UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

Estudio y caracterización de un biocompuesto elaborado a partir de polietileno (LLDPE) y fibra natural producido por moldeo rotacional

Maria Victoria Solano Aguirre

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Manizales, Colombia
2024

Estudio y caracterización de un biocompuesto elaborado a partir de polietileno (LLDPE) y fibra natural producido por moldeo rotacional

Maria Victoria Solano Aguirre

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias-Física

Director (a):

Dra. Posidia Pineda Gómez

Línea de Investigación:

Materiales Avanzados

Grupo de Investigación:

Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales

Manizales, Colombia

2024

A quienes han encendido en mí la llama del conocimiento y la curiosidad; su influencia ha sido fundamental en mi camino.

Declaración de obra original

Yo declaro lo siguiente:

He leído el Acuerdo 035 de 2003 del Consejo Académico de la Universidad Nacional. «Reglamento sobre propiedad intelectual» y la Normatividad Nacional relacionada al respeto de los derechos de autor. Esta disertación representa mi trabajo original, excepto donde he reconocido las ideas, las palabras, o materiales de otros autores.

Cuando se han presentado ideas o palabras de otros autores en esta disertación, he realizado su respectivo reconocimiento aplicando correctamente los esquemas de citas y referencias bibliográficas en el estilo requerido.

He obtenido el permiso del autor o editor para incluir cualquier material con derechos de autor (por ejemplo, tablas, figuras, instrumentos de encuesta o grandes porciones de texto).

Por último, he sometido esta disertación a la herramienta de integridad académica, definida por la universidad.

Maria Victoria S.A

Maria Victoria Solano Aguirre

23/10/2024

Agradecimientos

En primer lugar, agradezco a mis padres, quienes han sido mi mayor apoyo y fuente de inspiración a lo largo de este camino académico. Su amor incondicional y sacrificio han sido fundamentales en cada paso que he dado hacia la consecución de mis metas. También a mis abuelos, tíos y toda mi familia, cuyo constante aliento y cariño han sido un motor para alcanzar mis sueños. Sin su apoyo incondicional, este logro no habría sido posible.

Quiero expresar un agradecimiento especial a William López, por su amor, comprensión y apoyo incondicional durante todo este proceso. Sus palabras de ánimo y su constante compañía han sido una fuente invaluable de motivación para mí.

Expreso mi profundo agradecimiento a mi profesora y tutora, Posidia Pineda Gómez, por su guía, orientación y dedicación a lo largo de esta investigación y de mi trayectoria académica y profesional. Su experiencia y conocimiento han sido fundamentales para el desarrollo de esta tesis.

Quiero reconocer también al Laboratorio de Magnetismo y Materiales Avanzados y a todos sus integrantes, por los valiosos seminarios desarrollados y por brindarme el espacio y los recursos necesarios para llevar a cabo esta investigación.

Agradezco sinceramente a la empresa Toptec S.A. por su apoyo invaluable en mi desarrollo profesional y en la realización de esta tesis. Su flexibilidad y compromiso con la investigación de nuevos materiales han sido esenciales para esta investigación. Además, su visión innovadora y su apuesta por la ciencia y la innovación han sido una fuente constante de inspiración para mí.

De igual manera, agradezco a la Universidad Autónoma de Manizales y en particular al profesor Daniel Hincapié por su invaluable colaboración en la caracterización de las muestras en el laboratorio de polímeros. Su experiencia y asesoría fueron de gran ayuda para obtener resultados significativos.

Finalmente, expreso mi más profundo agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia por la destacada formación académica y personal que he tenido el privilegio de recibir a lo largo de mi trayectoria como ingeniera y magíster. La adquisición de conocimientos y las valiosas experiencias que he vivido en esta institución han sido cruciales para mi desarrollo profesional. La dedicación y el compromiso de mis profesores, así como el entorno académico, han dejado una huella imborrable en mi vida.

Resumen

Estudio y caracterización de un biocompuesto elaborado a partir de polietileno (LLDPE) y fibra natural producido por moldeo rotacional

La creciente preocupación por el impacto ambiental de los plásticos convencionales ha impulsado la búsqueda de alternativas sostenibles en la industria de materiales. Este trabajo de tesis se centra en la producción y caracterización de un biocompuesto elaborado a partir de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y la cascarilla de cacao, con el objetivo de evaluar su viabilidad para la fabricación de tanques de almacenamiento mediante el proceso de rotomoldeo. El estudio se llevó a cabo en diversas etapas experimentales. Se diseñaron mezclas de LLDPE con diferentes porcentajes de cascarilla de cacao (6%, 12%, 18% y 24%), tratadas con silano y ácido acético, y se compararon con el material sin tratar. Se realizaron ensayos de caracterización que incluyeron análisis químico, SEM, FTIR, TGA, DSC, y pruebas mecánicas de tracción, flexión y penetración. Los resultados de los análisis químicos mostraron que los tratamientos aplicados modificaron significativamente las propiedades del biocompuesto. El tratamiento con silano mejoró la adherencia y la estabilidad térmica, mostrando un aumento del 20% en la resistencia a la flexión en comparación con el LLDPE sin refuerzo. La cascarilla tratada con ácido acético mostró un incremento del 15% en el contenido de fibra, favoreciendo su desempeño como refuerzo. Además, los ensayos de rotomoldeo indicaron que la incorporación de cascarilla de cacao incrementó la densidad y el espesor de los tanques fabricados, mejorando la distribución del material, especialmente con tratamientos que optimizan la adhesión. El tratamiento con silano destacó por proporcionar la mayor rigidez y menor deformación elástica. De este modo, elbiocompuesto LLDPE-cascarilla de cacao presenta un potencial significativo para aplicaciones en la fabricación de tanques de almacenamiento, destacándose por sus propiedades mecánicas mejoradas y su contribución a la sostenibilidad.

Palabras clave: Polietileno, cascarilla de cacao, biocompuesto, rotomoldeo, sostenibilidad.

Abstract

Study and characterization of a biocomposite made from polyethylene (LLDPE)and natural fiber produced by rotational molding

The growing concern about the environmental impact of conventional plastics has driven the search for sustainable alternatives in the materials industry. This thesis focuses on the production and characterization of a biocomposite made from low-density linear polyethylene (LLDPE) and cocoa husk, with the goal of evaluating its feasibility for the manufacture of storage tanks using the rotational molding process. The study was carried out in several experimental stages. Mixtures of LLDPE with different percentages of cocoa husk (6%, 12%, 18%, and 24%) treated with silane and acetic acid were designed and compared to the untreated material. Characterization tests were performed, including chemical analysis, SEM, FTIR, TGA, DSC, and mechanical tests of tension, bending, and penetration. The results of the chemical analyses showed that the applied treatments significantly modified the properties of the biocomposite. The silane treatment improved adhesion and thermal stability, showing a 20% increase in bending strength compared to the unreinforced LLDPE. The husk treated with acetic acid showed a 15% increase in fiber content, enhancing its performance as reinforcement. Additionally, the rotational molding tests indicated that the incorporation of cocoa husk increased the density and thickness of the manufactured tanks, improving material distribution, especially with treatments that optimize adhesion. The silane treatment stood out for providing the highest rigidity and lowest elastic deformation. Thus, the LLDPE-cocoa husk biocomposite presents significant potential for applications in the manufacture of storage tanks, highlighting its improved mechanical properties and its contribution to sustainability. This work provides valuable information for future research on the use of composite materials in construction and other industrial sectors.

Keywords: Polyethylene, cocoa husk, biocomposite, rotomolding, sustainability.

Contenido

Pág.

Resumen ..... **XI**

Contenido ..... **XIV**

Lista de figuras ..... **XVI**

Lista de tablas ..... **XVIII**

Introducción **1**

1. Revisión del estado del arte y marco teórico **3**
1.1 Revisión del estado del arte 3
1.2 Marco teórico 5
1.2.1 Biocompuesto 5
1.2.2 Polietileno 5
1.2.3 Estructura y morfología del LLDPE 7
1.2.4 Cacao 9
1.2.5 Cascarilla de cacao 10
1.2.6 Adhesión y desempeño de fibras en matrices poliméricas 12
1.2.7 Tratamiento superficial de fibra natural 13
1.2.8 Proceso de rotomoldeo 14
1.2.9 Economía circular e impacto ambiental 16

2. Planteamiento del problema, justificación y objetivos **21**
2.1 Planteamiento del problema 21
2.2 Justificación 22
2.3 Objetivos 23
2.3.1 Objetivo general 23
2.3.2 Objetivos específicos 23

3. Desarrollo experimental **26**
3.1 Materiales 26
3.1.1 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) 26
3.1.2 Cascarilla de Cacao 26
3.1.3 Metacriloxi Propiltrimetoxi Silano (MPTS) 27
3.1.4 Ácido acético 27
3.2 Caracterización de las materias primas 27
3.2.1 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE) 27
3.2.2 Cascarilla de cacao 28
3.3 Tratamiento superficial de la cascarilla 29
3.4 Producción de los Biocompuestos 31
3.4.1 Mezcla de materiales 31

3.4.2 Moldeo de probetas 32
3.5 Determinación de propiedades físico-químicas 34
3.5.1 Análisis químico proximal de la cascarilla de cacao 34
3.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) 34
3.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 35
3.5.4 Análisis termogravimétrico (TGA) 35
3.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 35
3.6 Evaluación de propiedades mecánicas 36
3.6.1 Ensayo de tracción 36
3.6.2 Ensayo de flexión 38
3.6.3 Resistencia a la penetración 38
3.7 Pruebas de envejecimiento acelerado 39
3.7.1 Práctica estándar para el envejecimiento térmico de plásticos sin carga (ASTM D3045) 40
3.7.2 Práctica estándar para el envejecimiento térmico de plásticos por humedad y calor (saturado seco) 40
3.7.3 Práctica estándar para el envejecimiento térmico de plásticos por congelamiento y descongelamiento 40
3.8 Evaluación del proceso de rotomoldeo 41

4. Resultados y discusión 44
4.1 Análisis químico de la cascarilla de cacao 44
4.2 Análisis de morfología por microscopia electrónica de barrido (SEM) 45
4.3 Identificación de grupos funcionales en la cascarilla de cacao mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) 48
4.4 Degradación térmica. Análisis termogravimétrico (TGA) 50
4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC) 53
4.6 Ensayo de tracción 57
4.7 Ensayo de flexión 62
4.8 Resistencia a la penetración 65
4.9 Resultados de pruebas de envejecimiento acelerado 66
4.9.1 Resistencia a la flexión 67
4.9.2 Resistencia a la penetración 71
4.10 Evaluación del proceso de rotomoldeo 76
4.10.1 Relación peso/espesor 76
4.10.2 Deformación elástica 77
4.10.3 Resistencia al impacto 79

5. Conclusiones y recomendaciones 84
5.1 Conclusiones 84
5.2 Recomendaciones 85

6. Anexo. Análisis estadístico: Prueba ANOVA y comparaciones múltiples (Tukey-HSD y Hedges) 87

Bibliografía 95

Lista de figuras

Pág.

Figura 1-1: Ramificación de los tipos de polietileno 6
Figura 1-2: Perfil de difracción de rayos x del LLDPE..... 8
Figura 1-3: Estructura interna del cacao 10
Figura 1-4: Identificación de los componentes de la cascarilla de cacao..... 11
Figura 1-5: Proceso de obtención de la cascarilla de cacao 12
Figura 1-6: Ilustración de los pasos del proceso de rotomoldeo..... 15
Figura 1-7: Descripción de etapas del proceso de rotomoldeo..... 16
Figura 3-1: Descripción de los procesos de tratamiento superficial de la cascarilla..... 30
Figura 3-2: Representación gráfica de mezclador..... 31
Figura 3-3: Representación del sistema de ensayo de tracción 37
Figura 3-4: Representación del sistema de ensayo de flexión 38
Figura 3-5. Ilustración de penetrómetro 39
Figura 3-6: Procedimiento estándar para el envejecimiento térmico de plásticos sin carga 40
Figura 3-7: Procedimiento estándar para el envejecimiento térmico de plásticos por humedad y calor (saturado seco)..... 40
Figura 3-8: Procedimiento estándar para el envejecimiento térmico de plásticos: Ciclos de congelamiento y descongelamiento 40
Figura 4-1: Micrografía SEM 1000x a) cascarilla de cacao sin tratamiento, b) cascarilla de cacao tratada con silano y c) cascarilla de cacao tratada con ácido acético 45
Figura 4-2: Micrografía SEM 5000x a) cascarilla de cacao sin tratamiento, b) cascarilla de cacao tratada con silano y c) cascarilla de cacao tratada con ácido acético 46
Figura 4-3. Micrografía SEM 1000x de probetas a) polietileno puro, b) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y d) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético..... 47
Figura 4-4: Espectrogramas de cascarilla de cacao..... 48
Figura 4-5: Termogramas de cascarilla de cacao 52
Figura 4-6: Termogramas de biocompuesto (LLDPE+Cascarilla de cacao) 53
Figura 4-7: Curvas DSC de cascarilla de cacao a) sin tratamiento, b) tratada con silano y c) tratada con ácido acético 53

Figura 4-8: Curvas DSC de biocompuesto a) Polietileno puro (LLDPE), b) LLDPE + cascarilla de cacao sin tratamiento, c) LLDPE + cascarilla de cacao tratada con silano y d) LLDPE + cascarilla de cacao tratada con acido acetico 55
Figura 4-9: Grafico comparativo de deformación a la rotura de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla.....58
Figura 4-10: Grafico comparativo de esfuerzo a la fluencia de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla.....60
Figura 4-11: Grafico comparativo del esfuerzo máximo de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla.....61
Figura 4-12: Grafico comparativo del esfuerzo a rotura de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla.....62
Figura 4-13: Grafico comparativo del esfuerzo a la flexión de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla.....63
Figura 4-14: Grafico comparativo de la resistencia a la penetración de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla 66
Figura 4-15: Gráficos comparativos de la resistencia a la flexión de probetas luego de envejecimiento saturado/seco, a) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento, b) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético 67
Figura 4-16: Gráficos comparativos de la resistencia a la flexión de probetas luego de envejecimiento por calor, a) adición de cascarilla al 6%, b) adición de cascarilla al 12%, c) adición de cascarilla al 18% y d) adición de cascarilla al 24%.....68
Figura 4-17: Gráficos comparativos de la resistencia a la flexión de probetas luego de envejecimiento congelamiento/descongelamiento, a) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento, b) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético 70
Figura 4-18: Gráficos comparativos de la resistencia a la penetración de probetas luego de envejecimiento saturado/seco, a) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento, b) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético 71
Figura 4-19: Gráficos comparativos de la resistencia a la penetración de probetas luego de envejecimiento por calor, a) adición de cascarilla al 6%, b) adición de cascarilla al 12%, c) adición de cascarilla al 18% y d) adición de cascarilla al 24% 72
Figura 4-20: Gráficos comparativos de la resistencia a la penetración de probetas luego de envejecimiento congelamiento/descongelamiento, a) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento, b) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético.....73
Figura 4-21: Resultados de la relación peso/espesor en tanques.....77
Figura 4-22: Resultados de la deformación elástica en tanques.....78

Lista de tablas

Pág.

Tabla 1-1: Descripción de tratamientos superficiales para la mejora de la adhesión en fibras naturales....14
Tabla 1-2. Representación gráfica de las etapas del proceso de rotomoldeo....15
Tabla 1-3: Relación entre el proyecto y los ODS: metas y contribuciones....17
Tabla 3-1: Propiedades mecánicas y físicas del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)....28
Tabla 3-2: Diseño experimental de las mezclas del biocompuesto....32
Tabla 3-3: Características geométricas de las probetas utilizadas en ensayos....32
Tabla 3-4: Método de elaboración de probetas....33
Tabla 3-5: Metodología de ensayo para tanques de almacenamiento....41
Tabla 4-1: Composición química proximal de cascarilla de cacao....44
Tabla 4-2. Resultados de interpretación espectrograma FTIR....49
Tabla 4-3: Comportamiento térmico de la cascarilla de cacao: análisis de pérdida de masa y degradación....50
Tabla 4-4: Temperaturas de descomposición y comportamiento térmico de los biocompuestos....52
Tabla 4-5: Análisis térmico de cascarilla de cacao....54
Tabla 4-6: Análisis térmico del biocompuesto....56
Tabla 4-7. Resultados del ANOVA para las propiedades mecánicas en función del tratamiento y la adición de cascarilla....64

Tabla 4-8. Resumen de resultados de pruebas de envejecimiento.....75
Tabla 4-9: Resultados de la resistencia al impacto en tanques 79
Tabla 6-1. Descripción del análisis estadístico tipo ANOVA 87

Introducción

El interés por alternativas sostenibles y ecoamigables en la industria de materiales plásticos ha llevado al desarrollo de biocompuestos, que combinan polímeros tradicionales con fibras naturales, lo que ofrece ventajas ambientales, económicas y técnicas. La incorporación de fibras naturales de desechos agroindustriales, como la cascarilla de cacao, en polímeros termoplásticos como el polietileno de baja densidad lineal (LLDPE), es una estrategia prometedora para mejorar las propiedades de estos materiales. En Colombia, el consumo de plásticos supera los 1,2 millones de toneladas anuales, de las cuales cerca del 30% corresponde a polietileno, lo que equivale a unas 450,000 toneladas [1]. Este material se utiliza mayormente en empaques y envases, con un 60% destinado a bolsas plásticas y un 25% a botellas y otros contenedores [2].

El manejo inadecuado de residuos plásticos ha generado una crisis ambiental en el país, que produce aproximadamente 12 millones de toneladas de residuos sólidos anualmente, de los cuales un 10% son plásticos [3]. Solo el 17% de estos residuos plásticos son reciclados, y muchos terminan en ríos y océanos, lo que afecta a ecosistemas acuáticos y terrestres, como en los ríos Magdalena y Amazonas. La contaminación plástica impacta gravemente a la fauna marina, incluyendo peces y aves, que ingieren o se ven atrapados por estos materiales. Se han detectado hasta 8000 fragmentos de microplásticos por metro cuadrado en playas del Pacífico y Caribe colombiano, un hecho que demuestra la magnitud del problema [4]. Ante esta situación, Colombia ha adoptado la Ley 2232 de 2022, que prohíbe el uso de ciertos plásticos de un solo uso y promueve alternativas biodegradables, junto con iniciativas como la Estrategia Nacional de Economía Circular para reducir el uso de plásticos y fomentar el reciclaje [5]. A pesar de estos esfuerzos, persisten limitaciones en la infraestructura de reciclaje y la participación ciudadana.

En este contexto, la producción de cacao de Colombia, que genera más de 60,000 toneladas anuales y aproximadamente 9,000 toneladas de cascarilla de cacao [6], surge como una oportunidad para la valorización de residuos. La cascarilla de cacao, que

constituye el 12-15% del peso del grano [7], ha sido tradicionalmente un subproducto de bajo valor, pero su potencial para aplicaciones industriales, como la fabricación de biocompuestos, ha captado el interés de la investigación. Además de la cascarilla, otros residuos como el mucílago y el polvo de cacao también son subproductos del proceso de cacao que enfrentan desafíos de gestión [8]. La utilización de la cascarilla de cacao en matrices poliméricas ha demostrado mejorar propiedades mecánicas y térmicas de los biocompuestos [9], lo que podría contribuir a reducir la dependencia de plásticos convencionales y su impacto ambiental.

La elaboración de tanques de almacenamiento mediante rotomoldeo usando biocompuestos de LLDPE y cascarilla de cacao se presenta como una alternativa relevante en el ámbito de la sostenibilidad. Estos biocompuestos combinan las ventajas de los polímeros termoplásticos con las mejoras en propiedades mecánicas proporcionadas por las fibras naturales, lo que podría abrir nuevas oportunidades de mercado y reducir la huella ambiental de los productos finales. Sin embargo, persisten desafíos significativos en la optimización de procesos, la caracterización de los biocompuestos y la evaluación de su desempeño en aplicaciones específicas, como los tanques de almacenamiento [10][11].

Este documento presenta de manera progresiva los resultados de la investigación. En el capítulo 1 se realiza una revisión de antecedentes y el estado del arte, junto a un marco teórico que contextualiza el tema de estudio. Se justifica el estudio y se identifican el problema y los objetivos de la investigación. El capítulo 2 describe el desarrollo experimental, detallando las técnicas y procedimientos para la producción de muestras y prototipos, así como su caracterización. Se explican los métodos experimentales utilizados para obtener datos precisos sobre las propiedades de los materiales. En el capítulo 3 se exponen los resultados de los tratamientos aplicados a la fibra, las mezclas de polietileno y fibra, y la caracterización física de la fibra. También se presentan los resultados de las evaluaciones de los prototipos industriales fabricados mediante rotomoldeo y los ensayos físico-mecánicos de los tanques. Finalmente, el capítulo 4 incluye las conclusiones y recomendaciones, en las que se discute la viabilidad del biocompuesto para aplicaciones prácticas y se proponen sugerencias para futuras investigaciones en este campo.

1. Revisión del estado del arte y marco teórico

1.1 Revisión del estado del arte

En las últimas décadas, la investigación sobre biocompuestos ha experimentado un notable avance, con especial atención en la compatibilidad entre fibras naturales y matrices poliméricas para optimizar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales resultantes. En este descubrimiento, Faris M. et al. (2014) marcaron un hito al desarrollar biocompuestos de polietileno de alta densidad (HDPE) utilizando fibras de coco tratadas con álcali. Su investigación reveló que el tratamiento alcalino no solo mejoraba la compatibilidad entre las fibras y la matriz, sino que también aumentaba la resistencia a la tracción y la estabilidad térmica, características esenciales para aplicaciones que requieren durabilidad [12]. Siguiendo este camino, Mohanty et al. (2005) exploraron biocompuestos de polietileno reforzado con fibras de cáñamo, evaluando el impacto del tratamiento superficial en sus propiedades mecánicas y resistencia a la intemperie. Sus hallazgos confirmaron que dicho tratamiento mejoraba la adhesión entre la matriz y las fibras, lo que derivó en mejoras significativas en la resistencia a la tracción y durabilidad en condiciones adversas [13].

Con el auge de los biocompuestos, diversas industrias comenzaron a explorar sus aplicaciones. Liukko et al. (2007) destacaron el potencial de los biocompuestos de polipropileno reforzados con fibras de madera en la industria automotriz, donde su bajo peso y propiedades mecánicas mejoradas se convirtieron en una ventaja competitiva [14]. En este contexto, Vilaseca et al. (2010) encontraron que, al incorporar fibras de coco en polietileno, se lograba un aumento del 30% en la resistencia a la tracción y un 40% en la rigidez, haciendo estos materiales ideales para tanques de almacenamiento y estructuras expuestas a condiciones extremas [15].

Para potenciar la compatibilidad entre las fibras y la matriz polimérica, se desarrollaron tratamientos específicos. Faruk et al. (2012) investigaron tratamientos con silanos y peróxidos, lo que favoreció una mejor distribución de las fibras y, por ende, mejoras en las propiedades mecánicas del compuesto [16]. Este impulso fue respaldado por estudios como el de Aji I et al. (2013), quienes evaluaron biocompuestos de polietileno reforzado con fibras de cáscara de arroz, y demostraron mejoras en resistencia y rigidez respecto al polietileno puro [17].

El polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) también fue objeto de modificaciones. Hamad et al. (2015) investigaron biocompuestos de polietileno con partículas de madera y observaron que una adición del 30% de estas partículas incrementaba la resistencia a la tracción y la estabilidad térmica [18]. Además, Chen RS et al. (2021) exploraron biocompuestos de polietileno con fibras de bagazo de caña de azúcar, y demostraron que ofrecían buenas propiedades mecánicas y térmicas, ideales para la industria del embalaje y la construcción [19].

En el ámbito del rotomoldeo, Hanana et al. (2015) estudiaron la influencia de la distribución de fibras en la matriz, y hallaron que una dispersión uniforme mejoraba significativamente las propiedades mecánicas de las piezas moldeadas [20].

La exploración de fibras naturales continuó, con Júnior et al. (2018), quienes investigaron biocompuestos de almidón de yuca y partículas de cáscara de cacao, encontraron que un 15% de estas últimas mejoraba notablemente la resistencia y rigidez del material [21]. Además, Wang et al. (2019) analizaron biocompuestos de HDPE reforzados con fibras de bambú, y concluyeron que un 20% de fibra aumentaba la resistencia y la resistencia al fuego, lo que los hacía prometedores para aplicaciones en construcción y automoción [22]. Otros estudios también se adentraron en el desarrollo de productos biodegradables, como el de Azmin et al. (2020), que crearon películas a partir de almidón y cáscara de cacao, y destacaron su resistencia mecánica y biodegradabilidad en comparación con el almidón puro [23]. Por otro lado, Hao et al. (2021) se centraron en agentes de compatibilización a base de anhídrido maleico, y demostraron que estos mejoraban la adhesión interfacial en compuestos de polietileno con fibra de cáñamo, lo que aumentó la resistencia al impacto en un 35% [24]. Finalmente, Arya et al. (2024) realizaron un análisis del ciclo de vida de compuestos de polietileno con fibras de yute, e identificaron que generaban menos emisiones de CO_2 y requerían un 30% menos de energía durante su producción en comparación con los compuestos reforzados con fibras de vidrio [25].

A través de esta evolución en la investigación, Müller y Schmidt (2024) confirmaron que la adición de fibras de coco a la matriz de LLDPE, no solo aumenta la resistencia al impacto, sino que también mejora la resistencia térmica, lo que asegura que el biocompuesto mantenga su integridad estructural a altas temperaturas, un avance significativo para aplicaciones en condiciones extremas [26].

1.2 Marco teórico

1.2.1 Biocompuesto

Un biocompuesto es un material que combina una matriz polimérica con un refuerzo natural, aprovechando las propiedades de ambos para lograr sostenibilidad ambiental, mejores propiedades mecánicas y menor densidad respecto a los compuestos tradicionales. Estos materiales son cada vez más utilizados en sectores como el automotriz, la construcción y el embalaje, debido a sus ventajas ecológicas y funcionales. La matriz polimérica, que puede ser termoplástica (reciclable y procesable) o termoestable (con mayor resistencia térmica y química) [27], dispersa y protege al refuerzo natural. Los refuerzos naturales, como fibras de lino, cáñamo, yute y fibra de cáscara de coco, mejoran las propiedades mecánicas del biocompuesto gracias a su baja densidad y alta relación resistencia/peso [28]. El uso de materiales renovables y biodegradables en biocompuestos reduce la dependencia de recursos no renovables y el impacto ambiental [29]. Las fibras naturales mejoran la resistencia a la tracción, la rigidez y la resistencia al impacto de los polímeros, gracias a su estructura celular que facilita la adhesión a la matriz polimérica [30]. Además, los biocompuestos son más ligeros que los reforzados con fibras sintéticas, lo que resulta beneficioso en aplicaciones donde la reducción de peso es importante, como en la industria automotriz y aeroespacial [31]. La compatibilidad entre la matriz polimérica y las fibras naturales puede ser un desafío debido a sus diferentes propiedades químicas. Las fibras vegetales son hidrofílicas, mientras que muchos polímeros son hidrofóbicos, lo que puede resultar en una pobre adhesión interfacial. Para mejorar esta compatibilidad, se utilizan tratamientos de superficie como la silanización y la acetilación [32].

1.2.2 Polietileno

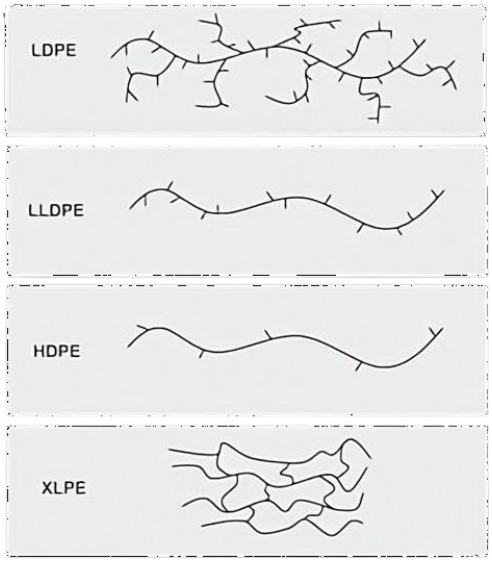
El polietileno (PE) es un polímero termoplástico ampliamente utilizado, compuesto por la repetición de unidades de etileno (CH_2=CH_2), donde cada monómero está unido a través

de enlaces covalentes simples para formar largas cadenas lineales o ramificadas. La polimerización del etileno puede llevarse a cabo por diferentes métodos, resultando en varias formas de polietileno con propiedades y aplicaciones específicas.

El polietileno se sintetiza mediante la polimerización de etileno, un monómero que posee un doble enlace entre los átomos de carbono. Durante el proceso de polimerización, este doble enlace se rompe, permitiendo que los átomos de carbono se unan en una cadena continua. La estructura repetitiva del polietileno puede representarse como $[-CH_2-CH_2-]_n$, donde "n" denota el grado de polimerización [33].

Existen varios tipos de polietileno, entre ellos:

Figura 1-1: Ramificación de los tipos de polietileno



Fuente: Todo Polímeros (2016)

El Polietileno de Baja Densidad (LDPE) se obtiene mediante polimerización a alta presión y temperatura, con una estructura altamente ramificada y una densidad de 0.91-0.93 g/cm³. Es conocido por su alta elongación y flexibilidad, lo que lo hace adecuado para embalajes y bolsas de plástico [35]. El Polietileno de Alta Densidad (HDPE) se produce por polimerización a baja presión utilizando catalizadores como Ziegler-Natta, y presenta una estructura más lineal con una densidad de 0.94-0.97 g/cm³, lo que le confiere mayor rigidez y resistencia, siendo ideal para tuberías y envases rígidos [36]. El Polietileno de Baja Densidad Lineal (LLDPE) se fabrica mediante polimerización en fase gaseosa, resultando en una estructura lineal con ramas cortas y una densidad de 0.92-0.94 g/cm³, combinando

la flexibilidad del LDPE con la resistencia del HDPE, lo que lo hace adecuado para películas y embalajes flexibles [33]. Finalmente, el Polietileno de Alta Densidad Reticulado (XLPE) se forma mediante la reticulación del HDPE, creando una red tridimensional que mejora su resistencia a la temperatura y a productos químicos, siendo principalmente utilizado en sistemas de tuberías para calefacción y agua potable [35].

1.2.3 Estructura y morfología del LLDPE

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es un polímero obtenido a partir de la copolimerización del etileno con una pequeña cantidad de alfa-olefinas, tales como buteno-1, hexeno-1 u octeno-1. La estructura molecular del LLDPE se caracteriza por una cadena principal de etileno con ramas cortas distribuidas de manera uniforme a lo largo de la cadena. Esta estructura puede describirse mediante la siguiente fórmula general:

$$-[-CH_2-CH_2-]_n\ -[-CH_2-CHR-]_m-$$

Donde R representa los grupos laterales introducidos por las alfa-olefinas.

La copolimerización resulta en una estructura con una alta densidad de ramas cortas, pero con una disposición lineal en comparación con el LDPE, que tiene una estructura más ramificada y desordenada. Este arreglo lineal y controlado de las ramas cortas permite una distribución más uniforme de las fuerzas a lo largo del polímero, lo cual contribuye a las propiedades mecánicas y térmicas específicas del LLDPE.

