

Estudio del efecto de algunos tratamientos químicos en cáscara de cacao para el
mejoramiento de su adhesión interfacial con una matriz polimérica

Angela María Castaño González

Trabajo de Grado para Optar al Título de Química

Director

Julio Roberto Pinzón Joya

Químico, PhD

Codirectora

Cindy Vanessa Gutiérrez Estupiñán

Química, Mag.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ciencias

Escuela de Química

Bucaramanga

2025

Dedicatoria

Esta tesis se la dedico de manera especial a mi mamá por todo el apoyo que me ha brindado durante toda mi vida y a mi papá que desde el cielo siempre me ha dado la fuerza para salir adelante.

Agradecimientos

Agradezco principalmente a mi mamá, que es el motor de mi vida, la persona que siempre me ha apoyado y esto no hubiera sido posible sin ella.

También agradezco a mis abuelos y a todas aquellas personas que me brindaron aliento y apoyo en los momentos en que más lo necesité. Por último, al ser más especial de mi vida, mi perrita Dakota, quien me acompañó en las largas noches de estudio, quien ha estado conmigo desde hace 14 años, mi compañera fiel y mi mejor amiga por toda la eternidad.

Tabla de Contenido

	Pág.
Introducción.....	11
1.Marco teórico.....	13
1.1 Cacao.....	13
1.1.2. Cáscara del cacao.....	13
1.1.3. Tratamientos de modificación superficial.....	15
1.1.3.1 Tratamiento alcalino.....	16
1.1.3.2 Tratamiento de modificación superficial.....	16
1.2 Emulsiones poliméricas.....	17
1.2.1 Poliestireno expandido.....	18
1.2.2 Solventes del poliestireno.....	19
1.3 Materiales compuestos a partir de fibras naturales.....	20
1.3.1 Factores que afectan la adhesión de fibras lignocelulósicas.....	21
1.3.2 Propiedades mecánicas de materiales compuestos reforzados con fibras naturales.....	23
2. Objetivos.....	25
2.1 Objetivo General.....	25
2.2 Objetivos Específicos.....	25
3. Metodología.....	26
3.1 Transformación del material vegetal.....	26
3.1.1 Aplicación de tratamientos de modificación superficial.....	27

3.1.2 Caracterización de las fibras.....	28
3.2 Formulación de la emulsión.....	28
3.2.1 Preparación de la emulsión.....	28
3.2.2 Caracterización de la emulsión.....	29
3.3 Fabricación del material compuesto.....	29
3.3.1 Elaboración del material compuesto.....	29
3.3.2 Caracterización del material compuesto.....	30
4. Resultados y discusión.....	31
4.1 Análisis morfológico de las fibras CPH.....	31
4.1.1 Tratamiento químico con lauril éter sulfato de sodio.....	33
4.1.2 Tratamiento químico con NaOH.....	35
4.2 Análisis químico del CPH modificado.....	38
4.3 Caracterización de la emulsión polimérica.....	42
4.4 Análisis de las propiedades mecánicas del material compuesto.....	45
4.5 Análisis estructural del material compuesto.....	52
5. Conclusiones.....	57
6. Recomendaciones.....	59
Referencias Bibliográficas.....	60

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. <i>Trabajos sobre el tratamiento químico de compuestos de fibras naturales modificadas</i>	17
Tabla 2. <i>Tabulación con la cantidad de CPH obtenida en la molienda para cada malla.....</i>	27
Tabla 3. <i>Condiciones de fabricación de probetas con distinta granulometría.....</i>	30
Tabla 4. <i>Tabulación con las propiedades mecánicas a partir de la curva.....</i>	48

