuos sólidos (2012 – 2015): “Para el año 2015, la tasa de aprovechamiento fue de 38,2% sobre el total de residuos sólidos y productos residuales generados”³, por lo que se hace notoria la urgencia que tiene el país de no generar más residuos y en aprovechar o tratar los que se lleguen a producir.

La materia orgánica sobrante del sector agroindustrial suele usarse en una parte para la obtención de nuevas fuentes de energía renovable (energía eléctrica, térmica y combustible) de modo tal que se disminuye la dependencia que hay hacia el petróleo y sus derivados, otra parte de estos residuos se usan como abono y la fracción faltante son aquellos residuos que generan emisiones al medio ambiente. Dentro de estos residuos que produce la industria agrícola se encuentran los generados por el cultivo, cosecha y transformación del cacao, en el proceso productivo el cotiledón del cacao es la única materia prima de interés, por lo que el resto de componentes del fruto del cacao como la cascarilla (contenedora del grano de cacao) y la cáscara (contenedora de la mazorca del cacao) son descartados. Esta cáscara como cualquier otro residuo de biomasa contiene en la mayoría de su composición agua, celulosa y lignina, identificando estos dos últimos como biopolioles con potencial para determinados procesos manufactureros.

¹ CORPOICA. Plan Estratégico de Ciencia, Tecnología e Innovación del Sector Agropecuario Colombiano (2017-2027), 2016. p.23. [citado en 31 de enero de 2018]. [en línea]. <<http://www.colombiacompetitiva.gov.co/sncei/Documents/pectia-terminado.pdf>>

² ROSERO DELGADO, Ernesto. Impacto de la producción de biomasa de Auricularia auricula, utilizando residuos agroindustriales contaminantes en el Ecuador. La Habana, 2016, p.11.

³ DANE. Cuenta Ambiental y Económica de Flujo de Materiales – Residuos Sólidos 2012- 2015p. Boletín Técnico. Bogotá D.C, 2017. p.12. [citado en 31 de enero de 2018]. [En línea].

En la industria de los polímeros, específicamente en la producción de espumas de poliuretano, los polioles son usados como dadores de grupos hidroxilo para la reacción con grupos isocianato, interacción que da origen a los uretanos característicos de estas espumas y grupos dadores de su nombre⁴. Los polioles utilizados convencionalmente en estos procesos como el PEG provienen de derivados del petróleo, por lo que el uso de biopolioles como los residuos agroindustriales pueden dar el paso hacia el reemplazo de los materiales no renovables por fuentes de carácter renovable, a la vez que se disminuye la problemática ambiental asociada a su manejo y disposición.

La investigación en cuestión está enfocada en el estudio a nivel laboratorio del efecto que tiene la incorporación del biopoliol contenido en la cáscara del cacao como sustituto parcial del polioliol comercial usado en la formulación tradicional seguida para la obtención de espumas rígidas de poliuretano, esto con el fin de reducir la dependencia existente a las materias primas provenientes de fuentes no renovables, ayudar al aprovechamiento de los residuos sólidos generados en el país y además generar productos con valor agregado que tengan el potencial de reducir costos de producción a la vez que evidencian mejoras en sus propiedades.

⁴ ATEPA. Libro Blanco del Poliuretano Proyectado: Guía de ventajas y soluciones de espuma rígida de poliuretano proyectado para aislamiento térmico, acústico e impermeabilización, conforme al CTE. Asociación Técnica del Poliuretano Aplicado. Madrid, 2010. p.7.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Evaluar el uso de la cáscara de cacao como sustituto parcial de la matriz polimérica en la obtención de espumas de poliuretano.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Caracterizar la cáscara de cacao, en cuanto a humedad, celulosa y lignina.
- Producir espumas de poliuretano las cuales cuenten con cáscara de cacao en su matriz polimérica.
- Evaluar el producto obtenido en cuanto a densidad y absorción de agua.
- Realizar el análisis de costos.

1. MARCO TEÓRICO

Durante el desarrollo de este capítulo se presentan los conceptos y la teoría asociada al proyecto de investigación, como lo son las generalidades de las espumas poliméricas, síntesis de poliuretanos, clases de espumas de poliuretano y propiedades de la cáscara de cacao como material lignocelulósico asociado al proyecto.

1.1 ESPUMAS POLIMÉRICAS

Las espumas poliméricas como lo mencionan Gibson y Ashby⁵, son las espumas más comunes, destacan sobre las metálicas y las cerámicas debido a sus propiedades diferenciadoras, de modo tal que hacen referencia a materiales celulares formados gracias a la expansión de una matriz de polímero por la acción de un gas que trata de escapar de ella o de un agente de espumado el cual realiza la misma acción, el gas inerte es útil para evitar reacciones paralelas con el medio, se puede introducir en el ambiente reaccionante y añadirse a la matriz gracias a un proceso de agitación mecánica sobre el líquido polimérico, por otro lado cuando el gas es un agente de espumado físico (como el nitrógeno y el dióxido de carbono) se fuerza al gas a mezclarse con la matriz por efecto de la presión, tal que cuando esta vuelve a disminuir el gas contenido dentro del medio reaccionante crea las células o burbujas características de las espumas al tratar expandirse e intentar escapar de la misma matriz.

1.1.1 Tipos de espumas. Como ya bien se ha mencionado las espumas pueden clasificarse según el material por el cual está estructurada su matriz, de modo tal que se tiene espumas metálicas, cerámicas y poliméricas. Respecto a las espumas poliméricas se puede hacer la subdivisión de tipos de espumas respecto al tipo de polímero utilizado a la hora de formar el producto polimérico, tal que se tienen espumas termoplásticas, elastoméricas o termoestables. Las anteriores clasificaciones son generales respecto a los materiales conformadores de la matriz del polímero, tal que se puede establecer una clasificación más específica, según la densidad aparente, así como lo menciona Orozco se clasifican en: “muy ligeras ($\rho = 3 \text{ kg/m}^3$ a 50 kg/m^3), ligeras ($\rho = 50 \text{ kg/m}^3$ a 200 kg/m^3), medias ($\rho = 200 \text{ kg/m}^3$ a 500 kg/m^3), pesadas ($\rho = 500 \text{ kg/m}^3$ a 700 kg/m^3) y muy pesadas ($\rho = 500 \text{ kg/m}^3$ a 900 kg/m^3)”⁶.

⁵ GIBSON, Lorna and ASHBY, Michael. Cellular Solids: Structure and Properties. Cambridge. Second Edition, 1997. p.17.

⁶ SAUNDERS, J, and KLEMPNER, D. Fundamentals of foam formation. Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology Munich. (2004). Hanser: 5-15. Citado por: OROZCO, Belén. FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS FENÓLICAS. Madrid, 2013, p.18.

1.1.2 Técnicas de producción. Existe una gran variedad de técnicas de producción por las cuales obtener espumas poliméricas, cada una de ellas imparte ciertas propiedades sobre el material a obtener, tal que es de vital importancia seleccionar adecuada, así, dependiendo de las características que se desean sobre el producto final y de la maquinaria y recursos disponibles para la fabricación, se debe proceder con escogencia de una técnica específica de producción. Orozco⁷ hace referencia a las siguientes cuatro técnicas de producción.

1.1.2.1 Extrusión. La extrusión usa una máquina denominada extrusora para la fabricación de las espumas poliméricas, en su mayoría está compuesta por un husillo o tornillo sin fin, el cual realiza trabajo mecánico y se encarga de mezclar el material reaccionante dentro de un cilindro para transportarlo gracias a su estructura hasta una boquilla de salida. Las materias primas al igual que los agentes de espumado son alimentados por una tolva para llevar a cabo el proceso⁸. De la extrusión suelen ser obtenidas las espumas de poliestireno y las de polivinilo, tal que las espumas producidas al salir contienen un perfil constante, debido a la salida de la máquina por la boquilla.

1.1.2.2 Moldeo. Esta técnica de producción se basa en la inyección de polímeros. Se denomina moldeo debido a que la espuma polimérica antes de su etapa final de curado es mezclada a grandes presiones e inyectada constantemente en un molde contenedor, el cual le dará la forma final al producto cuando el proceso haya finalizado⁹. Algunas espumas de poliuretano son producidas a partir de esta técnica.

1.1.2.3 Pulverización. La técnica de pulverización usa compresores o contenedores a presión con la materia prima necesaria para generar la espuma polimérica deseada, al momento de accionar el sistema la reacción ocurre debido al paso del material por un orificio de diámetro pequeño, tal que al ser la reacción un proceso de alta velocidad se puede aplicar la espuma sobre superficies o como relleno¹⁰. La pulverización posee limitaciones de espesor debido a la forma de generar la espuma, pero fallos como este pueden ser solucionados con varias aplicaciones o capas.

⁷ LANDROCK, A. "Additives, fillers and reinforcements". Handbook of Plastic Foams. Nueva Jersey, (1995). Noyes Publications: 278-315. Citado por: OROZCO, Belén. FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS FENÓLICAS. Madrid, 2013, p.50-53.

⁸ OROZCO, Belén. FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS FENÓLICAS TIPO RESOL REFORZADAS CON LIGNOSULFONATO CÁLCICO Y CON PARTÍCULAS DE "*PINUS RADIATA*". Madrid, 2013, p.53.

⁹ *Ibíd.*, p.50.

¹⁰ *Ibíd.*, p.52.

1.1.2.4 Espumado. El espumado es una de las técnicas más sencillas y usadas en la producción de espumas poliméricas, consiste en un proceso basado en dos etapas, primero la espuma fluida se expande en una pequeña proporción debido a la mezcla de los reactantes en el medio y por último ocurre la expansión en mayor proporción de la matriz debido a la presencia de un agente de espumado¹¹, este proceso ocurre hasta que la espuma finaliza con la etapa de curado, dándole una densidad característica.

1.1.3 Espumas de poliuretano (espumas de PU). Dentro de las espumas poliméricas termoestables se encuentran las espumas de poliuretano, estas son de gran variedad debido a los tipos existentes, asociados a los reactivos y técnicas que se utilizan para su fabricación, de modo tal que poseen grandes aplicaciones en la industria. Para las espumas de poliuretano mediante una compilación de Ashida¹² y Ocampo¹³ se presentan los criterios de clasificación, materias primas y reacción tratados a continuación.

1.1.3.1 Clasificación. Las espumas de poliuretano se pueden clasificar en flexibles, rígidas, semirrígidas o elastoméricas según su composición, de acuerdo a ello poseen diferentes propiedades como su módulo de elasticidad, así según la literatura:

Tabla 1. Polioli y módulo de elasticidad para espumas de poliuretano.

CRITERIO		ESPUMA RÍGIDA	ESPUMA SEMIRÍGIDA	ESPUMA FLEXIBLE
POLIOL	No. OH*	350-560	100-200	5,6-70
	Equivalente OH**	160-100	560-280	10.000-800
FUNCIONALIDAD		3,0-8,0	3,0-3,5	2,0-3,0
MÓDULO DE ELASTICIDAD A 23°C	MPa	>700	700-70	<70
	lb/in ²	>100.000	100.000-10.000	<10.000
*Número OH: mg KOH/g				
**Equivalente OH = 56.110/Número OH				

Fuente: ASHIDA, Kaneyoshi. Thermosetting Foams En: LANDROCK, Arthur. Handbook of Plastic Foams: types, properties, manufacture and applications. Plastics Technical Evaluation Center (PLASTEC). New Jersey, 1995. p.42.

➤ **Flexibles.** Se refiere a la gama de espumas de poliuretano con mayor salida en el mercado, son de gran uso y aplicación debido a que tienen la característica más remarcada sobre el resto de espumas acerca de la memoria de forma, su resistencia a la compresión es baja puesto que no se opone a ella, pero fácilmente vuelve a su estado inicial cuando se libera la fuerza compresora, todo esto se ve atribuido a su conformación interna de celda abierta lo que permite el

¹¹ Ibíd., p.52.

¹² ASHIDA, Kaneyoshi. Thermosetting Foams En: LANDROCK, Arthur. Handbook of Plastic Foams. (PLASTEC). New Jersey, 1995. p.11-88.

¹³ OCAMPO, Jhon. CRITERIOS DE FORMULACIÓN DE ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO MDI BASADOS EN LA EVALUACIÓN CUALITATIVA DE PROPIEDADES FINALES REALIZADAS A NIVEL LABORATORIO. Bogotá D.C., 2012, p.4-10.

paso de aire a través de la espuma. Estos materiales abarcan densidades desde 10 kg/m³ hasta 80 kg/m³¹⁴ y suelen ser usados como rellenos de sillas, muebles, colchones, entre otros. Se pueden subdividir en las espumas de poliuretano basadas en poliéter y las basadas en poliéster.

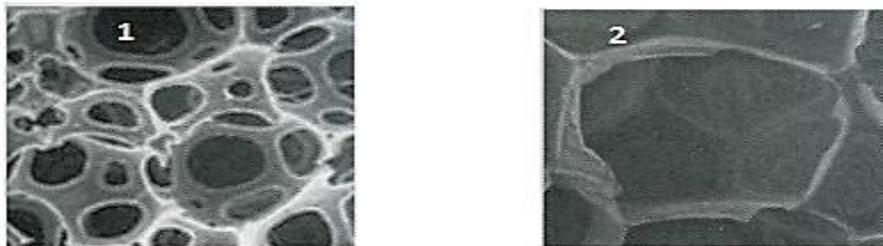
➤ **Elastoméricas.** Las espumas de poliuretano elastoméricas son espumas de una alta densidad, comprenden valores de más de 100 kg/m³ debido a sus celdas internas cerradas. Dentro de las más usadas destacan espumas de 400 kg/m³ y 800 kg/m³.¹⁵ La gran mayoría de estas se usan como autopartes o en suelas.

➤ **Semiflexibles o semirrígidas.** Se refiere al punto medio entre las espumas rígidas y las flexibles, ocurre que no se ha logrado especificar concretamente el límite que demarca la separación entre estos dos tipos de espumas, tal que como cualidades poseen una alta resistencia a la carga, pero de igual forma que las flexibles cuentan con una recuperación completa de su forma causada por la acción de alguna fuerza externa.

➤ **Rígidas.** Las espumas rígidas comprenden densidades entre 20 kg/m³ y 50 kg/m³¹⁶. Sus celdas son cerradas, pero además de ello alojan al agente de soplado dentro de dichas locaciones, por lo que se hacen materiales muy buenos para usar como aislantes. La resistencia a la compresión de este material es bastante alta por lo que soportan cargas de compresión considerables, pero cuando esta fuerza se libera la recuperación de su estado inicial no es total como si ocurre en las espumas flexibles.

Un estudio cercano de la abertura de celdas muestra cómo las espumas rígidas mantienen la celda cerrada almacenando el gas dentro de su matriz mientras que las espumas flexibles permiten el escape del mismo. Ocampo muestra un ejemplo de ello mediante la siguiente imagen:

Figura 1. Celdas en espumas de poliuretano flexibles y rígidas.



1: Celda abierta en espuma flexible

2: Celda cerrada espuma rígida

Fuente: Adaptado, OCAMPO GONZALEZ, Jhon. Criterios de formulación de espumas flexibles de poliuretano MDI basados en la evaluación cualitativa de propiedades finales realizadas a nivel laboratorio. Universidad Nacional de

¹⁴ OCAMPO GONZALEZ. Op., cit., p.4.

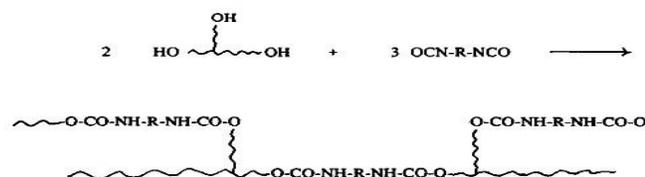
¹⁵ *Ibid.*, p.5.

¹⁶ *Ibid.*, p.4.

1.1.3.2 Materias primas y reacción. En general para la producción de poliuretano por espumado se requiere principalmente del isocianato en presencia de un polioliol para generar la reacción química establecida entre estos reactivos que dará origen a grupos uretano, de igual manera también se requiere de un agente de espumado, el cual generará el gas encargado de abrirse paso por la matriz del polímero para determinar la estructura interna del producto, ésta reacción que da lugar a su formación posee un carácter exotérmico. En general el sistema se basa en las siguientes reacciones químicas:

Figura 2. Reacción de formación de uretanos y gas de espumado.

a) Polyurethane Formation



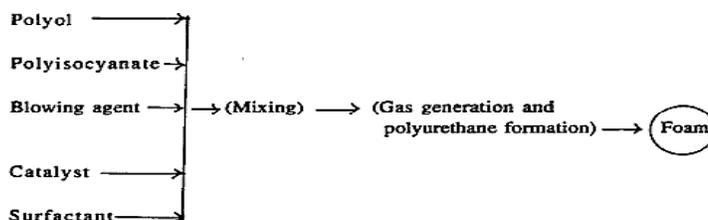
b) CO₂ Gas Generation



Fuente: ASHIDA, Kaneyoshi. Thermosetting Foams. En: LANDROCK, Arthur. Handbook of Plastic Foams: types, properties, manufacture and applications. Plastics Technical Evaluation Center (PLASTEC). New Jersey, 1995. p.41.

Como bien se ha mencionado principalmente se requieren del polioliol, el isocianato y el agente de espumado, pero estos no son los únicos reactivos, también es necesario el uso de catalizadores encargados de la disminución de la energía de activación para conseguir la reacción aumentando la velocidad de la misma y, por último, también se requiere de surfactantes, estas sustancias son las encargadas de que aquellos reactivos que no son tan afines logren mezclarse en la matriz reduciendo la tensión superficial de la misma, de manera tal que se obtenga el producto polimérico deseado uniforme y bien definido. Ashida propone el siguiente esquema:

Figura 3. Materias primas para la formación de espumas de poliuretano (PU).



Fuente: ASHIDA, Kaneyoshi. Thermosetting Foams. En: LANDROCK, Arthur. Handbook of Plastic Foams: types, properties, manufacture and applications. Plastics Technical Evaluation Center

propiedades²¹. Según la literatura, los uretanos formados a partir de aromáticos (como el MDI) comienzan la disociación térmica aproximadamente a 180°C²².

Si bien se busca que el isocianato reaccione con el polioli únicamente, en el sistema reactivo hay presentes más compuestos químicos que pueden formar compuesto o reaccionar con él, por lo que dentro de las más relevantes se consideran las siguientes reacciones:

➤ **Reacción de isocianatos con grupos hidroxilo.** Los grupos pueden provenir de alcoholes o fenoles, los alcoholes presentan una afinidad mucho más alta con el isocianato a diferencia de los fenoles, pues estos últimos poseen un carácter ácido que dificulta su interacción con el isocianato. En sistemas con fenoles para poderse llevar a cabo se requiere de reacciones en presencia de catalizadores y pueden llegar a formarse reacciones paralelas, mientras el sistema reactivo con alcoholes facilita la interacción química entre el isocianato y los grupos OH, la reacción es espontánea y más aún cuando los alcoholes son primarios y secundarios, aunque en el caso de los terciarios la reacción se torna un poco menos afín que con los otros dos tipos²³. En la Figura 2 se muestra la reacción química entre el isocianato y el alcohol.

➤ **Reacción de isocianatos con aminas.** En la formación de espumas de poliuretano las aminas sirven como extensores de cadena, por lo que al agregarlas al sistema reactivo el polímero adquiere un mayor grado de entrecruzamiento. El resultado entre la interacción del isocianato y la amina contenida en el medio da como producto ureas y ureas sustituidas²⁴. En la figura 5 se presenta la reacción en cuestión.

Figura 5. Reacción de isocianato con aminas.



Fuente: SZYCHER, Michael. Szycher's handbook of polyurethanes. Taylor & Francis Group. CRC Press, 2013. Second ed, p. 95.

➤ **Reacción de isocianatos con urea.** Esta reacción es de carácter exotérmico y da lugar a la formación de biurets con enlaces cruzados estables²⁵. En la figura 6 es presentada la reacción entre estos dos compuestos. En general al igual que las aminas, la reacción de este compuesto con el isocianato trae al polímero un entrecruzamiento mayor, dando estabilidad al mismo.

²¹ Ibid., p. 65.

²² Ibid., p. 21.

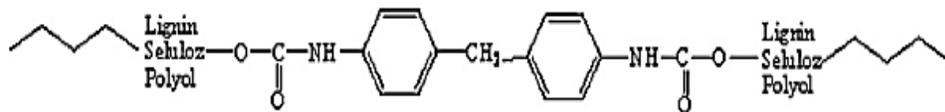
²³ Ibid., p. 94.

²⁴ OCAMPO GONZALEZ. Op., cit., p.14.

²⁵ Ibid., p.15.

celulosa de madera, cáscara de coco, cascarilla de arroz, fibras de lino y fibras de yute²⁹ son ejemplos de biomasa con la que se ha trabajado para reducir el impacto ambiental, mejorar propiedades y reducir el costo de la producción de estos materiales poliméricos. La figura 8 muestra la estructura molecular de un ejemplo de poliuretano obtenido con metil difenil isocianato y biopoliol.

Figura 8. Estructura molecular de poliuretano con isocianato y biopoliol.



Fuente: ABDEL HAKIM, A. et al. Preparation and characterization of rigid polyurethane foam prepared from sugar-cane bagasse polyol. Materials Chemistry and Physics. Suez Canal University, Asmallia, Egypt, 2011. p 302.

➤ **Componente A y B.** Uno de los procesos de producción más común y sencillo de espumas de poliuretano es el “One Shot Process”, que consiste en agrupar los reactivos mencionados con anterioridad en un componente A y un componente B, de manera tal que el A está conformado únicamente por el poliisocianato a utilizar en la reacción y el componente B agrupa al polioliol, los catalizadores, el surfactante y al agente de espumado, aunque si bien en general el componente A se refiere al isocianato, según el distribuidor y el país, también pueden llegar a ser nombrados al contrario. Estos dos componentes se mezclan en una proporción específica y dan origen a la espuma polimérica como lo muestran autores a continuación:

Figura 9. Mezcla de componentes A y B para la formación de la espuma de PU.

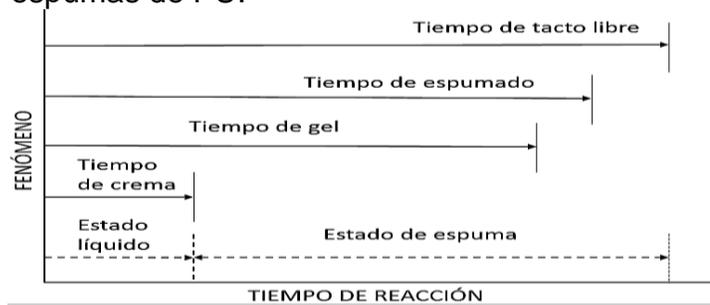


Fuente: ATEPA. Libro Blanco del Poliuretano Proyectado: Guía de ventajas y soluciones de espuma rígida de poliuretano proyectado para aislamiento térmico, acústico e impermeabilización, conforme al CTE. Asociación Técnica del Poliuretano Aplicado. Madrid, 2010. p.7.

La reacción de formación de la espuma de poliuretano atraviesa distintas etapas durante el tiempo que tarda la formación de la espuma, cada una de esas etapas y proporciones de tiempo se pueden resumir según el siguiente esquema extraído de la literatura:

²⁹ PORRAS, M., et al. OBTENCIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO CON MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS. Medellín Colombia, 2012. Revista de Investigaciones Aplicadas, p.96-98.

Figura 10. Tiempo y estados de reacción para espumas de PU.



Fuente: Adaptado, ASHIDA, Kaneyoshi. Thermosetting Foams. En: LANDROCK, Arthur. Handbook of Plastic Foams: types, properties, manufacture and applications. Plastics Technical Evaluation Center (PLASTEC). New Jersey, 1995. p.45.

Así el tiempo de crema comprende a la fase líquida de la matriz reaccionante, mientras en el estado de espuma ocurre el gelado, el espumado y el curado. El tiempo de crema describe la fase en que los componentes A y B mezclados del poliuretano forman una matriz color beige, la cual da inicio a la reacción de formación de grupos uretano; posterior a ello, el tiempo de gelado y el de espumado describen la etapa de reacción en la que los grupos OH reaccionan con los grupos NCO, allí los catalizadores, agentes de espumado y entrecruzantes cumplen su función respectiva para la formación del producto poroso polimérico, por lo que la matriz líquida formada con anterioridad empieza a expandirse y adquiere la forma de espuma, pero con una cualidad tactosa o pegajosa. Por último, el tiempo de curado o tiempo de tacto libre establece el tiempo requerido por el medio para alcanzar el producto rígido final ausente de tacto pegajoso y con las propiedades esperadas del polímero.