La morfología del LLDPE es una combinación de fases cristalinas y amorfas, derivadas de su estructura lineal con ramas cortas. La presencia de estas ramas cortas, que provienen de los comonómeros, afecta la capacidad del polímero para cristalizarse completamente, resultando en una mezcla de dominios cristalinos y amorfos [37].

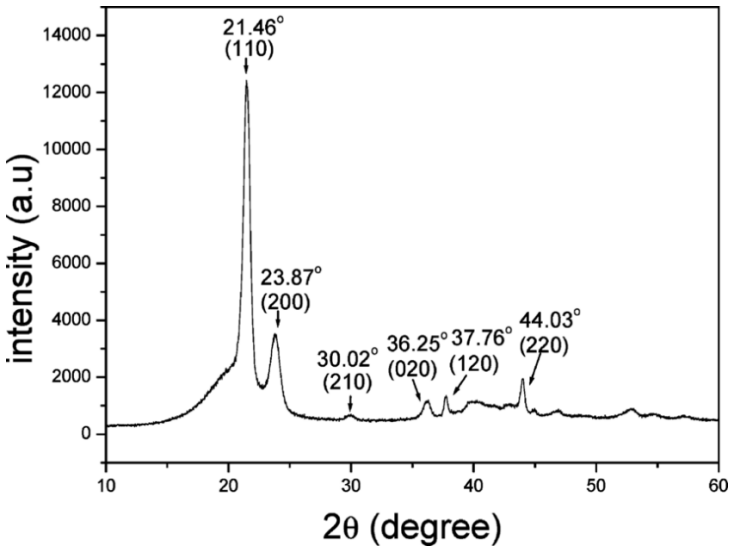
Fases Cristalinas

El polietileno es un polímero semicristalino ya que su estructura molecular permite la formación de regiones ordenadas (cristalinas) intercaladas con regiones desordenadas (amorfas). Esto se debe a su conformación química simple, basada en una cadena lineal de carbonos con hidrógenos, que facilita el empaquetamiento regular en ciertas zonas. La cristalinidad del PE varía según su grado de ramificación: el HDPE, con menor número de ramificaciones, presenta una mayor cristalinidad que el LLDPE. Ser semicristalino significa que el material exhibe una combinación de fases cristalinas y amorfas, lo que influye en sus propiedades mecánicas, térmicas y ópticas.

Las regiones cristalinas aportan mayor resistencia, rigidez y estabilidad térmica, mientras que las amorfas contribuyen a la flexibilidad y capacidad de deformación. las regiones cristalinas están compuestas principalmente de láminas o lamelas, que son formaciones bidimensionales de cadenas poliméricas plegadas. Las lamelas cristalinas son delgadas capas donde las cadenas poliméricas están alineadas y empaquetadas en una estructura ordenada. En el caso del LLDPE, la longitud y regularidad de estas lamelas están afectadas por la presencia de las ramas cortas. Las lamelas en el LLDPE tienden a ser más pequeñas y menos perfectas comparadas con las del HDPE debido a la interrupción regular de la cadena principal.

La cristalinidad del LLDPE típicamente varía entre el 20% y el 40%, dependiendo de la cantidad y tipo de comonómero utilizado. La menor cristalinidad en comparación con el HDPE (que puede tener una cristalinidad superior al 70%) se debe a las ramas cortas que dificultan el empaquetamiento regular de las cadenas poliméricas [38]. En el patrón de XRD, las fases cristalinas se manifiestan como picos bien definidos. Para el LLDPE, generalmente se observan picos que corresponden a la estructura cristalina del polietileno, típicamente en el rango de 2θ de 21° a 25°. La intensidad y la posición de estos picos pueden proporcionar información sobre el grado de cristalinidad del material [39].

Figura 1-2: Perfil de difracción de rayos x del LLDPE



Fuente: Wang et al. (2010)

Fases Amorfas

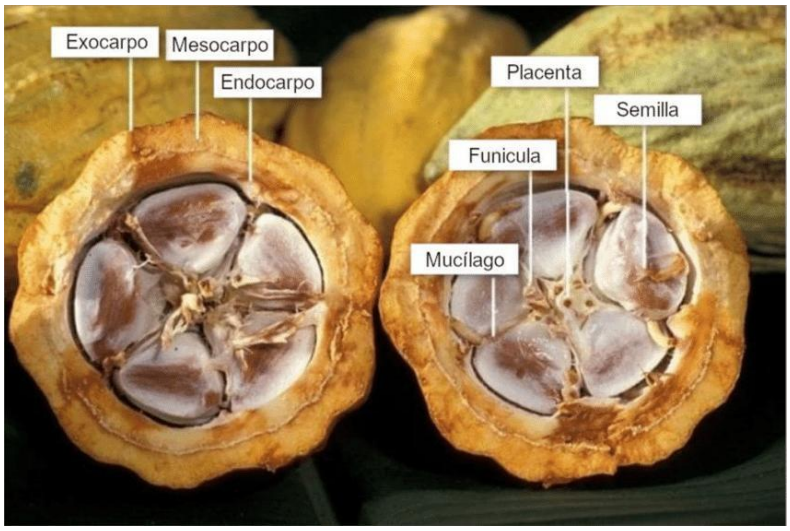
Las fases amorfas del LLDPE son regiones desordenadas que son cruciales para sus propiedades de flexibilidad y ductilidad, intercalándose con regiones cristalinas para ofrecer una combinación de rigidez y flexibilidad. Estas áreas permiten que las cadenas poliméricas se deslicen y reorienten bajo tensión, lo que contribuye a la alta elongación y resistencia al impacto del material. Las ramas cortas introducidas por los comonómeros se localizan en las regiones amorfas, y actúan como puntos de flexibilidad que evitan la formación de grandes cristales y mejoran la movilidad de las cadenas. Esta interacción entre las fases cristalinas y amorfas crea una microestructura compleja que influye en varias propiedades físicas y mecánicas del LLDPE. Las fases cristalinas aportan resistencia a la tracción y rigidez, mientras que las fases amorfas proporcionan flexibilidad y resistencia al impacto, permitiendo su uso en aplicaciones como películas para embalaje. Además, las regiones cristalinas mejoran la estabilidad térmica y la temperatura de fusión, que se sitúa entre 120-130 °C, con la cantidad y distribución de las ramas cortas ajustando estas características. Por último, la estructura más lineal del LLDPE en comparación con el LDPE le confiere mayor transparencia y menor turbidez en películas delgadas, lo que es ventajoso en aplicaciones de embalaje que requieren claridad óptica [41].

1.2.4 Cacao

El fruto del cacao (Theobroma cacao) también conocido como mazorca, es una baya grande y ovalada. Su tamaño varía entre 15 y 30 cm de longitud y entre 7 y 10 cm de diámetro, con un peso que puede oscilar entre 200 g y 1 kg [42]. La cáscara es gruesa y rugosa, con surcos longitudinales. Su color varía desde el verde al amarillo, rojo, naranja y morado, dependiendo de la variedad y el estado de maduración. La mazorca contiene entre 20 y 60 semillas, dispuestas en cinco compartimentos longitudinales llenos de una pulpa mucilaginosa (ver figura 1-3) [43]. Además, éste presenta una estructura compleja que incluye el exocarpo, mesocarpo, endocarpo, placenta, semilla, funícula y mucílago. El exocarpo es la capa más externa, gruesa y leñosa, que varía en color y protege las semillas en su interior [42]. El mesocarpo, ubicado debajo del exocarpo, es una capa intermedia esponjosa que proporciona soporte estructural [44]. El endocarpo es la capa interna en contacto directo con las semillas y la pulpa mucilaginosa, lo que facilita su separación durante la fermentación [45]. La placenta es la estructura central que nutre y ancla las semillas, las cuales son la parte más valiosa del fruto debido a su alto contenido en lípidos

(50-55%), proteínas (10-15%) y polifenoles (5-6%) [43]. La funícula conecta cada semilla a la placenta, y transporta nutrientes esenciales [44]. El mucílago, una pulpa blanca, dulce y ácida compuesta principalmente por agua (80-90%) y azúcares (10-15%), rodea cada semilla y es crucial para la fermentación que desarrolla los precursores del sabor del cacao [42].

Figura 1-3: Estructura interna del cacao



Fuente: Guevara 2018

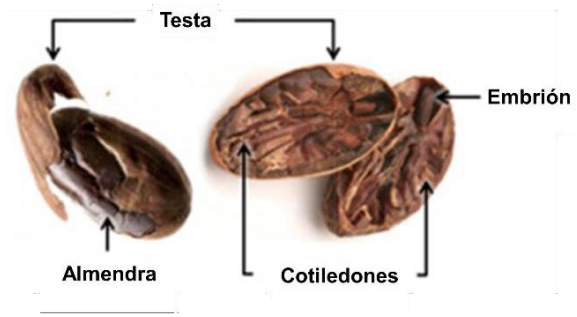
1.2.5 Cascarilla de cacao

La semilla de cacao es una parte crucial del fruto del cacao, utilizado ampliamente en la producción de chocolate y otros productos. Cada semilla, también conocida como haba de cacao, presenta una estructura compleja y una composición química rica que le confiere sus propiedades únicas.

La semilla de cacao está compuesta por varias partes clave como se muestra en la figura 1-4. La testa o cáscara externa esuna capa delgada y fibrosa que protege el embrión y los cotiledones. Esta cáscara actúa como una barrera física y microbiológica [47]. Dentro de la testa, se encuentran los cotiledones, que constituyen la mayor parte de la semilla y son responsables del almacenamiento de nutrientes. Estos cotiledones contienen el mayor porcentaje de lípidos, proteínas y compuestos bioactivos [43]. La almendra se refierea la parte comestible internade la semilla. El embrión, una pequeña estructura entre los cotiledones, es la parte que germinará para desarrollar una nueva planta. La pulpa o mucílago, aunque

no forma parte directamente de la semilla, rodea las semillas dentro del fruto y facilita el proceso defermentación al proporcionar un ambiente adecuado [44].

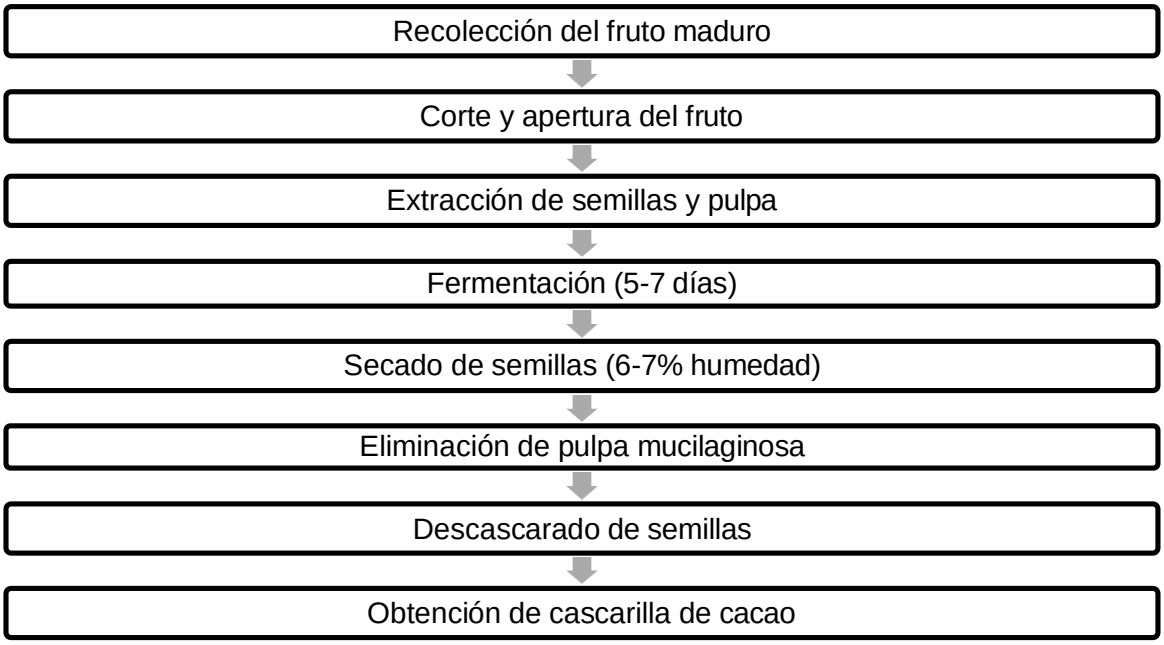
Figura 1-4: Identificación de los componentes de la cascarilla de cacao



Fuente: Okiyama et al. (2017)

La cascarilla de cacao, el residuo obtenido después de extraer las semillas del fruto, se procesa para diversas aplicaciones. El proceso comienza con la recolección del fruto maduro, que se corta del árbol y se abre para extraer las semillas junto con la pulpa [49]. La fermentación de las semillas, que dura entre 5 y 7 días, es un paso crucial donde las semillas y la pulpa se colocan en cajas de madera o montones cubiertos. Este proceso transforma la pulpa y desarrolla los sabores característicos de las semillas. Tras la fermentación, las semillas se secan para reducir su contenido de humedad al 6-7%. El secado puede realizarse al sol, extendiendo las semillas en bandejas, o artificialmente, utilizando secadores industriales [50]. Durante este proceso, la pulpa mucilaginosa se elimina. Una vez secas, las semillas se descascaran para separar la testa de los cotiledones. Esto se realiza mecánicamente mediante trituradoras y separadores, obteniendo así la cascarilla, un material ligero y fibroso [49] que constituye aproximadamente el 10-15% del peso total de la semilla.

Figura 1-5: Proceso de obtención de la cascarilla de cacao



1.2.6 Adhesión y desempeño de fibras en matrices poliméricas

La adhesión entre las fibras y la matriz polimérica se refiere a la interacción interfacial que permite la transferencia de tensiones de la matriz a las fibras, las cuales generalmente poseen una mayor resistencia mecánica. Existen diversos mecanismos de adhesión que incluyen la adhesión mecánica, la adhesión química, la difusión interfacial y la adhesión electrostática. La eficacia de estos mecanismos depende en gran medida de la compatibilidad química entre la matriz y las fibras [51].

Adhesión mecánica: Se basa en el entrelazamiento físico de las fibras con la matriz, donde superficies fibrosas rugosas o con alta porosidad permiten un mayor anclaje mecánico. Este mecanismo es efectivo cuando las fibras tienen una topografía superficial que facilita el entrelazamiento con la matriz [52]. Puglia, Biagiotti y Kenny (2005) observaron que fibras con superficies más rugosas mejoran las propiedades mecánicas del biocompuesto al contribuir a un mejor anclaje mecánico [53].

Adhesión química: Involucra la formación de enlaces covalentes entre los grupos funcionales en las fibras y la matriz polimérica. Tratamientos con agentes de acoplamiento, como silanos, aumentan la reactividad superficial de las fibras naturales, mejorando la

adhesión química [54]. Mohanty, Misra y Drzal (2005) indican que el uso de agentes de acoplamiento puede incrementar significativamente la resistencia mecánica de los biocompuestos al mejorar la interacción química en la interfaz fibra-matriz [55].

Adhesión electroestática: Deriva de las fuerzas electrostáticas entre cargas opuestas en la matriz y las fibras, aunque es menos común en sistemas poliméricos. Este mecanismo puede contribuir a la adhesión interfacial, pero generalmente es menos significativo que los mecanismos mecánicos y químicos [56]. La calidad de la adhesión interfacial es crucial para el desempeño de los biocompuestos, ya que una adhesión fuerte mejora la transferencia de tensiones desde la matriz a las fibras, resultando en mejores propiedades mecánicas. La debilidad en la adhesión puede provocar delaminación y pérdida de integridad estructural bajo cargas mecánicas [57].

1.2.7 Tratamiento superficial de fibra natural

El uso de fibras naturales como refuerzo en matrices poliméricas presenta desafíos significativos debido a la naturaleza hidrofílica de las fibras y la hidrofobicidad de muchas matrices poliméricas. Esto resulta en una adhesión interfacial deficiente que puede comprometer las propiedades mecánicas del material compuesto. Para abordar esta incompatibilidad, se emplean diversos tratamientos superficiales que mejoran las propiedades adhesivas de las fibras, optimizando así el desempeño del compuesto.

Tabla 1-1: Descripción de tratamientos superficiales para la mejora de la adhesión en fibras naturales

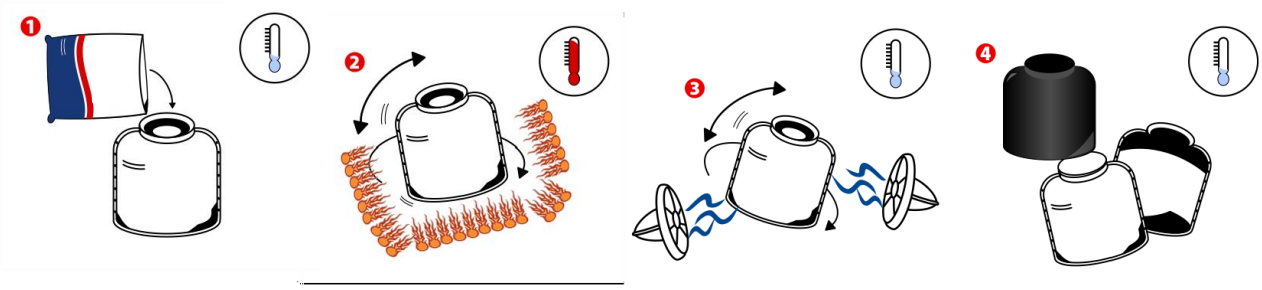
Tipos de Tratamientos	Descripción	Efectos y Mejoras	Referencia
Tratamiento con plasma	Usa gases ionizados (oxígeno, argón, nitrógeno) en baja presión para introducir grupos oxigenados.	Aumenta la energía superficial, la humectabilidad y la adhesión, mejorando la resistencia a la tracción y el módulo de elasticidad.	Czél, Eblagon, & Thomsen, 2011 [58]
Tratamiento con irradiación UV	Exposición de fibras a radiación UV de alta energía, lo que causa oxidación y enlaces cruzados.	Incrementa grupos oxigenados y promueve la formación de enlaces covalentes, mejorando la compatibilidad con matrices termoplásticas.	Morra, 2000 [59]
Tratamiento con corona	Usa descarga eléctrica para oxidar la superficie de las fibras, lo que provoca la formación de ozono.	Incrementa la reactividad y mejora la adhesión, pudiendo aumentar la resistencia a la tracción hasta un 25%.	Bismarck, Wuertz, & Springer, 2002 [60]
Alcalinización	Uso de NaOH para eliminar lignina y otros compuestos no celulósicos.	Expone la celulosa, mejora la rugosidad y aumenta la resistencia a la tracción	Kalia, Kaith, & Kaur, 2009 [61]
Tratamiento con silanos	Agentes de acoplamiento de silano reaccionan con grupos hidroxilo en la superficie de las fibras.	Forman enlaces covalentes, mejorando la adhesión interfacial y la resistencia a la tracción.	Xie et al., 2010 [54]
Tratamiento con anhidridos ácidos	Uso de anhidridos (e.g., maleico) para añadir grupos reactivos a la superficie.	Mejora la adhesión interfacial y la durabilidad de los biocompuestos.	Lu et al., 2000 [62]
Tratamiento enzimático	Uso de enzimas (celulasa, pectinasa, laccasa) para eliminar componentes como lignina.	Mejora la reactividad y la resistencia al impacto y estabilidad térmica de los biocompuestos.	Henriksson et al., 2007 [63]

1.2.8 Proceso de rotomoldeo

El proceso de rotomoldeo, o moldeo rotacional, es una técnica de fabricación de polímeros utilizada para producir piezas plásticas huecas mediante la combinación de calor y rotación de un molde. Este proceso se caracteriza por su capacidad para fabricar productos con

paredes uniformes y estructuras complejas, utilizando una metodología que integra transferencia de calor, rotación biaxial, y enfriamiento controlado [64].

Figura 1-6: Ilustración de los pasos del proceso de rotomoldeo



Fundamentos del Proceso de Rotomoldeo

Tabla 1-2. Representación gráfica de las etapas del proceso de rotomoldeo

Preparación de la máquina	Calentamiento	Adición de material	Rotación y basculación
Enfriamiento	**Desmoldeo**	**Acabado**	**Producto final**

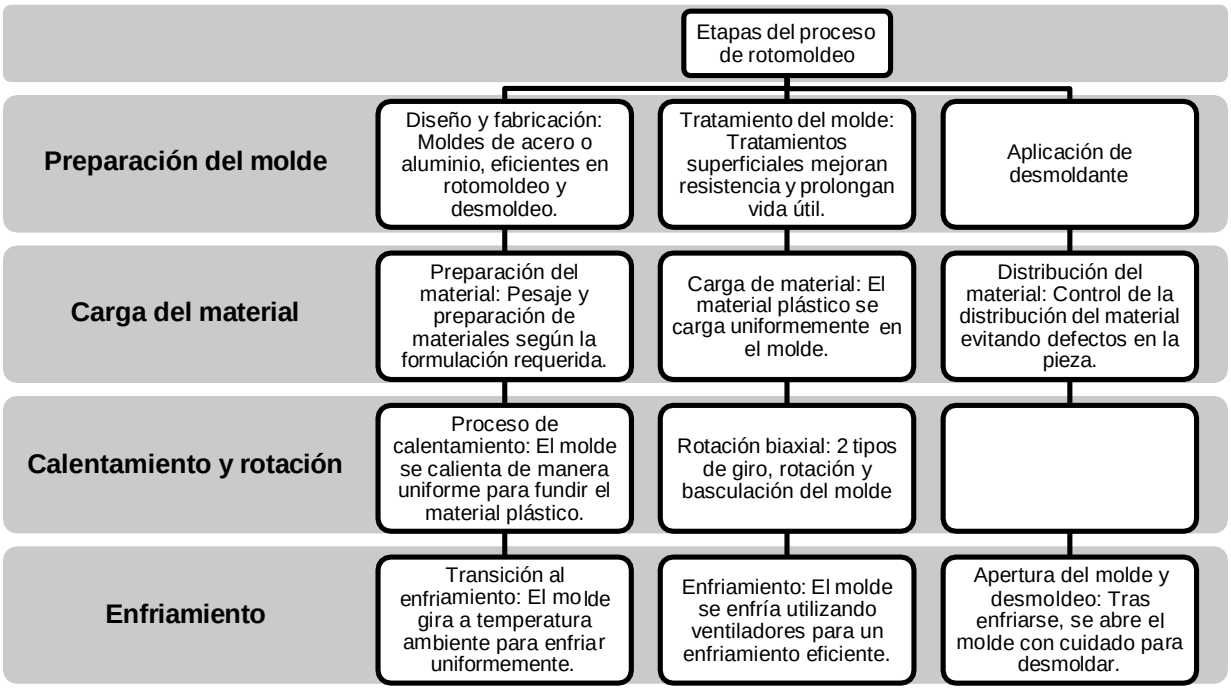
El rotomoldeo es un proceso térmico que implica la rotación de un molde alrededor de dos ejes perpendiculares mientras se aplica calor, permitiendo que el material plástico se funda y distribuya uniformemente. La rotación biaxial es clave para asegurar una cobertura homogénea del material fundido, evitando acumulaciones en puntos específicos y garantizando una adhesión consistente en geometrías complejas y cavidades internas.

La transferencia de calor se realiza por conducción desde el molde calentado al material plástico, utilizando boquillas de llama abierta para mantener un calor uniforme. Es crucial controlar la temperatura para fundir el material sin provocar su descomposición,

especialmente en plásticos como el polietileno y el polipropileno, que deben alcanzar su punto de fusión sin superar temperaturas que deterioren su estructura.

El enfriamiento controlado es la etapa final del proceso, donde el molde en rotación se traslada a una cámara de enfriamiento para asegurar una solidificación uniforme, evitando tensiones internas y deformaciones. La tasa de enfriamiento influye en las propiedades mecánicas del producto final, por lo que es importante ajustar cuidadosamente estas condiciones para prevenir defectos como deformaciones o estrés residual [64]. Cada uno de estos pasos representados en la tabla 1-2.

Figura 1-7: Descripción de etapas del proceso de rotomoldeo



1.2.9 Economía circular e impacto ambiental

La economía circular y el impacto ambiental de las fibras naturales derivadas de la cascarilla de cacao en matrices poliméricas representan un campo emergente de investigación con implicaciones significativas para la sostenibilidad y la eficiencia de los recursos. La cascarilla de cacao, un subproducto de la industria del cacao, ha sido identificada como una fuente potencial de fibra natural para la fabricación de

biocompuestos, promoviendo así un modelo económico circular que busca reducir los desechos y mejorar la sostenibilidad de los materiales.

Este trabajo de tesis en particular se alinea con varios de los objetivos de desarrollo sostenible (ODS) establecidos por las Naciones Unidas, especialmente aquellos relacionados con la innovación, la sostenibilidad ambiental y la economía circular [65].

Tabla 1-3: Relación entre el proyecto y los ODS: metas y contribuciones

Objetivo de desarrollo sostenible (ODS)	**Metas del objetivo**
	Meta 8.2: Lograr niveles de productividad económica mediante la diversificación, la modernización tecnológica y la innovación. El desarrollo de un biocompuesto innovador a partir de residuos agroindustriales puede potenciar el crecimiento económico, especialmente en comunidades productoras de cacao, a través del aprovechamiento de subproductos.
	Meta 9.4: Mejorar la infraestructura y modernizar la industria para que sea sostenible, con un uso eficiente de los recursos, promoviendo procesos industriales sostenibles. Este proyecto contribuye a la modernización de la industria de materiales plásticos mediante el desarrollo de un biocompuesto más sostenible y eficiente. **Meta 9.5**: Fortalecer la investigación científica y mejorar la capacidad tecnológica en sectores industriales. La tesis promueve la investigación y el desarrollo de nuevos materiales compuestos, contribuyendo al avance científico en el uso de fibras naturales como refuerzo en polímeros.
	Meta 12.2: Lograr la gestión sostenible y el uso eficiente de los recursos naturales. Este trabajo de tesis promueve el uso de la cascarilla de cacao, un residuo agroindustrial, en la producción de biocompuestos, reduciendo la dependencia de recursos fósiles y fomentando la economía circular.

	Meta 12.5: Reducir la generación de desechos a través de la prevención, reducción, reciclaje y reutilización. La incorporación de residuos como la cascarilla de cacao en el biocompuesto contribuye a disminuir la generación de desechos y promueve su reutilización en aplicaciones de alto valor.
	Meta 13.2: Incorporar medidas relativas al cambio climático en políticas, estrategias y planes. Este proyecto puede contribuir a la reducción de la huella de carbono de la industria del plástico, al utilizar materiales renovables y promover la fabricación de productos con menor impacto ambiental.
	Meta 15.1: Asegurar la conservación, restauración y uso sostenible de los ecosistemas terrestres. El uso de un residuo agroindustrial, como la cascarilla de cacao, apoya prácticas más sostenibles en la gestión de recursos agrícolas y reduce la presión sobre los ecosistemas mediante la valorización de subproductos.

Economía circular en el contexto de la cascarilla de cacao

La economía circular es un modelo de producción y consumo que promueve la reutilización, el reciclaje y la regeneración de recursos para minimizar desechos. La cascarilla de cacao, considerada un residuo en la industria del chocolate, se utiliza como refuerzo en matrices poliméricas, en consonancia con estos principios al convertir un residuo agroindustrial en un material valioso para aplicaciones industriales [66]. Este enfoque no solo reduce la cantidad de residuos agrícolas, sino que también disminuye la dependencia de fibras sintéticas, y, de esta forma, contribuye a la sostenibilidad industrial [67][68]. La economía circular aboga por el diseño de productos que sean duraderos, reparables y reciclables al final de su vida útil, permitiendo que los biocompuestos con cascarilla de cacao sean reciclables o biodegradables [69]. Las evaluaciones del impacto ambiental de las fibras decascarilla de cacao incluyen la huella de carbono, el uso de agua y los efectos en la biodiversidad. La producción de biocompuestos a partir de estas fibras puede tener una huella de carbono significativamente menor que la de materiales sintéticos, al requerir menos energía y capturar carbono durante el crecimiento de las plantas [70]. Además, la obtención de cascarilla de cacao como subproducto de la industria

del cacao implica un menor uso de agua, al no requerir recursos adicionales significativos [71]. El impacto en labiodiversidad también es menor, ya que el uso de cascarilla de cacao no requiere la conversión de nuevos terrenos, evitando efectos negativos sobre los ecosistemas [66]. Porúltimo, la capacidad de los biocompuestos de cascarilla de cacao para ser reciclables o biodegradables contribuye a reducir la acumulación de residuos en vertederos [68].

2. Planteamiento del problema, justificación y objetivos

2.1 Planteamiento del problema

La creciente demanda de materiales plásticos, especialmente en la fabricación de tanques de almacenamiento mediante rotomoldeo, ha llevado a un aumento en el uso de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE). Aunque el LLDPE presenta buenas propiedades mecánicas y químicas, su origen petroquímico y baja biodegradabilidad generan un impacto ambiental significativo, lo que resalta la necesidad de alternativas más amigables con el medio ambiente. Los biocompuestos que combinan matrices poliméricas con fibras naturales han ganado atención como opciones sostenibles que mejoran ciertas propiedades del polímero base. La cascarilla de cacao, un subproducto agrícola de gran disponibilidad, puede utilizarse como refuerzo en matrices poliméricas, dado que la producción mundial de cacao generócerca de 0.8 millones de toneladas de cascarilla en 2023 [72]. Sin embargo, la alta polaridad de la cascarilla dificulta su dispersión en el LLDPE. Para mejorar esta compatibilidad, se han explorado tratamientos con silanos y ácidos que modifican la superficie de la fibra, lo que incrementa la interacción entre los componentes del biocompuesto. La fabricación de tanques por rotomoldeo requiere materiales con alta resistencia al impacto, estabilidad térmica y resistencia química. Se espera que la adición de cascarilla de cacao ofrezca ventajas en resistencia mecánica y estabilidad térmica, esenciales para el rendimiento de los tanques. No obstante, hay escasez de estudios que evalúen el impacto de la concentración y tipo de tratamiento de la cascarilla sobre las propiedades del biocompuesto obtenido mediante rotomoldeo.

Por lo tanto, es crucial investigar cómo la incorporación de fibra de cascarilla de cacao, en diferentes concentraciones y tratamientos, afecta las propiedades del biocompuesto, con el objetivo de establecer su viabilidad técnica para la producción de tanques de

almacenamiento y promover la economía circular a través de la valorización de residuos agrícolas y la reducción del uso de polímeros vírgenes.
Con base en el anterior contexto se plantea la siguiente pregunta de investigación:

¿Cómo influye la incorporación de cascarilla de cacao en la matriz polimérica de polietileno lineal de baja densidad en las propiedades mecánicas y funcionales del material compuesto, y cuál es el porcentaje óptimo de adición para la fabricación de tanques de almacenamiento por rotomoldeo, considerando su viabilidad y factibilidad para la industria del plástico a gran escala?