Lista de Figuras

	Pág.
Figura 1 <i>Fotografía de las mazorcas de cacao recolectadas para su uso en esta investigación</i>	14
Figura 2 <i>Estructura poliestireno</i>	19
Figura 3 <i>Estructura acetona</i>	20
Figura 4 <i>Estructuras químicas de los componentes principales de las fibras lignocelulósicas</i> ..	23
Figura 5 <i>Fotografía de las mazorcas de cacao recolectadas para su uso en esta investigación</i>	26
Figura 6 <i>Fotografía de una probeta obtenida mediante el procedimiento referenciado</i>	31
Figura 7 <i>Micrografía SEM-BSED de una muestra de CPH sin tratamiento químico después de la molienda</i>	32
Figura 8 <i>Micrografía de CPH crudas donde se observan cuerpos contaminantes incrustados en la superficie y su correspondiente análisis semicuantitativo SEM-EDS</i>	33
Figura 9 <i>Micrografía SEM-BSED de una muestra de CPH tratamiento químico de SLES-H₂O</i>	35
Figura 10 <i>Micrografía SEM de una muestra de CPH tratamiento químico de SLES-EtOH</i>	36
Figura 11 <i>Micrografía SEM de una muestra de CPH tratamiento químico de NaOH 0.025M</i> ...	37
Figura 12 <i>Micrografía SEM de una muestra de CPH tratamiento químico de NaOH 0.05M</i>	38
Figura 13 <i>Micrografía SEM de una muestra de CPH tratamiento químico de NaOH 0.05M aumentada donde se observa la exposición de la celulosa debido al daño estructural generado</i> ..	39
Figura 14 <i>Espectro FTIR del CPH sin tratamiento (azul), con tratamiento de NaOH 0.025 M (amarillo) y NaOH 0.05 M (naranja)</i>	40

Figura 15 <i>Espectro FTIR del CPH sin tratamiento (azul), con tratamiento de SLES-H₂O (amarillo) y SLES-EtOH (naranja)</i>	42
Figura 16 <i>Micrografía de la emulsión sin colorantes con algunas marcas micrográficas</i>	44
Figura 17 <i>Micrografías de la emulsión formulada usando un colorante hidrófobo</i>	45
Figura 18 <i>Micrografía con magnificación 980X de la emulsión formulada usando un colorante hidrófilo de color azul brillante</i>	45
Figura 19 <i>Curva de esfuerzo-deformación para probetas de granulometría</i>	47
Figura 20 <i>Representación del esfuerzo máximo obtenido para cada granulometría</i>	49
Figura 21 <i>Representación del módulo de elasticidad obtenido para cada granulometría</i>	51
Figura 22 <i>Representación de la tenacidad obtenida para cada granulometría</i>	52
Figura 23 <i>Micrografía SEM de una muestra con granulometría de fibra 30 Mesh</i>	55
Figura 24 <i>Micrografía SEM de una muestra con granulometría de fibra 40 Mesh</i>	56
Figura 25 <i>Micrografía SEM de una muestra del material compuesto con granulometría de fibra 40 Mesh a 1400X para identificación de detalles</i>	57

Resumen

Título: Estudio del efecto de algunos tratamientos químicos en cáscara de cacao para el mejoramiento de su adhesión interfacial con una matriz polimérica^{1*}

Autor: Angela María Castaño González, Julio Roberto Pinzón Joya, Cindy Gutiérrez Estupiñán^{2*3*}

Palabras Clave: Fibras naturales, CPH, cacao, materiales compuestos, matriz polimérica, EPS, tratamientos químicos, modificación superficial.

Descripción: Se desarrolló un material compuesto a partir de poliestireno reciclado y cáscara de mazorca de cacao (CPH), evaluando el efecto de diferentes granulometrías (30, 40, 50 y 60 Mesh) y dos tratamientos químicos superficiales a las fibras lignocelulósicas. Las partículas de CPH fueron sometidas a tratamientos químicos con hidróxido de sodio (NaOH) a concentraciones de 0.025 M y 0.05 M, así como con lauril éter sulfato de sodio (SLES), con el fin de mejorar la adherencia con la matriz polimérica. Se realizaron ensayos de compresión para evaluar el comportamiento mecánico del compuesto, y se analizaron las microestructuras mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) para interpretar la calidad de la adhesión interfacial.