1.2 PROPIEDADES DE LA ESPUMA ASOCIADAS A SU ESTRUCTURA

Algunas de las propiedades físico-mecánicas de las espumas de poliuretano están directamente relacionadas con la estructura interna del polímero, específicamente con la cantidad de espacios, celdas o células existentes en la matriz del polímero.

1.2.1 Densidad. Según Padrón y otros se establece lo siguiente: “la densidad de una espuma se encuentra directamente relacionada con la cantidad de agua y agente de espumado auxiliar empleados en la formulación. El tener un control sobre la proporción de estos dos agentes determina la velocidad y homogeneidad de la generación de CO₂ durante el proceso de espumado, lo que a su vez determina el tamaño y número de celdas en la espuma”³⁰. Ocurre que entre más control se tenga en el espumado se pueden generar más celdas o aberturas en la

³⁰ PADRON, Gabriela et al. Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola. Rev. Soc. Quím. Méx. 2004, vol.48, n.2 p.160.

matriz reaccionante, de modo que más volumen de la espuma polimérica se va a generar, así la masa constante para el polímero se va a distribuir en un mayor espacio, lo que se traducirá en la disminución de la densidad.

Con el paso del tiempo las espumas de poliuretano han adquirido varios usos característicos según su densidad. Algunos ejemplos dados por la literatura son los de absorción de sonido y empaquetamiento para las de baja densidad (8 a 24 kg/m³), para espumas de densidades medias se tienen aplicaciones de aislamiento de tuberías - tanques, construcción de paneles y rellenos para pisos y techos (24 a 48 kg/m³) y en último lugar, las espumas de mayor densidad (48 a 1121 kg/m³) en general son usadas para refrigeración de trailers - camiones, construcción militar, encapsulación y recubrimientos de antenas (radomos)³¹.

1.2.2 Absorción de agua. De igual forma Padrón y otros en cuanto a la absorción del agua mencionan lo siguiente: “el poder de absorción de agua de una espuma de PU depende de la geometría y del número de celdas, así como del estado de la membrana (abierta, semiabierta o cerrada), ya que esta característica determina la facilidad y capacidad de penetración del agua en las celdas por efectos de la misma presión hidrostática”³². De modo que entre más celdas abiertas sean posibles de generarse dentro de la estructura polimérica de la espuma de poliuretano, mayor capacidad de absorción del agua tendrá el material debido al paso del fluido por la acción de la presión hidrostática.

Según el Handbook de poliuretanos, a medida que la absorción de agua de una espuma de poliuretano se incrementa, propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión decrecen dentro del material³³, por lo que los usos de productos poliméricos como la espuma de poliuretano con una alta capacidad de absorción de agua se ven limitados a áreas donde dicha capacidad es mucho más relevante que la resistencia mecánica del material. Ejemplo de lo anterior es la investigación relacionada al uso de espumas de poliuretano con aplicación hortícola en la siembra de plántulas de tomate. Al momento de comparar tres suelos de crecimiento para las plantas, los investigadores llegaron a la conclusión de que el usar una mezcla de suelo y espumas de poliuretano con una mejora en la absorción de agua (debida al uso de material lignocelulósico como reemplazo en la matriz) iguala el crecimiento del tomate comparado con el uso de un sustrato costoso y de muy buenas propiedades llamado “Peat Moss”; también, se evidenció una ventaja del doble respecto al crecimiento en suelo regional tradicional³⁴, tal que la absorción de agua pasa ser una de las propiedades más relevantes en este tipo de materiales.

³¹ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 293.

³² PADRON, Gabriela et al. Op., cit., p. 159.

³³ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 259.

³⁴ PADRON, Gabriela et al. Op., cit., p. 163.

1.2.3 Propiedades mecánicas. En cuanto a las propiedades mecánicas de las espumas poliméricas, Orozco establece lo siguiente: “al disminuir la densidad aparente, se incrementa el contenido en fase gas en el material (que no le aporta resistencia) de manera que las propiedades mecánicas disminuyen”³⁵. Así se establece que la cantidad de gas contenido dentro de la matriz polimérica es inversamente proporcional a la resistencia mecánica que puede aportar el material. Factores como estos deben ser considerados a la hora de diseñar un producto polimérico como las espumas, ya que para cada una de sus diferentes formulaciones existen propiedades diferenciadoras. De igual forma, Szycher muestra la relación entre la densidad de la espuma de poliuretano rígida y las propiedades mecánicas, llegando a establecer que existe una relación directamente proporcional entre ellas³⁶, tal que espumas de mayor densidad soportaran mayores cargas y resisten mayores esfuerzo debido a su estructura interna.

1.2.4 Conductividad térmica. Una de las grandes aplicaciones con las que las espumas de poliuretano es su uso como aislante térmico, esto referido a su baja capacidad de transferir energía en forma de calor por conducción. Haciendo referencia a lo anterior Orozco hace la siguiente afirmación: “la disminución de la densidad de una espuma polimérica lleva consigo un incremento de la relación entre la fase gas y la fase sólida presentes en el material. Dado que la conductividad de la fase gas es mucho menor que la de la fase sólida, un mayor contenido de la fase gas dará lugar a conductividades térmicas menores”³⁷. La conductividad térmica (λ) común de la espuma de poliuretano es de 0,028 W/m K, una magnitud baja debido al gas o agente de espumado contenido dentro de las celdas cerradas del polímero³⁸, ya que la capacidad de transferencia de calor por el medio gaseoso es mucho menor a la que podría darse en caso tal de que los espacios porosos ocupados por gas (celdas) fueran llenados por material sólido. Con lo anterior se establece que, si bien el gas mejora la capacidad de aislar el calor del medio al usar el producto polimérico, debe tenerse en cuenta que las propiedades mecánicas del mismo dependen de la densidad y la inclusión de gas al medio disminuye la densidad de la espuma.

1.2.5 Espectroscopía infrarroja. Como bien fue mencionado en el numeral de materias primas y reacción de las espumas de poliuretano, dentro de la matriz ocurre la reacción entre los reactivos del componente B y el poliisocianato del reactivo A, esta reacción se logra establecer debido a la interacción entre los distintos compuestos los cuales forman enlaces químicos dando origen a nuevas especies. Estos enlaces se pueden estudiar mediante la espectroscopía infrarroja y por consiguiente la composición química interna de un material dado puede ser

³⁵ OROZCO, Belén. Op., cit., p.25.

³⁶ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 260.

³⁷ OROZCO, Belén. Op., cit., p 27.

³⁸ ATEPA. Op., cit., p 10.

conocida debido a espectros, así Serrano da la siguiente información: “los enlaces vibran al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico. Según la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos implicados será necesaria más o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación”³⁹, de modo tal que el espectro infrarrojo de una espuma de poliuretano tendrá información característica establecida por la composición interna del polímero.

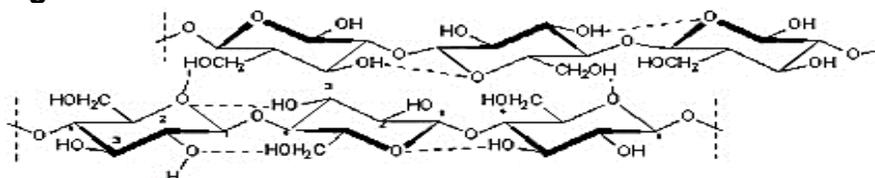
1.3 MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

El material lignocelulósico hace referencia a la biomasa de tipo vegetal contenedora de compuestos orgánicos como la lignina, la celulosa y la hemicelulosa, estos serán tratados en el siguiente apartado.

1.3.1 Composición lignocelulósica. A continuación, se muestra información básica de los biocompuestos mencionados y sus estructuras químicas.

1.3.1.1 Celulosa. La celulosa es el polímero natural más abundante, el cual se puede encontrar en gran proporción en los organismos de tipo vegetal, según Bellido: “es un homopolímero formado por unidades de D-glucosa unidas por enlaces glucosídicos β -1,4 que se estructuran en largas cadenas lineales, llamadas microfibrillas, unidas por puentes de hidrógeno entre grupos hidroxilo intra e intermoleculares y fuerzas de van der Waals intramoleculares”⁴⁰. En su estructura cuenta con varios grupos hidroxilos que pueden llegar a reaccionar con el isocianato en la formación de grupos uretanos. En la figura 11 se muestra su estructura molecular asociada.

Figura 11. Estructura molecular de la celulosa.



Fuente: BELLIDO, Carolina. Obtención de bioetanol 2g a partir de hidrolizados de paja de trigo. Fermentación conjunta de los penta y hexa carbohidratos con *Pichia stipitis*. Valladolid, 2013, p.15. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. Disponible en: <<https://uvadoc.uva.es/bitstream/10324/4556/1/TESIS501-140301.pdf>>

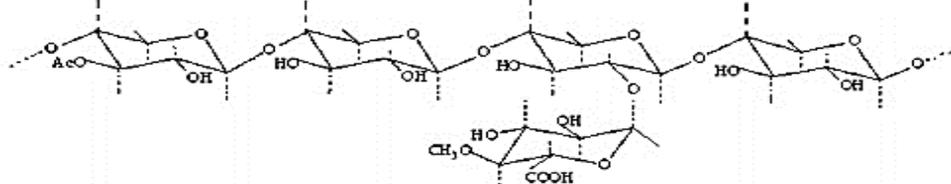
1.3.1.2 Hemicelulosa. La hemicelulosa al igual que la celulosa hace referencia a un polímero de origen natural contenido en el material de los organismos vegetales, Bellido la define como: “es el segundo polímero más abundante de la tierra que forma las paredes celulares de las plantas. Es un heteropolímero

³⁹ SERRANO, José. TEMA: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 1-Fundamentos [citado en 28 de marzo de 2018]. p.8. [en línea]. <https://www.upct.es/~minaees/espectroscopia_infrarroja.pdf>

⁴⁰ BELLIDO, Carolina. Obtención de bioetanol 2g a partir de hidrolizados de paja de trigo. Fermentación conjunta de los penta y hexa carbohidratos con *Pichia stipitis*. Valladolid, 2013, p.15.

formado por pentosas (D-xilosa y L-arabinosa), hexosas (D-glucosa, D-manosa, D-galactosa), desoxihexosas (L-ramnosa, L-fucosa) y ácidos urónicos (D-glucurónico, D-galacturónico, 4-O-metilglucurónico)⁴¹. De igual forma que la celulosa, la hemicelulosa cuenta en su estructura con grupos OH superficiales que pueden llegar a ser utilizados como biopoliol para la formulación de materiales que usen polioliol como reactivo.

Figura 12. Estructura molecular de la hemicelulosa.



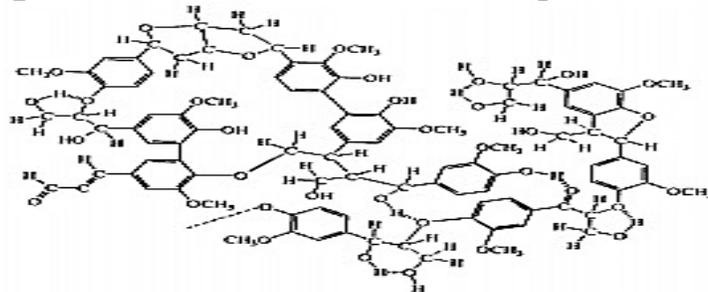
Fuente: BELLIDO, Carolina. Obtención de bioetanol 2g a partir de hidrolizados de paja de trigo. Fermentación conjunta de los penta y hexa carbohidratos con *Pichia stipitis*. Valladolid, 2013, p.16. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. Disponible en: <<https://uvadoc.uva.es/bitstream/10324/4556/1/TESIS501-140301.pdf>>

1.3.1.3 Lignina.

La lignina es el tercer componente característico de la biomasa

lignocelulósica, esta corresponde de igual forma un biopolímero característico de las estructuras vegetales, Bellido la menciona de la siguiente manera: “es un heteropolímero amorfo, tridimensional y ramificado, formado por alcoholes aromáticos llamados alcoholes cinamílicos: *p*-cumarílico (4-hidroxicinamílico), coniferílico (4-hidroxi-3-metoxicinamílico) y sinapílico (4-hidro-3,5-dimetoxicinamílico), que actúan como precursores de la lignina y representan las unidades básicas de este polímero⁴². La lignina debido a su estructura al igual que el resto del material lignocelulósico posee potencial para ser utilizado como fuente renovable de polioliol.

Figura 13. Estructura molecular de la lignina.



Fuente: BELLIDO, Carolina. Obtención de bioetanol 2g a partir de hidrolizados de paja de trigo. Fermentación conjunta de los penta y hexa carbohidratos con *Pichia stipitis*. Valladolid, 2013, p.17. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid.

⁴¹ *Ibíd.*, p.16.

⁴² *Ibíd.*, p.17.

1.4 TRATAMIENTO DEL MATERIAL LIGNOCELULÓSICO

Debido a la composición compleja de la biomasa a lo largo del tiempo se han identificado diferentes técnicas para tratar el material lignocelulósico antes de utilizarlo en los diferentes bioprocesos, esto con el fin extraer los componentes de interés de la materia o hacerlos más accesibles para la interacción con los reactivos a utilizar. Según Bellido⁴³, los pretratamientos de la biomasa se pueden clasificar en físicos, químicos, fisicoquímicos y biológicos, donde el tratamiento físico comprende procesos de corte, molienda o triturado.

Para efectos de la formación de espumas de poliuretano mediante el uso de biopoliol, el tratamiento físico toma importancia ya que con este proceso se reduce el tamaño de la materia, proceso que disminuye la cristalinidad de los compuestos lignocelulósicos y aumenta la interacción entre los compuestos en el medio⁴⁴. Estudios realizados en polímeros reforzados con materiales como fibras de banano exhiben mejoras en el desempeño mecánico debido a la adición del material lignocelulósico y al tamaño de partícula del material agregado, pues las espumas mejoran su resistencia a la compresión y a la tensión a medida que aumenta la cantidad de biomasa dentro de la matriz del polímero y mientras el tamaño de partícula se hace más bajo⁴⁵, por lo que reducir el tamaño de la biomasa tratada representará un beneficio sobre el producto generado.

En el caso de la molienda de cáscara de cacao se han utilizado molinos de martillos⁴⁶ y de cuchillas⁴⁷ para reducir el material a tamaños de partícula pequeños, siendo este último el de mejor adaptación a la cáscara del cacao según el National Renewable Energy Laboratory⁴⁸.

1.5 CACAO (*Theobroma cacao* L)

El *Theobroma cacao* L es el árbol cuyo fruto es mundialmente utilizado y comercializado para la producción de productos de chocolate, la industria toma los nibs de cacao y mediante diferentes procesos fisicoquímicos obtiene productos de chocolate reconocidos. Como lo mencionan Morales y otros el

⁴³ *Ibíd.*, p.19-20.

⁴⁴ HUANG, G. y WANG, P. Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fibre. Elsevier, Polymer Testing, 2017, p. 266. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.04.006.

⁴⁵ MERLINI, C., et al. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. Polymer Testing 30. Brazil, 2011. p.839.

⁴⁶ GARCÍA, W. y VELÁSQUEZ, L. EVALUACIÓN DEL USO DE FIBRAS LIGNOCELULÓSICAS PARA EL REFORZAMIENTO DE ESPUMAS DE POLIURETANO A NIVEL LABORATORIO. Fundación Universidad de América. Bogotá Colombia. 2018, p. 44.

⁴⁷ TORRES, Yenifer. CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA (*THEOBROMA CACAO* L) PARA SU USO EN LA OBTENCIÓN DE ETANOL POR VÍA FERMENTATIVA. Universidad Santo Tomás. Bucaramanga. 2016, p. 32.

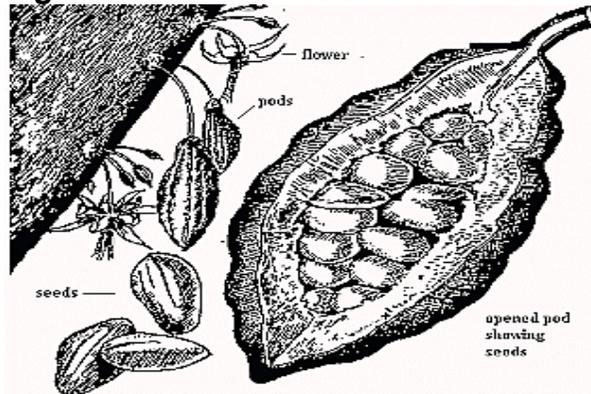
⁴⁸ NREL. Preparation of Samples for Compositional Analysis. Laboratory Analytical Procedure NREL 2008, NREL/TP-510-42620. Estados Unidos. 2008. p.5.

producto de interés es el cotiledón contenido en las habas del árbol de cacao: “las semillas de cacao, tienen un sabor amargo, son de color púrpura o blancuzco y se parecen a las almendras. La cáscara (testa) representa 10-14% del peso seco de la semilla de cacao, mientras que el núcleo o cotiledón se compone de la mayor parte del restante 86-90%. El cotiledón confiere sabores y aromas característicos de chocolate”⁴⁹.

Según FEDECACAO, Colombia obtuvo una cifra record de producción nacional de cacao en el año 2017, llegando a producir 60.535 toneladas de este producto; magnitud que superó en un 6,6% la cifra record anterior del país lograda en el año 2016⁵⁰. Desde el año 2011 Colombia ha venido aumentando su productividad en la obtención de cacao, comenzando en valores de producción anuales de 37.202 toneladas hasta el máximo reportado para el año 2017⁵¹.

1.5.1 El fruto del cacao y su composición. Como bien se mencionó en el apartado 1.5, industrialmente la semilla que contiene el fruto que crece a partir del árbol del cacao es la materia de interés para los procesos de producción, en general el desarrollo del fruto hasta poder usarlo en la fabricación de productos derivados es el siguiente:

Figura 14. Desarrollo del fruto del cacao.



Fuente: WORLD AGRICULTURE. Systematics, Anatomy and Morphology of Cacao. 2011. [en línea]. <<http://www.agrotechnomarket.com/2011/08/systematics-anatomy-and-morphology-of.html>> [citado en 29 de marzo de 2018].

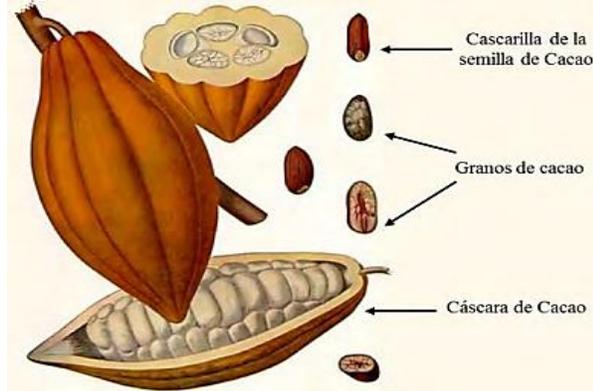
En el fruto del árbol del cacao se consideran algunas partes como lo son: la cáscara, la pulpa, los granos y la cascarilla, partes evidenciadas en la figura 15.

⁴⁹ MORALES, J et al. ¿Qué sabe usted acerca de...Cacao? Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas [en línea] 2012, 43 [Fecha de consulta: 2 de abril de 2018]. p80.

⁵⁰ FEDECACAO. En 2017 Colombia alcanzó nuevo récord en producción de cacao [en línea]. <<http://www.fedecacao.com.co/portal/index.php/es/2015-04-23-20-00-33/551-en-2017-colombia-alcanzo-nuevo-record-en-produccion-de-cacao>> [citado en 22 de diciembre 2018]

⁵¹ Ibíd.

Figura 15. Fruto del cacao y sus partes.



Fuente: SOTO, María. Desarrollo del proceso de producción de cascarilla de semilla de cacao en polvo destinada al consumo humano. Universidad Simón Bolívar. Trabajo Grado. Sartenejas, 2012. p.16. Disponible en: <<http://159.90.80.55/tesis/000155680.pdf>>

En cuanto a peso, el 67% del fruto corresponde a la cáscara del cacao y el 33% restante comprende la pulpa mucilaginoso y los granos del cacao; también, dentro del total del fruto del árbol el 70% corresponde a residuos agrícolas⁵². Puesto que los productos de chocolate parten del grano de cacao en su mayoría el fruto del árbol corresponde a material sobrante.

Según la literatura, el grano del cacao contiene la siguiente composición:

Tabla 2. Composición química del grano de cacao.

COMPONENTE	% p/p	COMPONENTE	% p/p
Manteca de cacao	54	Agua	5
Proteína	11.5	Sales minerales	2.6
Ácidos orgánicos y aromas	9.5	Teobromina	1.2
Celulosa	9	Azúcares	1
Ácidos tánicos y color	6	Cafeína	0.2

Fuente: ORTIZ, Lorena y ÁLVAREZ, Ricardo. Efecto del vertimiento de subproductos del beneficio de cacao (*Theobroma Cacao* L.) sobre algunas propiedades químicas y biológicas en los suelos de una finca cacaotera, municipio de Yaguará (Huila, Colombia). Boletín Científico Museo de Historia Natural. Manizales, 2015. p.69. DOI: 10.17151/bccm.2015.19.1.5

Respecto a los tipos de cacao, existen tres variedades usadas en general para su cultivo, estas son las tradicionales apartadas de los clones patentados y comercializados por las multinacionales, así, las variedades son las presentadas en la Figura 16.

⁵² ODDOYE, E et al. Cocoa and Its By-Products: Identification and Utilization. En: WATSON, R et al. Chocolate in Health and Nutrition. New York: Humana Press, 2013. p. 24.

Figura 16. Subespecies de cacao.



Fuente: Adaptado, CASA LUKER. Cacao fino de aroma. 2016. [en línea]. <<https://www.cacaofinodearoma.com/es/cacao-fino-de-aroma/>> [citado en 29 de marzo de 2018].

Como bien lo establece FEDECACAO⁵³ las principales subespecies de cacao son el criollo y el forastero, el cacao trinitario surge del cruce de los dos anteriores. Cada uno de los frutos posee diferentes características físicas, químicas y organolépticas de grano, aunque el que predomina en Colombia es el trinitario.

1.5.2 Cáscara del cacao (CC). Para el desarrollo de la investigación es importante conocer la ubicación de la cáscara de cacao en el fruto y su composición química, ya que es la biomasa lignocelulósica a usar como sustituto parcial de la matriz polimérica en la obtención de espumas de poliuretano, de modo tal que según la literatura se obtienen las siguientes composiciones:

Tabla 3. Composición química de la cáscara del fruto del árbol de cacao.

COMPONENTE	% p/p	COMPONENTE	% p/p
Humedad	85	Carbohidratos	7.05
Proteína	1.07	N	0.171
Minerales	1.41	P	0.026
Grasa	0.02	K	0.545
Fibra	5.45	Pectinas	0.89

Fuente: ORTIZ, Lorena y ALVAREZ, Ricardo. Efecto del vertimiento de subproductos del beneficio de cacao (*Theobroma Cacao* L.) sobre algunas propiedades químicas y biológicas en los suelos de una finca cacaotera, municipio de Yaguará (Huila, Colombia). Boletín Científico Museo de Historia Natural. Manizales, 2015. p.68. DOI: 10.17151/bccm.2015.19.1.5.

Debido a la gran cantidad de subproducto obtenido en la cosecha y transformación del grano del cacao, la cáscara del fruto ha sido utilizada en diversas aplicaciones con el fin de disminuir los residuos que esta genera. La cáscara seca y molida ha sido utilizada como ingrediente en el pienso o concentrado de animales, también como fuente de álcali para la producción de jabones y en algunos casos, como añadido en los fertilizantes sólidos de potasio⁵⁴.