2.2 Justificación

La producción de plásticos convencionales a partir de recursos fósiles ha generado preocupaciones ambientales debido a su extracción, procesamiento y disposición final, contribuyendo a la acumulación de residuos plásticos [73]. En este contexto, es necesario desarrollar alternativas sostenibles que reduzcan la dependencia de polímeros sintéticos y optimicen las propiedades mecánicas del material. El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) es ampliamente utilizado en la fabricación de tanques de almacenamiento, pero su sostenibilidad y resistencia mecánica a largo plazo son limitadas. La incorporación de fibras naturales, como la cascarilla de cacao, podría mejorar su rigidez, resistencia a la tracción y estabilidad térmica, factores clave para la durabilidad y funcionalidad de estos productos. Desde un punto de vista ambiental, el uso de biocompuestos permite reducir la huella de carbono y disminuir el consumo de polímero virgen, mitigando el impacto de los residuos plásticos. La cascarilla de cacao, subproducto del proceso de beneficio del cacao, es una fuente de fibra natural abundante y económica. En 2023, Colombia produjo 70,000 toneladas de cacao, generando aproximadamente 10,000 toneladas de cascarilla [74]. Su aprovechamiento en la fabricación de biocompuestos fomenta la economía circular y la valorización de residuos agroindustriales. Desde un enfoque social y económico, la implementación de biocompuestos podría generar nuevas oportunidades de ingreso para los productores de cacao, promoviendo una cadena de valor más sostenible. Además, el desarrollo de tanques con mayor durabilidad y menor impacto ambiental responde a la creciente demanda de productos sostenibles en diversos sectores industriales. Desde una perspectiva académica y técnica, este estudio permitirá evaluar el impacto del refuerzo con

cascarilla de cacao en las propiedades del LLDPE mediante técnicas avanzadas de caracterización térmica como TGA y DSC. Asimismo, la investigación abordará los desafíos de compatibilidad y dispersión de fibras en matrices poliméricas, optimizando el desempeño del biocompuesto a través de tratamientos superficiales como silanos o ácido acético.

Por otro lado, el proceso de rotomoldeo, empleado en la fabricación de tanques de almacenamiento, permite obtener piezas sin costuras y de geometría compleja. Sin embargo, el uso de fibras naturales en este proceso requiere optimización para asegurar una adecuada dispersión y compatibilidad en la matriz polimérica. La investigación propuesta evaluará estrategias para mejorar estas propiedades, garantizando la viabilidad técnica del biocompuesto en aplicaciones industriales. Desde un punto de vista económico, la producción de biocompuestos de LLDPE y cascarilla de cacao representa una alternativa rentable, al reducir el costo de materia prima mediante la sustitución parcial del polímero virgen por un residuo agroindustrial de bajo costo. Además, el desarrollo de productos más sostenibles puede abrir nuevas oportunidades de mercado en sectores donde la sostenibilidad es un factor determinante en la toma de decisiones. En conclusión, este proyecto responde a una necesidad ambiental y productiva mediante la valorización de un residuo agrícola, con beneficios técnicos, económicos y sociales, asegurando su viabilidad en la industria del plástico.

2.3 Objetivos

2.3.1 Objetivo general

Generar un material compuesto con polietileno lineal de baja densidad y cascarilla de cacao para ser usado como materia prima para la fabricación de tanques de almacenamiento que ofrezcan mejores propiedades funcionales, además de propiciar un grado de biodegradabilidad para estas piezas plásticas.

2.3.2 Objetivos específicos

- Determinar las características fisicoquímicas del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y de la cascarilla de cacao.

- Fabricar probetas a nivel laboratorio a base de LLDPE con sustitución parcial de cascarilla de cacao con el fin de conocer la adición adecuada para obtener los mayores beneficios de este biocompuesto.
- Determinar las propiedades morfológicas, térmicas, estructurales y mecánicas del material mediante diferentes técnicas de análisis.
- Elaborar el biocompuesto a escala industrial por medio del proceso de rotomoldeo con el propósito de delimitar las variables de equipo óptimas para la transformación del biocompuesto.
- Evaluar las propiedades funcionales de la pieza final (tanques de almacenamiento) para corroborar la eficacia del biocompuesto utilizado.

3. Desarrollo experimental

3.1 Materiales

3.1.1 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)

El polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) empleado en este estudio con nombre técnico: fue adquirido a través del proveedor Polmex de México. en forma pulverizada, con una granulometría adecuada para el rotomoldeo. Antes de su uso, el material se secó a 70°C durante 24 horas para eliminar la humedad residual, lo que podría interferir en la mezcla y procesamiento. Posteriormente, el LLDPE pulverizado se almacenó en recipientes herméticos para prevenir la absorción de humedad y contaminantes. La elección del LLDPE se fundamentó en su flexibilidad, resistencia química y procesabilidad, haciéndolo adecuado para la fabricación de tanques de almacenamiento reforzados con fibras naturales [87].

3.1.2 Cascarilla de Cacao

La cascarilla de cacao se obtiene como subproducto del procesamiento de las semillas de cacao (Theobroma cacao) durante el descascarillado tras la fermentación y secado de los granos. Para este estudio, se recolectó cascarilla de un proveedor local que procesa cacao para la industria alimentaria. Se sometió a un proceso de limpieza para eliminar impurezas, seguido de un secado en horno a 60°C durante 24 horas para reducir la humedad. Luego, la cascarilla fue tamizada con una malla #50 para lograr una granulometría uniforme adecuada para su uso como refuerzo en la matriz polimérica. Finalmente, las muestras se almacenaron en un desecador para preservar su estabilidad hasta su caracterización y uso en la formulación del biocompuesto. Este procedimiento garantiza la pureza del material, controla su humedad para evitar interferencias en la formulación, y asegura una distribución homogénea de la cascarilla al tamizarla, optimizando así las propiedades

mecánicas del biocompuesto. El almacenamiento en desecador previene la reabsorción de humedad, manteniendo la estabilidad del refuerzo.

3.1.3 Metacriloxi Propiltrimetoxi Silano (MPTS)

El agente de acoplamiento fue adquirido a través de proveedores especializados en productos químicos, asegurando su calidad y pureza. Se eligió por su capacidad para mejorar la interacción entre las fibras de cascarilla de cacao y la matriz polimérica, lo que permite optimizar las propiedades mecánicas del biocompuesto. Después de su obtención, el MPTS se almacenó en su envase original en un lugar fresco y seco, protegido de la luz y la humedad, para preservar sus características químicas. Se mantuvo en condiciones controladas de temperatura y se selló adecuadamente para evitar contaminantes y garantizar su óptimo estado para el tratamiento de las fibras en el proceso experimental.

3.1.4 Ácido acético

El ácido acético utilizado en este estudio fue adquirido comercialmente en su forma concentrada (glacial) debido a su alta pureza y eficacia en procesos de modificación de materiales. Para garantizar su estabilidad y seguridad, el ácido acético fue almacenado en un recipiente de vidrio de alta resistencia, diseñado para productos químicos. Este recipiente se mantuvo en un área bien ventilada y a temperatura controlada, lejos de fuentes de calor, ignición y materiales incompatibles.

3.2 Caracterización de las materias primas

3.2.1 Polietileno Lineal de Baja Densidad (LLDPE)

Las propiedades del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) están debidamente documentadas en la ficha técnica del producto presentadas en la tabla 3-1, que detalla las características físicas y mecánicas esenciales del material, así como su comportamiento en diversas condiciones de procesamiento y aplicación.

Tabla 3-1: Propiedades mecánicas y físicas del polietileno lineal de baja densidad (LLDPE)

TEST	MÉTODO BASADO EN	VALOR NOMINAL (Sistema inglés)	VALOR NOMINAL (SI)
Índice de fluidez @190°C/2.16 kg	ASTM D1238	5.0 g/10 min	5.0 g/10 min
Densidad	ASTM D1505 Referencia	0.935 g/cm3	0.935 g/cm3
	MA-01 Método interno		
Resistencia de tensión a la cedencia	ASTM D638	2407 psi	16.6 Mpa
Módulo de flexión	ASTM D790B	85572 psi	590 Mpa
Impacto a baja temperatura	ASRM	53 ft/lb	72 J
ESCR @122°F (50°C), 10% Igepal, F50 @122°F (50°C), 100% Igepal, F50	ASTM D1693	>185 hr >1000 hr	>185 hr >1000 hr
Temperatura de flexión bajo carga 66 psi (0.45 Mpa) 264 psi (1.8 Mpa)	ASTM D648	142 °F 100 °F	61 °C 38 °C

3.2.2 Cascarilla de cacao

La caracterización de la cascarilla de cacao se llevó a cabo a través de la medición de propiedades como la granulometría, densidad aparente y contenido de humedad, utilizando los siguientes procedimientos:

a) Granulometría

Una muestra representativa de cascarilla de cacao fue tamizada durante 10 minutos en serie de tamices desde tamaño de partícula de 125 µm hasta tamaño de 1400 µm. La selección del tamaño de abertura del tamiz se realizó con base en el objetivo de obtener una granulometría adecuada para su uso como refuerzo en la matriz polimérica, por esto se seleccionó la malla #50 (297 µm) debido a su capacidad para proporcionar partículas de tamaño intermedio, que favorecen una dispersión uniforme dentro de la matriz, mejorando la interacción entre la cascarilla y el polímero sin comprometer la procesabilidad del biocompuesto. Posteriormente, se pesó el material retenido en cada tamiz y se calculó el porcentaje de material retenido en cada uno, usando la siguiente fórmula:

$$Retención\ (\%) = \frac{Masa\ retenida\ en\ el\ tamiz}{Masa\ total\ de\ la\ muestra} \cdot 100 \qquad (Ec.1)$$

b) Contenido de Humedad

El contenido de humedad de la cascarilla de cacao fue determinado mediante el método de secado en horno [88]. Se utilizó la siguiente fórmula para calcular el porcentaje de humedad:

$$\%H = \frac{Peso\ inicial - Peso\ seco}{Peso\ inicial} \cdot 100 \qquad (Ec.2)$$

Donde:

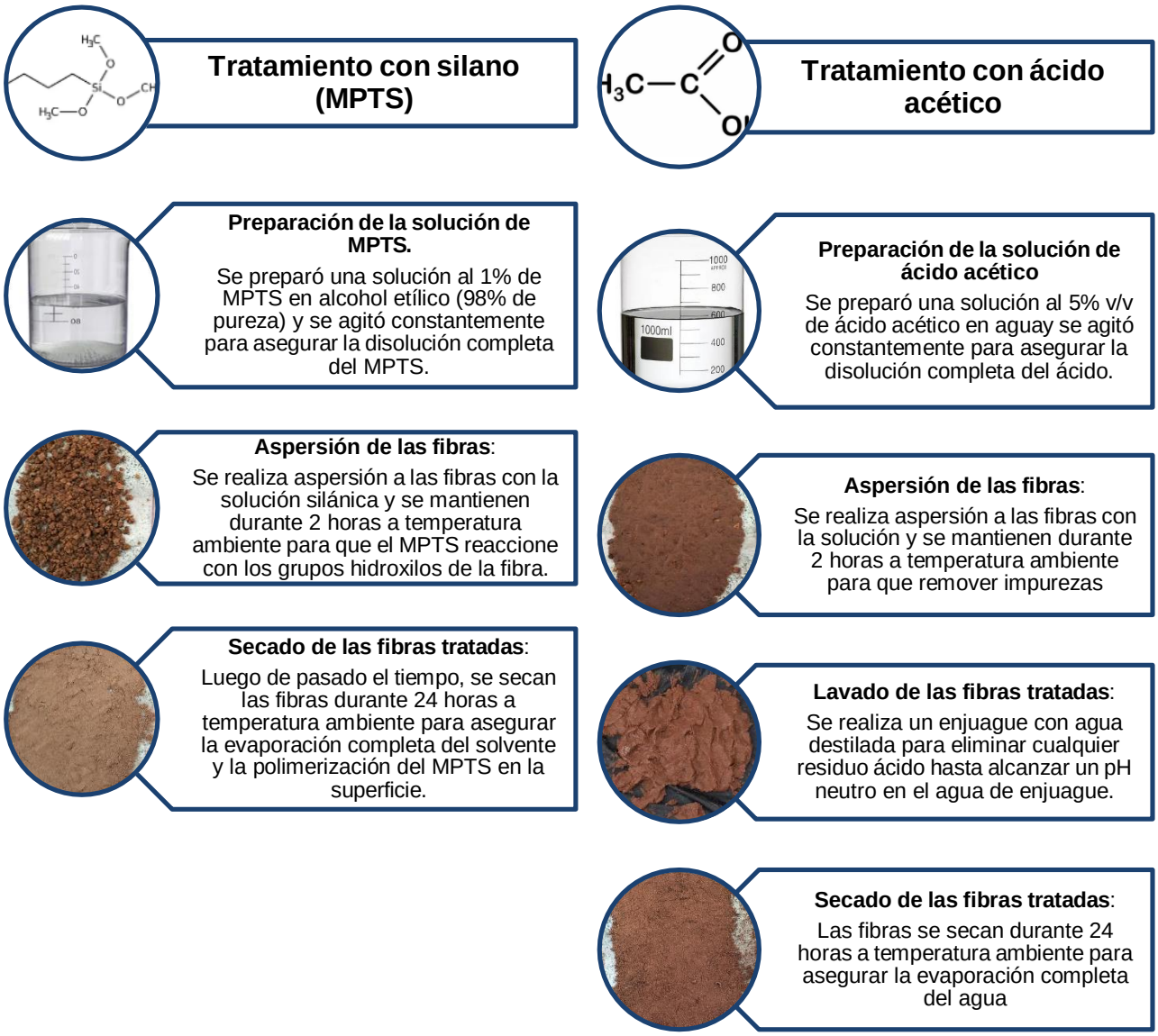
- Peso inicial: masa de la muestra antes del secado (g),
- Peso seco: masa de la muestra después del secado a 105°C durante 24 horas (g).

Este conjunto de procedimientos y fórmulas permitió obtener un perfil completo de las características físicas de la cascarilla de cacao, esenciales para su uso como refuerzo en biocompuestos.

3.3 Tratamiento superficial de la cascarilla

Los procedimientos experimentales de tratamiento de la cascarilla de cacao con silano y ácido acético se basan en la literatura sobre la mejora de la compatibilidad entre fibras naturales y matrices poliméricas. El silano actúa como agente de acoplamiento, mejorando la adhesión entre las fibras y el polímero al formar enlaces covalentes y aumentar la polaridad de las fibras [61]. Por su parte, el ácido acético hidroliza parcialmente los enlaces hemicelulósicos de la fibra, mejorando su humectabilidad y aumentando la compatibilidad con la matriz polimérica, lo que favorece la interacción fibra-matriz [89]. Ambos procedimientos de estos tratamientos son descritos en la figura 3-1.

Figura 3-1: Descripción de los procesos de tratamiento superficial de la cascarilla



Ambos tratamientos están diseñados para optimizar la interacción entre la fibra de cascarilla de cacao y el LLDPE, mejorando así las propiedades mecánicas y de adherencia del biocompuesto resultante.

3.4 Producción de los Biocompuestos

3.4.1 Mezcla de materiales

Las condiciones de mezcla (220 rpm y 20 minutos) se seleccionaron para lograr una dispersión uniforme de la cascarilla de cacao en el LLDPE, sin causar degradación del polímero. La velocidad de 220 rpm asegura una mezcla eficiente sin exceso de cizalladura, mientras que 20 minutos permite una integración adecuada de los componentes, garantizando la homogeneidad del biocompuesto.

Figura 3-2: Representación gráfica de mezclador

Se formularon mezclas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con adiciones de cascarilla de cacao en concentraciones del 6%, 12%, 18% y 24% en peso, en relación al peso del polímero, mezclas descritas en los experimentos presentados en el diseño experimental de la tabla 3-2. Esta selección responde a la necesidad de evaluar el comportamiento mecánico y térmico de los biocompuestos en un rango representativo, cubriendo tanto refuerzos bajos como altos. Este enfoque permite analizar cómo la concentración de fibra influye en las propiedades del material, sin llegar a una saturación que afecte su dispersión o interacción con la matriz.

Tabla 3-2: Diseño experimental de las mezclas del biocompuesto

Experimento	Concentración de cascarilla (%) (A)	Tratamiento de cascarilla (B)	Niveles Experimentales
1	6	Sin tratamiento	A1B1
2	6	Silano	A1B2
3	6	Ácido acético	A1B3
4	12	Sin tratamiento	A2B1
5	12	Silano	A2B2
6	12	Ácido acético	A2B3
7	18	Sin tratamiento	A3B1
8	18	Silano	A3B2
9	18	Ácido acético	A3B3
10	24	Sin tratamiento	A4B1
11	24	Silano	A4B2
12	24	Ácido acético	A4B3

Las mezclas se realizaron en un ambiente controlado para asegurar una dispersión homogénea de la cascarilla en la matriz polimérica. Tras completar el proceso, las mezclas fueron enfriadas a temperatura ambiente antes de ser sometidas a las etapas de conformado y caracterización.

3.4.2 Moldeo de probetas

La elaboración de probetas es un paso crucial en el estudio y caracterización de nuevos materiales compuestos. Este proceso permite evaluar propiedades mecánicas y térmicas, proporcionando información para sus aplicaciones.

Para el desarrollo de este trabajo de tesis, se fabricaron probetas con dos geometrías distintas, seleccionadas de acuerdo con los requisitos específicos de cada ensayo a realizar.

Tabla 3-3: Características geométricas de las probetas utilizadas en ensayos

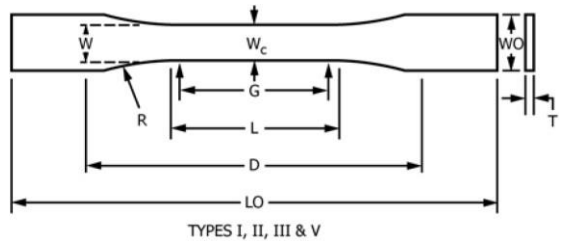
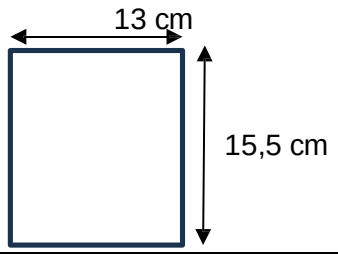
Geometría para ensayo de tracción [77]	Geometría para ensayo de flexión
	

Tabla 3-4: Método de elaboración de probetas

Paso	**Descripción**	
Preparación del molde	Desengrasar y preparar el molde metálico con desmoldante para asegurar una adecuada liberación del material.	
Adición del material	Incorporar el material compuesto en el molde, asegurando que se cumplan las proporciones requeridas.	
Compresión	Aplicar presión controlada para compactar el material.	
Colocación en la mufla	Colocar las probetas comprimidas en la mufla para el proceso de fusión.	
Proceso de fusión	Realizar el proceso de fusión a una temperatura de 220 °C.	
Tiempo de fusión	Mantener las probetas en la mufla durante 20 a 40 minutos, dependiendo de la mezcla utilizada.	
Enfriamiento controlado	Permitir el enfriamiento gradual de las probetas a temperatura ambiente para retirar de la mufla.	
Retiro del molde	Retirar las probetas del molde y realizar corte según geometría de ensayo tras el enfriamiento.	
Almacenamiento en desecador	Trasladar las probetas a un desecador para su conservación en condiciones controladas de humedad.	

3.5 Determinación de propiedades físico-químicas

3.5.1 Análisis químico proximal de la cascarilla de cacao

Para determinar la composición química de la cascarilla de cacao utilizada en este estudio, se llevaron a cabo análisis estandarizados de contenido de proteína, cenizas, grasas, fibra y carbohidratos. El contenido de proteína se evaluó mediante el método de Kjeldahl, que cuantifica el nitrógeno total tras digestión ácida y destilación, utilizando un factor de conversión específico. La ceniza se analizó a 550 °C, lo que permite determinar su fracción. El contenido de grasa se determinó con el método Soxhlet, utilizando hexano como solvente para extraer lípidos, crucial para la compatibilidad con la matriz de polietileno. La fibra cruda se midió mediante un método gravimétrico que implica digestión secuencial con soluciones ácidas y básicas, importante para las propiedades mecánicas de los biocompuestos. Por último, los carbohidratos se calcularon mediante el método de extractos libres de nitrógeno (ELN), restando otros componentes, lo que proporciona una estimación de azúcares y almidones, influyendo en la biodegradabilidad y propiedades térmicas del biocompuesto [75].

3.5.2 Microscopia electrónica de barrido (SEM)

Se llevó a cabo un estudio detallado de la morfología de la cascarilla de cacao, tanto en su estado natural (sin tratamiento) como tras la aplicación de dos tratamientos específicos, utilizando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). Este análisis permitió evaluar y visualizar las modificaciones morfológicas inducidas por los tratamientos aplicados. Adicionalmente, se realizó un análisis de microscopía electrónica en el biocompuesto resultante, con el objetivo de examinar la interacción y la distribución de la cascarilla de cacao dentro de la matriz polimérica. Para estos estudios, se empleó un Microscopio Electrónico de Barrido y Transmisión (STEM) Helios 5 PFIB Thermo Fisher Scientific, con un rango XY de 150 mm, un rango Z de 10 mm, rotación de 360° (sin fin), un rango de inclinación de -38° a +60° y una repetibilidad XY de 1 µm. Este equipo permitió obtener imágenes de alta resolución, facilitando la caracterización detallada de la morfología superficial de las fibras y su interacción con la matriz polimérica.

3.5.3 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para la obtención del espectro de absorción en el infrarrojo y la identificación de grupos funcionales en la cascarilla de cacao, tanto en su estado natural como tras la aplicación de dos tratamientos distintos, se empleó el espectrómetro Bruker Platinum ATR. Se pesaron 0,1 g de la muestra de cascarilla de cacao, que posteriormente se mezcló homogéneamente con bromuro de potasio (KBr) en proporciones adecuadas para asegurar una dispersión óptima de la muestra. La mezcla en polvo fue sometida a un proceso de compresión en una prensa de troquel mecánica, lo que permitió la formación de una pastilla de KBr que presentara una adecuada transparencia para el paso de la radiación infrarroja. El análisis espectral se llevó a cabo en un rango de longitud de onda de 0 a 4000 cm^{-1}.

3.5.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

Se llevó a cabo un estudio de las propiedades térmicas de la cascarilla de cacao en su estado natural y tras dos tratamientos específicos, así como del biocompuesto resultante de la mezcla de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con las variantes de cascarilla. Para el análisis, se utilizó un equipo de termogravimetría (TGA/SDTA851e METTLER TOLEDO), calibrado con una muestra patrón de Indio/Aluminio y verificado antes de los ensayos para cumplir con las especificaciones técnicas. El procedimiento consistió en colocar aproximadamente 15 mg de muestra en un crisol de alúmina y someterlas a un calentamiento controlado de 30 °C a 800 °C a una velocidad de 10 °C/min. Los ensayos generaron curvas de pérdida de masa (TGA) y perfiles de tasa de pérdida de masa (DTGA), que permiten evaluar la estabilidad térmica, descomposición y otros parámetros relevantes de las muestras analizadas.

3.5.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

El análisis DSC se realizó utilizando un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments, modelo Q2000, calibrado según los procedimientos del fabricante, con una línea base y una muestra patrón de indio. El procedimiento comenzó con el pesaje del crisol de referencia y del crisol con la muestra, ambos tapados. Se extrajo una muestra representativa bajo un flujo de nitrógeno a 50 mL/min para evitar la oxidación. El equipo

fue parametrizado de acuerdo con la norma ASTM D3418 [76], realizando dos ciclos de calentamiento y enfriamiento. Se estableció una isoterma a 20 °C durante 3 minutos, seguido de un calentamiento de 20 °C a 200 °C a 10 °C/min, manteniendo luego esta temperatura por 3 minutos. Finalmente, se enfrió de 200 °C a 20 °C a 10 °C/min y se realizó otra isoterma a 20 °C durante 3 minutos. Este procedimiento permitió determinar las temperaturas y puntos de fusión, cristalización y transición vítrea de las cascarillas de cacao y del biocompuesto en desarrollo.

3.6 Evaluación de propiedades mecánicas

3.6.1 Ensayo de tracción

Se llevó a cabo una evaluación de las propiedades mecánicas del biocompuesto mediante la determinación del esfuerzo máximo, el esfuerzo a la fluencia, el esfuerzo a rotura y la deformación a la rotura, conforme a la norma ASTM D638 [77]. Los ensayos se realizaron utilizando una Máquina Universal de Ensayos Mecánicos, marca Instron, modelo 5582 y un pie de rey marca Mitutoyo, modelo 530-118B-10. La probeta se colocó sobre las mordazas de la máquina y se realizó la auto calibración electrónica de la celda de carga de la máquina universal, que en este caso fue de 100 kN. Para la medición de las propiedades mecánicas, se parametrizó la máquina universal teniendo en cuenta la carrera del bastidor, donde se posicionó la muestra en los pines de sujeción, y se ejecutó el ensayo a una velocidad de 5 mm/min.

Esfuerzo máximo: Máxima tensión que un material puede soportar antes de que ocurra una deformación permanente o inicie su falla.

$$\sigma = \frac{F_{max}}{A} \qquad (Ec. 3)$$

Donde:

- F_{max}: Fuerza máxima aplicada antes de la deformación permanente (N).
- A: Área de la sección transversal de la probeta (m²).

Esfuerzo a la fluencia: Tensión a la cual un material comienza a deformarse plásticamente después de un comportamiento elástico. A partir de este punto, cualquier aumento en la carga provoca una deformación permanente del material.

$$\sigma_{fluencia} = \frac{F_y}{A} \qquad (Ec. 4)$$

Donde:

- F_y: Fuerza correspondiente al límite elástico del material (N).
- A: Área de la sección transversal de la probeta (m²).

Esfuerzo a rotura: Tensión aplicada en el momento en que un material se fractura o falla completamente durante una prueba de tracción.

$$\sigma_{rotura} = \frac{F_r}{A} \qquad (Ec. 5)$$

Donde:

- F_r: Fuerza máxima aplicada hasta el punto de rotura (N).
- A: Área de la sección transversal de la probeta (m²).

Deformación a rotura: Deformación relativa del material en el momento de la rotura, es decir, el cambio de longitud dividido por la longitud original al momento de la falla.

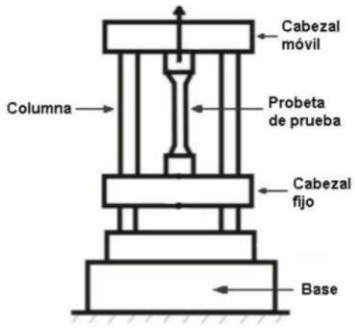
$$\epsilon_f = \frac{L_f - L_i}{L_i} \cdot 100\% \qquad (Ec. 6)$$

Donde:

- L_f: Longitud final de la probeta en el momento de la rotura (m).
- L_i: Longitud inicial de la probeta antes de la aplicación de la carga (m).

Los datos obtenidos a partir de estas pruebas permitirán analizar la influencia tanto de la concentración de fibra como de los tratamientos aplicados a la misma sobre las propiedades mecánicas del biocompuesto.

Figura 3-3: Representación del sistema de ensayo de tracción

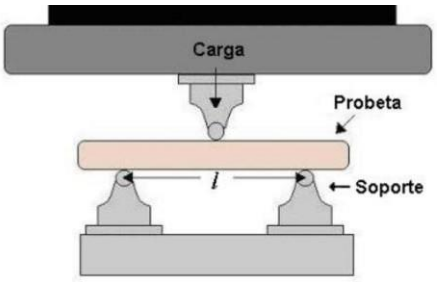


Fuente: CristianGar (2023)

3.6.2 Ensayo de flexión

Se llevaron a cabo ensayos de flexión conforme a la norma ASTM D790 [79], utilizando la máquina de ensayo universal modelo PK-DIG 2000 de Walter + Bai AG. Esta máquina está equipada con el controlador digital DIGICON 2000, diseñado para satisfacer diversas necesidades de prueba en laboratorios y entornos de fabricación en el campo de los materiales. El uso de este equipo permitió obtener datos cuantitativos precisos sobre la resistencia a la flexión de las probetas, caracterizando la rigidez del material bajo condiciones de carga aplicada.

Figura 3-4: Representación del sistema de ensayo de flexión



Fuente: CristianGar (2023)

Resistencia a la flexión: Esfuerzo máximo que puede soportar un material antes de romperse cuando se le aplica una fuerza perpendicular a su eje longitudinal.

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bd^2} \qquad (Ec.7)$$

Donde:

- F: Carga máxima aplicada (N)
- L: Distancia entre los dos soportes sobre los que se apoya la probeta (m)
- b: Ancho de la probeta (m)
- d: Espesor de la probeta (m)

3.6.3 Resistencia a la penetración

El ensayo de resistencia a la penetración mediante penetrómetro se llevó a cabo utilizando un dispositivo ACME, marca Pinzuar, modelo PC-157, serie 158, que aplica una carga controlada sobre un punzón, el cual se inserta en la muestra del material en evaluación. El ensayo se realizó en un rango de 1 a 1000 N.

Figura 3-5. Ilustración de penetrómetro

Fuente: Pinzuar (2023)

Resistencia a la penetración: Es la presión o fuerza requerida para que un punzón o penetrador atraviese o deforme una superficie hasta una profundidad específica.

$$\sigma_p = \frac{F}{A} \qquad (Ec. 8)$$

Donde:

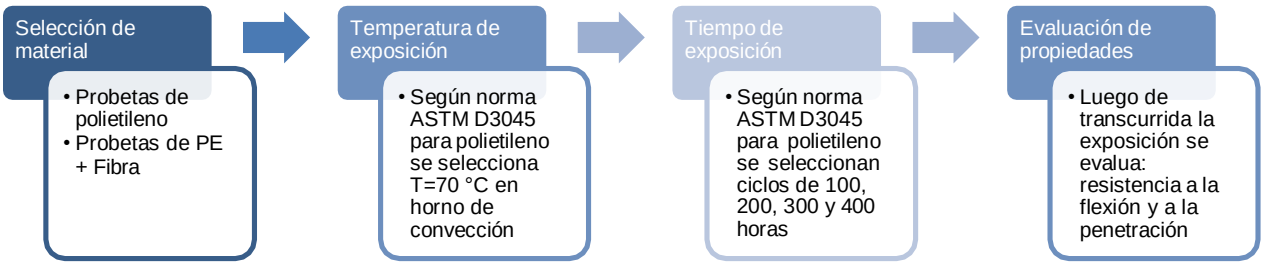
- F: Carga aplicada por el penetrador (N).
- A: Área de la sección transversal de la punta del penetrador (m²).

Se preparó la muestra de dimensiones específicas, y se posiciono en el penetrómetro asegurando su alineación y nivelación. La carga se incrementa a una velocidad constante hasta alcanzar una penetración predeterminada o hasta que ocurra un fallo, registrándose la carga máxima aplicada.