Los resultados mostraron que la granulometría de 40 Mesh combinada con tratamiento alcalino presentó el mejor desempeño, con una resistencia a la compresión de 9.724 MPa. Las micrografías SEM confirmaron una interfaz más homogénea y menor presencia de vacíos en estas muestras. En contraste, las partículas más gruesas (30 Mesh) evidenciaron baja integración con la matriz, y las más finas (60 Mesh) tendieron a aglomerarse. Este estudio concluye que es viable utilizar CPH como refuerzo en compuestos poliméricos siempre que se optimicen parámetros como el tamaño de partícula y el tratamiento superficial, abriendo nuevas posibilidades para el aprovechamiento sostenible de residuos agroindustriales en el diseño de materiales compuestos.

^{1*} Trabajo de Grado

^{2**} Facultad de Ciencias. Escuela de Química. Director: Julio Roberto Pinzón Joya. Químico, PhD. Codirector: Cindy Gutiérrez Estupiñán. Química, Magíster en Ingeniería de Materiales.

Abstract

Title: Study of the effect of some chemical treatments on cocoa shell to improve its interfacial adhesion with a polymeric matrix^{4*}

Authors: Angela María Castaño González, Julio Pinzón Joya, Cindy Gutiérrez Estupiñán^{5**6*}

Key Words: Natural fibers, CPH, cocoa, composite materials, polymer matrix, EPS, chemical treatments, surface modification.

Description: A composite material was developed from recycled polystyrene and cocoa pod husk (CPH), evaluating the effect of different particle sizes (30, 40, 50, and 60 Mesh) and two surface chemical treatments on the lignocellulosic fibers. The CPH particles were subjected to chemical treatments with sodium hydroxide (NaOH) at concentrations of 0.025 M and 0.05 M, as well as sodium laureth sulfate (SLES), to improve adhesion to the polymer matrix. Compression tests were performed to evaluate the composite's mechanical behavior, and the microstructures were analyzed using scanning electron microscopy (SEM) to interpret the quality of interfacial adhesion.

The results showed that the 40 Mesh particle size combined with alkaline treatment presented the best performance, with a compressive strength of 9.724 MPa. SEM micrographs confirmed a more homogeneous interface and fewer voids in these samples. In contrast, the coarsest particles (30 mesh) showed low integration with the matrix, and the finest (60 mesh) tended to agglomerate. This study concludes that it is feasible to use CPH as reinforcement in polymeric composites provided that parameters such as particle size and surface treatment are optimized, opening new possibilities for the sustainable use of agro-industrial waste in the design of composite materials.

^{4*} Degree Work

^{5**} Faculty of Sciences. School of Chemistry. Supervisor: Julio Roberto Pinzón Joya. Chemist, PhD. Co-supervisor: Cindy Gutiérrez Estupiñán. Chemist, Master's in Materials Engineering.

Introducción

La creciente generación de residuos sólidos, tanto de origen agroindustrial como urbano, representa uno de los principales desafíos ambientales vigentes. En particular, el manejo inadecuado de residuos plásticos y subproductos agrícolas ha intensificado la búsqueda de soluciones que promuevan la economía circular y la sostenibilidad en los procesos productivos, así como en la disposición final de los residuos (Aguilar et al., 2022). Siendo así, la valorización de residuos post-consumo y agroindustriales para la obtención de materiales compuestos ha cobrado una relevancia significativa dentro de varios campos transversales a la ciencia de materiales con vastas aplicaciones (Bibekananda et al., 2024; Dejene & Geletaw, 2024).

El poliestireno expandido (EPS), comúnmente utilizado como material de embalaje, constituye una fracción considerable de los residuos plásticos urbanos debido a su escasa biodegradabilidad, excesivo volumen y dificultad para ser reciclado mediante métodos convencionales (Yang et al., 2018). Paralelamente, la industria cacaotera genera grandes volúmenes de subproductos, teniendo en cuenta que en la actualidad se producen más de 73000 Ton de cacao a nivel nacional, habiendo batido récord histórico en el 2024 (Fedecacao, 2024). Entre estos se encuentran las cáscaras de cacao, que suelen ser desechados sin aprovechamiento significativo, pese a su alto contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina, compuestos de interés para la fabricación de materiales lignocelulósicos con diversos fines (Anoraga et al., 2024).