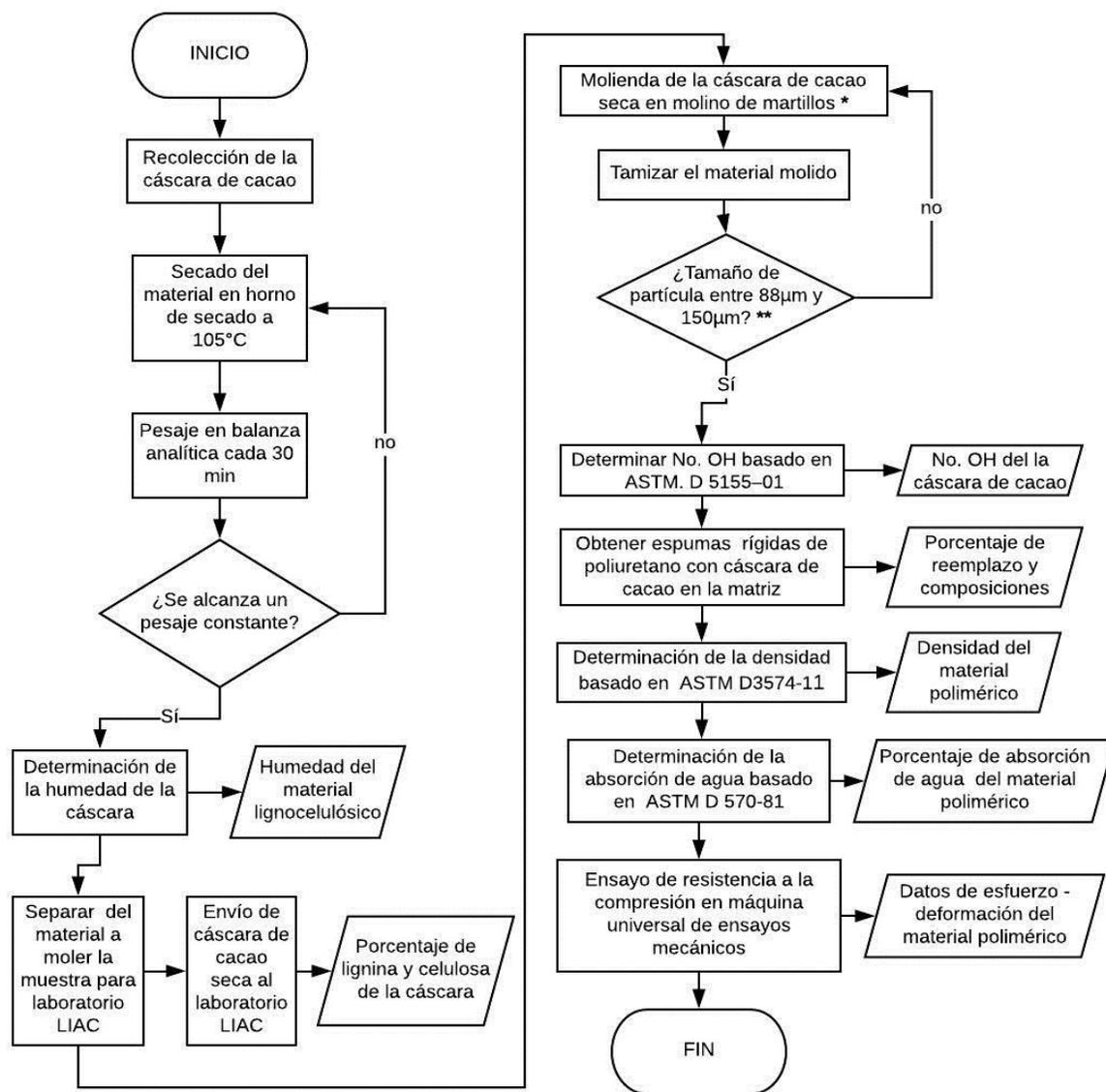
⁵³ FEDECACAO. GUÍA AMBIENTAL PARA EL CULTIVO DEL CACAO, 2013. p.28. Disponible en línea portal FEDECACAO: < https://www.fedecacao.com.co/portal/images/recourses/pub_doctecnicos/fedecacao-pub-doc_05B.pdf>

⁵⁴ ODDOYE, E et al. Op., cit., p.31-33.

2. METODOLOGÍA

El diagrama de flujo que representa el apartado metodológico se muestra en la figura 17.

Figura 17. Diagrama de flujo de la metodología.



Fuente: Elaboración propia.

(*) Molino disponible como equipo de trabajo. Según el NREL es ideal el molino de cuchillas para trabajar con esta clase de materiales⁵⁵.

(**) Tamaño de partícula requerido para llevar a cabo de forma estándar la determinación de número de OH⁵⁶.

⁵⁵ NREL. Preparation of Samples for Compositional Analysis. Laboratory Analytical Procedure NREL 2008, NREL/TP-510-42620. Estados Unidos. 2008. p.5.

⁵⁶ PORRAS, M. Evaluación de la incorporación de celulosa de bagazo de caña en la síntesis de espumas de poliuretano. Trabajo de grado Ingeniería Química. Universidad Pontificia Bolivariana, Medellín, 2013. p. 39.

Para la investigación se utilizaron cáscaras del fruto del árbol del cacao (*Theobroma cacao* L), específicamente la subespecie referente al cacao trinitario, pues es el cacao más cultivado en Colombia⁵⁷. Las cáscaras fueron obtenidas de la finca “El Florito” ubicada a las afueras del municipio de Acacías (Meta) con cultivos del mismo, allí surgen como desecho del proceso de extracción del grano de cacao.

La biomasa recolectada tendría como primer objetivo servir de abono al suelo donde se cultiva el cacao, por lo que el residuo utilizado para la investigación se tomó directamente del suelo, lugar donde llevaba 4 días para dicha función. Los materiales como la cáscara de cacao son atacados rápidamente por hongos que se alimentan de los azúcares presentes y alteran su composición, por lo que es importante recolectar lo más rápido posible el material y secarlo⁵⁸, debido a ello, no hubo un muestreo específico para la toma de las cáscaras de cacao del suelo, fueron tomadas las cáscaras que visualmente no presentaban hongos y parecían estar más frescas.

Con el fin de sintetizar espumas rígidas de poliuretano son usados reactivos químicos como el isocianato, polioli, agentes de espumado, catalizadores y surfactantes. En el mercado estos reactivos son adquiridos como componentes A y B para espumas rígidas de poliuretano, en donde uno de ellos contiene al isocianato a usar (MDI – Metil Difenil Diisocianato) y el otro componente reúne la mezcla de polioli, catalizadores y agentes. Estos componentes A y B de la marca registrada Espumlátex S.A. fueron suministrados por la distribuidora ABC Poliuretanos y Montajes (ver Anexo A).

Los reactivos y equipos requeridos para realizar los respectivos análisis en la biomasa y en el producto formado fueron suministrados por Produquímica S.A.S., ChemicalPharma y la Fundación Universidad de América.

2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE CACAO

Para caracterizar la cáscara de cacao inicialmente se realizó una reducción de tamaño mediante el método físico de corte, donde las mitades de cáscara sobrantes de la cosecha (generalmente el fruto es separado en dos mitades para sacar el grano de cacao y su contenido) fueron cortadas una vez más a la mitad con un cuchillo, esto con el fin de aumentar el área superficial para el secado del material⁵⁹. Posterior a ello la biomasa fue secada durante 9 horas en un horno de secado Nabertherm a 105°C para determinar su humedad, pues los estudios con biomasa son presentados en base seca además de que como bien se evidencia en la Figura 7 la presencia de agua en el medio puede hacer que el isocianato

⁵⁷ FEDECACAO. El beneficio y características físico químicas del cacao (*Theobroma cacao* L.). Bogotá: Produmedios, 2004. p.15.

⁵⁸ ODDOYE, E et al. Op., cit., p.30.

⁵⁹ *Ibid.*

reacción y se altere la determinación del número de hidroxilos en la cáscara. Luego, las cáscaras fueron molidas en el molino disponible en el laboratorio (molino de martillos) para reducir su tamaño y mediante un tamizado posterior en una unidad Pinzuar PS-35 serie 1358, obtener el tamaño de partícula deseado y requerido por el protocolo entre 88 y 150 micrómetros para la evaluación del número de OH del material⁶⁰.

2.1.1 Humedad de la cáscara. La determinación del porcentaje de humedad en la biomasa se lleva a cabo usando una balanza analítica. Comienza con un pesaje inicial de las muestras, para continuar con el primer secado en un horno a 105°C por tres horas, una vez pasa este tiempo las muestras son sacadas y puestas en un desecador hasta que alcancen la temperatura ambiente, para proceder con la siguiente toma del peso. Luego de ello, la biomasa es llevada al horno a 105°C por 30 minutos más, se extraen, se ponen en el desecador y se pesan una vez hayan alcanzado la temperatura ambiente. Este proceso se repite hasta que la diferencia entre pesajes consecutivos de la biomasa sea menor a 4 diezmilésimas de gramo⁶¹.

2.1.2 Cantidad de celulosa en la cáscara de cacao. La determinación del porcentaje de celulosa presente en la biomasa de cáscaras de cacao es realizada mediante el método de oxidación con KMnO₄ creado por P.J. Van Soest y R. H. Wine⁶², servicio contratado en la Universidad de la Salle y su Laboratorio Instrumental de Alta Complejidad.

2.1.3 Cantidad de lignina en la cáscara de cacao. El porcentaje de lignina presente en las cáscaras de cacao se determina mediante el método Van Soest P.K. de la Cornell University⁶³, servicio contratado en la Universidad de la Salle y su Laboratorio Instrumental de Alta Complejidad.

2.1.4 Número de OH de la cáscara de cacao. El procedimiento seguido para la determinación del número de OH es el propuesto por Porras, M⁶⁴ basado en la norma ASTM D 5155-01⁶⁵, este procedimiento fue llevado a cabo para la cáscara de cacao por el autor en las instalaciones puestas a disposición por la Universidad América. En el método se determina el número de OH (mg KOH/g cáscara) por medio del estudio del isocianato (MDI) que logra reaccionar con los grupos hidroxilo disponibles en la biomasa.

⁶⁰ PORRAS, M. Op., cit., p.39.

⁶¹ *Ibid.*, p.40.

⁶² VAN SOEST, P., & WINE, R. Determination of Lignin and Cellulose in Acid-Detergent Fiber with Permanganate. *Journal of the Association of Official Analytical Chemists*. United States. (Vol. 51, No. 4, 1968), p.783.

⁶³ Association of Official Analytical Chemists. United States. Official Methods of Analysis. Animal Feed. Fiber (Acid Detergent) and Lignin in Animal Feed. 973.18. United States. 15th ed. Volume One. 1990, p. 82.

⁶⁴ *Ibid.*, p. 39.

⁶⁵ ASTM. Designation: D 5155 – 01. Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials Determination of the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001.

2.2 FORMULACIÓN Y OBTENCIÓN DE ESPUMAS

La investigación busca producir espumas de poliuretano rígidas, por lo que en primera instancia se define el índice de isocianato. Este es calculado como (equivalentes NCO / equivalentes OH), expresa la relación entre equivalentes y se ubica en el rango de 1,05 a 1,1 (o su equivalente porcentual 105% a 110%) para formulaciones de espumas rígidas de poliuretano. El trabajar en ese rango implica un exceso de isocianato el cual está asociado a una buena resistencia de espuma, sin llegar a ser quebradiza y una reducción en el fenómeno de contracción de la misma⁶⁶, por ello se estableció un valor fijo de 1,1 o 110% para la formulación trabajada de las espumas de PU; de igual manera, para que el producto mantenga la uniformidad en cada una de las muestras, se estableció el número de equivalentes hidroxilos totales (OH del polioliol y OH de la fibra de cacao) constante.

Los porcentajes seleccionados de reemplazo en cuanto a equivalentes hidroxilo del polioliol que son sustituidos por los grupos OH presentes en la cáscara de cacao fueron del 0%, 5%, 10%, 15% y hasta el 20%. Estudios similares como el desarrollado en espumas de poliuretano por García W y Velásquez L⁶⁷ lograron un porcentaje de reemplazo máximo del 15% sin llegar a evidenciar el descenso en las propiedades del material, por lo que para la investigación se buscó evaluar un 5% extra de reemplazo en el producto formulado. A medida que el reemplazo del polioliol comercial aumenta, la formulación corre el riesgo de sobrepasar el límite máximo para el medio en donde las propiedades físico-mecánicas del material empiezan a decrecer dado que el exceso de cáscara presente en la matriz desestabiliza el producto. Esto también ocurre en espumas del tipo flexible de poliuretano, la información bibliográfica evidencia espumas que obtienen las mejores propiedades fisicomecánicas con reemplazo de 30 partes de cáscara de cacao por cada 100 partes de polioliol, cuando se alcanza un reemplazo de 35 partes por cien de cáscara, dichas propiedades empiezan a decrecer⁶⁸. Para llegar a establecer dicho límite en la espuma de poliuretano producida se requiere una experimentación robusta en la que se evalúen todos los porcentajes de reemplazo posibles y sus respectivas propiedades fisicomecánicas de comparación, estudio el cual no fue contemplado en el desarrollo de este trabajo.

Los productos poliméricos fueron obtenidos a través de la metodología “one shot”, utilizando como recipientes contenedores vasos de polipropileno, allí el componente B del sistema reactivo (el MDI) fue mezclado previamente con el material lignocelulósico y se dejaron reaccionar durante 5 minutos, para pasar posteriormente a añadir el componente A contenedor del polioliol y la mezcla de catalizadores, agentes de espumado y surfactantes; las cantidades de biomasa y

⁶⁶ SZYCHER, Michael. Op., cit., p.199.

⁶⁷ GARCÍA, W. y VELÁSQUEZ, L. Op., cit., p.45.

⁶⁸ PADRON, Gabriela et al. Op., cit., p.163.

reactivos se basan en la magnitud de grupos OH disponibles en la cáscara de cacao para la reacción con el isocianato del medio y el porcentaje de reemplazo establecido de grupos OH provenientes del poliol. Una vez el sistema contenía componente A, componente B y cáscara de cacao se mezcló uniformemente el medio para dar paso a la formación de la espuma de poliuretano en un ambiente abierto de temperatura y presión aproximada de 17°C y 560mmHg respectivamente (Bogotá D.C.); si bien fue mencionado en el apartado 1.1.3.2 de materias primas y reacción que el realizar la formación del poliuretano en un medio frío incrementa el grado de cristalinidad del material y sus propiedades, la reacción se llevó a cabo en la condición ambiental presente con el fin de comparar las propiedades medidas en el mismo con las evidenciadas en la bibliografía. La bibliografía establece un rango de agitación para el método one shot entre 2000 y 6000 rpm⁶⁹, por lo que se montó un agitador de un material polimérico rígido en un pequeño motor eléctrico de 1,5 V que ofrece una velocidad de 3000 rpm, esto con el fin de agitar cada uno de los sistemas de manera uniforme y constante.

Durante el proceso de obtención de las espumas de PU fueron medidos los tiempos de formación con un cronómetro Casio HS-3V-1R y reportados de manera acumulativa. Se midió el tiempo de agitación referido al tiempo que toma el medio en adquirir una tonalidad beige y matriz cremosa debido a la mezcla entre el componente B (que contiene la biomasa) y el componente A, el tiempo de crema señalado como el inicio de la reacción y lapso en que se expande la matriz, el tiempo de hilo evidenciado como el tiempo en que la espuma formada adquiere una cualidad tactosa y por último, el tiempo de tacto libre asignado al tiempo en que el material ha terminado el entrecruzamiento, no es tactoso y refleja el producto terminado. Para el material polimérico también se realizó una evaluación cualitativa de la estabilidad de la espuma, la dispersión de la biomasa agregada al medio, el color y la uniformidad de las celdas.

Respecto al producto polimérico obtenido se hacen las siguientes dos claridades: primero, el material polimérico no fue enfocado a un solo uso, pues las espumas de poliuretano hallan sus aplicaciones según las propiedades fisicoquímicas con las que cuentan (así como fue mencionado en el apartado 1.2 “Propiedades de la espuma asociadas a su estructura”), de manera tal que la variedad en densidades, absorción de agua y resistencia a la compresión son los factores clave para la orientación al uso del material. Segundo, la reacción se lleva a cabo mediante la mezcla de componentes A y B, donde el A contiene al poliol y los aditivos necesarios, de manera tal que retirar únicamente poliol para los reemplazos no es posible, cada reemplazo retira a su vez también aditivos. Esto último se recomienda pueda ser evaluado de manera independiente en futuras investigaciones.

⁶⁹ FELDMAN, D. & BARBALATA, A. Synthetic Polymers. Technology, Properties, Applications. Chapman & Hall, 1996, p. 301.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO

Posterior a la obtención de las espumas de poliuretano se procedió a realizar la caracterización de las mismas con los siguientes análisis en cada una de las muestras.

2.3.1 Densidad aparente. La densidad aparente del producto polimérico obtenido se determinó siguiendo el método propuesto por Porras, M.⁷⁰ un proceso basado en la norma ASTM D3574-11 donde se propone tomar muestras de la espuma para cortarlas en cubos con una medida lo más cercana posible a 2 centímetros de arista, pesarlos en una balanza analítica para determinar su peso y calcular el volumen con los valores de sus lados medidos con un calibrador, para así determinar la densidad expresando la relación entre la masa contenida de la espuma referida al volumen cortado. El proceso se realizó tres veces para obtener el dato promedio de densidad.

2.3.2 Absorción de agua. Una vez obtenidas las espumas se procedió a la determinación de la absorción de agua siguiendo el método basado en la norma ASTM D 570-81⁷¹ descrito por Padrón G, et al.⁷² en su trabajo con espumas de poliuretano flexibles de uso hortícola, para la caracterización se toman muestras rectangulares del polímero con dimensiones 4 cm x 4 cm x 2.5 cm de largo, ancho y espesor respectivamente, estas muestras son secadas y pesadas para comparar el peso inicial con el peso obtenido tras ser sumergidas por dos horas en un baño con agua a 20°C, la diferencia de pesos entre las mediciones es el agua que puede llegar a absorber la espuma.

2.3.3 Resistencia a la compresión. Como indicador de calidad de la espuma se lleva a cabo el ensayo mecánico de resistencia a la compresión basado en la norma ASTM D695 - 15⁷³, esto mediante una máquina universal de ensayos mecánicos marca Shimadzu ajustada a pruebas de compresión con una carga de 100 N y velocidad de deformación de 1 mm/min. El ensayo cuantifica la fuerza necesaria para deformar el material polimérico, son usadas probetas cúbicas de 2 cm de arista y la medición se hace paralela al crecimiento de la espuma en todas las muestras, evitando así alteraciones en el reporte debido a la anisotropía.

2.4 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

El diseño de experimentos para la investigación se establece como un diseño experimental comparativo, el cual busca evaluar la relación causa – efecto de las variables de respuesta encontradas debido a los factores controlados sobre

⁷⁰ PORRAS, M. Op., cit., p. 42.

⁷¹ ASTM. Designation: D 570-81. Standard Test Method for Water Absorption of Plastics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2010.

⁷² PADRON, Gabriela et al. Op., cit., p.158.

⁷³ ASTM. Designation: D695-15. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Plastics. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

diferentes espumas obtenidas a nivel laboratorio.

La investigación tiene como factor de estudio el comportamiento de las propiedades físicas y mecánicas en espumas rígidas de PU, asociado al reemplazo de grupos funcionales OH del polioliol comercial por hidroxilos que pueden ser dados al sistema mediante la incorporación de la cáscara de cacao (CC) a la formulación, así, como variables controladas en el medio se tienen el porcentaje de reemplazo de CC a la reacción, el índice de isocianato con una magnitud de 110% ($[NCO]/[OH] \times 100$), valor establecido con el fin de que cada sistema cuente con una cantidad en exceso fija de isocianato, concentraciones de reactivos, la velocidad de mezcla de los componentes, el sentido de crecimiento de la espuma debido al molde utilizado y las direcciones de corte para la extracción de las probetas; como variables no controladas se tiene la temperatura, la presión y la humedad.

Debido a la capacidad de medición en el laboratorio y a la alta frecuencia con que pueden ser medidas, las variables de respuesta seleccionadas para el estudio del producto polimérico obtenido son la densidad aparente y la absorción de agua.

Una vez establecida la metodología experimental como un estudio ANOVA (nivel de significancia de 0,05) de un factor, cinco niveles y tres repeticiones en la medición, se hace evidente el objetivo del proceso para determinar la densidad de cada una de las espumas de PU según su respectiva formulación, plasmando indirectamente en la variable de respuesta el efecto de la incorporación de la cáscara de cacao a la matriz del polímero (niveles del factor: 0%, 5%, 10%, 15% y 20%).

Para el desarrollo experimental son planteadas las siguientes hipótesis asociadas al estadístico de prueba **F**:

- **HIPÓTESIS NULA (H_0):**

H_0 = la densidad de la espuma de PU no se ve alterada significativamente debido a la incorporación de la cáscara de cacao como sustituto parcial del polioliol comercial en la matriz polimérica.

- **HIPÓTESIS ALTERNATIVA (H_1):**

H_1 = la densidad de la espuma de PU se ve alterada significativamente debido a la incorporación de la cáscara de cacao como sustituto parcial del polioliol comercial en la matriz polimérica.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

En el siguiente capítulo se presentan los resultados obtenidos de la investigación, de acuerdo al desarrollo metodológico propuesto en el capítulo 2 para la caracterización de la cáscara de cacao y la obtención de las espumas de PU según su porcentaje de reemplazo (PR) de grupos OH.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA CÁSCARA DE CACAO

Inicialmente se procedió a secar el material lignocelulósico, esto con el objetivo de evitar el crecimiento de microorganismos como hongos que alteraran la estructura fisicoquímica del mismo, por otro lado, secar el material permite presentar los resultados de la investigación en base seca como lo hace la literatura y, por último, determina el porcentaje de agua presente en la CC, pues en su gran mayoría estos materiales están compuestos por agua, lignina y celulosa.

3.1.1 Humedad de la cáscara. Para determinar la humedad de la cáscara se ingresó la biomasa a un horno de secado Nabertherm con aire convectivo a 105°C ⁷⁴, lugar en el que el material permaneció durante 9 horas con el fin de remover el agua y determinar la cantidad presente de la misma por diferencia de pesajes entre dos muestras control escogidas al azar dentro de toda la biomasa a secar. En la tabla 4 se presentan los valores del pesaje para la CC al inicio y luego de 9 horas.

Tabla 4. Masa de la cáscara de cacao (CC) antes y después del secado.

Muestra	Tiempo (h)	Peso (g)
1	0	159,29
	9	39,87
2	0	158,78
	9	35,45

Fuente: Elaboración propia.

La figura 18 evidencia el cambio de color y reducción del tamaño de la CC debido a la pérdida de agua que sufre el material por el secado.

⁷⁴ PORRAS, M. Op., cit., p. 40.

Figura 18. Cáscara de cacao control para determinación de humedad.



Fuente: Elaboración propia.

Usando los datos del pesaje antes y después del secado y la ecuación 1 se estable el porcentaje de humedad contenido en cada una de las muestras de CC tal que:

Ecuación 1. Humedad de las muestras control de CC.

$$\%Humedad = \frac{\text{masa inicial} - \text{masa final}}{\text{masa inicial}} * 100\%$$

De modo que:

$$\%Humedad_{muestra\ 1} = \frac{159,2974\ g - 39,8707\ g}{159,2974\ g} * 100\% = 74,9709\%$$

$$\%Humedad_{muestra\ 2} = \frac{158,7844\ g - 35,4551\ g}{158,7844\ g} * 100\% = 77,6709\%$$

Puesto a que los dos muestreos dan valores aproximados, mediante la ecuación 2 la norma establece el porcentaje relativo de diferencia entre las mediciones.

Ecuación 2. Porcentaje relativo de diferencia.

$$RPD = \left(\frac{(X_1 - X_2)}{X_{mean}} \right) * 100\%$$

Donde RPD = Porcentaje relativo de diferencia, X_i = humedad de cada muestra y X_{mean} = promedio de las dos mediciones.

Aplicando la ecuación:

$$RPD = \left(\frac{(77,6709 - 74,9709)}{76,3209} \right) * 100\% = 3,5\%$$

Si bien la literatura no reporta un margen de análisis para el RPD se hace evidente que la magnitud de diferencia entre las mediciones de humedades es baja, tal que en promedio el material cuenta con una humedad aproximada de 76%, corroborando el hecho de que la composición química de la biomasa en su

gran mayoría es agua, junto con una parte orgánica y una inorgánica⁷⁵.

Según Mejía y Argüello la cáscara del cacao Trinitario posee un valor aproximado de 85% de humedad⁷⁶, representando un diez por ciento extra de agua comparado con la muestra usada para la investigación. Esta deficiencia de humedad en relación a los datos reportados por la literatura puede deberse a varios factores como los de tipo geográfico para la siembra del árbol y cosecha del cacao, factores climatológicos del crecimiento de los mismos y de igual forma el almacenamiento del material junto con el tiempo que transcurre entre la cosecha y el análisis de humedad, tiempo que puede alterar los resultados entre estudios.

Una vez el material se encuentra seco es enviado como muestra para análisis de laboratorio con el fin de determinar los siguientes dos apartados.