3.7 Pruebas de envejecimiento acelerado

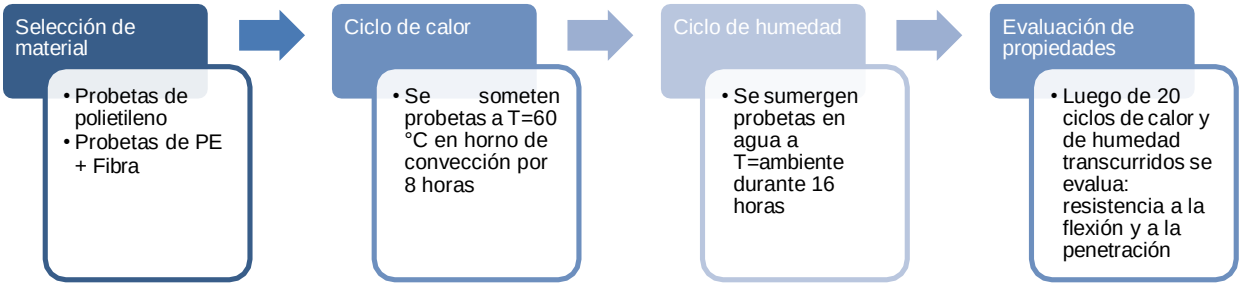
3.7.1 Práctica estándar para el envejecimiento térmico de plásticos sin carga (ASTM D3045)

Figura 3-6: Procedimiento estándar para el envejecimiento térmico de plásticos sin carga



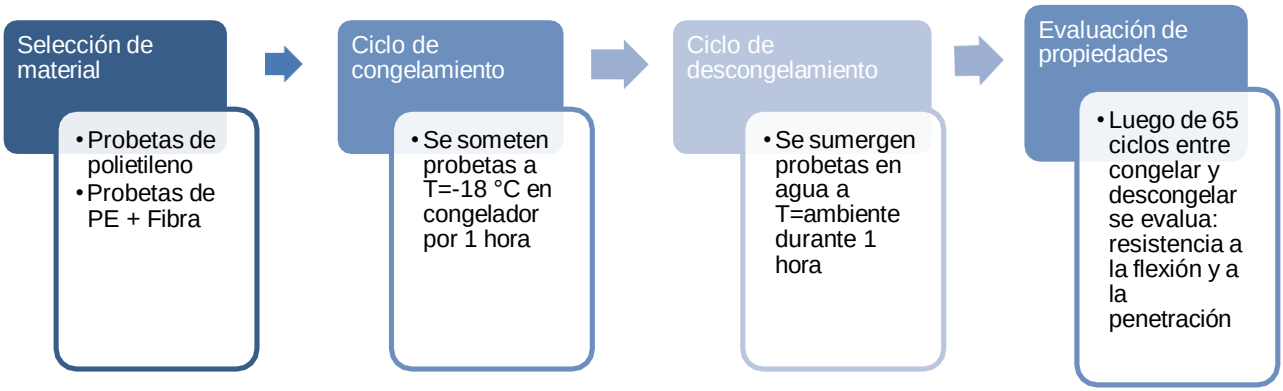
3.7.2 Práctica estándar para el envejecimiento térmico de plásticos por humedad y calor (saturado seco)

Figura 3-7: Procedimiento estándar para el envejecimiento térmico de plásticos por humedad y calor (saturado seco)



3.7.3 Práctica estándar para el envejecimiento térmico de plásticos por congelamiento y descongelamiento

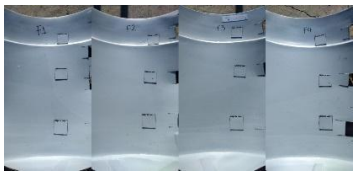
Figura 3-8: Procedimiento estándar para el envejecimiento térmico de plásticos: Ciclos de congelamiento y descongelamiento

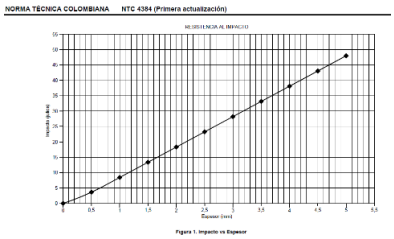
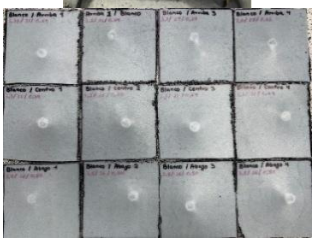


3.8 Evaluación del proceso de rotomoldeo

Una vez caracterizados los biocompuestos, se seleccionó la formulación óptima basada en las propiedades mecánicas y térmicas obtenidas. El proceso de rotomoldeo se llevó a cabo utilizando un molde de tanque de 250 L. Se evaluó la capacidad de los biocompuestos para ser procesados mediante rotomoldeo, así como la homogeneidad de la distribución de las fibras en la pieza final. Los tanques obtenidos se sometieron a ensayos de deformación elástica, resistencia a la penetración, impacto y resistencia química para determinar su aptitud para el almacenamiento de líquidos. Se siguieron las normas NTC4384 [82] y ASTM D1998 [83] para evaluar las propiedades del tanque.

Tabla 3-5: Metodología de ensayo para tanques de almacenamiento

<table>
<tr><th>Paso</th><th>Descripción</th><th>Criterio de aceptación</th><th>Representación</th></tr>
<tr><td rowspan="2">1</td><td>Pesaje del tanque</td><td rowspan="2">No aplica</td><td rowspan="2"></td></tr>
<tr><td>Se pesa el tanque completo para registrar su masa inicial.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">2</td><td>Medición de deformación elástica</td><td rowspan="2">La deformación no debe sobrepasar el 25%.</td><td rowspan="2"> </td></tr>
<tr><td>Se aplica una carga en la parte superior del tanque para inducir una deformación. Luego, se retira la carga y se mide la cantidad de deformación residual.</td></tr>
<tr><td rowspan="2">3</td><td>Corte del tanque</td><td rowspan="2">No aplica</td><td rowspan="2">  </td></tr>
<tr><td>Según numeral 5.1.2 de la NTC 4384 se toman 4 fracciones del cuerpo del tanque. De cada fracción se cortan 3 probetas de 12x12 cm (superior, centro e inferior).</td></tr>
<tr><td rowspan="2">4</td><td>Toma de espesores</td><td rowspan="2">Según los estándares descritos por la norma de espesor mínimo.</td><td rowspan="2"><table><tr><th rowspan="2">Referencia</th><th colspan="2">Valor mínimo [mm] NTC 4384</th></tr><tr><th>Cuerpo</th><th>Fondo</th></tr><tr><td>250 L</td><td>0,80</td><td>0,80</td></tr><tr><td>500 L</td><td>1,26</td><td>1,26</td></tr><tr><td>1000 L</td><td>1,95</td><td>1,50</td></tr><tr><td>2000 L</td><td>3,16</td><td>2,00</td></tr><tr><td>1100 L</td><td>2,70</td><td>2,00</td></tr><tr><td>Bebedero</td><td>0,68</td><td>0,68</td></tr></table></td></tr>
<tr><td>Según numeral 5.1.1 de la NTC 4384 se mide el espesor de cada probeta recortada con un micrómetro.</td></tr>
<tr><td>5</td><td>Ensayo de resistencia al impacto</td><td>Una probeta pasa si no presenta</td><td></td></tr>
</table>

	Según numeral 9.1 de la NTC 4384 se somete la probeta a una prueba de impacto mediante la caída de un peso estandarizado. La altura de caída está relacionada con el espesor de la probeta y se determina mediante la curva de energía. 	fisuras ni grietas. El 25% del lote debe soportar el impacto sin presentar fisuras, grietas u otras formas de fallo estructural	

.

4. Resultados y discusión

4.1 Análisis químico de la cascarilla de cacao

Los resultados del análisis químico de la cascarilla de cacao permiten determinar su composición elemental, fundamental para su integración como refuerzo en matrices poliméricas. Este análisis incluyó la cuantificación de humedad, proteína, contenido de cenizas, grasas y fibra, mediante técnicas estándar [84].

Tabla 4-1: Composición química proximal de cascarilla de cacao

Determinación	Unidad	Cascarilla de cacao sin tratar	Cascarilla de cacao tratada con silano	Cascarilla de cacao tratada con ácido acético
Humedad	%	6,80	10,44	8,79
Proteína	%	17,34	16,43	16,26
Cenizas	%	8,54	8,55	8,52
Grasas	%	8,26	8,03	7,95
Fibra	%	12,40	12,85	13,46
Carbohidratos	%	53,46	54,14	53,81

La Tabla 4-1 muestra la composición proximal de la cascarilla de cacao en tres variantes: sin tratar, tratada con silano y tratada con ácido acético. El contenido de humedad fue mayor en la cascarilla tratada con silano (10.44%), lo que coincide con lo observado por Khalil et al [29], quienes reportaron un aumento de la afinidad al agua en fibras tratadas con silano. Sin embargo, los resultados fueron ligeramente más altos que los de Liukko et al. [14], quienes reportaron un contenido de humedad del 8%.

En cuanto al contenido de proteína, se observó una ligera disminución tras los tratamientos, similar a lo encontrado por Mohanty et al. [13] en fibras tratadas con ácido acético. Por otro lado, el contenido de cenizas no mostró variación significativa entre las muestras (8.54%-8.55%), lo que respalda los resultados de Aji et al. [17], quienes también encontraron poca alteración en el contenido mineral tras el tratamiento con ácido acético.

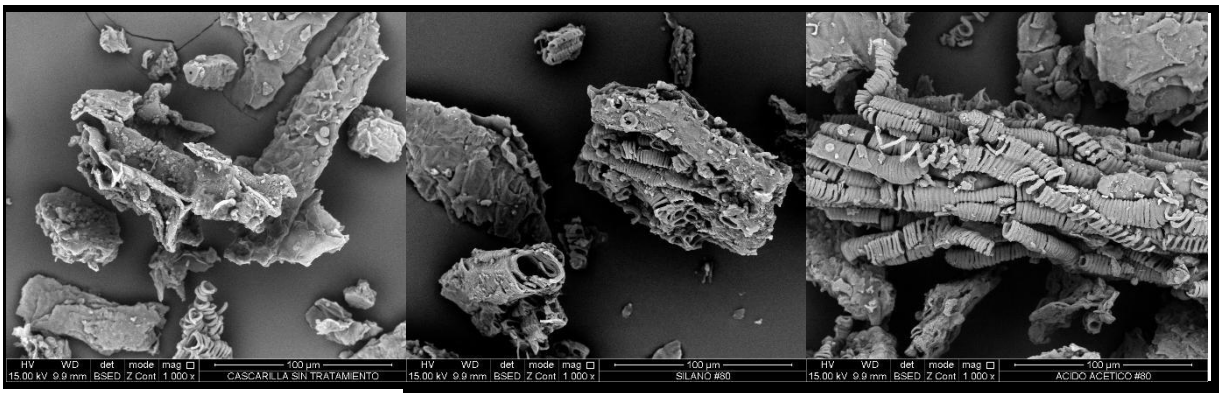
El contenido de grasa disminuyó ligeramente en las muestras tratadas, similar a los resultados de Saheb y Jog, quienes también observaron reducción de compuestos lipídicos en fibras tratadas. En cuanto al contenido de fibra, aumentó levemente en las muestras tratadas, un resultado coherente con los hallazgos de El-Shekeil et al. [9] sobre la mejora en la exposición de fibras tratadas.

Finalmente, el contenido de carbohidratos aumentó ligeramente, similar a lo reportado por Faruk et al. [16] en fibras vegetales tratadas químicamente.

4.2 Análisis de morfología por microscopia electrónica de barrido (SEM)

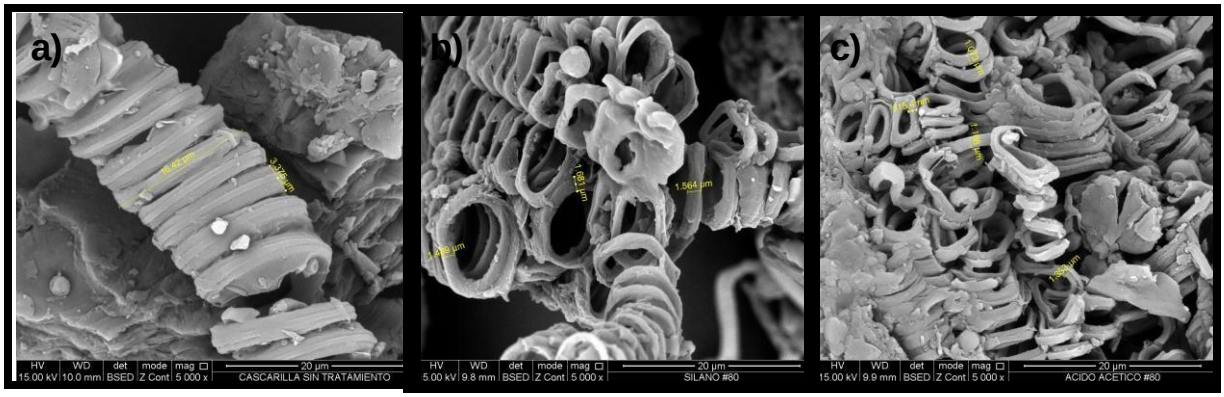
El análisis morfológico de la cascarilla de cacao y su mezcla con polietileno se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), que ofrece imágenes de alta resolución para observar las características morfológicas de las fibras naturales, así como su distribución e interacción en la matriz polimérica. Esta técnica permite evaluar la homogeneidad y el tamaño de las partículas, que proporciona información crucial sobre la interfaz entre las fases, fundamental para entender el comportamiento mecánico y físico del biocompuesto. La morfología de las fibras naturales, como la cascarilla de cacao, influye significativamente en las propiedades mecánicas del material compuesto; un adecuado anclaje entre la matriz de polietileno y el refuerzo puede mejorar la resistencia a la tracción y la flexibilidad del biocompuesto [85].

Figura 4-1: Micrografía SEM 1000x a) cascarilla de cacao sin tratamiento, b) cascarilla de cacao tratada con silano y c) cascarilla de cacao tratada con ácido acético



La Figura 4-1 muestra micrografías SEM de la cascarilla de cacao sin tratar (a), tratada con silano (b) y tratada con ácido acético (c), para evidenciar las diferencias morfológicas inducidas por los tratamientos. La micrografía (a) revela una superficie heterogénea y porosa, con baja cohesión entre partículas y poca compatibilidad con polímeros, lo que limita su refuerzo en compuestos. En cambio, la micrografía (b) de la cascarilla tratada con silano presenta una morfología homogénea y compacta, mejorando la cohesión y la interacción con las matrices poliméricas, además de reducir la absorción de humedad. La micrografía (c) de la cascarilla tratada con ácido acético muestra fibras más expuestas y organizadas, lo que sugiere un mejor potencial de refuerzo, aunque podría aumentar la absorción de humedad ya que se incrementa la cantidad de superficie disponible para interactuar con el agua. Las fibras de la cascarilla de cacao, al ser estructuras fibrosas, tienen una superficie relativamente rugosa que puede retener agua en sus micro y nanoestructuras. Al estar más expuestas, se facilitan más puntos de contacto con las moléculas de agua, lo que resulta en un aumento en la absorción de humedad. En resumen, los tratamientos modifican la morfología de la cascarilla de cacao, lo que afecta su capacidad como refuerzo en materiales compuestos, con el silano que mejora la cohesión y el ácido acético al exponer más las fibras.

Figura 4-2: Micrografía SEM 5000x a) cascarilla de cacao sin tratamiento, b) cascarilla de cacao tratada con silano y c) cascarilla de cacao tratada con ácido acético

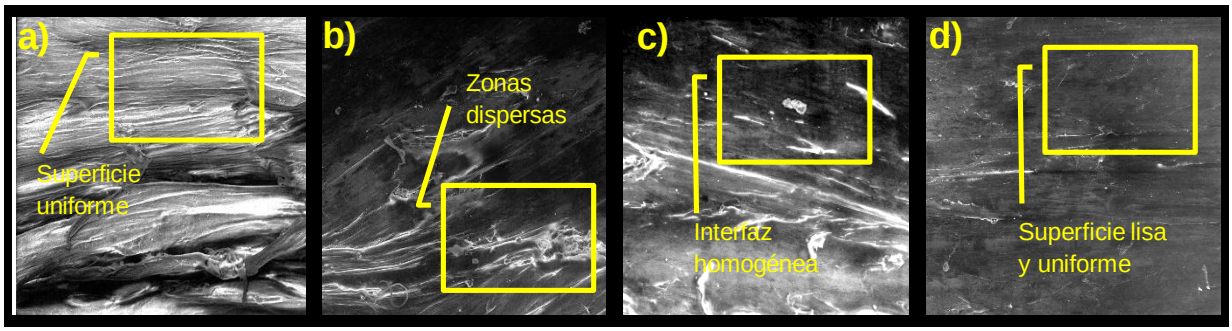


Según el análisis de micrografías SEM, las fibras sin tratamiento presentan un ancho promedio de 3.375 µm, mientras que las fibras tratadas con silano tienen un ancho de 1.564 µm y las fibras tratadas con ácido acético un ancho de 1.168 µm. Tanto el tratamiento con silano como el tratamiento con ácido acético provocan una reducción en el diámetro y la longitud de las fibras en comparación con la cascarilla sin tratar. El efecto es más

marcado en el caso del ácido acético, que genera una mayor disminución en las dimensiones debido a la disolución parcial de componentes de la estructura de la cascarilla. No se encontró evidencia concluyente de una orientación preferencial de las fibras dentro de la matriz polimérica. Como ocurre en la mayoría de los compuestos con fibras cortas naturales, las fibras tienden a disponerse de manera aleatoria, salvo que se utilicen procesos específicos que induzcan su alineación. Esto sugiere que el efecto de la orientación en las propiedades mecánicas del material compuesto no fue un factor determinante en este estudio.

En conclusión, el silano es el tratamiento más eficaz para mejorar la interacción entre la cascarilla de cacao y la matriz polimérica, ya que promueve la formación de enlaces covalentes entre las fibras y el polímero, lo que optimiza las propiedades mecánicas del biocompuesto como lo mostraron Zhao et al. [90] en sus estudios. Por otro lado, el tratamiento con ácido acético puede comprometer la integridad de las fibras, ya que actúa sobre la lignina y hemicelulosa, debilitando su estructura y aumentando su susceptibilidad a la absorción de humedad, lo que afecta negativamente su desempeño en los compuestos, demostración descrita por Sreekala et al. [91] en su investigación.

Figura 4-3. Micrografía SEM 1000x de probetas a) polietileno puro, b) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y d) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético



En el polietileno puro (Figura 4-3 numeral a), la superficie es lisa y uniforme, lo cual indica una matriz homogénea sin refuerzos. En la muestra con cascarilla sin tratar (Figura 4-3 numeral b), se observan partículas dispersas y zonas de bajo contraste, lo que refleja una baja adhesión y compatibilidad deficiente entre la fibra y la matriz, con interfaces irregulares y presencia de vacíos. La muestra tratada con silano (Figura 4-3 numeral c) presenta una mejor dispersión e interfaces más homogéneas, lo que indica una mejora la formación de enlaces químicos. En el polietileno con cascarilla tratada con ácido acético (Figura 4-3

numeral d), la dispersión es más uniforme, aunque persisten vacíos y microgrietas; el tratamiento mejora la dispersión.

4.3 Identificación de grupos funcionales en la cascarilla de cacao mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

El análisis mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) permite comparar los espectros de las diferentes muestras, mediante la identificación de variaciones en los picos de absorción que indican modificaciones químicas por los tratamientos aplicados. Estas modificaciones incluyen la introducción de grupos funcionales específicos que pueden mejorar la adherencia entre la matriz polimérica y la cascarilla de cacao [85]. En la figura 4-1 se presentan los espectros de tres muestras: Muestra A, correspondiente a la cascarilla de cacao sin tratar; Muestra B, a la cascarilla tratada con silano; y Muestra C, a la cascarilla tratada con ácido acético.

Figura 4-4: Espectrogramas de cascarilla de cacao

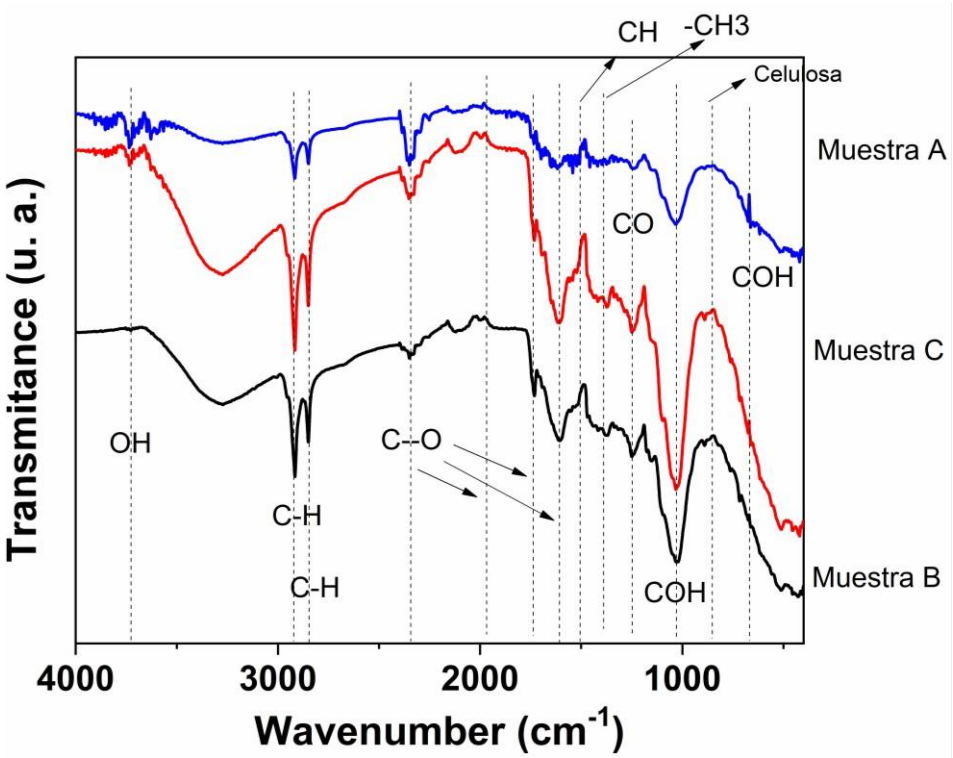


Tabla 4-2. Resultados de interpretación espectrograma FTIR

Muestra	Picos principales (cm^{-1})	Interpretación	Efecto del tratamiento
A (Sin tratar)	3400-3200 (-OH), 2900-2800 (-CH), 1730 (C=O), 1640 (insaturados)	Alta concentración de grupos -OH, enlaces carbonilo e insaturados. Perfil químico complejo con múltiples grupos funcionales. Esta diversidad estructural permite diferentes interacciones con el entorno, afectando sus propiedades físicas y químicas.	Presenta alta polaridad, lo que podría afectar su compatibilidad con el polietileno. Su estructura química no es simple, lo que influye en su reactividad con la matriz polimérica.
B (Tratada con silano)	3350 (-OH reducido), 1250-1100 (-Si–O), 1750-1500 (-CO, -C–O)	Disminución de grupos -OH debido a la reacción del silano con los hidroxilos, reduciendo su polaridad. Aparición de enlaces -Si–O indica la formación de enlaces covalentes entre los grupos silanol del silano y los hidroxilos de la cascarilla. Introducción de grupos carbonílicos y ésteres por la presencia de metacriloxi en el silano y la condensación de silanoles.	El tratamiento con silano mejora la compatibilidad con el polietileno al reducir la polaridad y favorecer la adhesión. Aumenta la estabilidad térmica y la transferencia de esfuerzos en la matriz polimérica, incrementando la rigidez y disminuyendo la deformación elástica.
C (Tratada con ácido acético)	3400 (-OH reducido), 1750-1500 (-CO, -C–O), 1230 (estructura alterada)	Reducción de la intensidad de las bandas -OH, indicando eliminación de compuestos polares o modificación de grupos funcionales. Variaciones en los picos de -CO y -C–O sugieren modificaciones químicas superficiales, como acetilación o esterificación, formando grupos acilo y éster. El pico en 1230 cm^{-1} confirma alteración estructural por el tratamiento ácido.	La reducción de grupos -OH disminuye la polaridad de la cascarilla, mejorando su interacción con el polietileno. El proceso de acetilación o esterificación favorece la compatibilidad con la matriz polimérica, permitiendo una mejor dispersión y adhesión del refuerzo en el biocompuesto.

4.4 Degradación térmica. Análisis termogravimétrico (TGA)

Mediante la técnica de análisis termogravimétrico (TGA), se evaluó la degradación térmica de la cascarilla de cacao sin tratar, así como de las cascarillas sometidas a dos tratamientos diferentes (tratamiento con silano y tratamiento con ácido acético). Adicionalmente, se analizó el polietileno reforzado con cascarilla de cacao, tanto en su estado sin tratar como en sus versiones tratadas. Esta metodología permite obtener información cuantitativa sobre la estabilidad térmica de los materiales, así como sobre las transiciones de masa asociadas a la degradación de los componentes orgánicos e inorgánicos presentes en las muestras.

Tabla 4-3: Comportamiento térmico de la cascarilla de cacao: análisis de pérdida de masa y degradación

Muestra	Rango de temperatura (°C)	Pérdida de masa (%)	Descripción de la degradación
Cascarilla sin tratamiento	50 - 112	6,03	La curva muestra una pérdida de masa inicial atribuida principalmente a la evaporación de humedad y compuestos volátiles.
	219 - 298	21,61	Se observa una caída significativa de la masa debido a la descomposición de la hemicelulosa.
	298 - 370	20,89	La degradación de la celulosa ocurre en este rango, con una pérdida de masa que representa aproximadamente el 21% del material.
	370 - 600	10,99	En este rango, la descomposición es más lenta, principalmente debido a la degradación de la lignina.
	800	29,85	Al final del termograma, la muestra sin tratamiento deja un residuo considerablemente alto, indicando que una porción significativa del material no se ha descompuesto, probablemente por la presencia de componentes minerales o lignina resistente a la temperatura.
Cascarilla tratada con silano	50 - 126	8,44	Se observa una mayor pérdida de masa inicial en comparación con la cascarilla sin tratar, atribuida a la volatilización de los productos derivados del tratamiento con silano.

	193 - 298	16,93	La degradación de la hemicelulosa ocurre a menor temperatura, comenzando alrededor de los 193°C, lo que sugiere que el tratamiento ha afectado la estructura interna de la fibra.
	298 - 354	26,84	La pérdida de masa asociada a la degradación de la celulosa es más pronunciada en este rango, alcanzando un 26,84%
	360 - 600	9,23	A temperaturas superiores a los 360°C, la muestra tratada con silano muestra una mejor resistencia térmica en comparación con las etapas anteriores, probablemente debido a la formación de una capa protectora derivada del tratamiento.
	800	8,06	Al finalizar el análisis a 800°C, la cascarilla tratada con silano deja un residuo notablemente menor lo que sugiere que una mayor cantidad de material se ha descompuesto y volatilizado en comparación con las otras muestras.
Cascarilla tratada con ácido acético	50 - 114	6,59	Muestra una pérdida de masa inicial similar a la de la muestra sin tratar, con una pérdida moderada, indicando que el tratamiento con ácido acético no afecta significativamente la cantidad de agua absorbida.
	193 - 300	19,99	La degradación de la hemicelulosa es más suave en comparación con las muestras anteriores, sugiriendo que el tratamiento estabiliza esta fracción del material.
	300 - 380	18,10	La celulosa muestra una mayor estabilidad térmica, con una degradación más gradual en este rango.
	380 - 600	6,89	Se observa una mayor resistencia térmica, ya que la pérdida de masa es más lenta en comparación con las otras muestras.
	800	28,56	Al final del termograma, la cascarilla tratada con ácido acético deja un residuo considerable, similar al de la cascarilla sin tratamiento, indicando que el tratamiento no ha afectado significativamente la proporción de material residual no volátil.

Figura 4-5: Termogramas de cascarilla de cacao

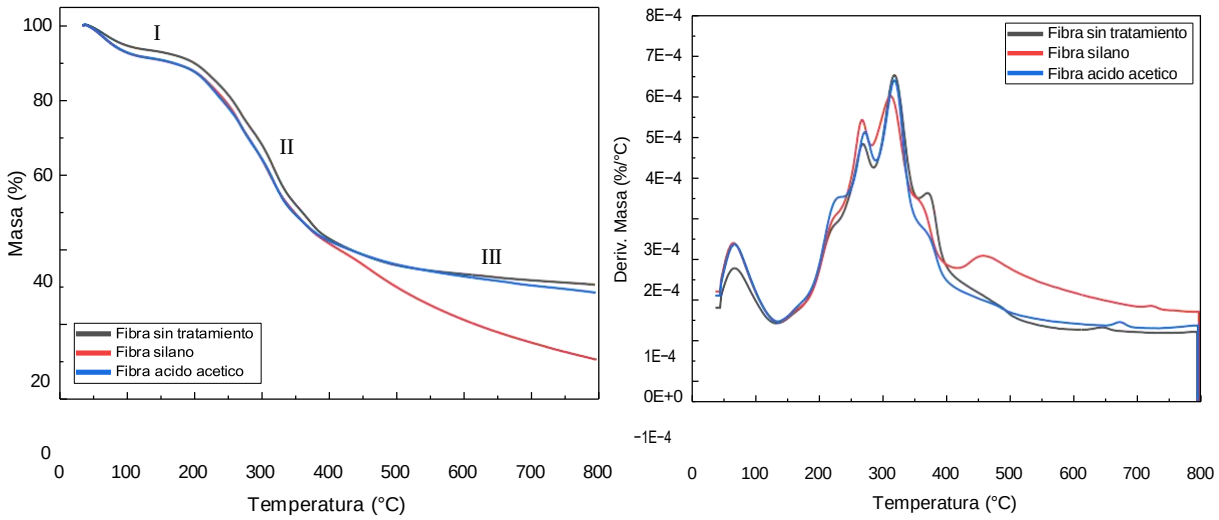
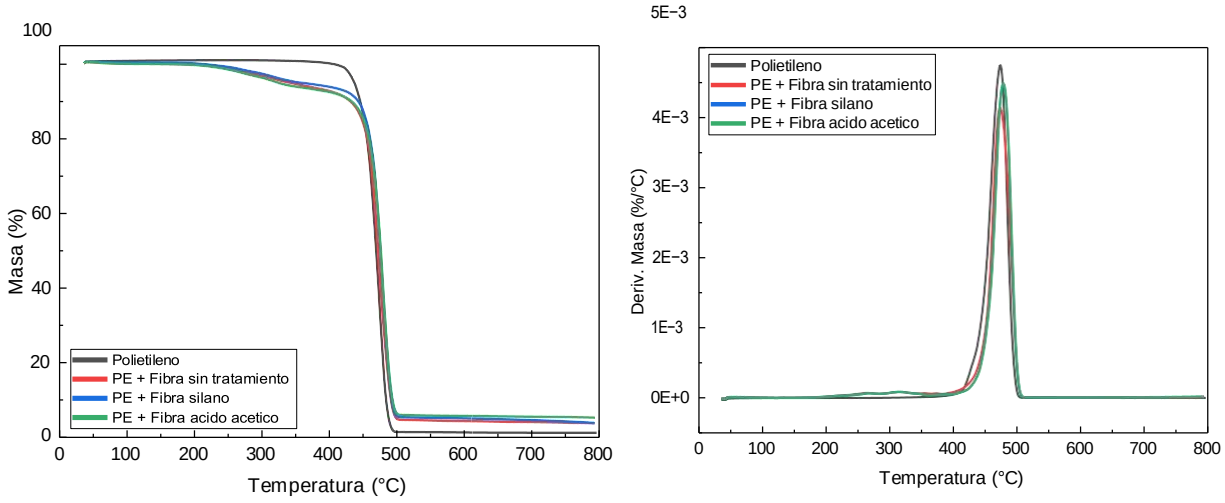


Tabla 4-4: Temperaturas de descomposición y comportamiento térmico de los biocompuestos

Muestra	Temperatura de inicio de descomposición (°C)	Comportamiento térmico
Polietileno puro	379 - 501	Comportamiento térmico característico del polietileno, con ligera pérdida de masa en el rango de 379 a 474 °C. Estabilidad térmica notable hasta aproximadamente 501 °C, indicando un alto umbral de resistencia a la degradación térmica.
Polietileno + cascarilla de cacao sin tratar	~ 406	Inicio de descomposición a temperaturas más bajas, con significativa pérdida de masa que se extiende hasta 518 °C. La presencia de componentes orgánicos en la cascarilla contribuye a una mayor vulnerabilidad térmica, resultando en una disminución de la estabilidad del biocompuesto.
Polietileno + cascarilla de cacao tratada con silano	~ 407	Comportamiento térmico mejorado en comparación con la cascarilla sin tratar. Degradación inicia cerca de 407°C, con significativa pérdida de masa hasta 497°C. La cascarilla tratada con silano mejora la estabilidad térmica del biocompuesto, probablemente debido a enlaces químicos que refuerzan la interacción.
Polietileno + cascarilla de cacao tratada con ácido acético	~ 389	Descomposición térmica que comienza alrededor de 389 °C. Mejora en la estabilidad en comparación con la cascarilla tratada con silano, pero con mayor pérdida hasta una temperatura de 508 °C. Indica que el tratamiento ácido modifica la estructura, pero puede no ser tan efectivo en el refuerzo de la matriz.