Uno de los principales retos en la fabricación de biocompuestos reforzados con fibras vegetales radica en la compatibilidad entre la fase orgánica (fibra) y la fase polimérica (matriz), especialmente cuando esta última proviene de polímeros de baja polaridad como el poliestireno

(Valadez et al, 1999). La escasa adhesión interfacial que se genera entre ambas fases puede comprometer las propiedades mecánicas y estructurales del material final (Mohammed et al., 2022). Por esta razón, se han propuesto diversos tratamientos químicos sobre las fibras vegetales, con el fin de modificar su superficie y favorecer la interacción con matrices poliméricas, mejorando así la eficiencia del refuerzo (Ramachandran et al., 2022).

En este marco, la presente investigación tiene como propósito evaluar el efecto de dos tratamientos químicos aplicados a cáscaras de cacao, orientados al mejoramiento de su adhesión interfacial en una matriz polimérica obtenida a partir de poliestireno expandido post-consumo. Esta propuesta busca no solo contribuir a la revalorización de residuos agrícolas y plásticos, sino también ofrecer alternativas sostenibles para la producción de materiales. La metodología espera responder a las preguntas de investigación: ¿Será posible aprovechar los residuos de la cascara de cacao mejorando la adhesión interfacial en una matriz de poliestireno? ¿Qué tratamientos químicos pueden generar mejores modificaciones en la superficie de la cáscara del cacao?

A lo largo del estudio se analizarán dos métodos de tratamiento químico aplicados a la cáscara de la mazorca de cacao (variante CCN-51), evaluando su impacto sobre la morfología superficial de las fibras, así como sobre las propiedades estructurales del biocompuesto resultante. Este trabajo se enmarca en un enfoque de economía circular, buscando valorizar un residuo agroindustrial abundante en regiones cacaoteras como Santander, para la obtención de materiales con potencial uso en aplicaciones no estructurales.

1. Marco teórico

1.1 Cacao

El *Theobroma cacao* L., comúnmente conocido como cacao, es una planta tropical originaria de la región amazónica de América del Sur, cuyo cultivo se ha expandido a diversas zonas ecuatoriales del planeta por su importancia económica, social y cultural. Esta reciente expansión de monocultivos intensivos en bosques tropicales plantea importantes amenazas para esta actividad (Araújo et al., 2025), así como otras *commodities* modernas.

El fruto del cacao, denominado mazorca, presenta una forma oblonga con surcos longitudinales marcados, y contiene entre 20 y 50 semillas recubiertas de una pulpa mucilaginosa dulce, conocidas como granos de cacao. Desde un enfoque agroindustrial, el cacao constituye la materia prima esencial para la producción de chocolate y otros derivados, lo que ha impulsado su demanda a nivel mundial (Voora et al., 2019). Existen tres variedades genéticas principales cultivadas comercialmente: Forastero, Criollo y Trinitario, cada una con características particulares en términos de rendimiento, resistencia a enfermedades y calidad sensorial de los granos (Zambrano et al., 2010).

1.1.2. Cáscara del cacao

La cáscara del cacao, conocida en inglés como *Cocoa Pod Husk* (CPH), constituye uno de los principales subproductos generados durante su procesamiento primario. La mazorca de cacao está compuesta por tres partes principales: la cáscara o exocarpio, el mucílago que recubre las semillas, y los granos propiamente dichos (Lu et al., 2018). De estas, la cáscara representa aproximadamente entre el 70 % y el 75 % del peso total del fruto fresco, lo que implica que, por

cada tonelada de granos secos obtenidos, se generan entre 7 y 10 toneladas de cáscara húmeda. La CPH está constituida por una matriz lignocelulósica compleja, integrada principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina. Además, contiene cantidades variables de pectinas, proteínas, almidón, compuestos fenólicos y trazas de alcaloides como la teobromina (Souza et al., 2022).