3.1.2 Cantidad de celulosa en la cáscara de cacao. A continuación, se presentan los resultados obtenidos para la determinación de la celulosa presente en la cáscara de cacao realizada por el Laboratorio de Alta Complejidad de la Salle (LIAC) a través del método oxidativo con KMnO_4 (ver Anexo B para documento oficial):

Tabla 5. Celulosa en la cáscara de cacao.

Muestra	%Celulosa
Cáscara de cacao seca	4,59

Fuente: Elaboración propia.

El porcentaje de celulosa arrojado por el ensayo muestra un valor del polisacárido en la cáscara de cacao muy bajo respecto a lo reportado en la literatura. Para el análisis fisicoquímico por el método NRELL/TP-510-42618⁷⁷ de una mezcla de especies de cacao (trinitario, criollo y forastero) extraídas de la cosecha del fruto en una finca de San Vicente de Chucurí (Santander), la mezcla de especies de cáscara de cacao obtuvo valores entre 23,82% y 27,04% de celulosa⁷⁸, aunque este porcentaje es alto comparado con la muestra tomada del municipio de Acacías (Meta), se debe tener en cuenta que el análisis desarrollado por la literatura usa una mezcla aleatoria de especies de cáscaras de cacao, mientras que para la investigación únicamente se usó cáscara de cacao trinitario; también,

⁷⁵ BUN-CA. Manuales sobre energía renovable: Biomasa/ Biomass. Fortalecimiento de la Capacidad en Energía Renovable para América Central. Costa Rica. 1° Edición. 2002. ISBN: 9968-904-02-3. p.48.

⁷⁶ MEJÍA, L., y ARGÜELLO, O. Tecnología para el mejoramiento del sistema de producción de cacao. Publicaciones CORPOICA. Regional 7. Bucaramanga (Colombia), 2000. p.140.

⁷⁷ NREL. Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass. Laboratory Analytical Procedure NREL 2008, NREL/TP-510-42618. Estados Unidos. 2008.

⁷⁸ TORRES, Yenifer. CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA (THEOBROMA CACAO L) PARA SU USO EN LA OBTENCIÓN DE ETANOL POR VÍA FERMENTATIVA. Universidad Santo Tomás. Bucaramanga. 2016, p. 46.

la ubicación geográfica es un factor importante pues los suelos de siembra son diferentes y por ende los nutrientes varían. Respecto al material extraído de San Vicente de Chucurí, las cáscaras fueron recolectadas tan pronto fue realizada la cosecha del fruto⁷⁹, mientras que para el material usado en esta investigación, la recolecta se realizó cuatro días luego de que el material sirviese en el suelo como abono y tardó dos días de más hasta ser transportado y secado, tiempo que pudo causar la disminución en el porcentaje de azúcares de la biomasa, pues esta clase de materiales es atacada rápidamente por los hongos⁸⁰ y aunque fuesen escogidas las cáscaras que visualmente parecían no haber sido afectadas aún, probablemente ya contenían algún hongo, factor que causó la disminución del porcentaje de celulosa.

Respecto a otros materiales, la CC analizada presenta un menor porcentaje de celulosa; biomasa como la cáscara del mango llega a contener 2,56 veces más celulosa, al igual que la cascarilla de arroz hasta 6,27 veces más celulosa que la cáscara de cacao, pues según literatura el porcentaje de celulosa para estos dos respectivamente son del 11,77% y 28,80%⁸¹.

En estudios que buscan usar la celulosa contenida dentro de algún material lignocelulósico se debe considerar el hecho de que la lignina presente en la biomasa interpone una barrera para la extracción de la celulosa del material, lo que dificulta su uso, pues junto con la hemicelulosa forman una matriz que rodea a las microfibrillas del polisacárido⁸² y pueden delimitar el alcance de las reacciones. Por ello existen pretratamientos mecánicos, químicos y bioquímicos que comprenden una opción para romper dicha barrera y exponer la celulosa empaquetada en la biomasa restringida por la matriz de lignina, dentro de ellos hay tratamientos de reducción de tamaño, de delignificación hidrotérmica o con vapores, tratamientos con enzimas, entre otros, los cuales funcionan para esta clase de materiales⁸³.

3.1.3 Cantidad de lignina en la cáscara de cacao. El resultado arrojado para la cantidad de lignina presente en la cáscara de cacao determinada por medio del método Lignina Van Soest P.K. de la Cornell University realizado por el LIAC de la Salle se muestra a continuación en la tabla 6 (ver Anexo B para documento oficial):

Tabla 6. Lignina en la cáscara de cacao.

Muestra	%Lignina
Cáscara de cacao seca	49,56

Fuente: Elaboración propia.

⁷⁹ *Ibíd.*, p. 31.

⁸⁰ ODDOYE, E et al. *Op.*, cit., p.30.

⁸¹ GARCÍA, W. y VELÁSQUEZ, L. *Op.*, cit., p. 60.

⁸² PRINSEN, P. Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Universidad de Sevilla. Sevilla, 2010, p. 8.

⁸³ *Ibíd.*, p. 30.

El porcentaje de lignina de la cáscara de cacao usada en la investigación obtuvo un mayor porcentaje de este biocompuesto respecto a los valores reportados en la literatura; para la misma CC usada como comparación en el apartado 3.1.2 (cáscara de cacao de San Vicente de Chucurí), se evidenció un rango de lignina entre 33,43% y 45,39%⁸⁴, un 4,17% de diferencia mínima respecto a la CC recolectada del municipio de Acacias para el estudio realizado.

Respecto a diferentes materiales lignocelulósicos, la cáscara de cacao presenta un mayor porcentaje de lignina; biomasa como la cáscara de mango tiene 13,18 veces menos lignina que la CC, de igual manera, la cascarilla de arroz hasta 1,63 veces menos cantidad de este biocompuesto, pues, respectivamente los porcentajes de lignina reportados en la literatura para ellos son del 3,76% y 30,4%⁸⁵.

La cáscara del cacao es un material maderero rígido, de allí que en comparación a otros materiales posea más lignina, pues este compuesto es de tipo estructural y le otorga resistencia y forma al fruto, además de oponer una barrera para la extracción e interacción de compuestos químicos con la celulosa⁸⁶.

3.1.4 Número de OH de la cáscara de cacao. La determinación del número de OH presente en la cáscara se basa en el método propuesto por Porras, M.⁸⁷, allí se sugiere que el material lignocelulósico cuente con un cierto tamaño de partícula para poder llevar a cabo el procedimiento y estimar indirectamente el valor del número de OH presente en la biomasa por medio del índice de isocianato que contiene el MDI a utilizar. El criterio de tamaño de partícula según la literatura se basa en el hecho de que llevar el material a un pequeño tamaño de partícula aumenta el área superficial con que éste cuenta, por lo que se aumenta la probabilidad de interacción entre los grupos OH de la biomasa y los grupos NCO del MDI, lo que desemboca en una mayor adhesión entre el material lignocelulósico y la matriz polimérica⁸⁸.

Conocer el número de grupos hidroxilo en la CC permitió realizar los cálculos necesarios para incluir el material en la formulación de las espumas según la cantidad total de grupos funcionales OH que reaccionan con el NCO del sistema para formar los grupos uretano provenientes de la reacción del MDI con el biopoliol y con el polioliol comercial.

3.1.4.1 Reducción de tamaño. Con el fin de reducir el tamaño del material, las CC pasaron por un proceso de molienda, para ello se utilizó un molino de martillos

⁸⁴ TORRES, Yenifer. Op., cit., p. 45.

⁸⁵ GARCÍA, W. y VELÁSQUEZ, L. Op., cit., p. 60.

⁸⁶ TORRES, Yenifer. Op., cit., p. 45.

⁸⁷ PORRAS, M. Op., cit., p. 39.

⁸⁸ HUANG, G. y WANG, P. Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fibre. Elsevier, Polymer Testing, 2017, p. 266. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.04.006.

con el que cuentan los laboratorios de la Universidad América, éste molino debido al uso a lo largo de los años y a su diseño no estandarizado cuenta con pérdidas de material durante el proceso de reducción de tamaño. En la tabla 7 se muestran los pesajes de la cáscara de cacao seca antes y después de la molienda.

Tabla 7. Masa de cáscara de cacao antes y después de la molienda.

Cáscara seca	Masa (g)
Sin moler	957,4
Molida	890,9

Fuente: Elaboración propia.

Debido a la diferencia entre la entrada y la salida del material al molino se establece una pérdida de 66.2 gramos de CC equivalentes al 6.9167% del mismo, este material bien se queda adherido a partes de los mecanismos del molido o va al ambiente como material particulado debido a su pequeño tamaño de partícula.

3.1.4.2 Tamaño de partícula. Como bien fue mencionado en el apartado 3.1.4 de número de OH, según la literatura se requiere de un tamaño de partícula adecuado para que el material lignocelulósico logre una interacción más rápida entre los grupos hidroxilo y los grupos isocianato, de modo que se adhiera a la matriz polimérica de forma efectiva, por lo cual se concluye que la adhesión del material a la matriz es inversamente proporcional al tamaño de partícula⁸⁹; es por ello que autores como Özgür, M y Oksman, K usaron nanofibras y microfibras de hasta 250µm de celulosa de madera⁹⁰ para obtener espumas de PU con material lignocelulósico en su matriz, de igual manera, Proaño, Bonilla y Aldás, trabajando con fibra de raquis de palma africana reforzaron la matriz del PU apoyándose en el tamaño de la misma y en tratamientos químicos⁹¹, por otro lado, Sumaila, Ugheoke y otros, usando polvo de cáscara de maní de 415µm mejoraron la resistencia a la compresión y al impacto de espumas de PU compuestas⁹², y también sobre estas bases, Porras, M propone el método basado en la norma que usa el material lignocelulósico clasificado mínimo por un número de malla estándar 140 (105 µm) para la determinación del número de OH⁹³.

Una evidencia clara de la mejora en el desempeño del sistema por parte del material lignocelulósico se muestra en el trabajo de Rozman y otros autores con

⁸⁹ *Ibíd.*, p.266.

⁹⁰ ÖZGÜR, M., y OKSMAN, K. Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*. 68 (2008), p. 909. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.08.008

⁹¹ PROAÑO, A., et al. Desarrollo de un Material Compuesto de Matriz de Poliuretano Rígido Reforzado con Fibra de Raquis De Palma Africana. Escuela Politécnica Nacional. Ecuador. *Revista Politécnica* - septiembre 2015, Vol. 36, No. 2, p. 2.

⁹² SUMAILA, M., et al. A Preliminary Mechanical Characterization of Polyurethane Filled with Lignocellulosic Material. *Leonardo Journal of Sciences*. Issue 9, July-December 2006, p. 161. ISSN 1583-0233

⁹³ PORRAS, M. Op., cit., p. 39.

cascarilla de arroz⁹⁴, allí las propiedades fisicomecánicas de las espumas de PU formuladas en la investigación mejoran a medida que el material cuenta con un menor tamaño de partícula.

Para tener un rango específico de tamaño de partícula de la cáscara de cacao seca, se realizó el tamizado del material molido en una unidad de tamizado Pinzuar modelo PS-35 con tamices de número de malla estándar 80, 100, 120, 140 y 170, obteniendo los resultados expuesto en la tabla 8 para un tamizado de 20 minutos.

Tabla 8. Porcentajes de retención de cáscara de cacao por malla.

N° malla	Abertura (µm)	% Retenido
80	177	62,6
100	149	5,1
120	125	5,5
140	105	4,9
170	88	2,8
Fondos	<88	19,1

Fuente: Elaboración propia.

La masa comprendida entre las mallas número 100 y 170 comprenden el 18,3% de la masa total de cáscara de cacao secada y molida, por lo que la cantidad másica resultante de juntar el material retenido en dichas mallas fue el material lignocelulósico usado para la investigación, esto con el fin de contar con la suficiente materia (157 gramos) para las evaluaciones, formulaciones y caracterizaciones necesarias de la investigación y sus respectivas repeticiones planteadas en el apartado metodológico.

El material retenido tanto por la malla 80 como por los fondos no fue utilizado en el desarrollo metodológico de la investigación, pues con el fin de seguir el método establecido para la medición de número de OH de la cáscara se tomó el rango de tamaño de partícula expuesto⁹⁵, lo que permitiría una comparación más uniforme con los datos evidenciados en la literatura y también, reproducir formulaciones de espumas de poliuretano rígidas que mantendrían constante el número total de equivalentes OH en cada una de las muestras. Cabe resaltar que el material sobrante no fue procesado debido a la disponibilidad de equipos para la investigación, como fue mencionado con anterioridad, un molino de cuchillas sería un equipo más efectivo⁹⁶. En caso tal de no poder recircular este tipo de material para alcanzar el tamaño necesario, también ha de tenerse en cuenta que puede

⁹⁴ ROZMAN, H., et al. The mechanical and physical properties of polyurethane composites based on rice husk and polyethylene glycol. *Polymer Testing* 22, 2003, p. 619. DOI: 10.1016/S0142-9418(02)00165-4}

⁹⁵ PORRAS, M. Op., cit., p.39.

⁹⁶ NREL. Preparation of Samples for Compositional Analysis. Laboratory Analytical Procedure NREL 2008, NREL/TP-510-42620. Estados Unidos. 2008. p.5.

ser utilizado como abono, en el concentrado de animales, como álcali para jabones y en fertilizantes de potasio⁹⁷.

En la figura 19 se muestra parte de la masa total de CC con tamaño de partícula entre 88µm y 150µm usada en la investigación.

Figura 19. Cáscara de cacao con tamaño de partícula entre 88µm y 150µm.



Fuente: Elaboración propia.

Debido a la presencia de celulosa en la biomasa el contenido de agua puede ser alterado si el material se deja expuesto al ambiente, pues la celulosa almacena agua⁹⁸ confiriendo el carácter higroscópico a la CC. Para evitar lo anterior el material molido y tamizado fue almacenado en bolsas con cierre hermético junto con gel de sílice como material adsorbente.

3.1.4.3 Aplicación del método. Siguiendo la metodología propuesta en el apartado 2.1.4 del capítulo metodológico de la investigación se procedió a determinar el %NCO presente en el MDI usado en el medio reactivo, proceso basado en la titulación realizada al medio sin isocianato (blanco) y al medio con isocianato, con lo que el algoritmo permite comparar los valores volumétricos usados de agente valorante en cada ensayo. A partir de la ecuación 3⁹⁹ se determina el porcentaje de isocianato (%NCO) para el MDI.

Ecuación 3. Porcentaje de isocianato del MDI.

$$\%NCO = \frac{4,202(B - S) * N}{W}$$

Donde: B = mL de titulante en blanco, S = mL de titulante en la muestra, W = gramos de muestra, N = Normalidad del titulante y $4,202$ = constante de peso equivalente del isocianato.

⁹⁷ ODDOYE, E et al. Op., cit., p.31-33.

⁹⁸ PORRAS, M. Op., cit., p. 66.

⁹⁹ ASTM. Designation: D 5155 – 01. Standard Test Methods for Polyurethane Raw Materials Determination of the Isocyanate Content of Aromatic Isocyanates. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2001, p.3.

Tal que para el MDI de la investigación:

$$\%NCO = \frac{4,202(52-25,3)*1}{3,5055} = 32\% \pm 0,2$$

El proveedor establece un rango de %NCO para el MDI PRONATE TRG192 de 30,5% - 32%, con lo que se comprueba que el valor obtenido se encuentra dentro del rango y se toma como dato para el método 32% como porcentaje de NCO del MDI usado en la formulación.

De la misma manera se procedió a determinar el %NCO para la muestra de isocianato con adición de 0,2504g de CC. Usando la ecuación 3, se obtuvo un valor de 3,4754% \pm 0,2 para el ensayo. Se logró observar cómo el porcentaje de NCO disminuye, pues los grupos OH del material lignocelulósico reaccionan con el isocianato presente en la muestra, lo que hace que se requiera de una mayor cantidad de titulante en el medio para alcanzar el punto de quiebre y el valor del porcentaje disminuya, también se evidencia un escenario similar al ensayo con el blanco debido a que en el medio hay poca cantidad de isocianato disponible para la reacción.

El porcentaje de NCO puede ser expresado en peso equivalente según la ecuación 4¹⁰⁰.

Ecuación 4. Peso equivalente (P.E.) del MDI.

$$\text{peso equivalente} = \frac{4202}{\%NCO}$$

La diferencia de pesos equivalentes en ambos ensayos determina el peso equivalente para la masa de cáscara de cacao seca utilizada en el desarrollo del método, dicho peso equivalente se refiere a la cantidad de material que logró reaccionar con el medio y puede ser usado en la formulación.

El peso equivalente de esta muestra se relaciona con el No. OH según la ecuación 5¹⁰¹.

Ecuación 5. Relación del peso equivalente con el No. OH.

$$\text{Número de OH} = \frac{56.100}{\text{peso equivalente}}$$

Usando la ecuación 5 se reporta el número de hidroxilos en mg KOH/g de

¹⁰⁰ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 1090.

¹⁰¹ *Ibíd.*, p. 1088.

muestra tal que en la tabla 9 se presenta el No. OH para la cáscara de cacao y para el poliol comercial usado en la formulación, este último dato se refiere al valor reportado por el proveedor.

Tabla 9. No. OH de la cáscara de cacao y del poliol comercial.

Material	No. OH (mg KOH/g)
Cáscara de cacao seca	207,88
Poliol ESPOL TRG012	420

Fuente: Elaboración propia.

Según la literatura dentro de las características distinguibles de polioles usados para la obtención de espumas rígidas de poliuretano se encuentran el peso molecular, la funcionalidad y el número de hidroxilos, en cuanto a este último, los valores oscilan entre 200 y 1000 mg KOH/g de poliol¹⁰², de manera que la cáscara de cacao se encuentra dentro del rango normal de número de OH para su uso en la formulación como biopoliol y aunque posee aproximadamente la mitad de número de OH comparado con el poliol comercial, se puede usar en la formulación para generar el producto deseado.

Si bien la caracterización fisicoquímica encontrada en la literatura para la cáscara de cacao es poca, se han reportado los datos de No. OH para otros materiales lignocelulósicos como la cáscara de mango, la cascarilla de arroz, microcristales de celulosa y el aceite de ricino¹⁰³, en comparación, la CC presenta un mayor número de OH que la cáscara de mango (146,65 mg KOH/g) y la cascarilla de arroz (198,62 mg KOH/g), pero una menor magnitud respecto a los microcristales de celulosa (231,26 mg KOH/g) y el aceite de ricino (385,15 mg KOH/g).

En general el uso de estas fuentes renovables en las formulaciones de espumas de PU orientadas a obtener materiales más biodegradables, depende estrechamente del número de hidroxilos en el material, por ello, la literatura clasifica estos materiales en los de mayor número de OH y los de menor número de OH¹⁰⁴, ubicando a los aceites vegetales en los materiales de menor número de hidroxilos junto a los respectivos tratamientos químicos necesarios para aumentar dicho número de OH, como la hidroformilación, la transesterificación, la epoxidación, entre otros¹⁰⁵. En el caso de los de mayor número de OH se encuentra toda la biomasa lignocelulósica como el raquis o tusa de la mazorca, la madera como la del pino y el eucalipto, cascarillas y cáscaras de frutas y granos, entre otros¹⁰⁶, si bien estos poseen un alto número de grupos hidroxilo debido a la presencia de lignina y celulosa, también pueden recibir tratamientos como la

¹⁰² *Ibíd.*, p. 141.

¹⁰³ GARCÍA, W. y VELÁSQUEZ, L. *Op.*, cit., p. 61.

¹⁰⁴ AGRAWAL, A. et al. PU Foam Derived from Renewable Sources: Perspective on Properties Enhancement: An Overview, *European Polymer Journal* (2017), p. 8. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.022>

¹⁰⁵ *Ibíd.*, p.10.

¹⁰⁶ *Ibíd.*, p.14.

licuefacción de biomasa¹⁰⁷ para aumentarlos aún más.

Los resultados obtenidos para número de OH se ajustan a los datos bibliográficos, pues, aunque los aceites se cataloguen en el grupo de los materiales renovables con menor No. OH, el aceite de ricino es una excepción, éste cuenta con un promedio de 2.7 grupos hidroxilo por triglicérido en su composición¹⁰⁸, añadiéndolo al grupo de los materiales que pueden ser usados para la formulación de espumas de PU. De igual forma, se comprobó que la cáscara de cacao evaluada en la investigación, hace parte del grupo de materiales renovables de un número alto de grupos hidroxilo debido a su cualidad como material lignocelulósico.

3.2 OBTENCIÓN DE LAS ESPUMAS

En este apartado se muestran las bases sobre las cuales se logró obtener el producto polimérico rígido de poliuretano con cáscara de cacao dentro de su formulación, además se incluyen resultados asociados al producto como tiempos de formación y descripciones cualitativas.

3.2.1 Formulación de las espumas. Como bien se mencionó en el apartado metodológico 2.2, la formulación de las espumas de PU obtenidas en la investigación tiene su base en el valor establecido para el índice de isocianato (equivalentes NCO / equivalentes OH) x 100, según los rangos bibliográficos para espumas rígidas, fijando este valor en 1,1 (equivalente al 110%), con el índice de NCO fijo y una cantidad constante en gramos de MDI, se logró estimar la cantidad total de equivalentes OH requeridos en el sistema según la ecuación 6¹⁰⁹.

Ecuación 6. Número total de equivalentes OH para el sistema.

$$\text{Número total de equivalentes OH} = \frac{m_{MDI}}{1,1 * \text{Peso equivalente del MDI}}$$

Donde m_{MDI} se refiere a valor constante en gramos de MDI.

Una vez fue determinada la cantidad total de equivalentes OH requeridos por el sistema se halló la cantidad de cáscara de cacao y de polioliol comercial a usar en cada espuma según el porcentaje de reemplazo establecido para cada espuma, esta relación se da según las ecuaciones 7 y 8¹¹⁰.

Ecuación 7. Masa de cáscara de cacao según reemplazo.

$$\text{Cáscara de Cacao (g)} = \# \text{ total de equivalentes OH} * \% \text{ reemplazo} * P.E. \text{ de la CC}$$

¹⁰⁷ *Ibíd.*, p.15.

¹⁰⁸ *Ibíd.*, p.8.

¹⁰⁹ OCAMPO GONZALEZ. Op., cit., p.42.

¹¹⁰ PORRAS, M. Op., cit., p. 91.

Ecuación 8. Masa de polioliol ESPOL TRG012 según reemplazo.

$$Poliol (g) = \# \text{ total de equivalentes OH} * (100\% - \% \text{ reemplazo}) * P.E. \text{ del polioliol}$$

Mediante las ecuaciones 7 y 8 se determinó la cantidad de cáscara de cacao y de polioliol comercial a usar en cada una de las formulaciones, junto a la cantidad fija establecida de MDI. Los valores para los componentes se reportan en la tabla 10 en partes por cien (ppc) base polioliol ESPOL TRG012.

Tabla 10. Componentes según reemplazo en ppc.

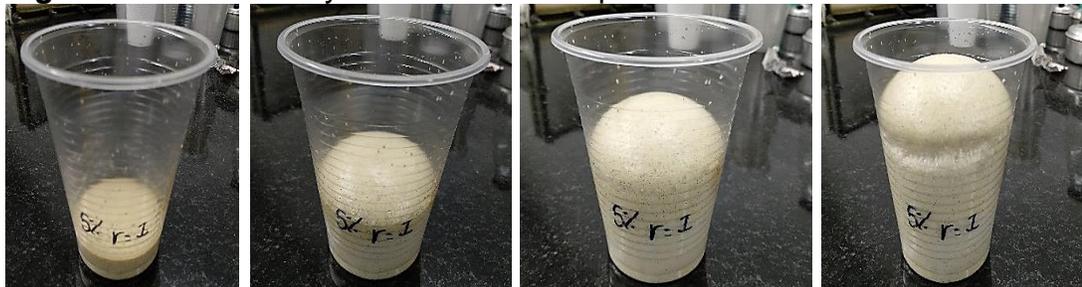
Ensayo	% Reemplazo	MDI (ppc)	CC (ppc)
1	0	108,32	0
2	5	114,02	3,49
3	10	120,36	7,37
4	15	124,44	11,71
5	20	135,40	16,59

Fuente: Elaboración propia.