Figura 4-6: Termogramas de biocompuesto (LLDPE+Cascarilla de cacao)



4.5 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

En esta sección se presentan y analizan los resultados obtenidos mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) aplicada tanto a la cascarilla de cacao sin tratamiento, como a las cascarillas tratadas con silano y ácido acético. Además, se analizan las mezclas de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) con dichas cascarillas, en proporciones determinadas previamente. El análisis DSC es fundamental para caracterizar los cambios térmicos que ocurren en los materiales, lo que permite identificar las temperaturas de transición vítrea (Tg), temperaturas de fusión (Tm), así como la cristalinidad de los materiales poliméricos y de los biocompuestos resultantes.

Figura 4-7: Curvas DSC de cascarilla de cacao a) sin tratamiento, b) tratada con silano y c) tratada con ácido acético

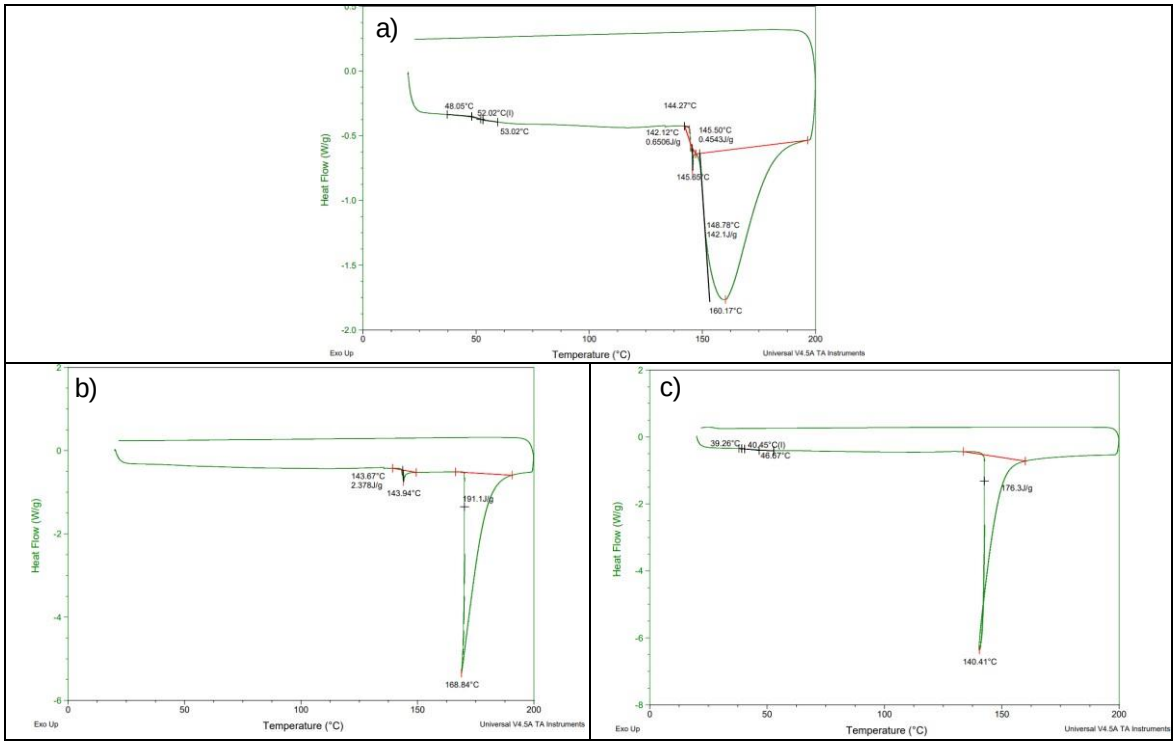
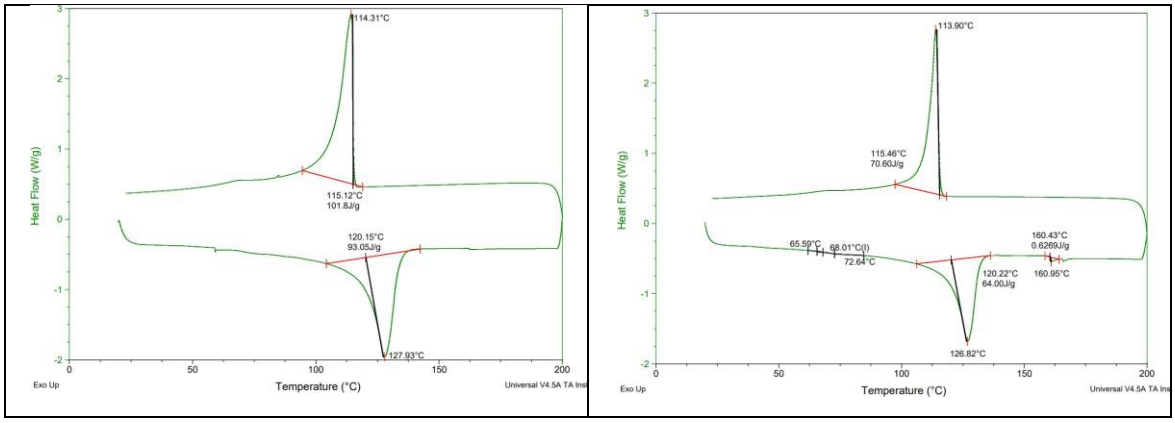


Tabla 4-5: Análisis térmico de cascarilla de cacao

Material	Evento térmico	Temperatura (°C)	Energía asociada (J/g)	Descripción
Cascarilla de cacao sin tratamiento	Transición vítrea (Tg)	52,02	N/A	A esta temperatura, los componentes amorfos como carbohidratos y compuestos orgánicos comienzan a ganar movilidad molecular.
	Fusión (endotérmico)	142,12	0,65	Primer evento de fusión, el cual indica la fusión de componentes cristalinos, posiblemente lípidos y otras estructuras heterogéneas.
	Fusión (endotérmico)	145,5	0,4543	Segundo evento de fusión, que continua el proceso de transición de los componentes cristalinos.
	Fusión (endotérmico)	148,78	142,1	Último evento de fusión, el más significativo por su alta energía asociada, sugiere una mayor proporción de material cristalino en la muestra.

Cascarilla de cacao tratada con silano	Fusión (endotérmico)	143,67	2,378	Primer pico endotérmico de fusión, sugiere la presencia de componentes orgánicos de bajo peso molecular, como lípidos o grasas.
	Fusión (endotérmico)	168,89	191,1	Segundo pico endotérmico de fusión, con una energía más alta, indica la fusión de compuestos más complejos, posiblemente relacionados con la lignina o la celulosa.
Cascarilla de cacao tratada con ácido acético	Temperatura de transición vítrea (Tg)	40,45	N/A	Indica la transición del material de un estado rígido a uno más flexible, que refleja su estabilidad térmica.
	Fusión (endotérmico)	140,41	176,3	Corresponde a la fusión de componentes cristalizables, sugiriendo que el tratamiento induce cambios estructurales que facilitan una mejor organización molecular y la cristalización, que elimina componentes amorfos que podrían interferir.

Figura 4-8: Curvas DSC de biocompuesto a) Polietileno puro (LLDPE), b) LLDPE + cascarilla de cacao sin tratamiento, c) LLDPE + cascarilla de cacao tratada con silano y d) LLDPE + cascarilla de cacao tratada con acido acetico



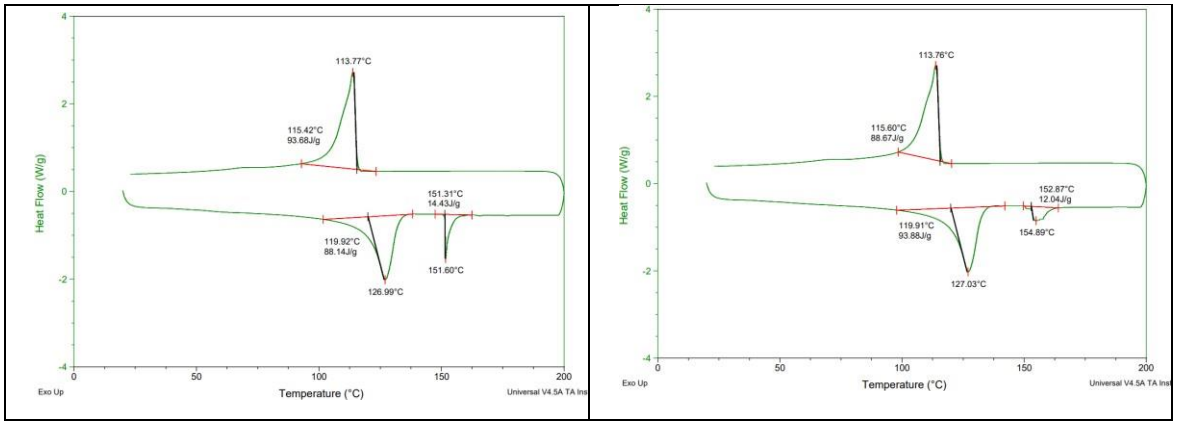


Tabla 4-6: Análisis térmico del biocompuesto

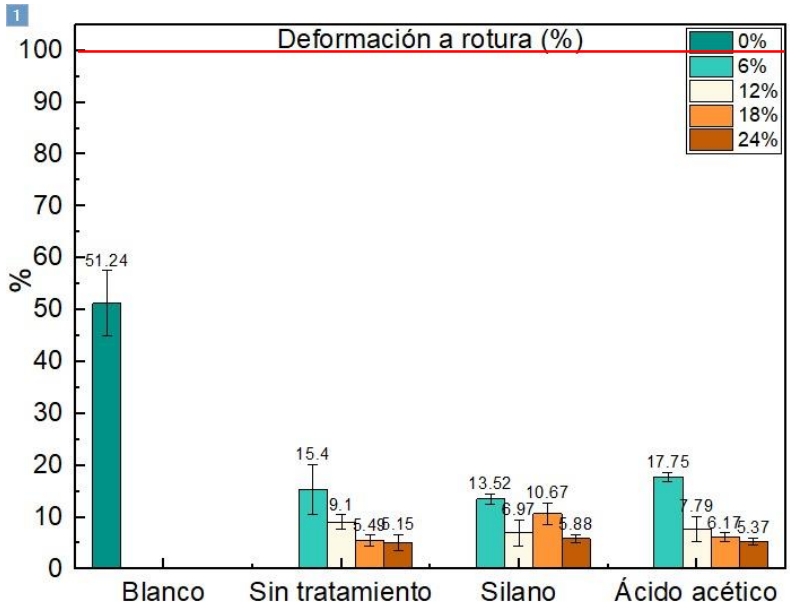
Material	Evento térmico	Temperatura (°C)	Energía asociada (J/g)	Descripción
Polietileno puro (LLDPE)	Fusión (endotérmico)	120,15	93,05	Indica la transición del polietileno de sólido a líquido, lo cual refleja su procesabilidad y nivel de cristalinidad.
	Cristalización (exotérmico)	115,12	101,83	Representa la reordenación cristalina del polímero durante el enfriamiento, con efectos en sus propiedades mecánicas y térmicas. La mayor energía asociada sugiere una estructura más ordenada.
LLDPE + cascarilla de cacao sin tratamiento	Transición vítrea (Tg)	68,01	N/A	Indica un cambio del estado rígido a uno más elástico, afectado por la movilidad de las cadenas poliméricas debido a la presencia de cascarilla.
	Fusión (endotérmico)	120,22	64	Sugiere una disminución del grado de cristalinidad en comparación con el polietileno puro.
	Fusión (endotérmico)	160,43	0,5259	Asociado a cristales más estables o aditivos de la cascarilla, con una energía muy baja.
	Cristalización (exotérmico)	115,46	70,6	Representa la cristalización del polietileno durante el enfriamiento, indicando una buena capacidad de reorganización cristalina.

LLDPE + cascarilla de cacao tratada con silano	Fusión (endotérmico)	119,92	88,14	Primer evento endotérmico correspondiente a la fusión del LLDPE; la adición de cascarilla no afecta notablemente esta temperatura.
	Fusión (endotérmico)	151,31	14,43	Segundo evento endotérmico que sugiere la fusión de una fase cristalina secundaria; la cascarilla introduce un componente adicional en la matriz.
	Cristalización (exotérmico)	115,42	93,68	Evento exotérmico asociado con la cristalización; el material muestra buena capacidad de reorganización tras el enfriamiento.
LLDPE + cascarilla de cacao tratada con ácido acético	Fusión (endotérmico)	119,91	93,88	La adición de cascarilla no afecta significativamente la temperatura de fusión del LLDPE puro, aunque sugiere buena cristalinidad.
	Fusión (endotérmico)	152,87	12,04	Indica la formación de cristales más estables debido a la interacción entre la fibra tratada con ácido acético y la matriz polimérica.
	Cristalización (exotérmico)	115,6	88,67	Corresponde a la cristalización del LLDPE durante el enfriamiento, lo que indica que la reorganización de la estructura cristalina no se ve afectada por la cascarilla.

4.6 Ensayo de tracción

En el ensayo de tracción de las probetas se analizaron cuatro propiedades mecánicas clave: la deformación a la rotura (alargamiento máximo antes de la fractura), el esfuerzo a fluencia (tensión máxima antes de la deformación plástica), el esfuerzo máximo (tensión máxima alcanzada durante el ensayo) y el esfuerzo a la rotura (tensión aplicada en el punto de fractura del material) [86]. Se realizaron tres mediciones de cada ensayo para garantizar la repetibilidad y precisión de los resultados. En el eje X de la figura 4-8 se indican los tipos de ensayo según el tratamiento de la fibra, donde "blanco" representa el polietileno puro (0% fibra), y los ensayos "sin tratamiento," "silano," y "ácido acético" corresponden a muestras con adición de cascarilla de cacao en concentraciones de 6%, 12%, 18% y 24%.

Figura 4-9: Grafico comparativo de deformación a la rotura de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla



El polietileno sin refuerzo exhibe una alta deformación a la rotura, lo que confirma su elevada flexibilidad. Esto es consistente con lo reportado por Faruk et al. (2012), quienes señalan que las matrices poliméricas sin refuerzo presentan mayor capacidad de deformación debido a la movilidad libre de las cadenas poliméricas. Sin embargo, la incorporación de cascarilla de cacao sin tratamiento incrementa la rigidez del biocompuesto, reduciendo significativamente la deformación a medida que se aumenta la fracción de refuerzo. Resultados similares han sido documentados por El-Shekeil et al. (2014), quienes encontraron que el aumento en la cantidad de fibras naturales dentro de una matriz polimérica termoplástica produce una disminución en la elongación a la rotura debido a la restricción impuesta por las fibras a la movilidad de la matriz.

Este efecto se acentúa en mayores concentraciones de fibra, evidenciando una menor capacidad de elongación antes de la fractura. Posso et al. (2024) evaluaron el refuerzo con cáscara de cacao en matrices termoplásticas y encontraron una tendencia similar, donde el incremento en la fracción de fibra redujo la ductilidad del material. Asimismo, Júnior et al. (2018) observaron que el uso de partículas de cascarilla de cacao en biocompuestos a base de almidón condujo a un aumento en la rigidez y una reducción en la deformación a la rotura.

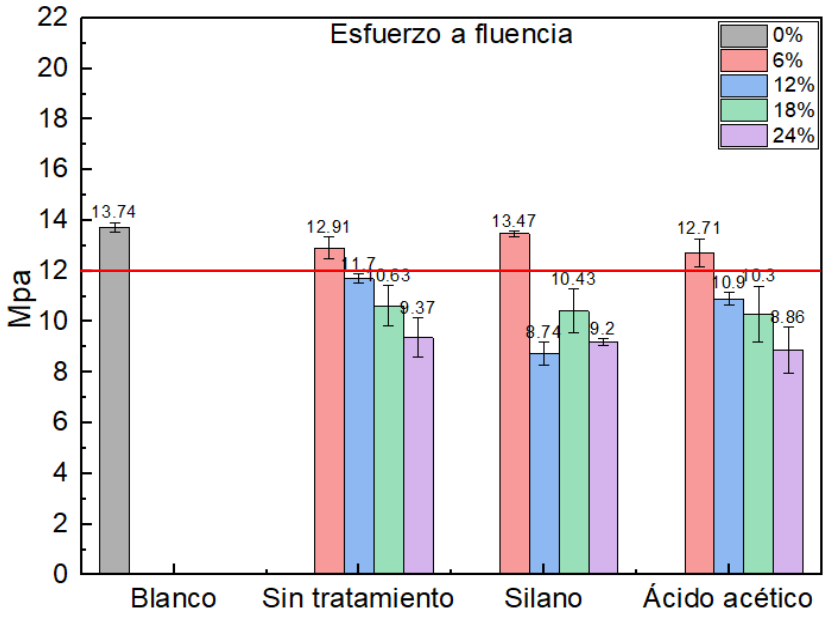
El tratamiento con silano optimiza la interacción interfacial entre la fibra y la matriz polimérica, lo que se traduce en una mayor capacidad de deformación en las formulaciones con bajo contenido de refuerzo. Esto coincide con los hallazgos de Hao et al. (2021),

quienes demostraron que el uso de agentes de compatibilización, como el silano, mejora la adhesión entre la fibra y la matriz, permitiendo una transferencia de carga más eficiente y evitando fallas prematuras en la interfaz. No obstante, a medida que se incrementa la concentración de fibra tratada, la deformación a la rotura disminuye progresivamente, indicando un refuerzo más eficiente en términos de transferencia de carga. Este comportamiento ha sido previamente reportado por Liukko et al. (2007), quienes encontraron que, aunque los tratamientos superficiales mejoran la dispersión y la adhesión interfacial, a mayores concentraciones de refuerzo la matriz se vuelve más rígida y quebradiza.

Por otro lado, el tratamiento con ácido acético preserva en mayor medida la ductilidad en bajas concentraciones de refuerzo, reflejando una menor restricción en la movilidad molecular de la matriz. Este resultado es coherente con lo observado por Mohammad Azmin et al. (2020), quienes estudiaron la incorporación de fibras tratadas con ácido en matrices biopoliméricas y concluyeron que este tratamiento mantiene una mejor compatibilidad sin generar un endurecimiento excesivo del material. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de fibra tratada, se observa una reducción en la deformación, lo que sugiere una mayor rigidez estructural del biocompuesto.

En términos generales, la adición de cascarilla de cacao, en especial con tratamientos superficiales, modifica la respuesta mecánica del biocompuesto, promoviendo una reducción en la deformación a la rotura y un aumento en la rigidez. Estos resultados están alineados con lo reportado por Vilaseca et al. (2010), quienes estudiaron biocompuestos reforzados con fibras lignocelulósicas y concluyeron que la interacción fibra-matriz y la cantidad de refuerzo son factores determinantes en la respuesta mecánica del material.

Figura 4-10: Grafico comparativo de esfuerzo a la fluencia de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla

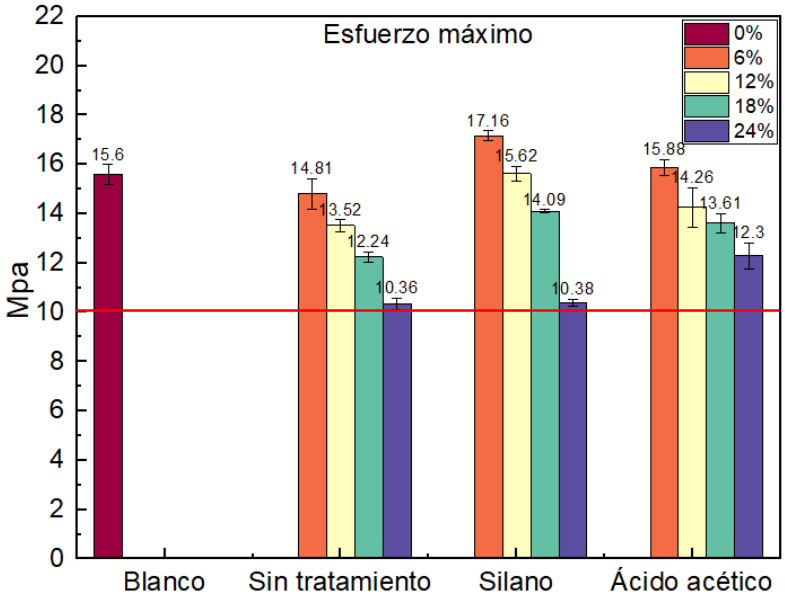


Los resultados obtenidos indican que la adición de cascarilla de cacao como refuerzo en polietileno afecta la resistencia mecánica del material, reduciendo el esfuerzo a fluencia a medida que aumenta la concentración de fibra.

El tratamiento con silano demostró una mejora en la transferencia de carga entre la fibra y la matriz polimérica, alcanzando valores de esfuerzo a fluencia superiores en comparación con la fibra sin tratar. Resultados similares han sido reportados por El-Shekeil et al. (2014) y Posso et al. (2024), quienes encontraron que el uso de agentes de acoplamiento en biocompuestos mejora la adhesión interfacial, reduciendo la formación de defectos internos y favoreciendo la transferencia de esfuerzo. El desempeño intermedio del tratamiento con ácido acético puede explicarse por su efecto parcial en la modificación superficial de la fibra, generando una mejora moderada en la adhesión sin alcanzar la eficiencia del silano. Este comportamiento ha sido observado en estudios previos sobre la funcionalización de fibras naturales, donde los tratamientos ácidos pueden modificar la estructura química sin proporcionar una compatibilización óptima con la matriz polimérica como lo reportan Hanana & Rodrigue, 2015 y Mohammad Azmin et al., 2020.

En general, la tendencia observada concuerda con trabajos previos sobre biocompuestos basados en fibras lignocelulósicas, como los realizados por Müller et al. (2024) y Khalil et al. (2012), donde se reporta que el efecto del refuerzo en las propiedades mecánicas depende no solo de la cantidad de fibra, sino también de su dispersión, grado de adhesión interfacial y modificación superficial.

Figura 4-11: Grafico comparativo del esfuerzo máximo de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla

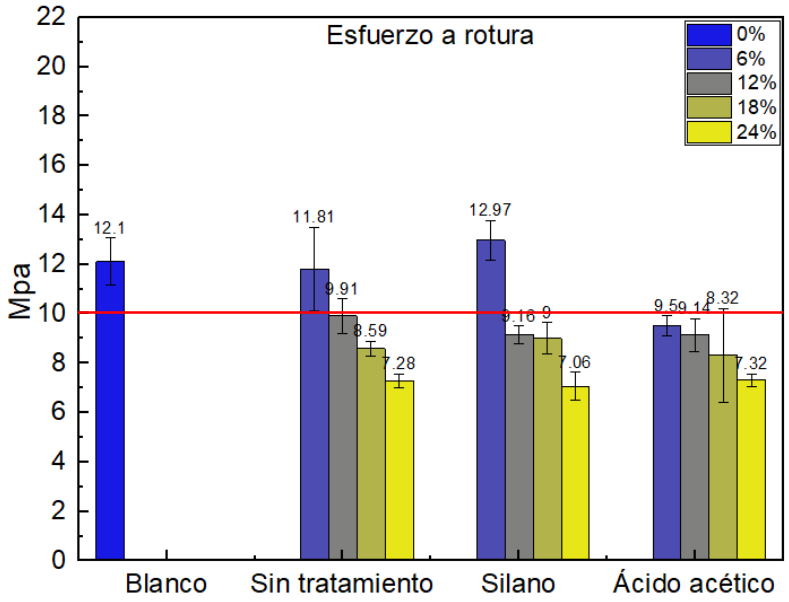


El refuerzo con cascarilla de cacao reduce el esfuerzo máximo del polietileno, en concordancia con El-Shekeil et al. (2014) y Faruk et al. (2012), quienes atribuyen esto a la baja compatibilidad fibra-matriz debido a la hidrofobicidad del polietileno y la hidrofilia de la fibra. El tratamiento con silano mejora la adhesión interfacial, alcanzando un esfuerzo máximo de 17,159 MPa con 6% de fibra tratada. No obstante, Wang et al. (2019) advierten que, a mayores concentraciones, la aglomeración de partículas reduce la resistencia.

El tratamiento con ácido acético ofrece resultados intermedios, con esfuerzos de 15,879 MPa (6%) y 12,304 MPa (24%), similar a lo reportado por Junior et al. (2018) sobre mejoras parciales en adhesión interfacial mediante modificaciones químicas.

Islam et al. (2017) y Müller et al. (2024) indican tendencias similares en biocompuestos con fibras tratadas. Así, el tratamiento con silano es el más efectivo a bajas concentraciones, destacando la importancia de optimizar la dispersión de la fibra en la matriz.

Figura 4-12: Grafico comparativo del esfuerzo a rotura de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla

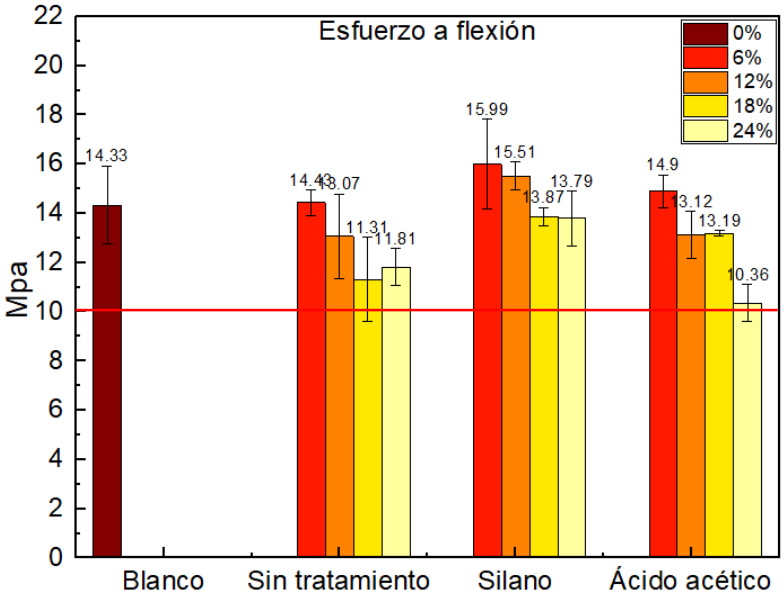


El polietileno puro presenta un esfuerzo a rotura de 12,10 MPa, valor acorde con estudios previos según Hanana y Rodrigue (2015). La incorporación de cascarilla sin tratamiento reduce esta resistencia, alcanzando 7,28 MPa al 24% de refuerzo, debido a una deficiente adhesión interfacial, como indican Posso et al. (2024). El tratamiento con silano mejora la compatibilidad fibra-matriz, logrando 12,97 MPa al 6%, aunque a mayores concentraciones la resistencia disminuye hasta 7,06 MPa, como reportan El-Shekeil et al. (2014) y Faruk et al. (2012). El tratamiento con ácido acético ofrece valores de 9,49 MPa al 6%, reduciéndose a 7,32 MPa al 24%, sugiriendo menor eficacia en la adhesión y mayor propensión a aglomeraciones, según los estudios de Mohammad Azmin et al. (2020) y Liukko et al. (2007). En conclusión, el silano mejora la adhesión y la resistencia a rotura en bajas concentraciones, pero un alto contenido de cascarilla disminuye las propiedades mecánicas del biocompuesto, como señalan Joseph et al. (1996).

4.7 Ensayo de flexión

Para el ensayo de flexión de las probetas, se empleó una prensa universal, que permite aplicar una carga controlada sobre las muestras. Durante la prueba, se registró la resistencia a la flexión de cada probeta, medida como la máxima tensión que puede soportar el material antes de fracturarse. Este procedimiento se llevó a cabo realizando 3 mediciones para cada ensayo siguiendo los estándares de ensayo pertinentes, que aseguran la precisión y repetibilidad de los resultados obtenidos en cada ensayo [86].

Figura 4-13: Grafico comparativo del esfuerzo a la flexión de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla



El esfuerzo a la flexión del polietileno sin refuerzo (14,33 MPa) muestra una leve mejora con 6% de cascarilla sin tratamiento (14,43 MPa), pero disminuye progresivamente con mayores concentraciones, indicando una menor rigidez estructural. Resultados similares han sido reportados por El-Shekeil et al. (2014) en biocompuestos con fibras naturales, donde altas cargas reducen la cohesión matriz-refuerzo. El tratamiento con silano mejora el desempeño (15,99 MPa a 6%), lo que concuerda con Posso et al. (2024), quienes evidenciaron mejor interacción fibra-matriz con tratamientos químicos. En contraste, el tratamiento con ácido acético muestra una reducción significativa a 24% (10,36 MPa), similar a lo observado por Mohammad Azmin et al. (2020) en biocompuestos con cáscara de cacao, donde la degradación química de la fibra afectó las propiedades mecánicas.

Tabla 4-7. Resultados del ANOVA para las propiedades mecánicas en función del tratamiento y la adición de cascarilla.

Tratamiento	Adición (Cascarilla)	Deformación a rotura (%)	Esfuerzo a fluencia (Mpa)	Esfuerzo máximo (Mpa)	Esfuerzo a rotura (Mpa)	Resistencia a la flexión (Mpa)
Blanco	0	51,24% a	13,74 a	15,60 b	12,10 a	14,33 b
Sin tratamiento	6%	15,4% b	12,91 a	14,81 b	11,81 a	14,42 b
	12%	9,1% c	11,70 b	13,51 c	9,90 b	13,07 c
	18%	5,49% d	10,63 b	12,24 c	8,58 c	11,31 d
	24%	5,15% d	9,36 c	10,36 d	7,28 d	11,80 d
Silano	6%	13,52% b	13,47 a	17,15 a	12,97 a	15,98 a
	12%	6,96% c	8,74 d	15,62 b	9,16 b	15,50 a
	18%	10,67% b	10,43 b	14,08 b	8,99 b	12,28 c
	24%	5,88% d	9,20 c	10,38 d	7,06 d	14,98 b
Ácido acético	6%	17,75% b	12,71 a	15,87 b	9,49 b	14,90 b
	12%	7,79% c	10,9 b	14,25 b	9,13 b	13,11 c
	18%	6,16% d	10,30 b	13,61 c	8,32 c	13,43 c
	24%	5,36% d	8,86 d	12,30 c	7,32 d	9,76 d

Valores en la misma columna con diferentes letras son significativamente diferentes ($p<0,05$)

El tratamiento Blanco presenta la mayor deformación a rotura, significativamente superior a cualquier otro tratamiento ($p < 0,05$). A medida que aumenta la adición de cascarilla, la deformación a rotura disminuye significativamente, alcanzando los valores más bajos en las muestras sin tratamiento (24%) y tratadas con ácido acético (24%). En el ensayo de esfuerzo a fluencia no se observa diferencia significativa entre el tratamiento Blanco, el Silano (6%) y el Ácido acético (6%). Sin embargo, a mayores porcentajes de cascarilla, el esfuerzo a fluencia disminuye significativamente, con los valores más bajos observados en las muestras tratadas con Silano (12%) y Ácido acético (24%).