Figura 1

Ilustración del origen de la cáscara de mazorca de cacao (CPH)



Nota. La figura muestra las diferentes partes del fruto del cacao.(Vergara,2023)

Tradicionalmente, la cáscara de cacao ha sido tratada como un residuo agrícola con escaso valor económico, comúnmente abandonada en el campo o incorporada al suelo como materia orgánica. Sin embargo, el mal manejo de este residuo puede generar problemas fitosanitarios al favorecer la proliferación de patógenos como *Phytophthora spp.* y atraer insectos vectores (Doungous et al., 2018). Por ello, el desarrollo de estrategias sostenibles para su

valorización se ha convertido en una prioridad tanto desde el punto de vista ambiental como productivo. Su elevado contenido de fibra natural, especialmente celulosa, ha despertado interés en áreas como la producción de biopolímeros, materiales compuestos y nanocelulosa (Campos et al., 2018). Además, estudios recientes han explorado el uso de extractos obtenidos de la cáscara para aplicaciones bioactivas, gracias a la presencia de compuestos fenólicos con propiedades antioxidantes, antimicrobianas y antifúngicas. Esto abre la posibilidad de aprovechar el residuo como ingrediente funcional en productos cosméticos o farmacéuticos (Belwal et al., 2022).

1.1.3. Tratamientos de modificación superficial

Los tratamientos de modificación superficial se han convertido progresivamente en una estrategia para mejorar las propiedades de las fibras naturales y su compatibilidad con matrices de distinto tipo. Estos tratamientos generan cambios en la superficie de las fibras para aumentar la adhesión interfacial y, como consecuencia, mejorar las propiedades mecánicas y térmicas de los materiales compuestos resultantes. Hoy día se han desarrollado variados métodos de modificación superficial, que van desde tratamientos químicos hasta tratamientos físicos y enzimáticos, bioquímicos y no convencionales (Cruz & Fagueiro, 2016). Cada uno de estos métodos tiene sus propias ventajas y limitaciones, y su elección depende de las propiedades deseadas en el material compuesto final y de las características particulares de las fibras y la matriz.

Las técnicas de tratamiento químico se utilizan en las fibras naturales con el fin de mejorar las condiciones superficiales, eliminar impurezas, incrementar la resistencia de la fibra y favorecer la interacción interfacial en el material compuesto. La elección del procedimiento se

basa en el tipo de fibra y matriz que se va a reforzar, la presencia de reactivos, la alteración del grupo funcional objetivo y la presencia de grupos activos que puedan interactuar con las estructuras de las fibras naturales. Los tratamientos químicos pueden ofrecer múltiples beneficios, sin embargo, es imprescindible evitar impactos negativos en el medio ambiente y analizar cuidadosamente los elementos que participan para ajustar el método a las circunstancias específicas.

1.1.3.1 Tratamiento alcalino

El tratamiento es la técnica tradicional más empleada para reforzar diversos tipos de polímeros. Dentro de los elementos a tener en cuenta se incluyen la característica de las fibras lignocelulósicas, la concentración de la solución alcalina, la temperatura empleada y el periodo de tratamiento. Se trata de introducir las fibras en una disolución alcalina, usualmente hidróxido de sodio (NaOH) o hidróxido de potasio (KOH), a distintos niveles de concentración y calor. Este procedimiento causa la eliminación parcial de lignina y hemicelulosa de las fibras, lo cual conduce a un incremento en la pureza de la celulosa, un incremento en la resistencia, la rigidez de las fibras y un incremento en la hidrofiliidad (Li et al., 2007).

1.1.3.2 Otros tratamientos de modificación superficial

Elegir el tratamiento químico para las fibras naturales depende de su naturaleza, de la matriz y las características deseadas del compuesto. Distintos tipos de fibras pueden otorgar respuestas que varían con diversos tratamientos químicos como resultado de las diferencias en su naturaleza y superficie. Además, los tratamientos químicos más apropiados suelen determinarse

por la compatibilidad entre fibras y matriz. En la Tabla 1 se recopilan algunos trabajos de investigación recientes donde se aplican los anteriores tratamientos químicos.