Para la obtención de cada una de las espumas de PU inicialmente se mezcló dentro de un vaso de polipropileno el componente B (MDI) con la respectiva cantidad de cáscara de cacao asociada al PR de cada ensayo, posterior a ello se añadió el componente A (polioliol) requerido para completar en cada sistema la cantidad fija de número total de equivalentes OH. Cada mezcla de PRONATE TRG192 y CC fue agitada por un minuto haciendo uso del agitador propuesto en el apartado metodológico 2.2, para posteriormente añadir el ESPOL TRG012 y agitar hasta el tiempo de crema. Todos los ensayos fueron realizados en condiciones ambientales.

En la figura 20 se muestra el crecimiento de la espuma de PU dentro del molde contenedor para un PR de 5%.

Figura 20. Formación y crecimiento de espuma con PR = 5%.



Fuente: Elaboración propia.

3.2.2 Tiempo de formación. Los resultados obtenidos para los tiempos de agitación, crema, hilo y tacto libre medidos en una muestra control de cada material polimérico rígido según el porcentaje de reemplazo de grupos OH, se presentan en la tabla 11.

Tabla 11. Tiempos de formación para cada espuma de poliuretano (PU).

PR (%)	t agitación (s)	t crema (s)	t hilo (s)	t tacto libre (s)
0	17	37	143	180
5	8	16	121	152
10	10	20	127	157
15	11	23	129	160
20	14	27	132	164

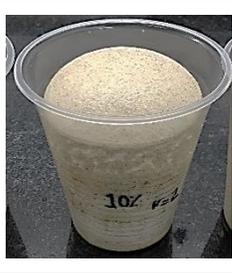
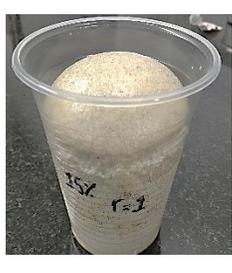
Fuente: Elaboración propia.

Las espumas de poliuretano que contienen cáscara de cacao en su formulación requieren de un menor tiempo para alcanzar el producto rígido de tacto libre; en general a medida que el porcentaje de reemplazo de grupos OH aumenta, de igual forma los tiempos de agitación, crema, hilo y tacto libre son de mayor magnitud.

Inicialmente los tiempos de formación y crecimiento son menores para las espumas de PU con CC comparados con la formulación estándar puesto a que en el medio hay menor concentración de reactivo A (poliol), así, le toma menos tiempo al sistema llevar a cabo la reacción total de síntesis de los grupos uretano, pero, mientras el PR aumenta se hace evidente la falta del mismo componente A, pues si bien éste contiene al poliol, de igual manera está conformado por la mezcla de catalizadores, agentes de espumado y surfactantes, que a medida que se van retirando del sistema junto con el poliol comercial, hacen falta para aumentar la velocidad de reacción (disminuyendo la energía de activación) y para generar el entrecruzamiento requerido en la finalización del polímero termoestable.

3.2.3 Características cualitativas del producto. Para la formación de las espumas de poliuretano se tomaron notas sobre las características cualitativas de una muestra control para cada uno de los porcentajes de reemplazo de grupos OH, características como el color de la espuma, sensación del polímero al tacto, dispersión de la cáscara de cacao en la matriz, entre otras. En el cuadro 1 se evidencian dichas anotaciones.

Cuadro 1. Características cualitativas para las espumas de PU según su PR.

PR (%)	Espuma	Características
0		La espuma posee un color amarillo pálido. Las celdas formadas por el paso del agente de espumado tienen una distribución uniforme y no se observa alguna anomalía en las mismas. Es una espuma rígida de acabado brillante, áspera al tacto. Cualidades esperadas de la espuma control.
5		Producto de tono amarillo un poco más opaco que la muestra control. Presenta menos brillo comparado con la de PR=0. El material lignocelulósico se distribuye uniformemente por la matriz sin presentar acumulación. La sensación al tacto es similar a la espuma control. Sus celdas si bien son uniformes, el tamaño del poro aumenta.
10		Espuma de leve tono café. Menor brillo comparado con las dos muestras anteriores. El tacto áspero disminuye levemente. Los poros generados por el paso del gas son más notorios en la matriz. Distribución uniforme de la CC sin puntos focales.
15		Espuma café. Al tacto es áspera, pero ha disminuido respecto a los anteriores PR. Producto de menos brillo respecto a las muestras anteriores. El material se distribuye uniformemente por toda la matriz sin llegar a presentar acumulación. Los poros mantienen una uniformidad pero empiezan a presentarse algunos pocos de diferente tamaño.
20		Polímero rígido color café opaco. Al tacto es la espuma de menor superficie áspera. A simple vista presenta el tamaño de poro más grande de todas las muestras. Algunas de las celdas del material son más grandes y alargadas que otras. La cáscara de cacao se distribuye con uniformidad por toda la matriz, hecho que le da el color café al producto. Ausencia de puntos de acumulación del material lignocelulósico.

Fuente: Elaboración propia.

Las características cualitativas más notorias de los productos poliméricos obtenidos son el color y la reducción de volumen.

Respecto al color del producto, se dio la aparición de una tonalidad café creciente a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo de grupos OH del polioli comercial por cáscara de cacao, tal que el color amarillo claro característico de la espuma tiende a café como se muestra en la figura 21.

Figura 21. Tonalidad café creciente en las espumas de PU.



Fuente: Elaboración propia.

Según la literatura, en las espumas de poliuretano el uso de tonalidades sobre los productos se debe a códigos por colores, especificaciones del cliente, aparición de colores indeseados que dan mal aspecto al material, indicativos, e incluso al deseo de encubrir el tono amarillento característico de una espuma vieja¹¹¹. Los pigmentos en espumas también son utilizados como filtros contra la radiación UV que afecta al material rígido de PU¹¹², pues este se ve alterado en su estructura y en sus propiedades fisicomecánicas cuando se expone al medio ambiente¹¹³.

De acuerdo a lo anterior, la cáscara de cacao puede ser usada como un pigmento natural en casos de sistemas que requieran de una espuma de poliuretano con alguna tonalidad café y no el amarillo claro común de este tipo de espumas. De igual forma la inclusión del material lignocelulósico sirve como filtro contra la degradación causada en el polímero termofijo por la exposición a la radiación del ambiente, pues como se evidencia en el estudio con celulosa del bagazo de la caña de azúcar en la formulación de espumas de Porrás, M., la fotodegradación que presenta el polímero decrece a medida que la concentración de biomasa dentro de la espuma aumenta¹¹⁴, tal que la degradación causada por los rayos UV

¹¹¹ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 247-428.

¹¹² *Ibíd.*, p.560.

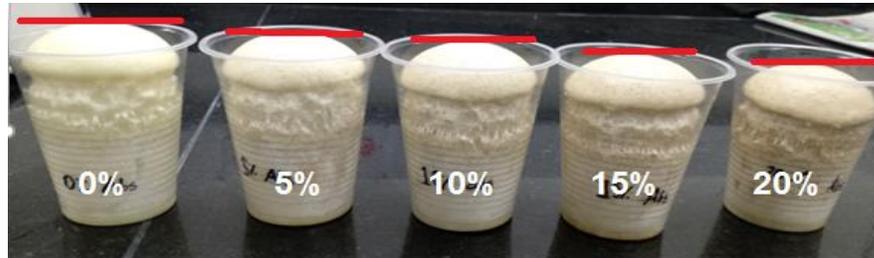
¹¹³ PORRAS, M. Op., cit., p. 33.

¹¹⁴ *Ibíd.*, p.75.

es inversamente proporcional a la cantidad de biomasa existente dentro de la matriz polimérica.

Por otro lado, la reducción en el volumen del producto obtenido es la siguiente característica cualitativa más evidente al momento de comparar las espumas de PU según su PR de CC, así como se puede ver en la figura 22.

Figura 22. Comparación visual de volúmenes para los PR de CC.



Fuente: Elaboración propia.

La reducción en el volumen final del producto polimérico puede estar asociada a la cantidad de aditivos (en el componente A) con que cuenta cada sistema, si bien a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo de grupos OH hay menor cantidad de polirol comercial en el medio para generar la interacción entre grupos isocianatos (MDI) e hidroxilos (del polirol comercial), dicha diferencia es suplida por los OH disponibles en el material lignocelulósico y debido al método de producción elegido para el polímero, los equivalentes OH totales se mantienen constantes en todas las formulaciones, tal que, la reducción del volumen no depende del material lignocelulósico agregado, sino que se puede asociar a la extracción de componente A del sistema, allí no sólo se reemplaza polirol, sino que de igual manera se extraen de la formulación otros aditivos que hacen que la espuma de PU tenga ciertas propiedades específicas, como lo es el crecimiento de la misma debido al agente de espumado. En investigaciones como la realizada por Ocampo¹¹⁵, se evidencia la influencia de la concentración del agente de espumado o agente soplante en el producto final, este es responsable de la disminución o el aumento significativo del volumen, puesto que genera el gas que se abre paso por la matriz y forma los poros, llegando a producir espumas de mayor volumen y menos densas a concentraciones mayores de agente de soplado y viceversa.

Para las espumas de PU también ha de tenerse en cuenta que existe una reducción del tamaño en el producto que puede ocurrir a lo largo del tiempo. Cuando la espuma se expone a temperaturas altas o ambientes con aire seco el agua presente en las celdas de la espuma es extraída del producto polimérico

¹¹⁵ OCAMPO GONZALEZ. Op., cit., p.72

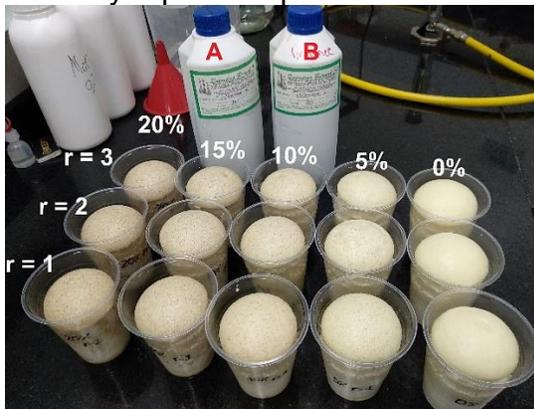
causando una reducción en el volumen de la misma¹¹⁶. Esto ocurre debido a que en la formulación pueden existir trazas de agua asociadas al uso de este compuesto como agente de espumado para la producción de CO₂, así como se mostró en el apartado teórico de “Reacción de isocianatos con agua”, o bien en su inclusión indirecta debido al uso de materiales higroscópicos como el material lignocelulósico y el polirol comercial.

3.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO

Una vez fueron obtenidas las espumas de poliuretano según el porcentaje de reemplazo de grupos OH, fueron dejadas en el recipiente contenedor de polipropileno durante 2 días, también fueron rotuladas según su propósito.

En el caso de medición de la densidad se marcaron con el PR y el número de la repetición como se evidencia en la figura 23.

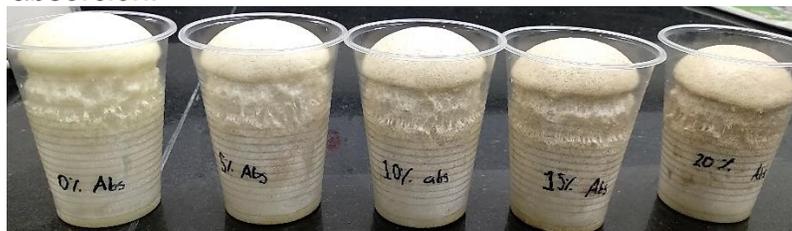
Figura 23. Espumas de PU según su PR y repetición para la densidad.



Fuente: Elaboración propia.

Para la evaluación de absorción de agua los recipientes se marcaron según el porcentaje de reemplazo y la abreviatura “Abs” como se muestra en la figura 24.

Figura 24. Espumas de PU según su PR para la absorción.



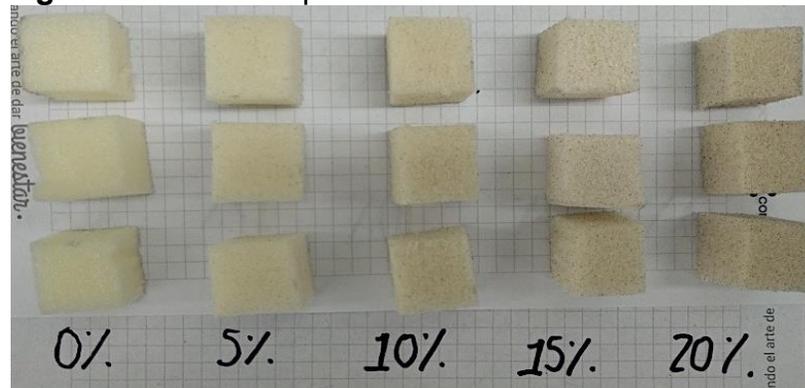
Fuente: Elaboración propia.

¹¹⁶ PORRAS, M. Op., cit., p. 70.

El producto polimérico fue desmoldado para llevar a cabo la caracterización de la espuma, tal que se procedió con el corte de la estructura superior con forma característica de hongo de cada una de las formulaciones para seguir con la extracción de una probeta de espuma interna de dimensiones según lo establecido en el apartado metodológico 2.3, para determinar la densidad del material y su absorción de agua asociada. En ambas determinaciones se siguió el mismo corte del material polimérico pues si bien la densidad y la absorción de agua no son propiedades que dependan de la dirección en que se midan (isotropía) se buscó mantener un criterio uniforme en las mediciones.

3.3.1 Densidad aparente. De cada una de las tres repeticiones obtenidas según el porcentaje correspondiente de reemplazo para los grupos OH, se obtuvo una probeta cúbica de dos centímetros de arista como se muestra en la figura 25.

Figura 25. Probetas para la medición de la densidad.



Fuente: Elaboración propia.

Midiendo la masa de cada uno de los cubos de espuma de PU en kg y el volumen en m³ según las dimensiones de alto, ancho y espesor, se determinó la densidad de los productos poliméricos mediante relación mostrada en la ecuación 9.

Ecuación 9. Relación de densidad.

$$\rho = \frac{m [kg]}{\text{volumen} [m^3]}$$

Una vez son calculadas las densidades, se procedió al estudio ANOVA de los datos para determinar si la hipótesis H₀ planteada en el apartado metodológico es aceptada o rechazada; para ello se precisa de los datos de la densidad presentado en la tabla 12.

Tabla 12. Densidades (kg/m³) de las espumas de PU obtenidas.

Repetición (<i>i</i>)	% Reemplazo de hidroxilos (<i>j</i>)				
	0	5	10	15	20
1	25,19	25,19	24,60	26,75	27,76
2	23,61	25,71	27,07	25,39	28,86
3	23,29	24,24	25,44	27,28	27,05

Fuente: Elaboración propia.

El análisis de varianza ANOVA compara el estadístico F calculado según los datos arrojados por el experimento (F_{exp}), con el estadístico F extraído de tablas (F_{tablas}), valor que se encuentra asociado al nivel de significancia y los grados de libertad contenidos en el diseño. Por lo cual se requiere de la determinación de las siguientes variables:

Ecuación 10. Muestra tomada (n).

$$n = r * k = 3 * 5 = 15$$

Donde r = repeticiones y k = niveles del factor.

Ecuación 11. Factor de corrección (c).

$$c = \left(\frac{1}{n}\right) * \left(\sum_i \sum_j Y_{ij}\right)^2 = 10006,04895$$

Donde Y_{ij} = densidades para cada reemplazo y repetición.

Ecuación 12. Suma total de cuadrados (SCT).

$$SCT = \left(\sum_i \sum_j Y_{ij}^2\right) - c = 35,516777917$$

Ecuación 13. Suma de cuadrados por variabilidad de grupos (SCA).

$$SCA = \left(\frac{1}{r}\right) * \sum_j \left(\sum_i Y_{ij}\right)^2 - c = 25,6155116$$

Ecuación 14. Suma de cuadrados por variabilidad entre los grupos (SCE).

$$SCE = SCT - SCA = 9,90126757$$

Ecuación 15. Media cuadrática de la variabilidad de grupos (*MCA*).

$$MCA = \frac{SCA}{k-1} = 6,403877901$$

Ecuación 16. Media cuadrática de la variabilidad entre los grupos (*MCE*).

$$MCE = \frac{SCE}{n-k} = 0,990126757$$

Una vez se han determinado las variables anteriores se procede al cálculo del estadístico F_{exp} :

Ecuación 17. Estadístico F calculado (F_{exp}).

$$F_{exp} = \frac{MCA}{MCE} = 6,467735425$$

El estadístico F calculado es comparado con el estadístico F extraído de tablas, el cual se extrajo según la siguiente información:

Ecuación 18. Grados de libertad V_1 .

$$V_1 = k - 1 = 5 - 1 = 4$$

Ecuación 19. Grados de libertad V_2 .

$$V_2 = n - k = 15 - 5 = 10$$

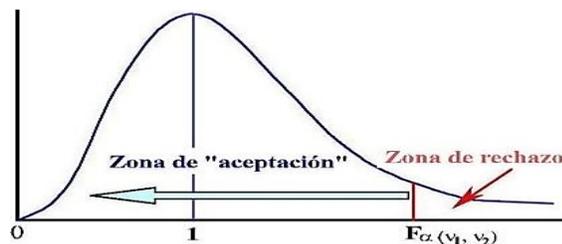
Ecuación 20. Estadístico F de tablas (F_{tablas}).

$$F_{tablas} = F_{\alpha, V_1, V_2} = F_{0,05, 4, 10} = 3,48$$

Donde α = nivel de significancia.

La comparación entre el F calculado y el F extraído de tablas establece el criterio de rechazo o aceptación de la hipótesis nula propuesta en el diseño experimental de la siguiente manera:

Gráfica 1. Comportamiento del estadístico de Fisher.



Fuente: Adaptado, CONEXIONISMO. Distribución F de Fisher-Snedecor. 2018. [en línea]. <http://www.conexionismo.com/calculadoras_estadisticas/distribucion_f_l.php> [citado en 06 de octubre de 2018].

Por tanto, el rechazo de la hipótesis nula se determina según la ecuación 21:

Ecuación 21. Criterio de rechazo de H_0 .

$$F_{\text{exp}} > F_{\text{tablas}}$$

Mediante la ecuación 21 se hace evidente que el estadístico F calculado (6,4677) es mayor que el extraído de tablas (3,48), lo cual genera el rechazo de la hipótesis H_0 y aprueba la hipótesis H_1 . Con lo anterior se corrobora que la incorporación de CC en la matriz del polímero en sus diferentes porcentajes de remplazo afecta significativamente la densidad del material y se relaciona a la cantidad de masa lignocelulósica presente en la formulación. Esta dependencia de la densidad con la biomasa añadida al sistema reactivo establece un panorama potencial para la mejora en las propiedades físico-mecánicas de la espuma, pues la densidad de las mismas como fue visto en el apartado 1.2.1 y el 1.2.3 se encuentra estrechamente ligado a las propiedades de la espuma.

Debido a que la densidad de la espuma de PU se ve afectada según se incorpore a la matriz polimérica CC, se propone la función polinómica de grado 3 f_i que describe de la densidad del producto obtenido según el porcentaje de reemplazo de grupos funcionales hidroxilo del polioliol comercial por el biopoliol. Este polinomio de grado 3 permite expresar la función con un ajuste muy cercano a la curva real, ajuste representado por el coeficiente de determinación R^2 de magnitud aproximada a la unidad.

Ecuación 22. Función polinómica objetivo para la densidad.

$$f_i = \rho_{\text{espuma de PU}} = a_0 + a_1X + a_2X^2 + a_3X^3$$

Donde X =porcentaje de reemplazo OH y $\rho_{\text{espuma de PU}} = Y_i$

Por medio del planteamiento de un sistema de mínimos cuadrados se obtienen los valores a_0, a_1, a_2 y a_3 constantes que definen la función densidad de la espuma ($\rho_{\text{espuma de PU}}$)

Ecuación 23. Suma de los cuadrados de los residuos (D).

$$D = \sum_{i=1}^n [Y_i - (a_0 + a_1X + a_2X^2 + a_3X^3)]^2$$

Las derivadas parciales de D respecto a cada una de las constantes a_i define el sistema de ecuaciones que permite hallar las constantes de la función polinómica objetivo:

Ecuación 24. Sistema de derivadas parciales.

$$\frac{\partial D}{\partial a_0} = \sum_{i=1}^n [a_0 + a_1X + a_2X^2 + a_3X^3 = Y_i]$$

$$\frac{\partial D}{\partial a_1} = \sum_{i=1}^n [a_0X + a_1X^2 + a_2X^3 + a_3X^4 = Y_iX]$$

$$\frac{\partial D}{\partial a_2} = \sum_{i=1}^n [a_0X^2 + a_1X^3 + a_2X^4 + a_3X^5 = Y_iX^2]$$

$$\frac{\partial D}{\partial a_3} = \sum_{i=1}^n [a_0X^3 + a_1X^4 + a_2X^5 + a_3X^6 = Y_iX^3]$$

Resolviendo el sistema de ecuaciones y reemplazando las constantes por sus respectivos valores:

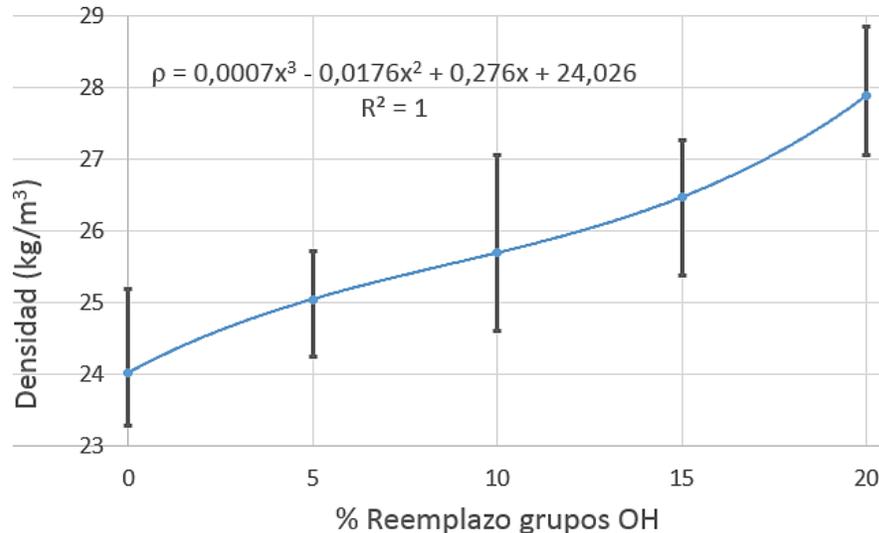
Ecuación 25. Densidad en función del %reemplazo OH ($\rho_{\text{espuma de PU}}$).

$$\rho_{\text{espuma de PU}} \left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \right] = 0,0007 * (X\%)^3 - 0,0176 * (X\%)^2 + 0,276 * X\% + 24,026$$

Esta ecuación permite estimar la densidad en kg/m^3 del polímero poroso de PU en función del porcentaje de reemplazo de grupos funcionales OH del polioli comercial por los grupos OH dados al sistema debido a la inclusión de la cáscara de cacao, si bien la curva se ajusta a los datos obtenidos para cada una de las formulaciones de espuma de PU se ha de tener en cuenta que existe el límite máximo de inclusión de la biomasa para el sistema, pues como bien lo establece la literatura y como fue mencionado en el apartado 2.2 para la formulación de las espumas, cuando se sobrepasa un valor máximo de reemplazo las propiedades físicas y mecánicas del material decrecen, el producto se hace inestable y no cumple con las condiciones deseadas.

Por otro lado, los datos obtenidos para la densidad de cada una de las espumas rígidas se promediaron con el fin de establecer un único valor de densidad asociado al porcentaje de reemplazo con cáscara de cacao. El efecto del PR dado por la CC sobre la densidad se evidencia en la gráfica 2.

Gráfica 2. Densidad de la espuma de PU según el PR con CC.



Fuente: Elaboración propia.

Según la literatura, las densidades más comunes en el mercado para espumas rígidas de poliuretano se dan en un rango de 1,5 lb/ft³ a 2,0 lb/ft³ ¹¹⁷, lo que se expresa en su rango equivalente de 24,03 kg/m³ a 32,04 kg/m³, de manera tal que las espumas obtenidas en la investigación se mantienen dentro del criterio establecido para el producto polimérico deseado (espuma rígida de PU), aun cuando en su estructura se reemplaza parte del polioliol comercial por biopolioliol.