Para el esfuerzo máximo, el Silano (6%) muestra el esfuerzo máximo más alto, significativamente superior a los tratamientos Blanco y Ácido acético. A partir del 18% de cascarilla, los valores descienden significativamente, siendo las muestras sin tratamiento (24%) y Silano (24%) las que presentan los valores más bajos. El esfuerzo a rotura es similar al esfuerzo máximo, el Silano (6%) presenta el mayor esfuerzo a rotura, mientras que las muestras con mayores adiciones de cascarilla (24%) presentan los valores significativamente más bajos.

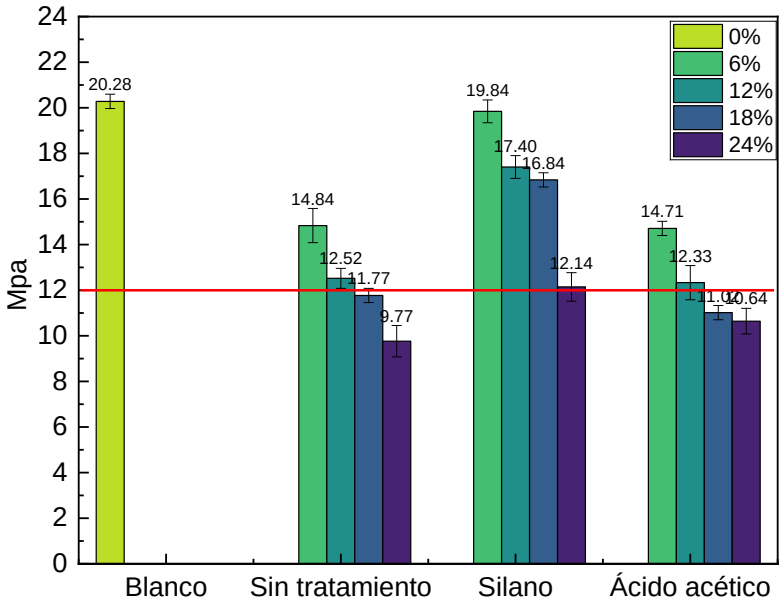
Finalmente, en el ensayo de resistencia a la flexión el tratamiento con Silano (6%) presenta la mayor resistencia, significativamente superior a los demás. Las muestras sin tratamiento (24%) y tratadas con ácido acético (24%) muestran una reducción significativa, alcanzando valores.

En conclusión, los resultados indican que el tratamiento con Silano, particularmente al 6%, proporciona las mejores propiedades mecánicas, mientras que el incremento en el contenido de cascarilla provoca una disminución significativa en todas las propiedades evaluadas. Las diferencias entre tratamientos y niveles de adición de cascarilla son estadísticamente significativas ($p < 0,05$), mostrando una clara influencia del tipo de tratamiento superficial y la concentración de refuerzo en la matriz compuesta.

4.8 Resistencia a la penetración

El análisis de resistencia a la penetración es un ensayo fundamental para evaluar las propiedades mecánicas de materiales poliméricos. Este método cuantifica la capacidad de un material para resistir la deformación bajo carga puntual, mediante la medición de la profundidad de penetración generada por un penetrómetro. En este estudio, se realizaron tres mediciones por muestra, lo que permitió obtener datos más representativos. Los resultados permiten establecer correlaciones entre la resistencia mecánica y la estructura interna del material, lo cual es crucial para aplicaciones industriales.

Figura 4-14: Grafico comparativo de la resistencia a la penetración de probetas para diferentes tratamientos y porcentaje de cascarilla



El LLDPE puro presenta una resistencia a la penetración de 20.28 MPa. Al agregar cascarilla sin tratar, esta resistencia disminuye notablemente: a 6% es de 14.84 MPa (-26.8%), a 12% baja a 12.52 MPa (-38.3%), a 18% a 11.77 MPa (-42%) y a 24% a 9.77 MPa (-51.8%), indicando que las fibras crean discontinuidades que limitan la transferencia de esfuerzos. Por otro lado, la cascarilla tratada con silano mejora la compatibilidad con el LLDPE en comparación con la cascarilla sin tratar, mostrando resistencias de 19.84 MPa (-2.2%) a 6%, 17.40 MPa (-14.2%) a 12%, 16.84 MPa (-16.9%) a 18% y 12.14 MPa (-40.1%) a 24%, lo que indica buena adhesión. La cascarilla tratada con ácido acético también muestra disminuciones en la resistencia, pero con ligeras mejoras a bajas concentraciones (14.71 MPa a 6% y 10.64 MPa a 24%). En resumen, la cascarilla sin tratar reduce la resistencia, el tratamiento con silano es el más efectivo, especialmente a bajas concentraciones, mientras que a altas concentraciones se observa una caída en la resistencia.

4.9 Resultados de pruebas de envejecimiento acelerado

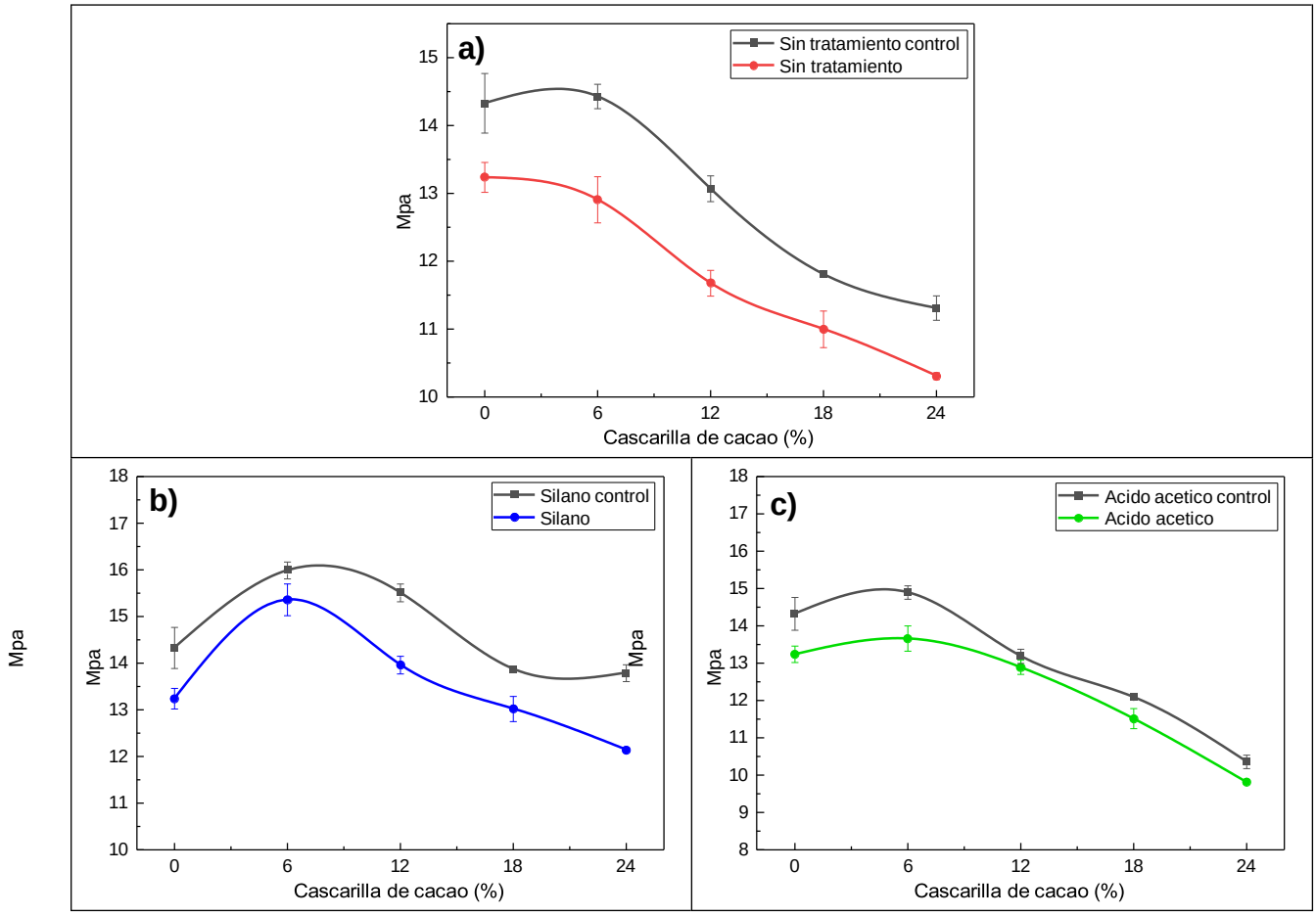
Con el objetivo de evaluar las alteraciones en las propiedades mecánicas del material tras las pruebas de envejecimiento, se llevaron a cabo ensayos de resistencia a la flexión y de resistencia a la penetración. Las pruebas de envejecimiento se llevaron a cabo mediante ciclos de calentamiento de 100, 200, 300 y 400 horas. Además, el material fue sometido a ciclos de inmersión en agua y choque térmico por 20 ciclos (ensayo de saturado/seco), así

como a 65 ciclos de congelamiento/descongelamiento, todo de acuerdo con las condiciones de envejecimiento acelerado establecidas. Se realizaron 3 mediciones para cada tipo de prueba.

Estas pruebas son fundamentales para determinar el impacto del envejecimiento en el comportamiento estructural del material, permitiendo cuantificar variaciones en su rigidez y capacidad de soporte, así como su resistencia a la deformación bajo cargas aplicadas.

4.9.1 Resistencia a la flexión

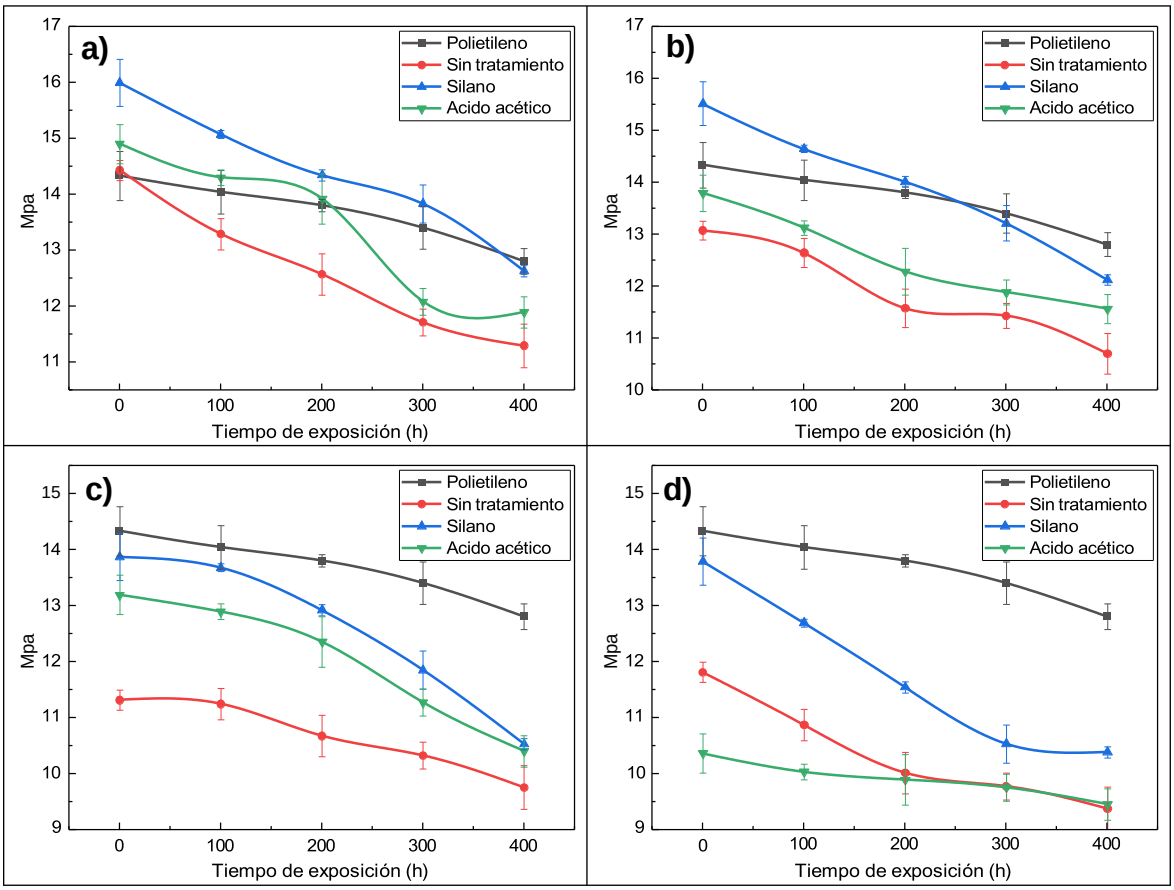
Figura 4-15: Gráficos comparativos de la resistencia a la flexión de probetas luego de envejecimiento saturado/seco, a) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento, b) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético



La resistencia del biocompuesto con cascarilla de cacao varía según el tratamiento y el envejecimiento. Sin tratamiento, la resistencia inicial es de 14,5 MPa, que disminuye a 12

MPa con un 24% de cascarilla. Tras el envejecimiento, la resistencia se reduce a 11 MPa, indicando que la humedad deteriora la interfase fibra-polímero. Con tratamiento de silano, la resistencia inicial alcanza 16,5 MPa a 6% de cascarilla, pero disminuye a 12,5 MPa con 24% tras el envejecimiento, sugiriendo una mejor adhesión. Con tratamiento de ácido acético, la resistencia inicial es de aproximadamente 13 MPa a 6%, disminuyendo a 10 MPa a 24%. Finalmente se observa que el envejecimiento afecta menos a bajas concentraciones de cascarilla de cacao, ya que, a concentraciones bajas, las fibras se dispersan de manera más uniforme dentro de la matriz polimérica, favoreciendo una mejor interacción entre las fibras y la matriz. Esto contribuye a una mayor estabilidad estructural durante el envejecimiento, ya que las tensiones internas generadas por la interacción fibra-matriz son menores, lo que resulta en una menor degradación del material. En cambio, a altas concentraciones, la acumulación de tensiones debido a la agregación de las fibras deteriora la matriz, acelerando el proceso de envejecimiento. Los máximos observados en las curvas de esfuerzo pueden atribuirse a un equilibrio entre el refuerzo proporcionado por la fibra y la pérdida de integridad estructural del material compuesto. A bajas concentraciones (~6 %), la fibra se dispersa de manera más uniforme en la matriz de polietileno, mejorando la transferencia de esfuerzos y aumentando la resistencia mecánica. Los tratamientos con silano y ácido acético pueden mejorar la adhesión interfacial, favoreciendo este efecto. Sin embargo, al incrementar la concentración de fibra, se generan aglomeraciones y defectos que reducen la eficiencia en la transferencia de carga, disminuyendo la resistencia del material. Así, los máximos reflejan el punto óptimo donde el refuerzo es efectivo antes de que la saturación de la fibra genere una pérdida de propiedades mecánicas.

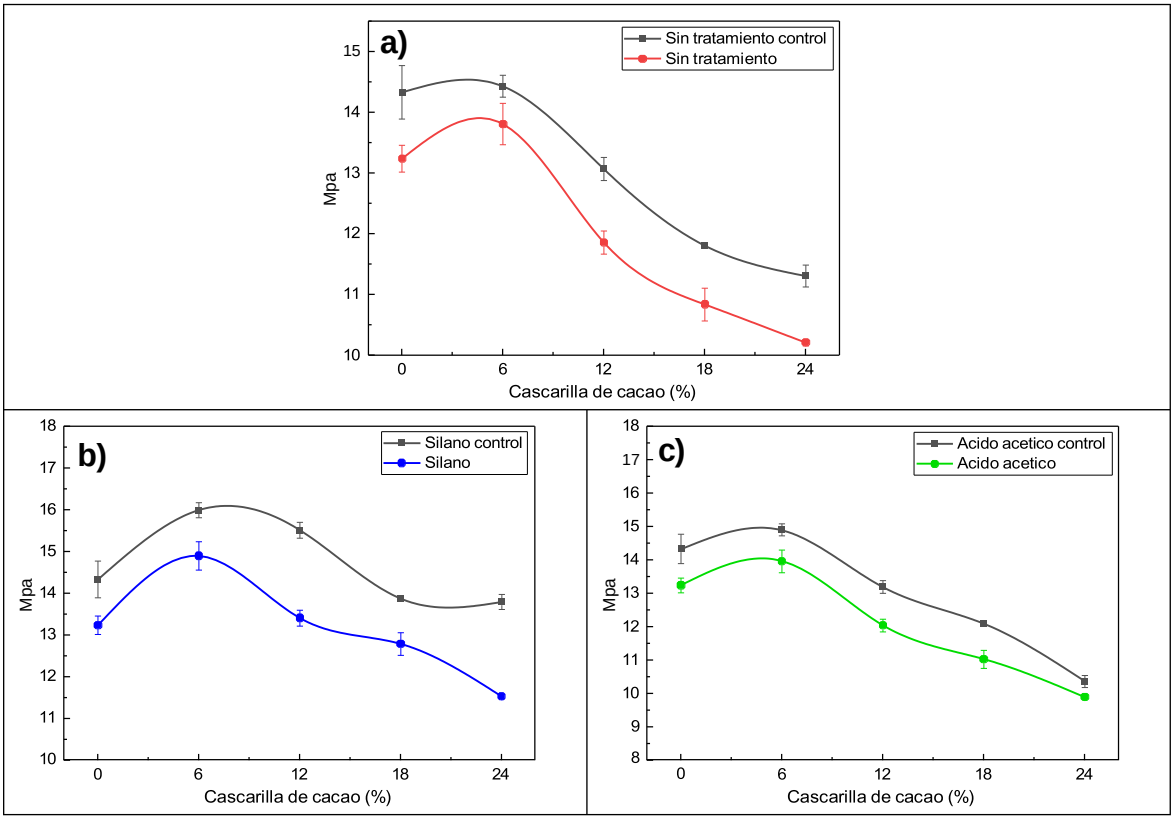
Figura 4-16: Gráficos comparativos de la resistencia a la flexión de probetas luego de envejecimiento por calor, a) adición de cascarilla al 6%, b) adición de cascarilla al 12%, c) adición de cascarilla al 18% y d) adición de cascarilla al 24%



El análisis de la resistencia del biocompuesto con cascarilla de cacao indica que el incremento en la concentración de fibra influye tanto en la estabilidad térmica como en la integridad mecánica del material. En las muestras sin tratamiento, se observa una mayor pérdida de resistencia con el tiempo, lo que sugiere una deficiente interacción fibra-matriz y una menor capacidad para resistir el envejecimiento térmico.

El tratamiento con silano mejora la adherencia interfacial, reflejando una mayor estabilidad mecánica en comparación con las muestras sin tratamiento. Sin embargo, su desempeño frente al envejecimiento térmico es limitado, evidenciando una reducción progresiva de la resistencia con el tiempo. Por su parte, el tratamiento con ácido acético presenta un comportamiento intermedio, mitigando parcialmente la pérdida de resistencia, aunque sin alcanzar los niveles de estabilidad mecánica observados en las muestras tratadas con silano. En general, la degradación mecánica es más pronunciada en las formulaciones sin tratamiento, mientras que el uso de silano contribuye a preservar mejor la resistencia estructural del biocompuesto.

Figura 4-17: Gráficos comparativos de la resistencia a la flexión de probetas luego de envejecimiento congelamiento/descongelamiento, a) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento, b) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético

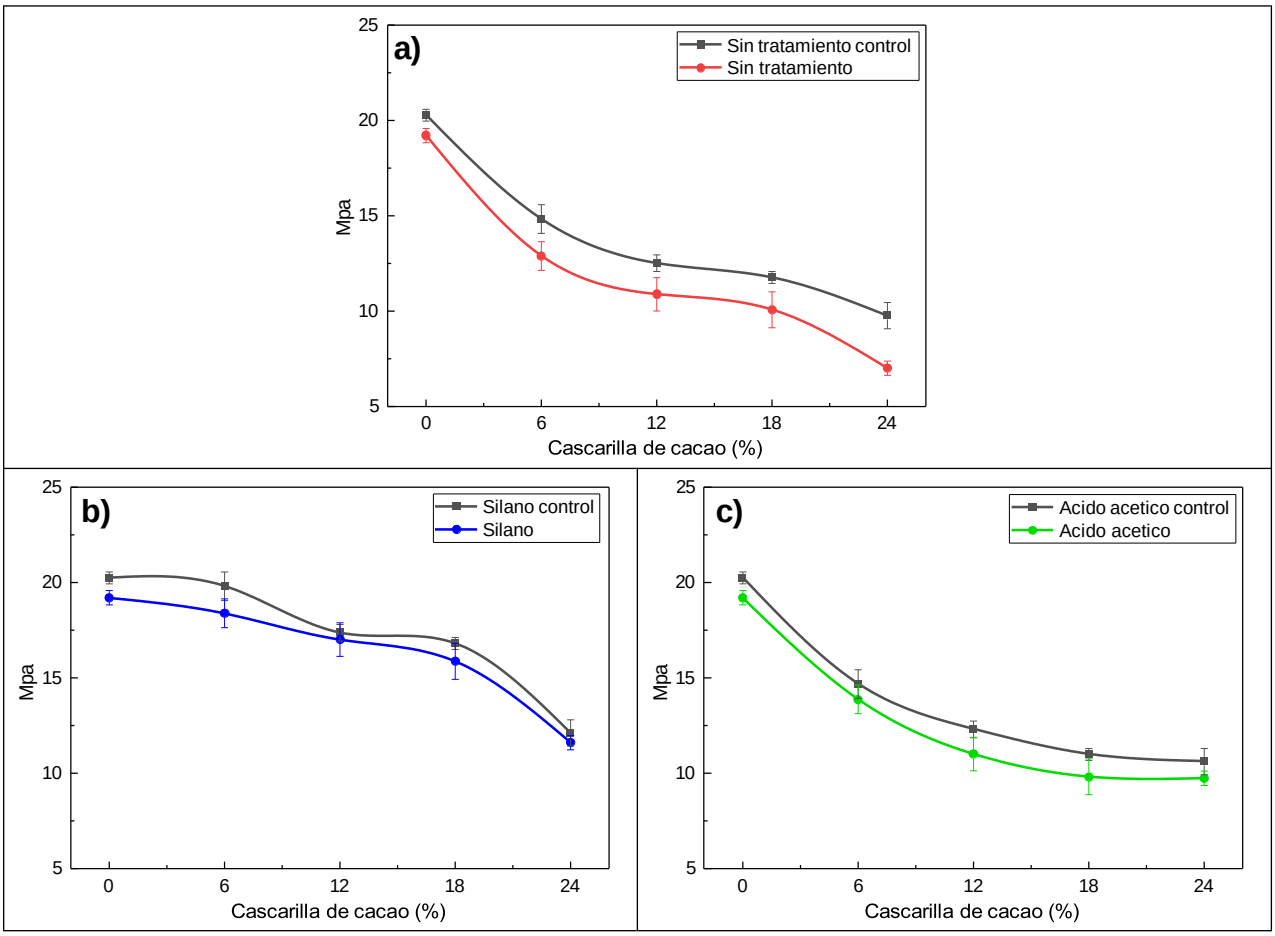


El aumento del contenido de cascarilla de cacao en el biocompuesto influye directamente en la resistencia a la flexión debido a cambios en la dispersión de la fibra y en la interacción fibra-matriz. A bajas concentraciones (~6 %), la fibra se distribuye homogéneamente en la matriz polimérica, favoreciendo la transferencia de esfuerzos y alcanzando valores máximos de resistencia (14.5 MPa sin tratamiento, 16 MPa con silano y 14 MPa con ácido acético). Sin embargo, al incrementar la cantidad de cascarilla (12-24 %), la formación de aglomeraciones y la presencia de microgrietas reducen la eficiencia en la transmisión de carga, disminuyendo la resistencia mecánica. Tras el envejecimiento, esta pérdida se intensifica debido a la degradación de la interfase fibra-matriz, siendo menos pronunciada en el biocompuesto tratado con silano (14 MPa post-envejecimiento) en comparación con los otros sistemas (13.5 MPa sin tratamiento y 12 MPa con ácido acético). Esto sugiere que el tratamiento con silano mejora la adhesión interfacial y la estabilidad mecánica a

largo plazo. En general, aunque la incorporación de fibra refuerza inicialmente el biocompuesto, su exceso genera defectos estructurales que comprometen la resistencia a la flexión, resaltando la importancia de optimizar la concentración de cascarilla y los tratamientos superficiales para maximizar la durabilidad del material.

4.9.2 Resistencia a la penetración

Figura 4-18: Gráficos comparativos de la resistencia a la penetración de probetas luego de envejecimiento saturado/seco, a) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento, b) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético.



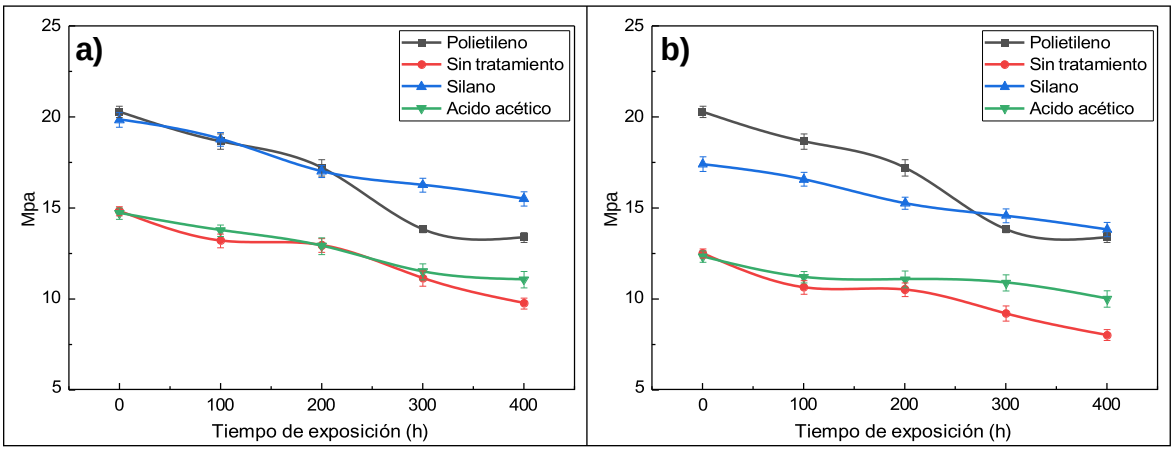
El análisis de la resistencia a la penetración del biocompuesto con cascarilla de cacao muestra una tendencia decreciente a medida que aumenta la concentración de fibra, evidenciando un efecto debilitante en la matriz de polietileno. Sin tratamiento, la resistencia disminuye progresivamente de 19 MPa a 10 MPa al 24 % de cascarilla, lo que indica una

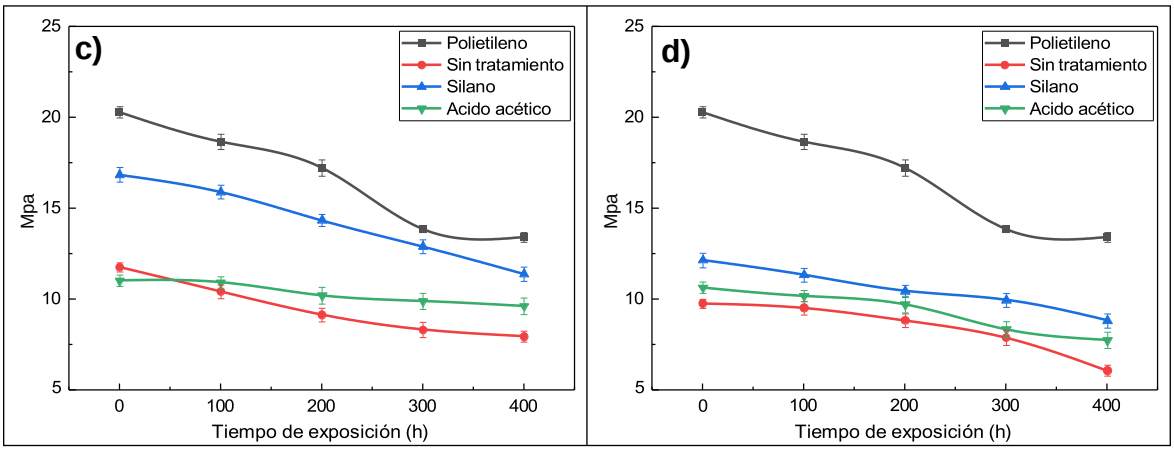
reducción en la cohesión del material debido a una mala adhesión interfacial y la generación de defectos estructurales. Tras el envejecimiento, la caída es aún más pronunciada, con valores de 13 MPa (6 %) y menos de 8 MPa (24 %), lo que refleja una mayor susceptibilidad a la degradación.

El tratamiento con silano muestra un buen desempeño en términos de resistencia inicial, superando los 18 MPa a baja concentración de fibra. Tras el envejecimiento, aunque se observa una disminución en la resistencia, la caída es menos abrupta en comparación con las otras formulaciones, con valores de 17 MPa (6 %) y alrededor de 12 MPa (24 %). Esto sugiere que el silano mejora la interacción fibra-matriz, reduciendo la degradación y proporcionando una mayor estabilidad mecánica a lo largo del tiempo.

Con el tratamiento de ácido acético, se observa una la resistencia inicial de aproximadamente 14 MPa (6 %), lo que sugiere una mejor compatibilización con la matriz polimérica. Sin embargo, a medida que aumenta la cantidad de fibra, la resistencia también disminuye, con valores cercanos a 10 MPa (24 %) después del envejecimiento, lo que indica que el tratamiento ofrece cierta protección, pero no evita completamente la pérdida de propiedades mecánicas.

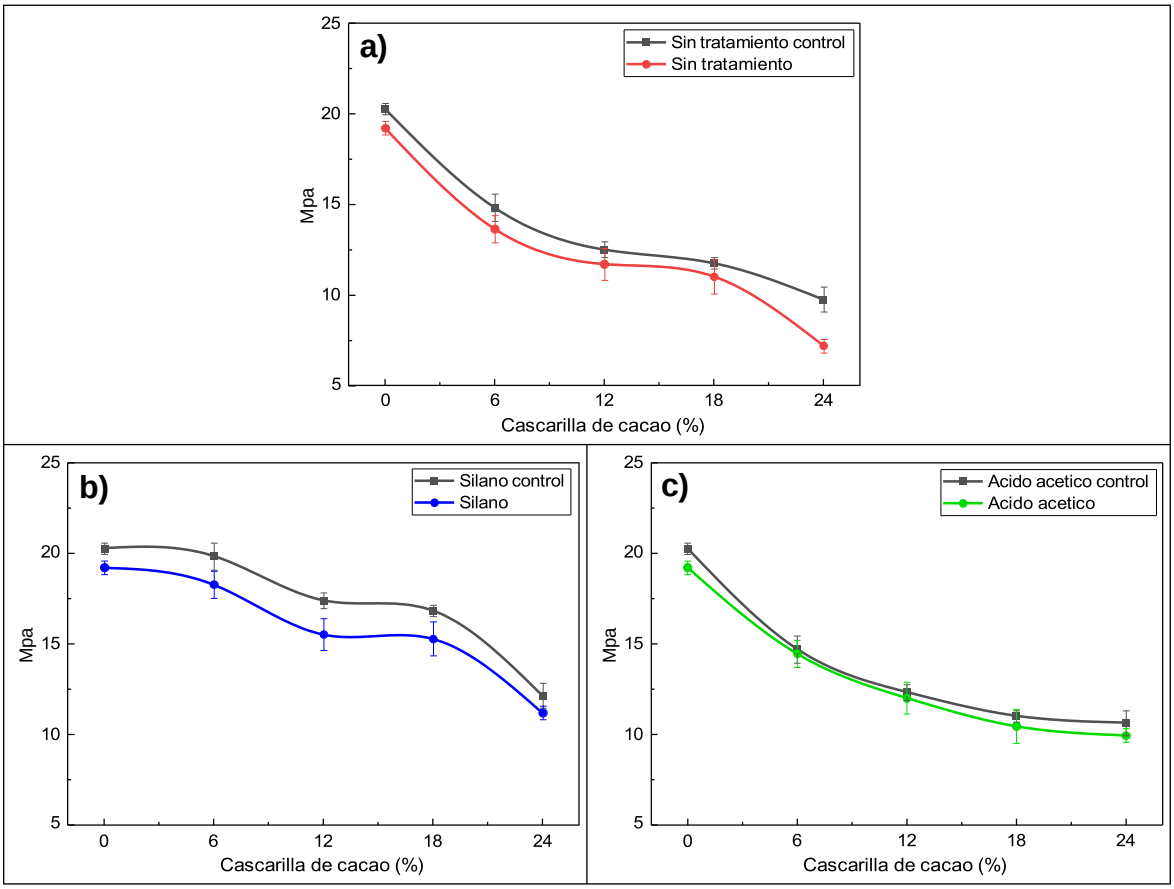
Figura 4-19: Gráficos comparativos de la resistencia a la penetración de probetas luego de envejecimiento por calor, a) adición de cascarilla al 6%, b) adición de cascarilla al 12%, c) adición de cascarilla al 18% y d) adición de cascarilla al 24%





En el Gráfico (a), con un 6% de cascarilla, el polietileno control inicia con 22 MPa y baja a 15 MPa en 400 horas. Las muestras sin tratamiento caen a aproximadamente 10 MPa, mientras que las tratadas con silano mantienen cerca de 12 MPa y las tratadas con ácido acético presentan valores ligeramente inferiores. En el Gráfico (b), con un 12% de cascarilla, el control finaliza en 14 MPa, y las muestras sin tratamiento alcanzan 9 MPa; las tratadas con silano se mantienen entre 11-12 MPa y las de ácido acético muestran una caída ligeramente mayor. En el Gráfico (c), con un 18% de cascarilla, el control empieza en 22 MPa y baja a 13 MPa, mientras que las muestras sin tratamiento llegan a 8 MPa; las tratadas con silano mejoran ligeramente, aunque pierden más resistencia que en los gráficos anteriores, y el ácido acético muestra una tendencia similar. En el Gráfico (d), con un 24% de cascarilla, el control termina en 12 MPa, y las muestras sin tratamiento caen a 7 MPa, mientras que las tratadas con silano y ácido acético terminan en cerca de 9 MPa y 8-9 MPa, respectivamente. El envejecimiento térmico provoca una pérdida de resistencia a la penetración, más pronunciada en muestras sin tratamiento, con el silano mostrando una mejora en la retención de resistencia que disminuye a mayores contenidos de cascarilla, similar al ácido acético.

Figura 4-20: Gráficos comparativos de la resistencia a la penetración de probetas luego de envejecimiento congelamiento/descongelamiento, a) polietileno con cascarilla de cacao sin tratamiento, b) polietileno con cascarilla de cacao tratada con silano y c) polietileno con cascarilla de cacao tratada con ácido acético



En el gráfico a), la resistencia inicial del polietileno (PE) sin cascarilla es alta (~22 MPa) y disminuye gradualmente con la adición de cascarilla, alcanzando aproximadamente 12 MPa al 24%, lo que sugiere una matriz más frágil con interfaces débiles. Las muestras envejecidas presentan una resistencia significativamente menor que las de control, con una pérdida leve a un 6% de cascarilla (~15 MPa) y una caída drástica a ~9 MPa con un 24%. En el gráfico b), el comportamiento es similar, con una resistencia que disminuye de ~22 MPa a ~12 MPa al 24% de cascarilla, indicando que el tratamiento con silano no evita la pérdida de rigidez, aunque las muestras envejecidas muestran una caída más suave, alcanzando ~18 MPa a un 6% de cascarilla y ~11 MPa a un 24%. En el gráfico c), la resistencia también disminuye gradualmente, desde ~22 MPa hasta ~12 MPa con un 24%, y las muestras envejecidas tienen una caída moderada, con resistencia de ~17 MPa a un 6% y ~10 MPa a un 24%, siendo menos severa que en muestras sin tratamiento. En todos los casos, los ciclos de congelamiento/descongelamiento reducen la resistencia a la penetración al inducir tensiones internas y microfisuras en las interfaces entre el polietileno y la cascarilla, lo que resulta en pérdida de integridad mecánica.

Tabla 4-8. Resumen de resultados de pruebas de envejecimiento

Ensayo	Prueba	Material	Resistencia Inicial (MPa)	Resistencia post-envejecimiento (MPa)	Observaciones
Saturado/ Seco	**Resistencia a la flexión**	PE + Cascarilla sin tratamiento	14,5	11	Pérdida de resistencia por degradación de la interfase fibra-
		PE + Cascarilla tratada con Silano	16,5	12,5	Mejor adhesión interfacial, menor pérdida de resistencia.
		PE + Cascarilla tratada con Ácido Acético	17	10	Mayor resistencia inicial, pero fuerte pérdida tras envejecimiento.
Calor 400 h	**Resistencia a la flexión**	PE + 6% Cascarilla	14,5	12,5	Sin tratamiento, mayor pérdida de resistencia.
		PE + 12% Cascarilla	15	13	Mayor contenido de fibra afecta estabilidad térmica.
		PE + 24% Cascarilla	14	10	Aglomeraciones y defectos reducen la resistencia mecánica.
Congelamiento/Descongelamiento	**Resistencia a la flexión**	PE + Cascarilla sin tratamiento	14,5	13,5	Mayor pérdida de resistencia sin tratamiento.
		PE + Cascarilla tratada con Silano	16	14	Mejor estabilidad mecánica a largo plazo.
		PE + Cascarilla tratada con Ácido	14	12	Efecto moderado, pero menor protección.
Saturado/ Seco	**Resistencia a la penetración**	PE + Cascarilla sin tratamiento	19	8	Mayor degradación, baja cohesión.
		PE + Cascarilla tratada con Silano	18	12	Menor pérdida de resistencia, mejor adhesión.
		PE + Cascarilla tratada con Ácido Acético	14	10	Compatibilización moderada, pero no evita la pérdida.
Calor 400 h	**Resistencia a la penetración**	PE + 6% Cascarilla	22	15	Control sin fibra estable, muestras sin tratamiento caen a 10 MPa.
		PE + 12% Cascarilla	21	14	Silano mantiene mejor resistencia que otros tratamientos.
		PE + 18% Cascarilla	22	13	Pérdida progresiva con mayor contenido de fibra.

- El biocompuesto con cascarilla tratada con silano presenta el mejor rendimiento general en todas las pruebas de envejecimiento, con menor pérdida de resistencia mecánica y mejor estabilidad estructural.
- Las formulaciones con un 6-12% de cascarilla ofrecen un mejor equilibrio entre refuerzo mecánico y resistencia al envejecimiento.
- El tratamiento con ácido acético mejora la resistencia inicial, pero pierde eficacia con el envejecimiento prolongado.
- El biocompuesto sin tratamiento presenta la mayor degradación, especialmente en entornos húmedos y sometidos a ciclos térmicos.

Para determinar si el material tiene un grado de biodegradabilidad a partir de los resultados de envejecimiento acelerado, se pueden considerar los siguientes aspectos:

- Una pérdida significativa de resistencia a la flexión y penetración puede indicar degradación del material, lo cual es un indicio, de posible biodegradabilidad.
- La degradación más pronunciada en las muestras con cascarilla sin tratamiento sugiere que la fibra natural se deteriora con el tiempo, lo que puede favorecer su biodegradación.
- El tratamiento con silano mejora la estabilidad del biocompuesto, lo que sugiere menor degradación y, por lo tanto, menor biodegradabilidad en comparación con la fibra sin tratar.

En conclusión, para aplicaciones en tanques de almacenamiento fabricados por rotomoldeo, se recomienda utilizar polietileno reforzado con 6-12% de cascarilla de cacao tratada con silano, ya que proporciona la mejor combinación de resistencia mecánica y durabilidad frente al envejecimiento acelerado.

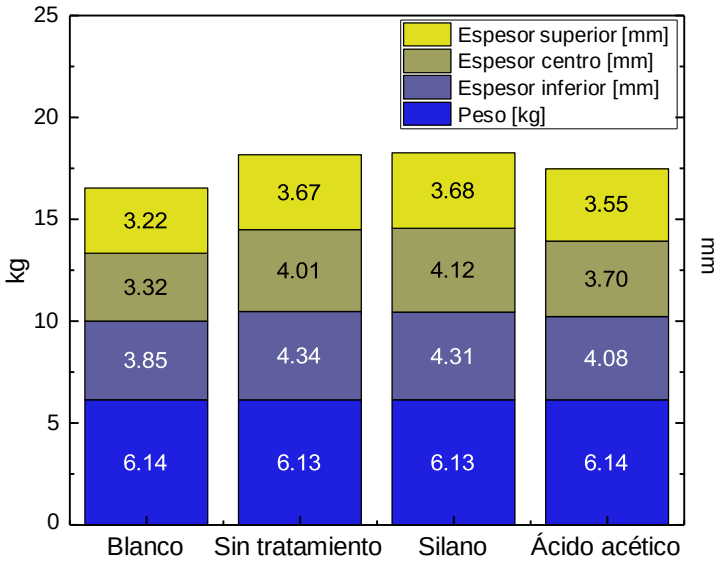
4.10 Evaluación del proceso de rotomoldeo

Se presentan los resultados de la evaluación del proceso de rotomoldeo, enfocándose en cuatro parámetros clave: relación peso/espesor, deformación elástica y resistencia al impacto. La toma de pesos permite analizar la eficiencia en el uso del material, mientras que la medición de espesores proporciona información sobre la uniformidad en la distribución del polietileno en la cavidad del molde. La deformación elástica se evaluó para determinar la capacidad de recuperación del material ante esfuerzos mecánicos, y la resistencia al impacto se midió a través de ensayos estandarizados, lo que es crucial para aplicaciones estructurales.

4.10.1 Relación peso/espesor

Este análisis presenta la correlación entre el peso y el espesor de tanques fabricados por rotomoldeo con una adición de 6% de cascarilla de cacao, con un enfoque en la caracterización mecánica y la optimización del diseño estructural. Se examinan los efectos de variaciones en el espesor sobre la resistencia a la deformación y la capacidad de carga.

Figura 4-21: Resultados de la relación peso/espesor en tanques



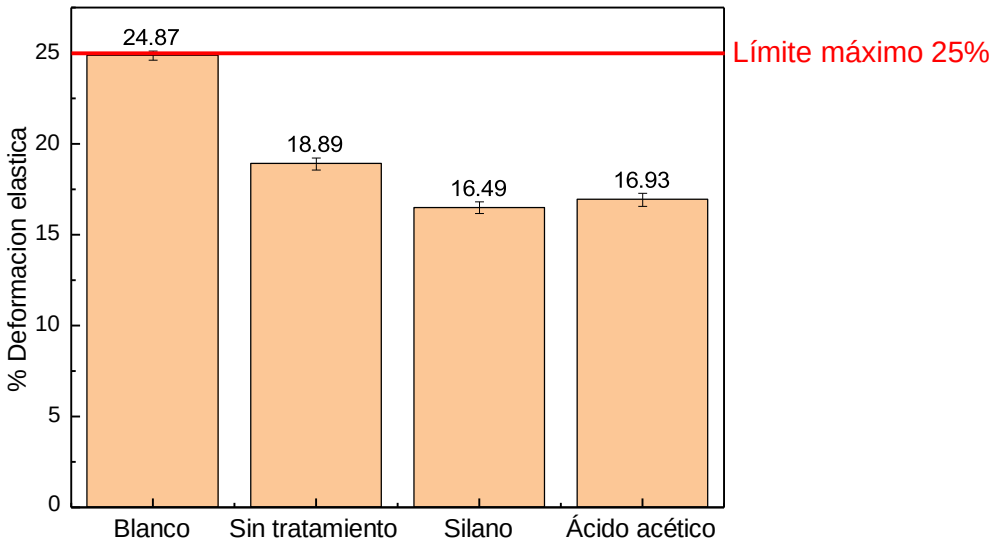
Los tanques tienen pesos similares (6,13-6,14 kg), lo que indica una cantidad constante de material. El tanque de referencia (Blanco) presenta los espesores más bajos, sugiriendo menor densidad. En contraste, el tanque con cascarilla sin tratamiento muestra mayores espesores, indicando mayor densidad. El tanque con cascarilla tratada con silano mantiene espesores similares, evidenciando una mejor distribución del material. En cambio, el tanque con cascarilla tratada con ácido acético presenta espesores menores, lo que sugiere una variación en la distribución del material dentro de la matriz polimérica. Esto podría deberse a diferencias en la compatibilidad entre la fibra tratada y la matriz de polietileno, lo que influye en su dispersión durante el rotomoldeo. Si la fibra no se distribuye homogéneamente, algunas zonas del tanque pueden recibir menos material, afectando el espesor en ciertas áreas. En general, la adición de 6% de cascarilla de cacao aumenta la densidad y el espesor de los tanques, con una distribución más uniforme cuando la fibra ha sido tratada con silano.

4.10.2 Deformación elástica

La evaluación de la deformación elástica de tanques fabricados por rotomoldeo con polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y 6% de cascarilla de cacao es clave para entender su respuesta mecánica bajo carga. Se analizaron los resultados de deformación en función de la carga aplicada, determinando la capacidad del material para recuperar su

forma tras la descarga, un aspecto crucial para garantizar la durabilidad y la estabilidad de estos tanques.

Figura 4-22: Resultados de la deformación elástica en tanques



La gráfica de deformación elástica de los tanques de almacenamiento, con un límite máximo del 25%, ilustra la capacidad de cada configuración para mantener su forma bajo carga. En el tanque control "blanco" (sin cascarilla) se observa una deformación del 24,87%, casi alcanzando el límite, lo que evidencia una falta de rigidez.

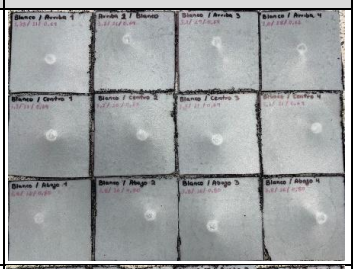
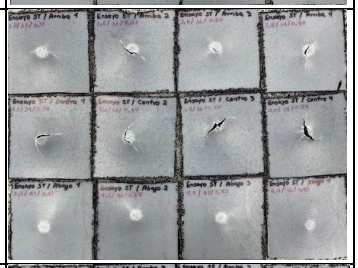
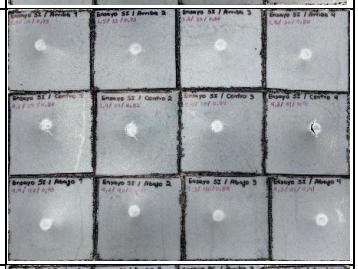
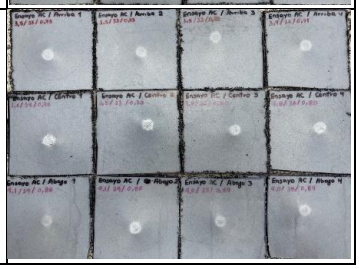
En comparación, el tanque con cascarilla sin tratamiento muestra una deformación del 18,89%, lo que supone una mejora del 24% respecto al control, atribuible al refuerzo físico de la cascarilla; sin embargo, la limitada compatibilidad de esta última impide obtener mejoras más significativas. El tanque con cascarilla tratada con silano presenta la menor deformación, 16,49%, lo que equivale a mejoras del 33,7% frente al tanque control. Esta mejora se debe a una adhesión superior y a una mejor transferencia de cargas.

Por último, el tanque con cascarilla tratada con ácido acético exhibe una deformación del 16,93% (una mejora del 31,9% respecto al control), aunque su desempeño es ligeramente inferior al del tratamiento con silano, ya que la mejora en compatibilidad y rigidez es menor. Entre los tanques tratados, el mejor desempeño se observa en el tanque con cascarilla tratada con silano.

4.10.3 Resistencia al impacto

Se presentan los resultados de la resistencia al impacto de tanques fabricados mediante rotomoldeo, mediante la cual se evaluó la energía absorbida durante el impacto y la correlación con la uniformidad de espesores en las paredes del tanque. Las pruebas se realizaron siguiendo la norma NTC 4384 para caracterizar el desempeño mecánico del material y su respuesta frente a cargas dinámicas.

Tabla 4-9: Resultados de la resistencia al impacto en tanques

ID Muestra	Probeta	Fracción 1	Fracción 2	Fracción 3	Fracción 4	%Falla	Registro
Blanco	Arriba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	0%	
	Centro	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba		
	Abajo	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba		
Sin tratamiento	Arriba	Falla	Falla	Falla	Falla	66,6%	
	Centro	Falla	Falla	Falla	Falla		
	Abajo	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba		
Silano	Arriba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	25%	
	Centro	Falla	Falla	Aprueba	Falla		
	Abajo	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba		
Acido acético	Arriba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba	16,6%	
	Centro	Falla	Falla	Aprueba	Aprueba		
	Abajo	Aprueba	Aprueba	Aprueba	Aprueba		

Las diferencias en los comportamientos de las fallas para los tanques con los diferentes tratamientos se deben a las variaciones en la interacción entre la cascarilla de cacao y la matriz de polietileno. El tanque control "blanco", sin refuerzo, presenta un 0% de fallas debido a la homogeneidad de la matriz de polietileno, que mantiene su elasticidad e integridad estructural, lo que le otorga una resistencia al impacto constante y sin fracturas. Por otro lado, el tanque sin tratamiento, con cascarilla de cacao, muestra un 66.6% de fallas, lo que indica que la cascarilla no se adhiere adecuadamente al polietileno, creando puntos débiles en la estructura que facilitan las fracturas. En el caso del tanque tratado con silano, se observa una mejora, alcanzando solo un 25% de fallas, lo que sugiere que el tratamiento con silano mejora la adhesión entre la fibra y la matriz, reduciendo la cantidad de fracturas. Sin embargo, la falla del 50% en la fracción central indica que existen zonas en las que la distribución de tensiones no es uniforme, lo que aún representa un punto débil. Finalmente, el tanque tratado con ácido acético muestra una mejoría en comparación con el tanque sin tratamiento, con solo un 16.6% de fallas, lo que indica que el ácido acético facilita una mejor integración entre la fibra y la matriz. Sin embargo, la presencia de fallas en la fracción central muestra que aún es necesario mejorar el enlace y la distribución de las tensiones en esas áreas vulnerables.

El mejor escenario para la fabricación de los tanques es utilizar una adición del 6% de cascarilla de cacao tratada con silano, ya que presenta la menor deformación y solo un 25% de fallas en la resistencia al impacto. Esto indica una mejor compatibilidad entre la fibra y la matriz, optimizando la rigidez y la resistencia estructural. El tratamiento con ácido acético también mejora el rendimiento, pero en menor medida.

La evaluación de los materiales analizados permitió identificar aquel que presentó el mejor desempeño en términos de resistencia mecánica y estabilidad estructural. Los resultados indicaron que la formulación de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) reforzado con cascarilla de cacao tratada con silano mostró el mejor comportamiento, evidenciado por una mayor resistencia a la penetración y una menor variabilidad en los datos obtenidos. Este desempeño se atribuye a la mejora en la adhesión interfacial entre la matriz polimérica y la fibra, promovida por el tratamiento con silano, lo que optimizó la transferencia de esfuerzos y redujo la formación de defectos internos.

Por otro lado, las formulaciones con fibra sin tratar y con tratamiento de ácido acético presentaron limitaciones. La fibra sin tratamiento mostró una menor compatibilidad con la

matriz polimérica, lo que afectó la distribución homogénea de la carga y generó zonas débiles dentro del material. En el caso del tratamiento con ácido acético, es posible que haya ocurrido una degradación parcial de la fibra o una reducción en su capacidad de interacción con la matriz, afectando negativamente la resistencia mecánica del biocompuesto.

Estos hallazgos destacan la importancia de una adecuada modificación superficial de la fibra para optimizar su desempeño en aplicaciones estructurales, asegurando una mejor integración con la matriz polimérica y maximizando las propiedades mecánicas del material final.

El uso de cascarilla de cacao como aditivo en el biocompuesto de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) para procesos de moldeo rotacional puede evaluarse desde dos perspectivas clave: económica y de economía circular.

a) Análisis económico

El aprovechamiento de la cascarilla de cacao en la industria de plásticos puede representar una alternativa económicamente viable debido a los siguientes factores:

- Reducción de costos de materia prima: La cascarilla de cacao es un subproducto agroindustrial con un bajo costo en comparación con cargas minerales o polímeros de alto rendimiento. Su incorporación en un porcentaje óptimo podría disminuir el consumo de polietileno virgen, reduciendo así el costo de producción del biocompuesto.
- Potencial acceso a incentivos y subsidios: En algunos países, el desarrollo de materiales sostenibles y biodegradables cuenta con incentivos gubernamentales o beneficios fiscales que podrían hacer más rentable la producción de este biocompuesto.
- Diversificación de mercados: La creciente demanda de plásticos sostenibles por parte de sectores como el de envases, construcción y almacenamiento de líquidos podría abrir nuevas oportunidades comerciales para el material desarrollado.
- Costos de procesamiento: Aunque la inclusión de fibra puede requerir ciertas modificaciones en el proceso de moldeo rotacional (como ajustes en tiempos de ciclo y temperatura), estas modificaciones pueden optimizarse para minimizar gastos adicionales.

b) Aporte a la economía circular

La incorporación de la cascarilla de cacao en el polietileno contribuye significativamente a la economía circular al:

- Revalorizar un residuo agroindustrial: En lugar de ser desechada o subutilizada, la cascarilla se convierte en un insumo con valor agregado dentro de la industria plástica, prolongando su ciclo de vida y reduciendo la generación de residuos.
- Disminuir el consumo de polímeros fósiles: Al sustituir parcialmente el polietileno con un refuerzo de origen natural, se reduce la dependencia de materias primas derivadas del petróleo, promoviendo el uso de fuentes renovables.
- Posible mejora en la biodegradabilidad del biocompuesto: Aunque el polietileno no es biodegradable, la adición de fibras naturales puede facilitar su degradación en ciertos entornos, acelerando su descomposición y reduciendo su impacto ambiental a largo plazo.
- Reducción de emisiones de CO_2: La utilización de materiales reciclados o de origen biológico puede contribuir a una menor huella de carbono en comparación con los plásticos convencionales.

El uso de cascarilla de cacao como aditivo en el proceso de moldeo rotacional para la fabricación de biocompuestos de polietileno es potencialmente beneficioso tanto desde el punto de vista económico como ambiental. Sin embargo, su viabilidad final dependerá de factores como el costo del tratamiento de la fibra, la compatibilidad con la matriz polimérica y la estabilidad del material en el proceso de producción. Implementar este biocompuesto no solo permitiría optimizar costos y mejorar la sostenibilidad del producto final, sino que también fomentaría la economía circular al darle un valor agregado a un residuo agroindustrial.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

- Los resultados evidenciaron que los tratamientos aplicados a la cascarilla de cacao, específicamente silano y ácido acético, modifican significativamente su composición química y propiedades físicas. El análisis químico mostró variaciones en el contenido de humedad, proteína, grasa y fibra, mientras que la espectroscopia FTIR confirmó que el silano reduce la polaridad de la cascarilla, mejorando su compatibilidad con el polietileno, y el ácido acético aumenta la reactividad de la fibra.
- La adición de cascarilla de cacao al polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) influyó en la flexibilidad y rigidez del material. Se determinó que una concentración del 6% de fibra tratada con silano proporciona el mejor equilibrio entre resistencia mecánica y compatibilidad con la matriz polimérica, mientras que el ácido acético presentó un comportamiento intermedio.
- Los análisis térmicos mediante TGA y DSC confirmaron que ambos tratamientos alteran la estabilidad térmica del material, con el silano mostrando mayor efectividad como agente de refuerzo. Las pruebas mecánicas indicaron que la cascarilla tratada mejora la resistencia a la flexión y a la penetración, mientras que los ensayos de envejecimiento demostraron que todos los tratamientos reducen la resistencia mecánica, siendo el silano el más efectivo para mitigar la degradación por humedad.
- Durante el proceso de rotomoldeo, la adición de cascarilla de cacao incrementó la densidad y espesor de los tanques, mejorando la distribución del material. Los tanques fabricados con biocompuesto reforzado con cascarilla tratada mostraron mejoras en la deformación elástica y la resistencia al impacto, confirmando que el tratamiento con silano optimiza la integración de la fibra en la matriz polimérica.
- La incorporación del biocompuesto en la fabricación de tanques de almacenamiento evidenció mejoras en su desempeño estructural, destacando la

formulación con un 6% de fibra tratada con silano como la opción más adecuada. Alternativamente, el tratamiento con ácido acético mostró un desempeño competitivo y viable, ofreciendo una alternativa potencial para futuras aplicaciones industriales.

5.2 Recomendaciones

A partir de los análisis químicos, espectroscópicos y mecánicos realizados en los biocompuestos de polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) reforzados con cascarilla de cacao, se proponen las siguientes recomendaciones para optimizar el rendimiento de estos materiales:

a) Selección de tratamientos: Priorizar el tratamiento con silano, que mejora la adherencia entre la fibra y la matriz polimérica, incrementa la estabilidad térmica y la resistencia a la flexión en bajas concentraciones de fibra, y mitiga la pérdida de propiedades mecánicas por envejecimiento y humedad.

b) Control de la concentración de fibra: Encontrar un equilibrio adecuado en la concentración de cascarilla de cacao, ya que altas proporciones pueden reducir significativamente la resistencia a la flexión y penetración. Se recomienda realizar ensayos para identificar el rango óptimo, especialmente entre el 6% y 12% de cascarilla tratada con silano.

c) Mejora de la interfase fibra-matriz: Investigar métodos para mejorar la compatibilidad interfacial entre la cascarilla y el LLDPE, como el uso de aditivos compatibilizantes, para minimizar discontinuidades y maximizar las propiedades mecánicas.

d) Optimización del proceso de rotomoldeo: Ajustar los parámetros operativos (tiempos de ciclo, temperaturas y velocidades) para asegurar una distribución uniforme del material y optimizar el peso y espesor del producto final, especialmente al incorporar materiales compuestos.

e) Evaluación de propiedades térmicas: Realizar estudios adicionales sobre la estabilidad térmica de los biocompuestos en condiciones de servicio y pruebas de envejecimiento acelerado para evaluar el comportamiento a largo plazo bajo condiciones ambientales variables.

f) Investigación sobre nuevos tratamientos: Explorar otros tratamientos químicos y físicos, como modificación con plasma o uso de nanopartículas, que puedan mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de la cascarilla y su integración en la matriz polimérica.
g) Estudios comparativos adicionales: Llevar a cabo estudios comparativos entre diferentes tipos de refuerzos naturales y tratamientos en biocompuestos similares para evaluar el rendimiento de la cascarilla de cacao frente a otras alternativas y fortalecer el conocimiento sobre su aplicación en la industria de materiales compuestos.