Para el producto polimérico ha de tenerse en cuenta que la ausencia de agente de espumado en el medio debido a la extracción de componente A en la matriz también afecta la densidad del producto, pues, al producirse menos gas la matriz se expande en una menor medida, acumulando la masa en un volumen más pequeño, como bien fue observado en la figura 22, pero, allí también se retira polioliol comercial, agentes entrecruzantes, surfactantes y otros aditivos que forman parte de la masa total del medio, de manera que la masa total también disminuye y en caso tal de que no existiese el añadido de material lignocelulósico se mantiene una proporción pues la relación masa y volumen disminuye tanto en su numerador como en el denominador, por lo que el estudio del cambio en la densidad se basó sobre la afectación que tenía la adición de cáscara de cacao a la matriz polimérica.

Mediante el estudio de la gráfica 2 se hace evidente cómo a medida que el porcentaje de reemplazo de grupos OH aumenta dentro de la formulación, de igual manera aumenta la magnitud de la densidad para la espuma asociada, si bien hay una pérdida de masa en la matriz debida a la extracción del componente A contenedor del polioliol comercial, agentes de espumado y catalizadores (pues los

¹¹⁷ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 262.

grupos OH del polioli se sustituyen por los grupos OH que pueden ser aportados por el material lignocelulósico), la masa añadida de cáscara de cacao hace que la masa total de la probeta para cada medición aumente, lo que desemboca en un incremento de la densidad del producto polimérico en cada uno de los porcentajes de reemplazo. Por ello se establece que la densidad de la espuma es directamente proporcional a la cantidad de material lignocelulósico agregado, o de igual forma, es directamente proporcional al porcentaje de reemplazo de grupos OH.

La densidad de la espuma de PU asociada a un PR del 5% genera un aumento de aproximadamente $1,02 \text{ kg/m}^3$ en la espuma respecto a la formulación estándar, este cambio disminuye al momento de comparar los PR del 10% y el 15% con su formulación anterior inmediata, pues la diferencia entre ellas es de tan solo $0,66 \text{ kg/m}^3$ y $0,77 \text{ kg/m}^3$ respectivamente, tendencia que cambia al momento de evaluar el PR de 20%, de nuevo la diferencia aumenta y lo hace en el mayor valor medido, ya que genera un incremento en la densidad de $1,42 \text{ kg/m}^3$ respecto a su anterior formulación. Al hacer un estudio general, se establece que cada reemplazo de grupos OH del polioli comercial por biopolioli PR= 5%, 10%, 15% y 20%, causa un aumento en la densidad del 4,24%, 6,79%, 10,17% y 16,08% respectivamente comparado con la densidad obtenida para la formulación estándar del polímero termofijo.

La relación entre la masa y el volumen de los productos poliméricos como las espumas de PU está estrechamente ligada a la morfología de la misma, así como lo establece Orozco, la densidad depende de las características de las celdas presentes en el polímero, pues a menores densidades se tiene un mayor número de celdas abiertas, cualidad que se asocia a paredes y bordes finos que pueden causar el colapso de la estructura o imponer una baja resistencia al material¹¹⁸. Con el aumento de la densidad en el producto polimérico obtenido en la investigación, se obtiene un material más resistente y con un mayor número de celdas cerradas, pues, la densidad de la espuma aumenta a medida que hay menos aire o gas dentro del material, así, las paredes del mismo son más rígidas y en conjunto el material posee mejores propiedades mecánicas.

Mediante estudios morfológicos realizados, la literatura muestra cómo las celdas de una espuma de PU estándar tienen una geometría hexagonal y en gran parte son cerradas, pero, a medida que se añade material lignocelulósico como la CC a la formulación las celdas se van deformando hasta adquirir una forma de elipse, no obstante, mantienen su cualidad de ser estructuras cerradas e incluso se aumenta su cantidad¹¹⁹. De igual manera el estudio morfológico evidencia el posicionamiento de la biomasa en el cordón polimérico o pared divisoria entre los poros¹²⁰, lo cual refuerza la dependencia entre la densidad, la morfología y las

¹¹⁸ OROZCO, Belén. Formulación Y Caracterización De Espumas Fenólicas. Madrid, 2013, p.24-25.

¹¹⁹ PADRON, Gabriela et al. Op., cit., p. 159

¹²⁰ Ibíd.

propiedades mecánicas, otorgándole al producto obtenido mayor resistencia y mejoras estructurales.

De igual forma, Szycher en el Handbook de poliuretanos presenta gráficamente el cambio de las propiedades mecánicas de las espumas de PU a medida que aumenta la densidad del polímero, tal que los módulos de tensión y compresión, junto con la resistencia a la tracción y compresión crecen mientras que la densidad también lo hace¹²¹, con ello bajo fundamento teórico, se establece que las propiedades fisicomecánicas de las espumas de PU obtenidas en la investigación mejoran a medida que aumenta el PR pues estas son directamente proporcionales a la densidad.

De la mano con la resistencia a la tensión y a la compresión, dentro de las propiedades fisicomecánicas de las espumas de PU también se encuentra la conductividad térmica, esto referido al uso del termofijo como aislante térmico. Según Orozco, la conductividad térmica de igual forma depende de la morfología del polímero, pues las espumas de este tipo tienen un mejor uso como aislantes térmicos cuando el número de celdas abiertas es menor y cuando el tamaño de las mismas es más pequeño¹²². Por parte del estudio morfológico llevado a cabo por Padrón, se establece que el material polimérico cuenta con un menor tamaño de celdas debido a una restricción en el estiramiento de la cadena del polioli al momento de la formación, hecho causado por la adición de material lignocelulósico, de haber sido formado normalmente la espuma, presentaría un estiramiento longitudinal y por consiguiente celdas más grandes¹²³. De modo que a medida que aumenta el porcentaje de reemplazo de grupos hidroxilo del polioli comercial por biopolioli, la conductividad térmica del material decrece, pues el medio por el cual puede haber flujo de calor cambia sus cualidades y le es más difícil al calor llegar de una cara o superficie del material más caliente a otra menos caliente, por lo que, la conductividad térmica disminuye y la cualidad de material aislante incrementa. Esta dependencia también la muestra Orozco respecto a la difusión de agua y la humedad entre los poros del material, cualidades que aumentan cuando las celdas de la estructura son abiertas¹²⁴.

3.3.2 Absorción de agua. Según lo descrito en el apartado metodológico 2.3.2 para la determinación del porcentaje de absorción de agua, se cortaron probetas del material polimérico termofijo con dimensiones 4 cm x 4 cm x 2,5 cm de largo, ancho y espesor respectivamente, dichas espumas se muestran en la figura 26.

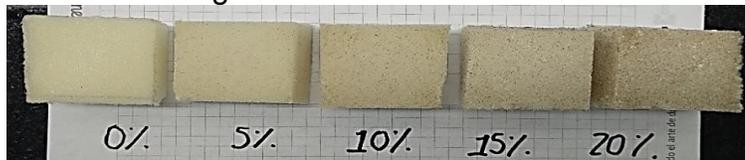
¹²¹ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 260.

¹²² OROZCO, Belén. Op., cit., p. 28.

¹²³ PADRON, Gabriela et al. Op., cit., p. 159.

¹²⁴ OROZCO, Belén. Op., cit., p. 28.

Figura 26. Probetas para determinar el porcentaje de absorción de agua.



Fuente: Elaboración propia.

Mediante el pesaje de cada una de las muestras antes y después de sumergir las espumas en un baño maría a 20°C durante dos horas, se estableció el porcentaje de absorción de agua para las espumas según la ecuación 26¹²⁵.

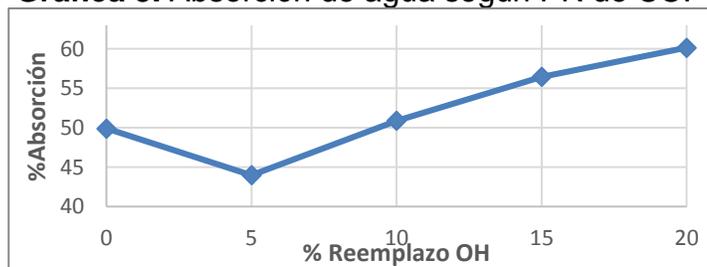
Ecuación 26. Absorción de agua para la espuma de PU.

$$\% \text{ Absorción} = \frac{m_f - m_o}{m_o} * 100\%$$

Donde m_f = masa húmeda en gramos y m_o = masa seca en gramos.

Los valores obtenidos para el porcentaje de absorción de cada espuma de poliuretano según su porcentaje de reemplazo de grupos OH del polioli comercial por cáscara de cacao, son mostrados en la gráfica 3.

Gráfica 3. Absorción de agua según PR de CC.



Fuente: Elaboración propia.

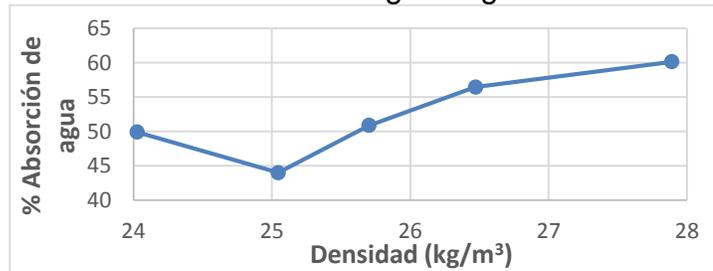
Mediante la gráfica 3 se puede observar el comportamiento de la absorción de agua del polímero. Bajo condiciones normales, la espuma estándar aproximadamente retiene el 50% de agua, pero este porcentaje se ve alterado al momento de empezar a reemplazar grupos OH del polioli comercial por material lignocelulósico, ocurre que al tener un PR del 5% la absorción de agua decrece a 44% aproximadamente, una vez el valor del PR sigue aumentando, la absorción de agua del material se restablece cerca al valor inicial y luego crece progresivamente junto con la inclusión de cáscara de cacao a la matriz polimérica.

¹²⁵ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 772.

De manera que en un comienzo la absorción de agua es inversamente proporcional al porcentaje de reemplazo de grupos OH, pero, esto sólo ocurre hasta un cierto valor de sustitución, posterior a ello la absorción de agua se vuelve directamente proporcional a la inclusión de biomasa dentro de la formulación.

Puesto a que la densidad del material obtenido es directamente proporcional al porcentaje de reemplazo de grupos OH del polirol comercial por CC, un comparativo entre la densidad y la absorción de agua, tendrá un comportamiento similar a la gráfica 3 como se puede ver en gráfica 4.

Gráfica 4. Absorción de agua según densidad.

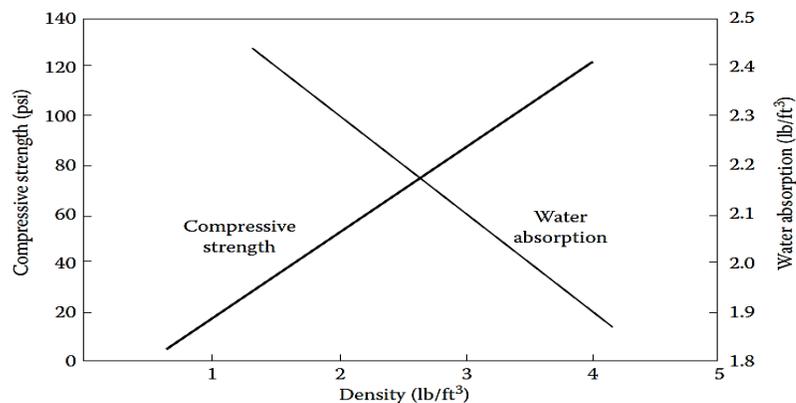


Fuente: Elaboración propia.

En efecto las gráficas 3 y 4 evidencian el mismo comportamiento, una trayectoria en la que, para un pequeño aumento de densidad, la absorción de agua del material disminuye, pero, a medida que sigue aumentando la densidad luego de dicho punto inicial, empieza a crecer la capacidad del polímero para absorber agua.

Según Szycher en el Handbook de poliuretanos, la absorción de agua asociada a una densidad de espuma de PU tiene un comportamiento como el descrito por la gráfica 5.

Gráfica 5. Comportamiento teórico de absorción de agua contra densidad.



Fuente: SZYCHER, Michael. Szycher's handbook of polyurethanes. Taylor & Francis Group. CRC Press, 2013. Second ed, p. 259.

De manera tal que para las espumas de PU formuladas se esperaría que la absorción de agua disminuyera, pues mientras aumenta el porcentaje de reemplazo de OH de igual forma la magnitud de la densidad crece. En un principio el PR del 5% obedece al apartado teórico, pero los reemplazos por encima de él van en contra de lo previsto, esto, debido a que el material lignocelulósico posee cualidades higroscópicas¹²⁶, la presencia de lignina y celulosa en el medio hace que la absorción de agua del material aumente, no por el hecho de que disminuya el componente A dentro de la formulación y se altere la relación entre masa y volumen, sino por el hecho de que a medida que el porcentaje de reemplazo es mayor, hay más cantidad de biomasa en la matriz que puede tomar dicha agua del medio y almacenarla en su estructura. Para el reemplazo del 5% de grupos OH la masa de cáscara de cacao no es la suficiente para compensar la pérdida de agua debida al aumento en la densidad, de modo que es la única formulación que se apega a la teoría, más allá del 5% los PR evaluados superan la barrera en que el aumento de la densidad debe ir de la mano con una reducción en la absorción de agua, pues la cantidad de biomasa presente es la suficiente para aumentar la absorción de agua en el polímero rígido.

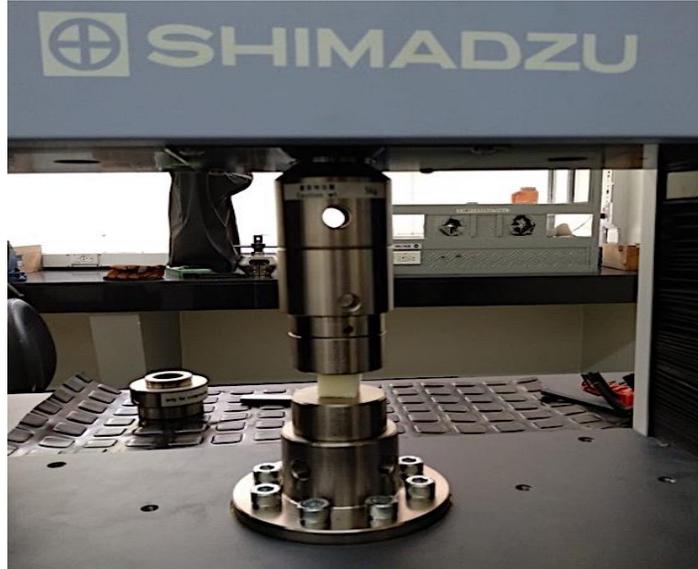
Orozco recalca la importancia de evaluar la capacidad de absorción de agua en materiales poliméricos como las espumas, pues esta propiedad a medida que aumenta hace que el producto disminuya sus propiedades térmicas y mecánicas¹²⁷, por lo que para materiales que contienen compuestos hidrófilos como la celulosa y la lignina, se debe hacer un estudio del medio de aplicación del producto, para que la humedad y temperatura del mismo mantengan al polímero trabajando bajo las especificaciones deseadas y la difusividad del agua presente en el entorno no afecte las propiedades fisicomecánicas del producto terminado. Bajo este criterio, en un ambiente controlado y de baja humedad, trabajar con las espumas de PU de un PR = 20% supone la mejor espuma en términos de propiedades fisicomecánicas, pero, bajo condiciones contrarias con humedades altas de operación, una espuma como la obtenida con el PR = 5% tendría una menor absorción de agua que la muestra estándar, una mayor densidad que la misma y un mejor carácter aislante en caso tal de que se use con dicho fin.

3.3.3 Resistencia a la compresión. Siguiendo lo propuesto en el apartado 2.3.3 (metodología para la medición de resistencia a la compresión) se realizó el ensayo de resistencia a la compresión del producto polimérico obtenido, con probetas cúbicas de 2 cm de arista puestas en una máquina universal de ensayos mecánicos marca Shimadzu como se muestra en la figura 27.

¹²⁶ PORRAS, M. Op., cit., p. 66.

¹²⁷ OROZCO, Belén. Op., cit., p. 65.

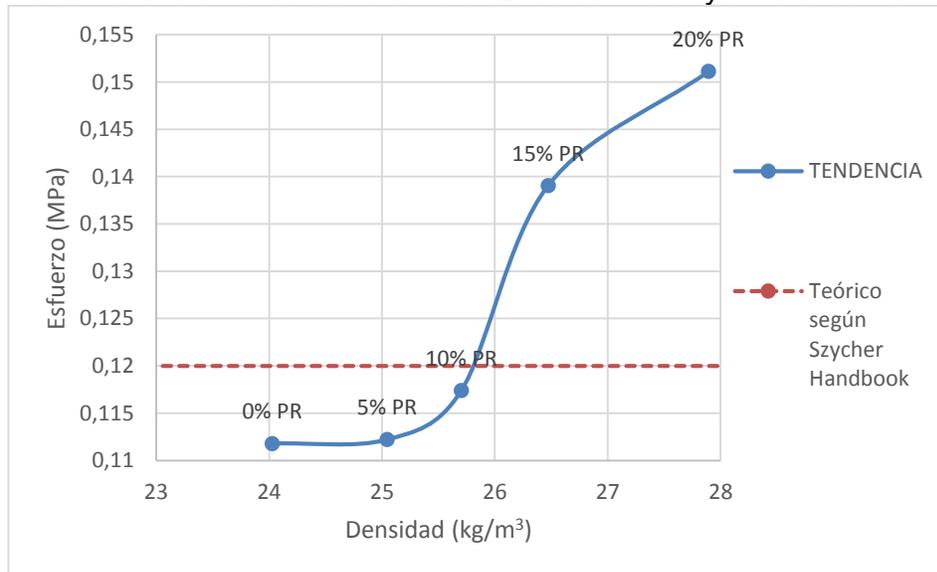
Figura 27. Muestra de espuma en máquina universal.



Fuente: Elaboración propia.

Haciendo uso del software del distribuidor, se obtuvieron los datos de esfuerzo y deformación para cada una de las espumas producidas según el porcentaje de reemplazo de grupos OH del polirol comercial por los de la cáscara de cacao, de manera tal que para cada probeta se determinó el esfuerzo máximo capaz de ser aplicado al material sin que se llegase a generar una deformación plástica (esfuerzo de fluencia). En la gráfica 6 se muestra el comportamiento del esfuerzo de fluencia mientras la densidad del material cambia.

Gráfica 6. Relación entre el esfuerzo de fluencia y la densidad.



Fuente: Elaboración propia.

Puede observarse cómo a medida que aumenta la densidad del material polimérico, el esfuerzo de fluencia tiene un comportamiento creciente, de manera que se establece una relación directamente proporcional entre la resistencia a la compresión de la espuma de poliuretano y la cantidad de grupos hidroxilo sustituidos por material lignocelulósico. Según lo planteado por Szycher, este comportamiento es el esperado, pues propiedades mecánicas como la resistencia a la tensión, la dureza y la resistencia a la tracción, aumentan a medida que la densidad de la espuma también lo hace¹²⁸; la mejora en esta propiedad de igual forma se ve reflejada en la gráfica 5.

Aunque en el ensayo de compresión el esfuerzo máximo que el material puede llegar a soportar hasta fracturarse es de mayor magnitud que el esfuerzo de fluencia, esta condición es poco frecuente en ambientes que trabajan con espumas rígidas, pues, cuando se sobrepasa el esfuerzo de fluencia, el material se ve alterado en su morfología debido a una deformación plástica, las propiedades cambian y como consecuencia, el estudio del polímero se vuelve poco predecible ya que la dependencia de las propiedades físico-mecánicas en este tipo de polímeros, está relacionada con la densidad y la morfología, de modo que, el referente establecido es la magnitud del esfuerzo de fluencia, por otro lado, las espumas rígidas de poliuretano en su uso común como relleno aislante, no se ven expuestas a medios de compresión como si podría pasar con las de espumas semiflexibles y su uso en cojinería.

Según el Handbook de poliuretanos, los valores normales de resistencia a la compresión oscilan entre 0,12 MPa y 0,31 MPa¹²⁹, de manera que las espumas con un porcentaje de reemplazo de OH del 15% y el 20% cumplen con el apartado teórico. Si bien las resistencias a la compresión de las espumas con 5% y 10% de reemplazo no se encuentran dentro del rango típico propuesto en la literatura, poseen magnitudes mayores de resistencia a la compresión que la evaluada para la espuma estándar de la investigación, material con el valor mínimo de esfuerzo de fluencia reportado como 0.1117 MPa.

Debido a los resultados obtenidos para la resistencia del material a la compresión y el evidente ajuste del comportamiento asociado a la densidad con lo propuesto por la teoría, es de esperarse que el resto de las propiedades mecánicas del polímero rígido también mejoren; en este material, propiedades como la resistencia a la tensión y la dureza, mantienen una relación directamente proporcional al porcentaje de reemplazo de grupos OH, pero, propiedades como la conductividad térmica aunque si de igual forma se ven afectadas, reflejan un cambio inversamente proporcional al porcentaje de reemplazo de hidroxilos¹³⁰. Cabe resaltar que este tipo de comportamientos sobre las propiedades físicas y

¹²⁸ SZYCHER, Michael. Op., cit., p. 260.

¹²⁹ *Ibíd.*, p.262.

¹³⁰ *Ibíd.*, p.260.

mecánicas, aplican para espumas de poliuretano de hasta un valor de 20% para reemplazo de hidroxilos del polirol comercial por OH contenido en el material lignocelulósico, pues, en caso de manejar espumas de un porcentaje mayor de reemplazo, el estudio se acerca cada vez más al máximo desconocido de porcentaje de reemplazo que permite mantener la estabilidad del producto, valor que empieza a verse reflejado tanto en características visibles de la espuma, como en la disminución de las propiedades fisicomecánicas del material, así como lo muestra Padrón en su estudio con espumas de poliuretano¹³¹.

¹³¹ PADRON, Gabriela et al. Op., cit., p.163.

4. ANÁLISIS COSTO – BENEFICIO

Para el estudio costo – beneficio se plantea un escenario de trabajo ubicado directamente en las fincas cacaoteras, esto con el fin de evitar gastos extra por transporte del residuo agroindustrial a sitios específicos de tratamiento y manipulación, con ello también se pretende tratar el material lignocelulósico lo más pronto posible, pues el transcurso de tiempo entre la cosecha y el tratamiento es el lapso donde la biomasa puede llegar a ser atacada por hongos que alteran las propiedades del residuo¹³².

Según los datos obtenidos en la investigación, la espuma de poliuretano que mejores propiedades fisicoquímicas presenta es la que contiene un porcentaje de reemplazo de grupos hidroxilo del 20%, ya que dentro de los porcentajes evaluados posee la resistencia a la compresión más alta, la mayor densidad y el mejor porcentaje de absorción de agua. Reuniendo las características anteriores se propone el uso hortícola del producto formulado con 20% de reemplazo para la siembra de especies vegetales, ya que las espumas destinadas a dicho uso deben estar en la capacidad de absorber agua para suplir la necesidad de la planta y también deben ser resistentes¹³³, debido a que se ubican al aire libre, expuestas a condiciones climatológicas variadas, a la presencia de plagas y malezas.

La base de cálculo a tomar es la orientada a la producción por lotes de 1kg de producto polimérico, comparando los costos de producción de la espuma mediante la formulación estándar (52% componente B y 42% componente A) y la formulación con 20% de porcentaje de reemplazo que mantiene constante la cantidad de MDI agregada al medio y el número total de equivalentes OH.

Para procesar el material lignocelulósico comúnmente se usaría un horno de secado para retirar la humedad de la cáscara, un molino para llevar la biomasa seca a un tamaño de partícula apropiado (88µm - 150µm) y un silo de almacenamiento para tener el material disponible, pero, al ubicar el tratamiento del material en la finca cacaotera se proponen las siguientes tres condiciones y equipos, con el fin de reducir costos, ocupar el menor espacio posible del terreno y hacer del proceso lo menos complejo posible para el agricultor:

- Secado al sol: la cáscara de cacao se da en climas de entre 24°C y 28°C¹³⁴, por lo que se puede aprovechar el factor geográfico para secar el material. Oddoye y otros¹³⁵, proponen un corte físico previo para aumentar la superficie de secado, luego exposición al sol durante 24 horas para una primera

¹³² ODDOYE, E et al. Op., cit., p.30.

¹³³ FENOCOL. Fenocol Agrícola. Catálogo de productos. Ultrafoam. Valle del Cauca, 2017. Disponible en: <http://fenocolagricola.com/ultrafoam/>

¹³⁴ MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL & FEDECACAO. Guía ambiental para el cultivo del cacao. Segunda Edición. Colombia, diciembre de 2013. p. 38.