6. Anexo. Análisis estadístico: Prueba ANOVA y comparaciones múltiples (Tukey-HSD y Hedges)

Para evaluar la significancia estadística de las diferencias entre los tratamientos, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) seguido de pruebas de comparaciones múltiples. La prueba de Tukey-HSD permitió identificar diferencias significativas entre los grupos, mientras que la medida de tamaño del efecto de Hedges complementó el análisis cuantificando la magnitud de dichas diferencias, presentando los resultados entre los grupos que evidenciaron diferencias para cada propiedad evaluada en la tabla

Tabla 6-1. Descripción del análisis estadístico tipo ANOVA

Prueba	Grupo 1	Grupo 2	Diferencia de medias	Valor p	Hedges g (Tamaño del efecto)	Interpretación
Deformación a rotura	Acido acetico 12%	Acido acetico 6%	0,10	0,00	-4,43	Grande
	Acido acetico 12%	Blanco	0,43	0,00	-7,30	Grande
	Acido acetico 18%	Acido acetico 6%	0,12	0,00	-10,92	Grande
	Acido acetico 18%	Blanco	0,45	0,00	-8,03	Grande
	Acido acetico 18%	Sin tratamiento 6%	0,09	0,01	-2,14	Grande
	Acido acetico 24%	Acido acetico 6%	0,12	0,00	-12,52	Grande
	Acido acetico 24%	Blanco	0,46	0,00	-8,19	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 6%	0,08	0,03	-7,81	Grande
	Acido acetico 24%	Sin tratamiento 6%	0,10	0,00	-2,34	Grande
	Acido acetico 6%	Blanco	0,33	0,00	-5,96	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 12%	-0,11	0,00	4,53	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 24%	-0,12	0,00	11,09	Grande
	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 12%	-0,09	0,02	5,89	Grande
	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 18%	-0,12	0,00	10,30	Grande
	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 24%	-0,13	0,00	8,04	Grande
	Blanco	Silano 12%	-0,44	0,00	7,37	Grande
	Blanco	Silano 18%	-0,41	0,00	6,89	Grande
	Blanco	Silano 24%	-0,45	0,00	8,08	Grande

	Blanco	Silano 6%	-0,38	0,00	6,70	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 12%	-0,42	0,00	7,38	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 18%	-0,46	0,00	8,11	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 24%	-0,46	0,00	8,04	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 6%	-0,36	0,00	5,12	Grande
	Silano 12%	Sin tratamiento 6%	0,08	0,02	-1,76	Grande
	Silano 24%	Sin tratamiento 6%	0,10	0,01	-2,21	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 18%	-0,08	0,04	6,49	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 24%	-0,08	0,03	5,22	Grande
	Sin tratamiento 18%	Sin tratamiento 6%	0,10	0,00	-2,28	Grande
	Sin tratamiento 24%	Sin tratamiento 6%	0,10	0,00	-2,30	Grande
Esfuerzo a fluencia	Acido acetico 12%	Acido acetico 24%	-2,04	0,02	2,43	Grande
	Acido acetico 12%	Blanco	2,84	0,00	-10,04	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 12%	-2,16	0,01	4,69	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 6%	2,57	0,00	-10,20	Grande
	Acido acetico 12%	Sin tratamiento 6%	2,01	0,02	-4,48	Grande
	Acido acetico 18%	Acido acetico 6%	2,41	0,00	-2,21	Grande
	Acido acetico 18%	Blanco	3,44	0,00	-3,50	Grande
	Acido acetico 18%	Silano 6%	3,17	0,00	-3,25	Grande
	Acido acetico 18%	Sin tratamiento 6%	2,61	0,00	-2,50	Grande
	Acido acetico 24%	Acido acetico 6%	3,85	0,00	-4,07	Grande
	Acido acetico 24%	Blanco	4,88	0,00	-5,94	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 6%	4,61	0,00	-5,68	Grande
	Acido acetico 24%	Sin tratamiento 12%	2,84	0,00	-3,45	Grande
	Acido acetico 24%	Sin tratamiento 6%	4,05	0,00	-4,54	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 12%	-3,97	0,00	6,25	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 18%	-2,28	0,01	2,52	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 24%	-3,51	0,00	6,91	Grande
	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 18%	-2,08	0,02	2,41	Grande
	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 24%	-3,35	0,00	3,94	Grande
	Blanco	Silano 12%	-5,00	0,00	11,64	Grande
	Blanco	Silano 18%	-3,31	0,00	4,28	Grande
	Blanco	Silano 24%	-4,54	0,00	23,18	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 12%	-2,04	0,02	8,72	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 18%	-3,11	0,00	4,29	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 24%	-4,37	0,00	6,17	Grande
	Silano 12%	Silano 6%	4,73	0,00	-11,54	Grande
	Silano 12%	Sin tratamiento 12%	2,96	0,00	-6,86	Grande
	Silano 12%	Sin tratamiento 18%	1,89	0,04	-2,34	Grande

	Silano 12%	Sin tratamiento 6%	4,17	0,00	-7,54	Grande
	Silano 18%	Silano 6%	3,04	0,00	-3,98	Grande
	Silano 18%	Sin tratamiento 6%	2,48	0,00	-2,92	Grande
	Silano 24%	Silano 6%	4,27	0,00	-28,93	Grande
	Silano 24%	Sin tratamiento 12%	2,50	0,00	-12,44	Grande
	Silano 24%	Sin tratamiento 6%	3,71	0,00	-9,27	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 18%	-2,84	0,00	3,99	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 24%	-4,10	0,00	5,89	Grande
	Sin tratamiento 12%	Sin tratamiento 24%	-2,34	0,00	3,29	Grande
	Sin tratamiento 18%	Sin tratamiento 6%	2,28	0,01	-2,84	Grande
	Sin tratamiento 24%	Sin tratamiento 6%	3,54	0,00	-4,49	Grande
Esfuerzo máximo	Acido acetico 12%	Acido acetico 24%	-1,95	0,00	2,31	Grande
	Acido acetico 12%	Acido acetico 6%	1,62	0,00	-2,14	Grande
	Acido acetico 12%	Blanco	1,35	0,01	-1,70	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 12%	1,36	0,01	-1,81	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 24%	-3,88	0,00	5,39	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 6%	2,90	0,00	-3,97	Grande
	Acido acetico 12%	Sin tratamiento 18%	-2,02	0,00	2,76	Grande
	Acido acetico 12%	Sin tratamiento 24%	-3,89	0,00	5,29	Grande
	Acido acetico 18%	Acido acetico 24%	-1,31	0,02	2,25	Grande
	Acido acetico 18%	Acido acetico 6%	2,27	0,00	-5,04	Grande
	Acido acetico 18%	Blanco	1,99	0,00	-3,97	Grande
	Acido acetico 18%	Silano 12%	2,01	0,00	-4,53	Grande
	Acido acetico 18%	Silano 24%	-3,23	0,00	8,51	Grande
	Acido acetico 18%	Silano 6%	3,55	0,00	-8,88	Grande
	Acido acetico 18%	Sin tratamiento 18%	-1,37	0,01	3,43	Grande
	Acido acetico 18%	Sin tratamiento 24%	-3,25	0,00	7,91	Grande
	Acido acetico 18%	Sin tratamiento 6%	1,20	0,04	-1,83	Grande
	Acido acetico 24%	Acido acetico 6%	3,58	0,00	-6,66	Grande
	Acido acetico 24%	Blanco	3,30	0,00	-5,67	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 12%	3,32	0,00	-6,23	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 18%	1,78	0,00	-3,83	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 24%	-1,92	0,00	4,00	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 6%	4,86	0,00	-9,78	Grande
	Acido acetico 24%	Sin tratamiento 12%	1,21	0,04	-2,38	Grande
	Acido acetico 24%	Sin tratamiento 24%	-1,94	0,00	3,84	Grande
	Acido acetico 24%	Sin tratamiento 6%	2,51	0,00	-3,50	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 18%	-1,79	0,00	6,39	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 24%	-5,50	0,00	18,06	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 6%	1,28	0,02	-3,89	Grande

	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 12%	-2,36	0,00	6,79	Grande
	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 18%	-3,64	0,00	11,07	Grande
	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 24%	-5,51	0,00	16,12	Grande
	Blanco	Silano 18%	-1,52	0,00	4,23	Grande
	Blanco	Silano 24%	-5,22	0,00	13,83	Grande
	Blanco	Silano 6%	1,56	0,00	-3,91	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 12%	-2,09	0,00	5,05	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 18%	-3,36	0,00	8,46	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 24%	-5,24	0,00	12,82	Grande
	Silano 12%	Silano 18%	-1,54	0,00	5,65	Grande
	Silano 12%	Silano 24%	-5,24	0,00	17,66	Grande
	Silano 12%	Silano 6%	1,54	0,00	-4,77	Grande
	Silano 12%	Sin tratamiento 12%	-2,11	0,00	6,18	Grande
	Silano 12%	Sin tratamiento 18%	-3,38	0,00	10,52	Grande
	Silano 12%	Sin tratamiento 24%	-5,26	0,00	15,68	Grande
	Silano 18%	Silano 24%	-3,70	0,00	25,52	Grande
	Silano 18%	Silano 6%	3,07	0,00	-16,09	Grande
	Silano 18%	Sin tratamiento 18%	-1,85	0,00	9,67	Grande
	Silano 18%	Sin tratamiento 24%	-3,72	0,00	17,45	Grande
	Silano 24%	Silano 6%	6,78	0,00	-30,16	Grande
	Silano 24%	Sin tratamiento 12%	3,13	0,00	-12,44	Grande
	Silano 24%	Sin tratamiento 18%	1,86	0,00	-8,28	Grande
	Silano 24%	Sin tratamiento 6%	4,43	0,00	-7,85	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 12%	-3,64	0,00	12,97	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 18%	-4,92	0,00	19,17	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 24%	-6,79	0,00	24,82	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 6%	-2,35	0,00	4,07	Grande
	Sin tratamiento 12%	Sin tratamiento 18%	-1,27	0,02	4,54	Grande
	Sin tratamiento 12%	Sin tratamiento 24%	-3,15	0,00	10,63	Grande
	Sin tratamiento 12%	Sin tratamiento 6%	1,29	0,02	-2,20	Grande
	Sin tratamiento 18%	Sin tratamiento 24%	-1,88	0,00	6,86	Grande
	Sin tratamiento 18%	Sin tratamiento 6%	2,57	0,00	-4,45	Grande
	Sin tratamiento 24%	Sin tratamiento 6%	4,45	0,00	-7,60	Grande
Esfuerzo a rotura	Acido acetico 12%	Blanco	2,97	0,02	-2,86	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 6%	3,83	0,00	-4,12	Grande
	Acido acetico 12%	Sin tratamiento 6%	2,68	0,04	-1,66	Grande
	Acido acetico 18%	Blanco	3,78	0,00	-2,02	Grande
	Acido acetico 18%	Silano 6%	4,65	0,00	-2,56	Grande
	Acido acetico 18%	Sin tratamiento 6%	3,49	0,00	-1,56	Grande

	Acido acetico 24%	Blanco	4,78	0,00	-5,44	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 6%	5,65	0,00	-7,52	Grande
	Acido acetico 24%	Sin tratamiento 6%	4,49	0,00	-2,96	Grande
	Acido acetico 6%	Silano 6%	3,48	0,00	-4,32	Grande
	Blanco	Silano 12%	-2,94	0,02	3,23	Grande
	Blanco	Silano 18%	-3,11	0,01	3,04	Grande
	Blanco	Silano 24%	-5,04	0,00	5,07	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 18%	-3,52	0,00	3,94	Grande
	Blanco	Sin tratamiento 24%	-4,82	0,00	5,43	Grande
	Silano 12%	Silano 6%	3,81	0,00	-4,84	Grande
	Silano 12%	Sin tratamiento 6%	2,65	0,05	-1,73	Grande
	Silano 18%	Silano 6%	3,98	0,00	-4,35	Grande
	Silano 18%	Sin tratamiento 6%	2,82	0,03	-1,76	Grande
	Silano 24%	Silano 6%	5,91	0,00	-6,70	Grande
	Silano 24%	Sin tratamiento 12%	2,84	0,03	-3,56	Grande
	Silano 24%	Sin tratamiento 6%	4,75	0,00	-3,00	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 12%	-3,07	0,01	3,24	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 18%	-4,38	0,00	5,72	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 24%	-5,69	0,00	7,48	Grande
	Sin tratamiento 18%	Sin tratamiento 6%	3,23	0,01	-2,12	Grande
	Sin tratamiento 24%	Sin tratamiento 6%	4,53	0,00	-2,98	Grande
Resistencia a la flexión	Acido acetico 24%	Acido acetico 6%	5,14	0,03	-2,68	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 12%	5,75	0,01	-5,00	Grande
	Acido acetico 24%	Silano 6%	6,23	0,00	-3,25	Grande
	Acido acetico 6%	Sin tratamiento 18%	-4,94	0,04	1,74	Grande
	Silano 12%	Sin tratamiento 18%	-5,55	0,01	2,33	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 18%	-6,03	0,01	2,13	Grande
Resistencia a la penetración	Acido acetico 12%	Acido acetico 24%	-1,68	0,05	2,75	Grande
	Acido acetico 12%	Acido acetico 6%	2,39	0,00	-3,80	Grande
	Acido acetico 12%	Blanco	7,95	0,00	-8,45	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 12%	5,07	0,00	-9,24	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 18%	4,51	0,00	-12,02	Grande
	Acido acetico 12%	Silano 6%	7,51	0,00	-8,18	Grande
	Acido acetico 12%	Sin tratamiento 24%	-2,56	0,00	8,53	Grande
	Acido acetico 12%	Sin tratamiento 6%	2,52	0,00	-5,08	Grande
	Acido acetico 18%	Acido acetico 6%	3,69	0,00	-5,87	Grande
	Acido acetico 18%	Blanco	9,26	0,00	-9,82	Grande
	Acido acetico 18%	Silano 12%	6,38	0,00	-11,58	Grande
	Acido acetico 18%	Silano 18%	5,81	0,00	-15,39	Grande

Acido acetico 18%	Silano 6%	8,81	0,00	-9,58	Grande
Acido acetico 18%	Sin tratamiento 6%	3,82	0,00	-7,68	Grande
Acido acetico 24%	Acido acetico 6%	4,07	0,00	-5,09	Grande
Acido acetico 24%	Blanco	9,64	0,00	-9,06	Grande
Acido acetico 24%	Silano 12%	6,76	0,00	-9,14	Grande
Acido acetico 24%	Silano 18%	6,19	0,00	-9,98	Grande
Acido acetico 24%	Silano 6%	9,19	0,00	-8,81	Grande
Acido acetico 24%	Sin tratamiento 12%	1,87	0,02	-2,68	Grande
Acido acetico 24%	Sin tratamiento 6%	4,20	0,00	-6,00	Grande
Acido acetico 6%	Blanco	5,57	0,00	-5,19	Grande
Acido acetico 6%	Silano 12%	2,69	0,00	-3,58	Grande
Acido acetico 6%	Silano 18%	2,12	0,01	-3,34	Grande
Acido acetico 6%	Silano 24%	-2,58	0,00	4,13	Grande
Acido acetico 6%	Silano 6%	5,12	0,00	-4,87	Grande
Acido acetico 6%	Sin tratamiento 12%	-2,20	0,00	3,08	Grande
Acido acetico 6%	Sin tratamiento 18%	-2,94	0,00	4,40	Grande
Acido acetico 6%	Sin tratamiento 24%	-4,95	0,00	8,33	Grande
Blanco	Silano 12%	-2,88	0,00	2,80	Grande
Blanco	Silano 18%	-3,44	0,00	3,64	Grande
Blanco	Silano 24%	-8,14	0,00	8,68	Grande
Blanco	Sin tratamiento 12%	-7,76	0,00	7,76	Grande
Blanco	Sin tratamiento 18%	-8,51	0,00	8,78	Grande
Blanco	Sin tratamiento 24%	-10,51	0,00	11,44	Grande
Blanco	Sin tratamiento 6%	-5,44	0,00	5,43	Grande
Silano 12%	Silano 24%	-5,26	0,00	9,67	Grande
Silano 12%	Silano 6%	2,44	0,00	-2,42	Grande
Silano 12%	Sin tratamiento 12%	-4,88	0,00	7,58	Grande
Silano 12%	Sin tratamiento 18%	-5,63	0,00	9,46	Grande
Silano 12%	Sin tratamiento 24%	-7,63	0,00	14,96	Grande
Silano 12%	Sin tratamiento 6%	-2,56	0,00	3,96	Grande
Silano 18%	Silano 24%	-4,70	0,00	12,77	Grande
Silano 18%	Silano 6%	3,00	0,00	-3,25	Grande
Silano 18%	Sin tratamiento 12%	-4,32	0,00	8,57	Grande
Silano 18%	Sin tratamiento 18%	-5,06	0,00	11,52	Grande
Silano 18%	Sin tratamiento 24%	-7,07	0,00	22,40	Grande
Silano 18%	Sin tratamiento 6%	-1,99	0,01	3,95	Grande
Silano 24%	Silano 6%	7,70	0,00	-8,41	Grande
Silano 24%	Sin tratamiento 24%	-2,37	0,00	8,15	Grande
Silano 24%	Sin tratamiento 6%	2,71	0,00	-5,52	Grande

	Silano 6%	Sin tratamiento 12%	-7,32	0,00	7,48	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 18%	-8,06	0,00	8,52	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 24%	-10,07	0,00	11,24	Grande
	Silano 6%	Sin tratamiento 6%	-4,99	0,00	5,10	Grande
	Sin tratamiento 12%	Sin tratamiento 24%	-2,75	0,00	6,10	Grande
	Sin tratamiento 12%	Sin tratamiento 6%	2,33	0,00	-3,88	Grande
	Sin tratamiento 18%	Sin tratamiento 24%	-2,01	0,01	5,32	Grande
	Sin tratamiento 18%	Sin tratamiento 6%	3,07	0,00	-5,63	Grande
	Sin tratamiento 24%	Sin tratamiento 6%	5,08	0,00	-11,23	Grande

Bibliografía

[1] Statista. (s.f.). *La industria del plástico en el mundo - Datos estadísticos.* Recuperado de https://es.statista.com/temas/12619/la-industria-del-plastico-en-el-mundo/

[2] Expert Market Research. (s.f.). *Mercado de plástico en Colombia, cuota, informe 2024-2032.* Recuperado de https://www.informesdeexpertos.com/informes/mercado-de-plastico-en-colombia

[3] Petro Urrego, G., & Superintendencia de Servicios Públicos Domiciliarios. (2023). *Informe Nacional de Disposición Final de Residuos Sólidos 2022* (Edición No. 15). República de Colombia.

[4] Greenpeace Colombia. (2024). *Unidos contra el plástico: Protegiendo nuestros océanos en el Día Mundial del Medio Ambiente.* Recuperado de https://www.greenpeace.org/colombia/noticia/issues/oceanos/unidos-contra-el-plastico-protegiendo-nuestros-oceanos-en-el-dia-mundial-del-medio-ambiente/

[5] Duque Márquez, I., & Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. (2021). *Plan Nacional para la Gestión Sostenible de los Plásticos de un Solo Uso.* Ministerio de Ambiente y Desarrollo Sostenible. Recuperado de https://www.minambiente.gov.co/wp-content/uploads/2022/02/plan-nacional-para-la-gestion-sostenible-de-plasticos-un-solo-uso-minambiente.pdf

[6] Federación Nacional de Cacaoteros - Fedecacao. (2023). *Informe anual de producción de cacao.* Recuperado de https://www.fedecacao.com.co/

[7] Valencia, J., et al. (2019). Characterization of cocoa bean shell waste for sustainable recycling potential. *Waste Management & Research, 37*(6), 537-544.

[8] Chico, M. (2022). *Valorization of cocoa by-products: Applications and perspectives in the food industry. Alimentos Ciencia e Ingeniería, 29.*

[9] El-Shekeil, Y. A., Sapuan, S., & Algrafi, M. (2014). Effect of fiber loading on tensile properties of cocoa pod husk fibers reinforced thermoplastic polyurethane composites. *Materials & Design, 64*, 330–333.

[10] Posso, A. M. H., Silva, J. C. M., Niño, J. P. C., Hernandez, J. H. M., & Fajardo Cabrera De Lima, L. P. (2024). Characterization and implementation of cocoa pod husk as a reinforcing agent to obtain thermoplastic starches and bio-based composite materials. *Polymers, 16*(11), 1608.

[11] Islam, M. R., Islam, M. A., & Hasan, M. Z. (2017). Effect of processing parameters on mechanical properties of short jute fiber reinforced polyethylene composites. *Journal of Thermoplastic Composite Materials, 30*(10), 1337–1354.

[12] Joseph, K., et al. (1996). Natural fiber reinforced polymer composites in industrial applications: Feasibility of coconut fibers for technical textile industry. *Journal of Industrial Hemp, 3*(1), 15–24.

[13] Mohanty, A. K., et al. (2005). Studies on lignocellulosic fibers of roselle hybrid and palmyra palm fruits: Morphology, chemical composition, and their composites. *Journal of Applied Polymer Science, 96*(1), 1–11.

[14] Liukko, T., Salila, T., Platt, S., & Kärki, T. (2007). Wood plastic composites in Europe: An introduction to wood plastic composite markets and products. *Baltic Forestry, 13*(1), 131–136.

[15] Vilaseca, F., Vázquez, A., Llop, M., Gironès, J., & Turon, X. (2010). Biocomposites from green macrophytes: Properties and characterization. *Industrial Crops and Products, 32*(1), 175–182.

[16] Faruk, O., Bledzki, A. K., Fink, H.-P., & Sain, M. (2012). Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000–2010. *Progress in Polymer Science, 37*(11), 1552–1596.

[17] Aji, I., Zainudin, E., Abdan, K., Sapuan, S., & Khairul, M. (2013). Mechanical properties and water absorption behavior of hybridized kenaf/pineapple leaf fibre-reinforced high-density polyethylene composite. *Journal of Composite Materials.*

[18] Hamad, K. (2015). Material properties of polyethylene/wood composites: A review of recent works. *Polymer Science Series A, 57.*

[19] Chen, R. S., Chai, Y. H., Olugu, E. U., Salleh, M. N., & Ahmad, S. (2021). Evaluation of mechanical performance and water absorption properties of modified sugarcane bagasse high-density polyethylene plastic bag green composites. *Polymers and Polymer Composites.*

[20] Hanana, F. E., & Rodrigue, D. (2015). Rotational molding of polymer composites reinforced with natural fibers. Plastics Engineering, 71.

[21] Júnior, C. H. M., et al. (2018). Biocomposites based on cassava starch and cocoa bean shell particles. Industrial Crops and Products, 112, 50-57.

[22] Wang, C., Cai, L., Shi, S. Q., Wang, G., Cheng, H., & Zhang, S. (2019). Thermal and flammable properties of bamboo pulp fiber/high-density polyethylene composites: Influence of preparation technology, nano calcium carbonate and fiber content. Renewable Energy, 134, 436-445.

[23] Azmin, M., et al. (2020). Development and characterization of food packaging bioplastic film from cocoa pod husk cellulose incorporated with sugarcane bagasse fibre. Journal of Bioresources and Bioproducts.

[24] Hao, X., Xu, et al. (2021). Interfacial adhesion mechanisms of ultra-highly filled wood fiber/polyethylene composites using maleic anhydride grafted polyethylene as a compatibilizer. Materials & Design, 212.

[25] Arya, M., Skrifvars, M., & Khalili, P. (2024). Performance and life cycle assessment of composites reinforced with natural fibers and end-of-life textiles. Journal of Composites Science, 8(6), 196.

[26] Müller, K., Schröder, S., & Schmidt, P. (2024). Mechanical and thermal characterization of coconut fiber-reinforced polyethylene composites for rotational molding. Materials Science and Engineering: A, 832, 142735.

[27] Saheb, D. N., & Jog, J. P. (1999). Natural fiber polymer composites: A review. Advances in Polymer Technology, 18(4), 351–363.

[28] Antich, P., de Juana, A., Miravete, A., Crespo, D., & García-Rejón, A. (2006). Bio-composites from natural fibers and biodegradable resins. Journal of Reinforced Plastics and Composites, 25(3), 191-197.

[29] Khalil, H. P. S. A., Bhat, A. H., & Ireana Yusra, A. F. (2012). Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. Carbohydrate Polymers, 87(2), 963-979.

[30] Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose-based fibres. Progress in Polymer Science, 24(2), 221-274.

[31] Koronis, G., Silva, A., & Fontul, M. (2013). Green composites: A review of adequate materials for automotive applications. *Composites Part B: Engineering, 44*(1), 120-127.

[32] Mohammed, et al. (2022). Surface treatment to improve water repellence and compatibility of natural fiber with polymer matrix: Recent advancement. *Polymer Testing, 115*, 107707.

[33] Carraher, C. E. (2017). *Introduction to Polymer Chemistry* (4th ed.). CRC Press.

[34] Polímeros, T. E. (2016, October 26). Las muchas caras del polietileno. *Todo en Polímeros*. https://todoenpolimeros.com/2017/06/05/un-polimero-con-muchas-caras/

[35] Sperling, L. H. (2005). *Introduction to Physical Polymer Science* (4th ed.). John Wiley & Sons.

[36] Meyer, K. L. (2011). *Polymer Science and Technology*. Springer.

[37] Moeller, M., & Matyjaszewski, K. (Eds.). (2012). *Polymer science: A comprehensive reference* (1st ed.). Elsevier.

[38] Loos, J., Katzenberg, F., & Petermann, J. (1997). Epitaxial crystallization of linear low-density polyethylene on high-density polyethylene. *Journal of Materials Science, 32*, 1551-1554.

[39] Li, D., Zhou, L., Wang, X., He, L., & Yang, X. (2019). Effect of crystallinity of polyethylene with different densities on breakdown strength and conductance property. *Materials (Basel), 12*(11), 1746.

[40] Wang, Y., Zou, Y., Araki, T., Lüning, J., Kilcoyne, D., Sokolov, J., Ade, H., & Rafailovich, M. (2010). Probing the chain and crystal lattice orientation in polyethylene thin films by near edge X-ray absorption fine structure (NEXAFS) spectroscopy. *Macromolecules, 43*(1), 10.

[41] Drobny, J. G. (2014). *Handbook of thermoplastic elastomers* (2nd ed.). Elsevier.

[42] Afoakwa, E. O. (2014). *Chocolate Science and Technology*. Wiley-Blackwell.

[43] Beckett, S. T. (2017). *Industrial Chocolate Manufacture and Use* (4th ed.). Wiley-Blackwell.

[44] Schwan, R. F., & Fleet, G. H. (2014). *Cocoa and Coffee Fermentations*. Springer Science & Business Media.

[45] De Brito, E. S., Garcia, N. H. P., & Amancio, A. C. (2001). Chemical composition of cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, 21*(3), 291-295.

[46] Guevara, R. (2018). *The chocolate fruit: Looking inside a cacao pod*. Chocolate Research Institute Press.

[47] Wood, G. A. R., & Lass, R. A. (2001). *Cocoa* (4th ed.). Wiley-Blackwell.

[48] Okiyama, D. C. G., Navarro, S. L. B., & Rodrigues, C. E. C. (2017). Cocoa shell and its compounds: Applications in the food industry. *Trends in Food Science & Technology, 63*, 103-112.

[49] International Cocoa Organization (ICCO). (2020). *The world cocoa economy: Current status, challenges and prospects*. *ICCO Quarterly Bulletin of Cocoa Statistics*.

[50] Figueira, A. F., & Coimbra, M. A. (2011). Characterization of cocoa (*Theobroma cacao*) shell: A review. *Food Research International, 44*(8), 2439-2447.

[51] Petinakis, E., Yu, L., Simon, G., Dai, X., Chen, Z., & Dean, K. (2014). Interfacial adhesion in natural fiber-reinforced polymer composites. In *L. Yu & K. Dean (Eds.), Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources* (pp. 35-59). John Wiley & Sons.

[52] Ashori, A. (2008). Wood-plastic composites as promising green-composites for automotive industries. *Bioresource Technology, 99*(11), 4661-4667.

[53] Puglia, D., Biagiotti, J., & Kenny, J. M. (2005). A review on natural fibre-based composites—Part II: Application of natural reinforcements in composite materials for automotive industry. *Journal of Natural Fibers, 1*(3), 23-65.

[54] Xie, Y., Hill, C. A., Xiao, Z., Militz, H., & Mai, C. (2010). Silane coupling agents used for natural fiber/polymer composites: A review. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 41*(7), 806-819.

[55] Mohanty, A. K., Misra, M., & Drzal, L. T. (2005). *Natural fibers, biopolymers, and biocomposites*. CRC Press.

[56] John, M. J., & Thomas, S. (2008). Biofibres and biocomposites. *Carbohydrate Polymers, 71*(3), 343-364.

[57] Li, Y., Mai, Y. W., & Ye, L. (2000). Sisal fiber and its composites: A review of recent developments. *Composites Science and Technology, 60*(11), 2037-2055.

[58] Czél, G., Eblagon, K. M., & Thomsen, A. B. (2011). The effect of plasma treatment of hemp fibers on the mechanical properties of hemp fiber-reinforced polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science, 119*(4), 2449-2456.

[59] Morra, M. (2000). Contact angle measurements and adhesion. In K. L. Mittal (Ed.), *Surface properties and adhesion of polymers* (pp. 231-251). CRC Press.

[60] Bismarck, A., Wuertz, C., & Springer, J. (2002). Surface characterization of natural fibers: Surface properties and the water uptake behavior of modified sisal and coir fibers. *Green Chemistry, 4*(6), 889-896.

[61] Kalia, S., Kaith, B. S., & Kaur, I. (2009). Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites—A review. *Polymer Engineering & Science, 49*(7), 1253-1272.

[62] Lu, J. Z., Wu, Q., & McNabb, H. S. (2000). Chemical coupling in wood fiber and polymer composites: A review of coupling agents and treatments. *Wood and Fiber Science, 32*(1), 88-104.

[63] Henriksson, G., Gatenholm, P., Johansson, M., Persson, P. V., & Lindström, M. (2007). Enzyme-based modification of the surface of natural fibers for composite materials. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 38*(5), 1475-1480.

[64] Beaumont, J. (2002). *Rotational molding technology.* Society of Plastics Engineers.

[65] Programa de las Naciones Unidas para el Desarrollo. (n.d.). Objetivos de Desarrollo Sostenible. UNDP. https://www.undp.org/es/sustainable-development-goals

[66] Ghisellini, P., Cialani, C., & Ulgiati, S. (2016). An analysis of the circular economy in Italy: A model for the European Union. *Journal of Cleaner Production, 114*, 209-219.

[67] Vilela, C., Vieira, M., & Nunes, M. (2018). Cocoa shell waste: An overview of its application and potential benefits in sustainable product design. *Journal of Sustainable Development, 11*(4), 89-105.

[68] Azevedo, D. C., Alves, S., & Carvalho, R. (2017). The use of cocoa shell fibers as reinforcement in polymeric matrices: A review. *Journal of Cleaner Production, 164*, 122-135.

[69] Bocken, N. M. P., de Pauw, I., Bakker, C., & van der Grinten, B. (2016). Product design and business model strategies for a circular economy. *Journal of Industrial and Production Engineering, 33*(5), 305-316.

[70] Kumar, S., Choi, S., & Adams, K. (2018). Life cycle assessment of natural fiber-reinforced composites: A review. *Journal of Cleaner Production, 184*, 471-485.

[71] Santos, R. A., Almeida, M., & Silva, T. F. (2020). Environmental impact of cocoa production and the potential of cocoa shell as a resource. *Resources, Conservation and Recycling, 154*, 104629. https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2019.104629

[72] FAOSTAT. (2023). *Food and Agriculture Organization of the United Nations*. https://www.fao.org/faostat/en/

[73] Plastics Europe. (2023). *Plastics - The Facts 2023*. Association of Plastics Manufacturers. https://plasticseurope.org/

[74] Fedecacao. (2023). *Informe anual de producción de cacao en Colombia*. Federación Nacional de Cacaoteros. https://www.fedecacao.com.co/

[75] AOAC. (2000). *Official Methods of Analysis* (17th ed.). The Association of Official Analytical Chemists.

[76] ASTM International. (2021). *ASTM D3418-21: Standard test method for transition temperatures and enthalpies of fusion and crystallization of polymers by differential scanning calorimetry*. ASTM International.

[77] ASTM International. (2022). *ASTM D638-22: Standard test method for tensile properties of plastics*. ASTM International.

[78] CristianGar. (2023, abril 7). Ensayos de tensión manufacturas. *Ingeniería mecánica blog*. https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2023/04/ensayos-de-tension-manufacturas.html

[79] ASTM International. (2017). *ASTM D790-17: Standard test methods for flexural properties of unreinforced and reinforced plastics and electrical insulating materials*. ASTM International.

[80] CristianGar. (2023a, abril 7). Ensayos de flexión manufactura. *Ingeniería mecánica blog*. https://ingenieriamecanicacol.blogspot.com/2023/04/ensayos-de-flexion-manufactura.html

[81] ASTM International. (2018). *ASTM D3045-18: Standard practice for heat aging of plastics without load*. ASTM International.

[82] ICONTEC. (2006). *NTC 4384:2006. Productos de plásticos. Tanques de polietileno para almacenamiento fabricados por el proceso de rotomoldeo*. Instituto Colombiano de Normas Técnicas y Certificación.

[83] ASTM International. (2021). *ASTM D1998-21: Standard specification for polyethylene upright storage tanks*. ASTM International.

[84] Abdul Khalil, H. P. S., Saurabh, C. K., Tye, Y. Y., Lai, T. K., Easa, A. M., Rosamah, E., Fazita, M. R. N., Syakir, M. I., & Adnan, A. S. (2017). A review on chitosan and lignocellulosic biomass: A comprehensive study of their blend and composites. *Carbohydrate Polymers, 157*, 1287-1295.

[85] Sathishkumar, T. P., Navaneethakrishnan, P., Subramaniam, S., Rajasekar, R., & Rajini, N. (2013). Characterization of natural fiber and composites - A review. *Journal of Reinforced Plastics and Composites, 32*(20), 1457-1476.

[86] Callister, W. D., & Rethwisch, D. G. (2018). *Materials science and engineering: An introduction* (10th ed.). Wiley.

[87] Ravi, P., & Karthikeyan, R. (2018). *Polymer matrix composites: Materials, process, and properties*. Elsevier.

[88] ASTM International. (2019). *ASTM D4442-19: Standard test methods for direct moisture content measurement of wood and wood-based materials*. ASTM International.

[89] Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose-based fibers. *Progress in Polymer Science, 24*(2), 221-274.

[90] Zhao, X., et al. (2013). Surface modification of natural fibers with silane coupling agents and their effects on the interfacial properties of fiber/polymer composites. *Composites Science and Technology, 74*, 82-90. https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2012.10.002

[91] Sreekala, M. S., et al. (2000). Oil palm fiber reinforced phenol formaldehyde composites: Influence of fiber surface modifications on mechanical properties. *Composites Science and Technology, 60*(3), 385-397.