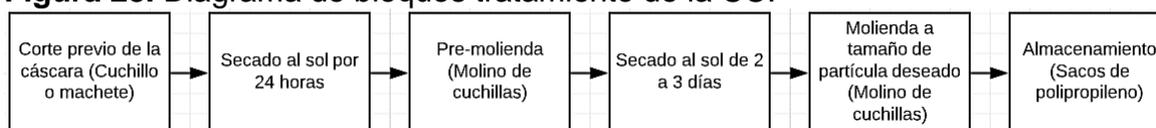
¹³⁵ ODDOYE, E et al. Op., cit., p.30.

reducción de la humedad y posteriormente una molienda, antes de pasar al último secado del material que se realiza durante dos o tres días dependiendo de la intensidad del sol.

- Molienda en molino de cuchillas: esta molienda permitirá reducir el material al tamaño de partícula requerido en la formulación, pues el molino de cuchillas es el equipo más efectivo para trabajar este tipo de materiales¹³⁶.
- Almacenamiento en sacos con bolsa: este tipo de sacos están fabricados con fibras de polipropileno y contienen una bolsa de polietileno dentro¹³⁷, debido al diseño del empaque se asegura una alta impermeabilidad al medio para evitar el cambio en la humedad del producto y el ataque de hongos; además, permiten la recolecta directa desde el molino y un transporte fácil. Puesto a que estos sacos son usados en la industria agrícola, puede que el agricultor ya cuente con este material.

La figura 28 muestra el diagrama de bloques para el procesamiento de la cáscara de cacao.

Figura 28. Diagrama de bloques tratamiento de la CC.



Fuente: Elaboración propia.

Según los criterios anteriores se debe considerar la inversión por parte del productor únicamente en un molino de cuchillas y en bolsas con saco para el almacenamiento del material (en caso tal de no contar con ellos), se busca ambos requerimientos sean pequeños, pues para el procesamiento de 1kg de espumas de PU no se requiere gran cantidad de molienda y por ende no se genera una gran cantidad de biomasa procesada que almacenar; así, se propone disponer de los sacos de polipropileno más pequeños del mercado con fines agrícolas (23 kilogramos) y un molino de cuchillas de procesamiento bajo que permita máximo en 6 lotes llenar el saco contenedor, pues entre más grande sea el procesamiento del equipo más grande será la inversión para el agricultor y serán más altos los costos energéticos debido a la potencia del equipo. El corte previo se lleva a cabo por un medio físico, por lo que cuchillos o machetes funcionan y son herramientas con las que comúnmente cuentan los agricultores, de modo que no requieren ser compradas, por otro lado, el secado al sol requiere de bandejas para poner la biomasa al sol, material con el que cuentan las fincas cacaoteras, ya que parte del

¹³⁶ NREL. Preparation of Samples for Compositional Analysis. Laboratory Analytical Procedure NREL 2008, NREL/TP-510-42620. Estados Unidos. 2008. p.5.

¹³⁷ COMPAÑÍA DE EMPAQUES. Sacos con bolsa. Colombia, 2016. Disponible en: <http://ciaempaques.com.co/es/producto/sacos-con-bolsa>

proceso de maduración del grano del cacao se realiza colocándolo al sol en ellas, por lo que tampoco deben ser adquiridas.

Para poder determinar el costo de producción del producto deseado se requieren los costos de las materias primas a utilizar, datos presentados en la tabla 13.

Tabla 13. Materias primas y precios.

Materia prima	Precio (COP/kg)
Componente A para espumas de PU	18.500
Componente B para espumas de PU	18.500
Cáscara de cacao	0

Fuente: Elaboración propia.

Haciendo uso de los datos del apartado 3.2.1 (Formulación de las espumas) se determina la cantidad de componente A y de componente B requerido para la producción de 1 kg de espuma estándar y la cantidad tanto de los componentes A y B como de material lignocelulósico para la misma espuma, pero con un reemplazo del 20% de grupos OH del polirol comercial por hidroxilos del material lignocelulósico. Datos presentados en la tabla 14.

Tabla 14. Costo de producción de la espuma.

Formulación	Estándar		20 %	
	Cantidad (kg)	Precio (COP/kg)	Cantidad (kg)	Precio (COP/kg)
Componente A	0,52	9.620	0,52	9.620
Componente B	0,42	8.880	0,38	7.030
Cáscara de cacao	0	0	0,063	0
Total		18.500		16.650

Fuente: Elaboración propia.

Desde una primera perspectiva el costo de producción de 1kg de espuma de poliuretano rígida se ve reducido debido a la inclusión de la cáscara de cacao tratada, pues la materia prima no tiene costo alguno y su uso reduce la cantidad requerida de componente B, pero, se debe tener en cuenta que para incluir el material de manera exitosa a la matriz este debe ser secado y molido, resaltando que el proceso de molienda tiene un gasto energético asociado al equipo utilizado.

En el cuadro 2 se presentan algunas características del molino de cuchillas propuesto para la transformación de la materia, también se muestra la propuesta de almacenamiento para el material una vez ha sido tratado.

Cuadro 2. Materiales y especificaciones.

Equipo - Material	Especificaciones
 <p data-bbox="380 615 641 646">Fuente: Alibaba¹³⁸</p>	<p data-bbox="922 317 1268 348">Referencia: XT - YF 500</p> <p data-bbox="911 352 1279 384">Material: Acero inoxidable</p> <p data-bbox="889 388 1300 420">Procesa: Alimentos y plantas</p> <p data-bbox="964 424 1224 455">Capacidad: 4 kg/h</p> <p data-bbox="761 459 1430 491">Molienda: Cuchillas rotativas de gran velocidad</p> <p data-bbox="943 495 1247 527">Certificación: CE ISO</p> <p data-bbox="992 531 1198 562">Voltaje: 220 V</p> <p data-bbox="976 567 1214 598">Potencia: 1,1 kW</p> <p data-bbox="943 602 1247 634">Precio: 789.375 COP</p>
 <p data-bbox="342 955 678 987">Fuente: Mercadolibre¹³⁹</p>	<p data-bbox="854 690 1333 722">Saco de polipropileno verde oliva.</p> <p data-bbox="984 726 1203 758">Marca: Rothco.</p> <p data-bbox="964 762 1222 793">Capacidad: 23 kg.</p> <p data-bbox="751 798 1442 867">Protección UV que resiste hasta 6 meses bajo el sol.</p> <p data-bbox="769 871 1424 940">Material impermeable, inocuo y resistente a la humedad.</p> <p data-bbox="849 945 1344 976">Precio: 75.999 COP x15 unidades.</p>

Fuente: Elaboración propia.

El molino de cuchillas trabajará tanto para el pre-molido antes del secado de 2 a 3 días, como en la molienda final. En la tabla 15 se muestran los tiempos de operación y los costos asociados.

Tabla 15. Costo energético.

Equipo	Precio (COP) kWh ¹⁴⁰	Precio (COP) kWh para 1,1 kW	Tiempo de trabajo (h)		Costo asociado (COP)
			Pre-molienda	Molienda final	
Molino de cuchillas	459,09	504,999	0,067	0,15	109,58

Fuente: Elaboración propia.

Una vez se ha calculado el costo energético para el tratamiento del material lignocelulósico requerido para la producción de 1kg de espuma de PU, se suma el

¹³⁸ ALIBABA. Swing milling knife machine. Disponible en: https://www.alibaba.com/product-detail/500g-swing-milling-machine-spice-mill_60641403030.html?spm=a2700.7724838.2017115.359.797a15440MIZXC

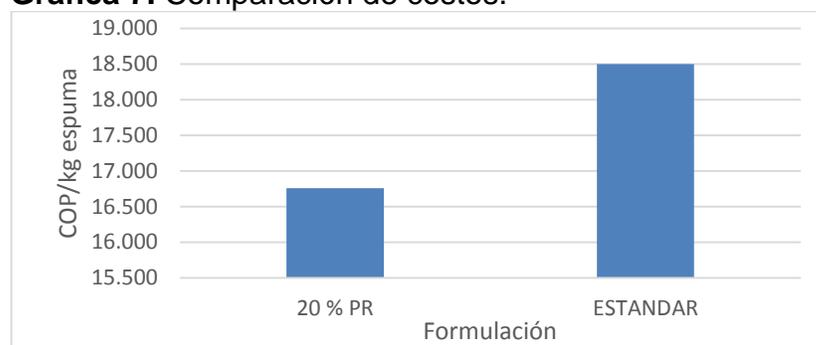
¹³⁹ MERCADOLIBRE. Saco de polipropileno verde oliva ROTHCO. Disponible en: https://articulo.mercadolibre.com.co/MCO-484538305-saco-de-arena-de-polipropileno-verde-oliva-15-piezas-_JM?quantity=1

¹⁴⁰ EMSA. Electrificadora del Meta. Tarifas de energía eléctrica. Diciembre de 2018. Información Disponible en: <http://www.electrificadoradelmeta.com.co/newweb/tarifas-energia-2-2/#1516652987351-069f33b3-d469>.

valor obtenido con anterioridad para la producción con inclusión de material lignocelulósico, dando un total de 16.759,58 COP/kg de espuma, este precio no incluye la inversión en el molino de cuchillas, ni los sacos de polipropileno, pues al tratar el material calculado en los apartados anteriores no habría necesidad de almacenar cáscara seca molida, toda sería usada en la formulación de la espuma, también, debido al ambiente de trabajo puede que ya se cuente con este material. Pero, en caso tal de procesar CC mediante la máxima capacidad del molino de 4 kg/h, se requerirían de un poco menos de 6 lotes para llenar el saco contenedor, generando un valor extra de 844 COP/lote referido al precio del saco.

Con los precios evaluados anteriormente se realiza la comparación expuesta en la gráfica 7.

Gráfica 7. Comparación de costos.



Fuente: Elaboración propia.

Para una producción de 1 kg de espuma de poliuretano se reduce el costo en un 9,41% debido a la inclusión de material lignocelulósico en la matriz polimérica, basada en el reemplazo de grupos OH.

Según Barón, Colombia cuenta con 165.000 hectáreas de cacao, donde la producción neta del grano del cacao son 54.000 toneladas al año¹⁴¹. Mediante el dato anterior se infiere que en promedio 1 hectárea (10.000 m²) sembrada con árbol de cacao produce 327,27 kg de granos de cacao al año, y sabiendo que la cosecha del fruto se realiza cada 30 días en promedio¹⁴², se da una producción por hectárea mensual de granos de cacao aproximada de 27,27 kg; además, ha de tenerse en cuenta que se genera el residuo agroindustrial tratado, masa que representa el 67% del fruto total¹⁴³, así, dicha hectárea de árbol de cacao mensualmente también produce 55,37 kg de cáscara al mes que pueden ser aprovechadas. Con los datos anteriores, también se infiere que, para producir el kilogramo de espuma de poliuretano tomado como base de cálculo, se requiere de la cáscara producida por 0,001138 hectáreas de cultivo o su equivalente de 11,38 m².

¹⁴¹ BARÓN, J. El cultivo del cacao; un negocio rentable, competitivo y ambientalmente sostenible en Colombia. FEDECACAO. Colombia, 2016. p.2.

¹⁴² *Ibíd.*, p.16.

¹⁴³ ODDOYE, E et al. Op., cit., p.24.

La relación costo – beneficio puesta en la ecuación 27 ofrece una valoración cuantitativa para determinar la viabilidad de un proyecto de este tipo en una determinada compañía o microempresa.

Ecuación 27. Relación costo - beneficio.

$$\frac{B}{C} = \frac{\text{Beneficios netos}}{\text{Inversión} + \text{CMO}}$$

Donde los beneficios netos hacen referencia al efecto monetario positivo y negativo debido a la implementación del proyecto (dinero que ingresa y dinero que deja de ingresar), la inversión es el capital requerido para comprar maquinaria e instalaciones y el CMO se refiere a los costos de operación y mantenimiento de la misma maquinaria.

El criterio de aceptación del proyecto se da a medida que la relación costo – beneficio es mayor a la unidad, pues esta indica que, por cada unidad de gastos en inversión, mantenimiento y operación, se está percibiendo más de la unidad en ingresos gracias a la puesta en marcha de dicho proyecto¹⁴⁴. En general este tipo de estudios se lleva a cabo en un periodo definido de tiempo, pues de dicho periodo de tiempo, dependerá el valor de salvamento de la maquinaria o su valor en libros para la venta en caso tal de finalizar el proyecto, también dependen de una tasa de descuento establecida por promotores públicos (tasa de interés social) o privados (tasa de interés de oportunidad del inversionista). Luego de llevar todos los costos a un valor presente neto se aplica la ecuación 27, tal que, los beneficios netos serán los ingresos generados por año debido a la comercialización de las espumas de PU rígidas traídos a valor presente respecto a una tasa de interés anual establecida por el promotor, el CMO será el costo anual de operación y mantenimiento del molino de cuchillas y, por último, la inversión será el valor de 789.375 COP referido maquinaria requerida. Así, la relación a cumplir para que el proyecto genere más ingresos que gastos en la empresa sería la expresada en la ecuación 28, según la industria que lo desee implementar, sus gastos y la forma de producción.

Ecuación 28. Relación costo – beneficio a satisfacer.

$$\frac{B}{C} = \frac{\text{Valor presente de beneficios (según tiempo de estudio)}}{789.375 + \text{CMO (asociado al tiempo de estudio)}} > 1$$

De manera que, si se pensara en un periodo de estudio corto en el que los equipos no requieran mantenimiento, y los costos de operación sean muy bajos

¹⁴⁴ ROCHE, H. Indicadores de rentabilidad económica y criterios de decisión. Análisis económico de proyectos de inversión. 2016. p.9. Disponible en: http://eva.fcea.edu.uy/pluginfile.php/95664/mod_resource/content/1/2.%20HR2016%20%20Indicadores%20Rentabilidad_doc.pdf

comparados con el valor de la inversión, se aproxima C a 789.375 y la dependencia de la relación B/C estará fija sobre el valor presente de los beneficios, tal que desde que B sea mayor a 789.375 se obtendrá ganancia en el proyecto y entre más se aleje de la unidad por encima, mayor será el beneficio que traiga su implementación. Beneficios monetarios extra pueden llegar a ser contemplados en caso tal de generar más material molido del requerido, ya que se puede venderlo para uso en abono, relleno o fibra dietaria en alimentación de animales, esta actividad podría generar dinero extra que aumentaría la magnitud de B y haría aún más viable la implementación del proyecto en la compañía.

5. CONCLUSIONES

- Se realizó la caracterización de la cáscara de cacao trinitario, obteniendo un valor de humedad del 76%, una magnitud del 4,59% de celulosa (base seca) y 49,56% de lignina (base seca); el que la cáscara de cacao trinitario cuente con 76% de agua es un valor esperado, pues la biomasa en su mayoría contiene agua, celulosa y lignina. Al comparar la cáscara de cacao trinitario con otros materiales lignocelulósicos como la cáscara del mango y la cascarilla de arroz, el cacao contiene 2,56 veces menos celulosa que la cáscara de mango y 6,27 veces menos celulosa que la cascarilla de arroz, respecto a la lignina, la cáscara de cacao supera 13,18 veces en cantidad a la cáscara de mango y 1,63 a la cascarilla de arroz. Mediante la determinación del número de OH, también se estableció que la cáscara de cacao cuenta con 207,88 mg KOH/g, de manera que este material lignocelulósico funciona según el apartado teórico como biopoliol en la formulación de espumas rígidas de poliuretano.
- Debido al No. OH para la cáscara de cacao trinitario, se pueden obtener espumas de poliuretano rígidas con cáscara de cacao como sustituto parcial del polioliol comercial en la matriz polimérica. Reemplazar polioliol comercial por cáscara de cacao genera un cambio en el producto obtenido en cuanto a tonalidad, velocidad de formación y volumen final. A medida que se agrega más cáscara de cacao la espuma se torna café, lo cual protege al material de la degradación por los rayos UV; por otro lado, la variación en el volumen se debe a la extracción del agente de espumado contenido en el componente A, que al ser extraído, también hace que varíe la velocidad de formación, pues la reacción ocurre más rápido ya que en el medio hay menos cantidad de componente A disponible para reaccionar con el componente B.
- Tanto la densidad, como el porcentaje de absorción de agua y la resistencia a la compresión, evidencian un comportamiento directamente proporcional al porcentaje de reemplazo de grupos OH del polioliol comercial por los OH disponibles en el material lignocelulósico. En los productos obtenidos con porcentaje de reemplazo de 5%, 10%, 15% y 20% la densidad aumenta en un 4,24%, 6,79%, 10,17% y 16,08% respectivamente, comparado con la densidad obtenida para la formulación estándar del polímero termofijo. Para la absorción de agua, en un comienzo la magnitud decrece de 50% a 44% (PR del 5%), posterior a ello la absorción de agua se vuelve directamente proporcional a la inclusión de biomasa dentro de la formulación y aumenta hasta 60% (PR del 20%). En cuanto a resistencia a la tensión, sólo las espumas con 15% y 20% de reemplazo, se ubican dentro del rango teórico de resistencia para espumas de PU entre 0,12 – 0,31 MPa. De acuerdo al comportamiento evidenciado en las propiedades fisicomecánicas de las espumas obtenidas, la información bibliográfica y la teoría, puede esperarse que propiedades como la resistencia a la tensión y la dureza también tengan un incremento debido a la inclusión de

cáscara de cacao dentro de la formulación, al igual que una mejora en el carácter aislante del material (reducción en la conductividad térmica).

- Se determinó que la mejor espuma evaluada en la investigación fue la de un porcentaje de reemplazo de grupos OH del 20%, pues presenta los valores máximos de densidad, absorción de agua y resistencia a la compresión, la magnitud de dichas propiedades es de 27,90 kg/m³, 60,15% y 0,1511 MPa respectivamente.
- Se realizó el análisis de costos, determinando que, al usar un porcentaje de reemplazo de grupos OH del 20% se reducen los costos de producción en un 9,41% respecto a una formulación estándar de espumas de poliuretano, aun cuando el estudio contempla nuevos gastos por consumo energético, debido al uso un molino de cuchillas.

6. RECOMENDACIONES

- Para la selección de la muestra en el campo se recomienda hacerlo bajo un muestreo para garantizar la representatividad de las muestras.
- Se recomienda realizar pruebas de porcentaje de lignina, celulosa y hemicelulosa a los diferentes tipos de cáscara de cacao, pues la información bibliográfica sobre la caracterización fisicoquímica de este material es limitada y se requiere de una amplia base de datos para establecer un rango teórico confiable de las cantidades de estos biocompuestos en la biomasa.
- Al momento de llevar a cabo la caracterización fisicoquímica del material lignocelulósico es importante considerar el tiempo que transcurre entre el estudio y la cosecha, pues, durante este tiempo el material puede perder algunos azúcares por degradación e incluso, alterar la composición química debido a la interacción con el medio ambiente.
- De ser posible se recomienda llevar a cabo investigaciones de este tipo con los reactivos y aditivos para la formación del poliuretano por aparte, ya que el usar componente A y B si bien reduce en una gran magnitud los costos de la investigación, también ubica al poliol en mezcla con aditivos y no es posible separarlo. Por otro lado, tener los reactivos por separado permite saber con exactitud información como los calores de formación estándar para establecer el calor de reacción específico y reportarlo.
- Se sugiere llevar a cabo el estudio de la variabilidad en las dimensiones del polímero obtenido a lo largo del tiempo, ya que la estabilidad dimensional puede verse afectada por factores como la exposición al medio ambiente, las materias primas de producción, e incluso, por las características del medio de formación al momento de llevar a cabo la reacción entre el poliol y el isocianato.
- Puesto a que el máximo porcentaje de reemplazo de grupos OH evaluado en la investigación generó el producto con mejores propiedades fisicomecánicas, se recomienda investigar hasta qué punto máximo de porcentaje de reemplazo se obtiene un polímero rígido estable y conforme a las especificaciones, antes de que las propiedades decrezcan y el material no cumpla los estándares.

- Aunque las investigaciones en materiales lignocelulósicos usados como refuerzo en matrices poliméricas sean cada día más, es importante seguir evaluando otros residuos agroindustriales en este tipo de formulaciones, esto con el fin de reducir la dependencia a los productos derivados de fuentes no renovables como el petróleo y aportar al cuidado del medio ambiente, aprovechando el potencial de materiales que parecieran no tener alguna cualidad más que la de ser un residuo del proceso de producción.

BIBLIOGRAFÍA

AGRAWAL, A. et al. PU Foam Derived from Renewable Sources: Perspective on Properties Enhancement: An Overview, *European Polymer Journal* (2017), 57h. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.08.022>.

ASHIDA, Kaneyoshi. Thermosetting Foams En: LANDROCK, Arthur. Handbook of Plastic Foams: types, properties, manufacture and applications. Plastics Technical Evaluation Center (PLASTEC). New Jersey, 1995, p.11-220.

ASTM. Standard Test Method for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics. Estados Unidos. ASTM, 2012. 4h (D 1621 – 00). Disponible en: <http://file.yizimg.com/175706/2012010316223441.pdf>.

ATEPA. Libro Blanco del Poliuretano Proyectado: Guía de ventajas y soluciones de espuma rígida de poliuretano proyectado para aislamiento térmico, acústico e impermeabilización, conforme al CTE. Asociación Técnica del Poliuretano Aplicado. Madrid, 2010.

BARRAGÁN, Blanca et al. Utilización de Residuos Agroindustriales. En: *Revista Sistemas Ambientales* [en línea]. Vol. 2, No 1 (2008). p. 44-50. https://www.researchgate.net/profile/Blanca_Barragan/publication/310441706_UTILIZACION_DE_RESIDUOS_AGROINDUSTRIALES/links/582d2bcb08ae004f74b94c1c/UTILIZACION-DE-RESIDUOS-AGROINDUSTRIALES.pdf.

BELLIDO, Carolina. OBTENCIÓN DE BIOETANOL 2G A PARTIR DE HIDROLIZADOS DE PAJA DE TRIGO. FERMENTACIÓN CONJUNTA DE LOS PENTA Y HEXA CARBOHIDRATOS CON *Pichia stipitis*. Valladolid, 2013, 178h. Tesis Doctoral. Universidad de Valladolid. Disponible en: <https://uvadoc.uva.es/bitstream/10324/4556/1/TESIS501-140301.pdf>.

BUN-CA. Manuales sobre energía renovable: Biomasa/ Biomass. Fortalecimiento de la Capacidad en Energía Renovable para América Central. Costa Rica. 1º Edición. 2002. 56h. ISBN: 9968-904-02-3. Disponible en: <http://www.bionica.info/biblioteca/BUNCA2002Biomasa.pdf>.

CARRIÇO, C et al. Production and characterization of polyurethane foams from a simple mixture of castor oil, crude glycerol and untreated lignin as bio-based polyols, *European Polymer Journal* (2016), 28h. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.10.012>.

CIDEMCO. Determinación de la conductividad térmica (UNE 92202:1989). España. CIDEMCO 5h. [En línea]. <https://arelux.com/certificados-y-ensayos/ensayo-cidemco-imperlux-termic.pdf>.

CORPOICA. Plan Estratégico de Ciencia, Tecnología e Innovación del Sector Agropecuario Colombiano (2017-2027), 2016. 161h. [en línea]. <http://www.colombiacompetitiva.gov.co/sncei/Documents/pectia-terminado.pdf>.

DANE. Cuenta Ambiental y Económica de Flujo de Materiales – Residuos Sólidos 2012- 2015p. Boletín Técnico. Bogotá D.C, 2017. 17h. [En línea]. https://www.dane.gov.co/files/investigaciones/pib/ambientales/cuentas_ambientales/cuentas-residuos/BT-Cuenta-residuos-2015p.pdf.

FEDECACAO. El beneficio y características físico químicas del cacao (*Theobroma cacao* L.). Bogotá: Produmedios, 2004. 32h. ISBN 958-33-6154-2. Disponible en línea [portal FEDECACAO: https://www.fedecacao.com.co/portal/images/recourses/pub_doctecnicos/fedecacao-pub-doc_06B.pdf](https://www.fedecacao.com.co/portal/images/recourses/pub_doctecnicos/fedecacao-pub-doc_06B.pdf).

FEDECACAO. En 2017 Colombia alcanzó nuevo récord en producción de cacao [en línea]. <http://www.fedecacao.com.co/portal/index.php/es/2015-04-23-20-00-33/551-en-2017-colombia-alcanzo-nuevo-record-en-produccion-de-cacao>

FELDMAN, D. & BARBALATA, A. Synthetic Polymers. Technology, Properties, Applications. Chapman & Hall, 1996. First Edition. ISBN 0 412 71040 4.

FIGUEREDO SOBRINHO, Francisco. Coconut shell lignin-based polyurethanes as potential controlled release fertilizers system. Fortaleza, 2017, 161h. Trabajo de pos-grado (Maestro en Química). Universidad Federal de Ceará. Centro de Ciencias. Disponible en repositorio en línea de la Universidad Federal de Ceará: <http://www.repositorio.ufc.br/handle/riufc/23667>.

GARCÍA, W. y VELÁSQUEZ, L. Evaluación del Uso de Fibras Lignocelulósicas para el Reforzamiento de Espumas de Poliuretano a Nivel Laboratorio. Proyecto integral de grado. Fundación Universidad de América. Bogotá, Colombia. 2018, 111h. Disponible en repositorio de la Fundación Universidad de América.

GIBSON, Lorna and ASHBY, Michael. Cellular Solids: Structure and Properties. Cambridge. Second Edition, 1997. 536p. Cambridge Solid State Science Series: Cambridge University Press. DOI: 10.1017/CBO9781139878326.

GREGORI, Bárbara y RANGEL, Norma. Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopia FTIR y RMN (¹H y ¹³C). Revista Iberoamericana de Polímeros [online]. 2008, vol.9, 13h. Disponible en: <https://www.researchgate.net/publication/28268984> Caracterización estructural de poliuretanos mediante espectroscopia FTIR y RMN ¹H y ¹³C.

HUANG, G. y WANG, P. Effects of preparation conditions on properties of rigid polyurethane foam composites based on liquefied bagasse and jute fibre. Elsevier,

Polymer Testing, 2017, Volume 60, p. 266-273. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2017.04.006.

INSTITUTO COLOMBIANO DE NORMAS TÉCNICAS Y CERTIFICACIÓN. Compendio de normas para trabajos escritos. NTC-1486- 6166. Bogotá D.C.: El instituto, 2018. ISBN 9789588585673 153 p.

LANDROCK, A. "Additives, fillers and reinforcements". Handbook of Plastic Foams. Nueva Jersey, (1995). Noyes Publications: 278-315. Citado por: OROZCO, Belén. FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS FENÓLICAS TIPO RESOL REFORZADAS CON LIGNOSULFONATO CÁLCICO Y CON PARTÍCULAS DE "PINUS RADIATA". Madrid, 2013, 263h. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Disponible en repositorio de reproducción académica: <http://eprints.ucm.es/23809/>.

MERLINI, C., et al. Influence of fiber surface treatment and length on physico-chemical properties of short random banana fiber-reinforced castor oil polyurethane composites. Polymer Testing 30. Brazil, 2011. p.833–840. Disponible en: <https://kundoc.com/pdf-influence-of-fiber-surface-treatment-and-length-on-physico-chemical-properties-o.html>

MINISTERIO DE AGRICULTURA Y DESARROLLO RURAL & FEDECACAO. Guía ambiental para el cultivo del cacao. Segunda Edición. Colombia, 2013.127h. Disponible en: https://www.fedecacao.com.co/site/images/recourses/pub_doctecnicos/fedecacao-pub-doc_05B.pdf

MINISTERIO DE AMBIENTE. Colombia en el Protocolo – Antecedentes. [En línea]. <http://www.minambiente.gov.co/index.php/component/content/article/196-plantilla-asuntos-ambientales-y>.

MORALES, J et al. ¿Qué sabe usted acerca de...Cacao? Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas [en línea] 2012, 43. p.79-81. Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57928311010> ISSN 1870-0195.

NACIONES UNIDAS. Día Internacional de la Preservación de la Capa de Ozono, 16 de septiembre. [En línea]. <http://www.un.org/es/events/ozoneday/background.shtml>.

NATIONAL RENEWABLE ENERGY LABORATORY. Determination of Total Solids in Biomass and Total Dissolved Solids in Liquid Process Samples. Estados Unidos. LAP, 2008. 9h (NREL/TP-510-42621).

_____. Preparation of Samples for Compositional Analysis. Laboratory Analytical Procedure NREL 2008. Estados Unidos. LAP, 2008. 12h (NREL/TP-510-42620)

OCAMPO, Jhon. CRITERIOS DE FORMULACIÓN DE ESPUMAS FLEXIBLES DE POLIURETANO MDI BASADOS EN LA EVALUACIÓN CUALITATIVA DE PROPIEDADES FINALES REALIZADAS A NIVEL LABORATORIO. Bogotá D.C., 2012, 117h. Trabajo de grado para optar por título de Magister en Ingeniería Química. Universidad Nacional de Colombia. Disponible en repositorio en línea: www.bdigital.unal.edu.co/8530/.

OROZCO, Belén. FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS FENÓLICAS TIPO RESOL REFORZADAS CON LIGNOSULFONATO CÁLCICO Y CON PARTÍCULAS DE "PINUS RADIATA". Madrid, 2013, 263h. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Disponible en repositorio de reproducción académica: <http://eprints.ucm.es/23809/>.

OTTO, G et al. Mechanical properties of a polyurethane hybrid composite with natural lignocellulosic fibers, *Composites Part B* (2016), 24h. DOI: 10.1016/j.compositesb.2016.11.035.

ÖZGÜR, M., & OKSMAN, K. (2008). Novel nanocomposites based on polyurethane and micro fibrillated cellulose. *Composites Science and Technology*, 68(3-4), 908–914. DOI: 10.1016/j.compscitech.2007.08.008.

PADRON-GAMBOA, Gabriela et al. Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola: Propiedades físicas y de biodegradabilidad. *Rev. Soc. Quím. Méx* [online]. 2004, vol.48, n.2, pp.156-164. Disponible en: ISSN 0583-7693. http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0583-76932004000200009&lng=es&nrm=iso.

PETTERSEN, Roger. The Chemical Composition of Wood. En: ROWELL, Roger et al. *The Chemistry of Solid Wood*. American Chemical Society. United States, 1984. p. 57-126.

PLASTICS EUROPE. *Plastics – the Facts 2017*. [En línea]. http://www.plasticseurope.org/application/files/5715/1717/4180/Plastics_the_facts_2017_FINAL_for_website_one_page.pdf.

PORRAS CÁRDENAS, María. Evaluación de la incorporación de celulosa de bagazo de caña en la síntesis de espumas de poliuretano. Medellín, 2013, 93h. Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico. Universidad Pontificia Bolivariana. Facultad de Ingeniería Química. Disponible en repositorio en línea de la Universidad Pontificia Bolivariana: <https://repository.upb.edu.co/handle/20.500.11912/1470>.

_____, María et al. Obtención de espumas de poliuretano con materiales

lignocelulósicos. Revista Investigaciones Aplicadas [online]. 2012, vol. 6, n. 2, pp. 93-102, dic. 2012. ISSN 2011-0413. Disponible en: <https://revistas.upb.edu.co/index.php/investigacionesaplicadas/article/view/1504/1484>.

PRINSEN, P. Composición química de diversos materiales lignocelulósicos de interés industrial y análisis estructural de sus ligninas. Instituto de Recursos Naturales y Agrobiología De Sevilla (IRNAS). Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC). Universidad de Sevilla. Sevilla, 2010, 82h. Disponible en: <http://digital.csic.es/bitstream/10261/66265/1/Composici%C3%B3n%20qu%C3%A1mica%20de%20diversos%20materiales%20lignocelul%C3%B3sicos.pdf>.

PROAÑO, A., et al. Desarrollo de un Material Compuesto de Matriz de Poliuretano Rígido Reforzado con Fibra de Raquis De Palma Africana. Escuela Politécnica Nacional. Ecuador. Revista Politécnica - septiembre 2015, Vol. 36, No. 2. 7h.

ROSERO DELGADO, Ernesto. Impacto de la producción de biomasa de *Auricularia auricula*, utilizando residuos agroindustriales contaminantes en el Ecuador. La Habana, 2016, 28h. Trabajo de investigación. Instituto Superior Politécnico “José Antonio Echeverría”. DOI: 10.13140/RG.2.2.23142.63041.

ROZMAN, H.D. YEO, Y.S. TAY, G.S. ABUBAKAR, A. The mechanical and physical properties of polyurethane composites based on rice husk and polyethylene glycol. *Polymer Testing* 22, 2003, pag 617–623. DOI: 10.1016/S0142-9418(02)00165-4}.

SÁNCHEZ QUEZADA, Johanna. Evaluación energética de cáscaras de cacao nacional y CCN-51. Cuenca, 2013, 128h. Trabajo de pos-grado (Maestro en Planificación y Gestión Energéticas). Universidad de Cuenca. Facultad de Ciencias Químicas. Disponible en repositorio en línea de la Universidad de Cuenca: <http://dspace.ucuenca.edu.ec/handle/123456789/4508>.

SAUNDERS, J, and KLEMPNER, D. Fundamentals of foam formation. *Handbook of Polymeric Foams and Foam Technology* Munich. (2004). Hanser: 5-15. Citado por: OROZCO, Belén. FORMULACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ESPUMAS FENÓLICAS TIPO RESOL REFORZADAS CON LIGNOSULFONATO CÁLCICO Y CON PARTÍCULAS DE "PINUS RADIATA". Madrid, 2013, 263h. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. Disponible en repositorio de reproducción académica: <http://eprints.ucm.es/23809/>.

SENA. Centro de Materiales y Ensayos. [En línea]. <http://materialesyensayosena.blogspot.com.co/p/servicios-tecnologicos.html>.

SERRANO, José. TEMA: ESPECTROSCOPIA INFRARROJA 1-Fundamentos. CURSO: INSTRUMENTACIÓN Y MÉTODOS DE ANÁLISIS QUÍMICO. 35h. [en

línea]. https://www.upct.es/~minaeees/espectroscopia_infrarroja.pdf.

SUMAILA, M., et al. A Preliminary Mechanical Characterization of Polyurethane Filled with Lignocellulosic Material. Leonardo Journal of Sciences. Issue 9, July-December 2006. p. 159-166. ISSN 1583-0233.

SZYCHER, Michael. Szycher's handbook of polyurethanes. Taylor & Francis Group. CRC Press, 2013. Second ed. International Standard Book Number-13: 978-1-4398-6313-8 (eBook - PDF).

THIRUMAL, M., et al. Effect of Foam Density on the Properties of Water Blown Rigid Polyurethane Foam. Journal of Applied Polymer Science. India. Mayo 2008, p.1810-1817. DOI: 10.1002/app.27712.

TORRES LEAL, Yenifer. Caracterización de biomasa lignocelulósica (*Theobroma cacao* L) para su uso en la obtención de etanol por vía fermentativa. Bucaramanga, 2016, 55h. Trabajo de grado (Químico Ambiental). Universidad Santo Tomás. Facultad de Química Ambiental. Disponible en repositorio en línea de la Universidad Santo Tomás: <http://repository.usta.edu.co/handle/11634/9170>.

UNIVERSIDAD DE LA SALLE. Laboratorio Instrumental de Alta Complejidad. [En línea]. <http://laboratoriodeanalisis.lasalle.edu.co/LIAC/iyd>.

WATSON, R., et al. Chocolate in Health and Nutrition. Nutrition and Health 7. New York: Humana Press, 2013. First ed. DOI: 10.1007/978-1-61779-803-0_3.

ANEXOS

ANEXO A.

FICHA TÉCNICA SISTEMA DE POLIURETANO SPUMLATEX TRG012.

espumlatex

NIT. 860.000.596-8

CASA DE SISTEMAS

FICHA TECNICA SISTEMA DE POLIURETANO ESPUMLATEX TRG012

El Sistema **ESPUMLATEX TRG012** esta diseñado para la fabricación de espuma **rígida** de poliuretano ecológica, utilizando como agente soplante o vehículo de expansión el HCFC-141B. Presenta excelentes características de aislamiento térmico, bajo peso, moldeabilidad, adhesión, impermeabilidad, resistencia estructural, química y biológica, estabilidad al envejecimiento y muy buena capacidad de llenado.

USOS

Ideal en la fabricación de paneles sándwich, tanques y neveras para la industria de la refrigeración, así como láminas para aislamiento termo acústico de cubiertas en el sector de la construcción.

COMPONENTES

- El ESPOL TRG012, componente A Polioli: Es una mezcla de polioles, activadores, retardante a la llama, estabilizadores, y agente soplante.
- El PRONATE TRG192*, componente B Isocianato: Es Diisocianato de difenilmetano o MDI.

* Los isocianatos presentan una leve variación en sus características tal como el color, por lo cual tenemos disponibles de acuerdo a los requerimientos de su proceso las siguientes referencias de características homologas y excelente desempeño: Pronate TRG192, Pronate TRG192-1, Pronate TRG192-2, y Pronate TRG192-3.

DATOS FISICOQUIMICOS

POLIOL (Formulado)		ISOCIANATO	
Viscosidad Brookfield, 19 +/-1°C, cps	700 +/- 50	Viscosidad Brookfield 19 +/- 1°C, cps	350 +/- 50
Peso específico (gr./cm ³)	1,10 +/- 0,02	Peso específico (gr./cm ³)	1,22 +/- 0,01
Estabilidad en meses (*)	8	Estabilidad en meses (*)	8

(*) Estabilidad referida a tambores originales Sellados, y almacenados en lugares secos; y a la temperatura de 20 a 25 °C.

RELACIÓN DE MEZCLA

Se recomienda mezclar el sistema con la siguiente relación

- ESPOL TRG012 ó Componente A (Poliol): 48% en peso +/- 1% (Incluido el HCFC - 141B)
- PRONATE TRG192* ó Componente B (Isocianato): 52 % en peso +/-1 %
- Relación ESPOL/PRONATE: 0,92 + / - 0,01

REACTIVIDAD EN CONDICIONES DE LABORATORIO*	
CARACTERISTICA	VALOR
Tiempo de Agitación	15 +/- 2 segundos
Tiempo de Crema	33 +/- 4 segundos
Tiempo de hilo	135 +/- 8 segundos
Tiempo de Tacto libre	165 +/- 15 segundos
Densidad libre	27 +/- 1 Kg./m ³
Densidad inyectada sugerida	39 +/- 2 Kg./m ³

*Presión: 550 mm Hg., Temperatura: 19 +/- 1°C., Mezclador: 3.000 rpm., Relación mezcla: 47% en peso de ESPOL / 53% en peso de PRONATE Los tiempos característicos de este sistema, dependen de la presión atmosférica, la eficiencia del mezclador, de las temperaturas de los componentes y la relación de los mismos.

Los sistemas espumlatex, se ofrecen de acuerdo a la aplicación final, por tanto es precisa una revisión técnica para evaluar las condiciones de fabricación del material y la ciudad donde se procesa el producto. Los datos registrados en la ficha técnica corresponden a la reactividad tomada en la ciudad de Bogotá. Para ciudades con altitudes por debajo de 1500 msnm, la densidad libre aumenta de 2.5 a 3 puntos respecto al dato registrado en ficha técnica.

Nota: Sugerimos a nuestros clientes llevar altos estándares en los procesos de fabricación del material, de no seguir las condiciones de operación recomendadas, se pueden presentar problemas como burbujas en los paneles, bajas densidades y colapsamiento.

CONDICIONES DE OPERACIÓN

Recomendaciones para obtener un producto final de alta calidad

- Almacene herméticamente cerrado el ESPOL (Poliol formulado) y el PRONATE (isocianato) de modo que no se contaminen ni tengan contacto con agua o la humedad del aire, igualmente deben estar bajo techo y sobre estiba.
- Agite el recipiente que contiene el ESPOL (Poliol formulado) para mezclar todos los reactivos antes de usarlo.
- Si utiliza desmoldante no deje excesos o depósitos del mismo en el molde y permita la evaporación del solvente antes de inyectar.
- No use recipientes contaminados con otros materiales como agua, aceite, desmoldantes o incluso isocianato, etc.
- Pese o calibre la máquina con precisión para asegurar la relación correcta de los componentes.
- Al calcular la cantidad de mezcla requerida considere entre un 6 - 10% de desperdicio debido a las pérdidas ocasionadas en la reacción química del poliuretano y la manipulación del sistema. Considere también la densidad mínima requerida en los sitios más lejanos del punto de inyección de acuerdo a la geometría y espesor de la pieza a llenar, de modo que garantice el llenado apropiado de la pieza.
- Mezcle adecuadamente el sistema, tenga en cuenta la eficiencia del mezclador o la máquina y el tiempo de mezclado. Para trabajo manual se recomienda usar un agitador con motor de 3 HP capaz de girar entre 2800 - 4000 RPM, montado en una base firme y resistente, con paleta agitadora de aspa circular. El diámetro del agitador, la potencia y revoluciones del motor dependen de la cantidad de material que se mezcle.
- La inyección se debe hacer distribuyendo el material en el molde de modo homogéneo de forma que se garantice el llenado del mismo y una densidad final homogénea.
- Desmolde la pieza según sus características y condiciones de proceso. El tiempo de desmolde dependen en gran medida de las condiciones de operación: temperaturas de los dos componentes y del molde, de la forma, tamaño y principalmente espesor de la pieza.
- Verifique el tiempo mínimo de desmolde que no genere una post expansión de la pieza.
- Las temperaturas óptimas de operación dependen del equipo utilizado y la aplicación, se recomienda trabajar el ESPOL (Poliol formulado) entre 18 – 22°C, el PRONATE (Isocianato) entre 20 – 22 °C y el molde entre 35 – 45°C.

IMPACTO AMBIENTAL

El ESPOL es un material estable de baja biodegradabilidad por lo cual se debe evitar que llegue a tierra o fuentes de agua. Contiene HCFC 141B de media volatilidad, posee un impacto ambiental significativo ya que su Potencial de Agotamiento de Ozono (PAO) es de 0.11. El PRONATE reacciona con el agua u otras sustancias acuosas formando polímeros insolubles y dióxido de carbono por lo cual nunca se deben verter en cañerías o fuentes de agua. Su volatilidad no es apreciable a temperatura ambiente.

ALMACENAMIENTO

Los componentes deben ser almacenados sobre estiba, bajo techo, protegidos de daños físicos y herméticamente cerrados en sus empaques originales, libres de la humedad ambiente, especialmente después de haber sido abiertos. El ESPOL (Poliol formulado) es higroscópico y el PRONATE (Isocianato) reacciona con el agua, por esta razón deben tomarse las medidas necesarias para prevenir su contacto con la humedad del aire o agua. Tanto el ESPOL como el PRONATE contienen ingredientes volátiles, debiendo ser almacenados en recipientes cerrados, en instalaciones debidamente ventiladas y a temperaturas entre 15 y 22°C. Igualmente hay que tener presente que se pueden llegar a generar altas presiones con riesgo de explosión si los materiales son almacenados a temperaturas elevadas o se han contaminado con agua. Si por alguna razón se dejan escapar los componentes volátiles del poliol debe esperarse un incremento en la densidad del poliuretano.

PRESENTACION

Tambores metálicos de 55 galones, envases plásticos de 10 galones y 5 galones.

TRANSPORTE

Para la información que regula el transporte de este producto consulte la legislación vigente sobre el manejo de sustancias químicas y la hoja de seguridad del producto.

MANEJO DE RESIDUOS Y MATERIAL VENCIDO

No deseche en alcantarillas, la tierra o cualquier corriente de agua. Se debe evitar o reducir al mínimo la generación de residuos. La eliminación de residuos por incineración o cualquier otro método, así como la descontaminación o recuperación de los envases vacíos se debe hacer bajo las leyes ambientales vigentes y por compañías acreditadas para tal fin. La caracterización de los desechos y el cumplimiento de las leyes son únicamente responsabilidad del generador de los desechos.

PROPIEDADES Y PROCEDIMIENTOS DE SEGURIDAD

El ESPOL, poliol formulado o componente A contiene catalizadores, aminas, siliconas, antillama y agentes soplantes que pueden resultar tóxicos o causar quemaduras, sus vapores son altamente irritantes. En caso de contacto directo con los ojos o la piel, estos deberán lavarse con abundante agua. **Deben usarse todos los elementos de protección personal como gafas, guantes de caucho o látex, máscaras con filtros para vapores orgánicos, sugerimos consultar la hoja de seguridad del producto.**

El PRONATE o Isocianato, irrita la piel, los ojos y el sistema respiratorio, por tanto se deben tomar las precauciones correspondientes para su manejo. **Deben usarse todos los elementos de protección personal como gafas, guantes de caucho o látex, máscaras con filtros para vapores orgánicos.** Las salpicaduras de isocianato en los ojos deben lavarse con abundante agua por 15 minutos y en la piel con agua y jabón para evitar irritación y formación de ampollas, remitir inmediatamente al médico. Los derrames deben aislarse, cubrirse con materiales absorbentes tipo tierra de fuller o similares y neutralizarse luego con una solución descontaminante de 3 - 8% de amoníaco (hidróxido de amonio) y 0,2 - 0,5% de detergente líquido en agua. El material, una vez neutralizado no reviste ningún riesgo. Ninguno de los componentes debe dejarse a la intemperie ni al alcance de los niños, debido a que son productos tóxicos. **Sugerimos consultar la hoja de seguridad del producto.**

Consulte sus dudas con nuestro departamento técnico. La presente información se provee de buena fe, como indicación sin compromiso alguno por parte de ESPUMLATEX S.A. La aplicación, empleo y transformación de los productos se llevan a cabo fuera de nuestro control siendo de exclusiva responsabilidad del cliente.

ANEXO B. ANÁLISIS DE LIGNINA Y CELULOSA PARA LA CÁSCARA DE CACAO. LIAC.



INFORME DE RESULTADOS No 423

FECHA: 2018/10/11

DATOS DEL CLIENTE:

Nombre del cliente: Juan Sebastián Sarmiento Hernández
 Dirección del cliente: cil 61 sur #70-33 de Bogota
 Muestras entregadas por: Juan Sebastián Sarmiento Hernández.
 Fecha de recepción de muestras: 2018/09/24

MUESTRAS RECIBIDAS:

Una (1) cáscara de cacao después de secado.

Identificación cliente	Condiciones de recepción	Identificación LIAC	Custodia No	Matriz
Cáscara después de secado	Temperatura ambiente	5911	FL-046 Cons. 63	ALIMENTOS HUMANOS

MÉTODOS DE REFERENCIA:

Horwitz, W., & Latimer, G. (Eds.). (2012). Official methods of analysis of AOAC international. Method 973.18. Fiber (Acid detergent) and lignine (H2SO4). (19th Edition).USA: AOAC International.

Food and agriculture organization. (s. f.). En depósitos de documentos de la FAO. Nutrición y alimentación de peces y camarones cultivados. Recuperado de <http://www.fao.org/3/contents/a982de1c-98df-5e67-a0cb-1e92724d2822/AB489S00.htm>

NORMATIVIDAD DE REFERENCIA:

N.A.

RESULTADOS:

Este informe presenta fielmente los resultados obtenidos para las muestras analizadas bajo las condiciones especificadas y corresponden exclusivamente a las muestras recibidas.



Bogotá Sede Chapinero-Carrera 5 N°59A -44, Teléfono 2174587- 3488000 Ext.1291-1292 email:liac@lasalle.edu.co
 Informe No423

NOTA1: Este informe de resultados no puede ser reproducido parcialmente, solo en forma total con previa autorización por escrita de la dirección del LIAC.

NOTA2: El laboratorio no realizo el muestreo por lo que no se hace responsable del mismo ni de la información relacionada en la cadena de custodia incluyendo la procedencia de las muestras.

NOTA3: Las muestras entregadas a pH natural, se eliminarán 15 días calendario posteriores a la fecha de emisión de este informe de resultados.

Este informe de resultados consta de un total de 2 páginas de informe.

Este informe de resultados incluye 0 anexos.



Jhon Erick Rivera
P.Q 4390
Director Laboratorio

P.P. yfe OI 0261

Diana Chaveli Restrepo Sánchez
T.P PQ 3115
Jefe de Área

INFORME DE RESULTADOS No. 423							
Código LIAC	Matriz	Método/Referencia	Unidades	Resultado	Rango Normatividad	Fecha Análisis	Observaciones
5911	ALIMENTOS HUMANOS	Lignina - Van Soest P.J. - Cornell University/Gr	%	49,56	NA	2018/10/01	
5911	ALIMENTOS HUMANOS	Celulosa - Oxidación con KMnO4/Gravimétrico	%	4,59	NA	2018/10/01	

Este Informe de resultados termina en esta línea



Bogotá Sede Chapinero-Carrera 5 N°59A -44, Teléfono 2174587- 3488000 Ext.1291-1292 email:liac@lasalle.edu.co
Informe No423