Tabla 1

Trabajos sobre el tratamiento químico de compuestos de fibras naturales modificadas

Material	Tratamiento	Efecto y resultado del tratamiento	Referencias
Fibras de <i>Furcraea foetida</i>	Alcalino	El tratamiento con una solución de hidróxido de sodio al 5 % logró aumentar el contenido de celulosa, la densidad y el módulo de tracción de la fibra.	Shahril et al., 2022
Fibras de bambú	Tratamiento con permanganato	La reacción confiere una mayor estabilidad térmica de la fibra, mientras reacciona con los componentes de la lignina y reduce la naturaleza hidrófila de la fibra.	Kudva et al., 2024
Fibras de <i>agave americana</i>	Benzoilación	Las fibras aumentaron el contenido de lignina en un 31,3 % y el contenido de humedad disminuyó. La resistencia aumentó, así como la estabilidad térmica.	Thamarai et al., 2023
Fibras de bamboo	Silanización	Aumentó la hidrofobicidad de las fibras, así como sus propiedades mecánicas mejoraron significativamente después del tratamiento, mostrando mayor adhesión interfacial	Hemlata, 2023
Fibras lino	Acetilación	Como resultado del tratamiento con NaOH mejoró el desempeño mecánico en cuanto a resistencia a la tracción y módulo de Young.	Pokharel et al., 2024

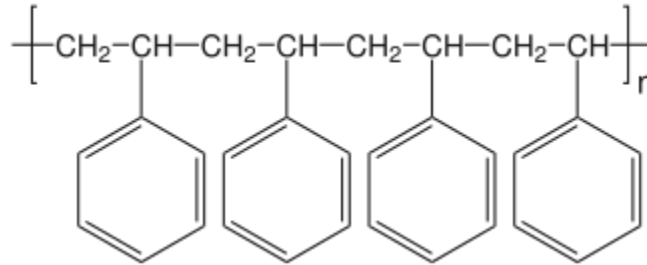
1.2 Emulsiones poliméricas

Las emulsiones poliméricas son una clase de sistemas coloidales ampliamente utilizados que se definen como dispersiones estables de polímeros en una fase acuosa continua, donde las

partículas poliméricas se encuentran suspendidas en forma de pequeñas gotas o micelas, cuyo tamaño suele oscilar entre 50 y 500 nanómetros (Kappler et al., 2008). En general, la fase dispersa (el polímero o prepolímero), la fase continua (normalmente agua), y un sistema de tensoactivos o agentes emulsificantes que estabilizan las interfases y evitan la coalescencia de las partículas. La interacción entre estas fases está determinada por el equilibrio termodinámico del sistema y por la dinámica de adsorción de los tensoactivos sobre la superficie de las gotas poliméricas. Además, en la formulación pueden intervenir otros aditivos como modificadores reológicos, antiespumantes, conservantes y agentes coalescentes (Sahoo et al., 2025).

1.2.1 Poliestireno expandido

Las emulsiones de poliestireno constituyen sistemas coloidales formados por partículas de poliestireno finamente dispersas en una fase acuosa continua, estabilizadas mediante agentes tensoactivos. Estas emulsiones se obtienen principalmente por medio del proceso de polimerización en emulsión, un método ampliamente utilizado para la producción de polímeros sintéticos. Dicha técnica permite controlar con alta precisión parámetros como el tamaño de partícula, la estabilidad coloidal, el peso molecular del polímero y el grado de conversión, resultando en productos con propiedades bien definidas y adecuados para diversas aplicaciones (Xie et al., 2022).

Figura 2*Estructura poliestireno*

Nota. Las unidades repetitivas de estireno conforman el polímero.(colaboradores de Wikipedia, 2025)

Las emulsiones de poliestireno presentan una matriz polimérica hidrofóbica encapsulada en una película superficial estabilizadora de naturaleza hidrofílica. La naturaleza química del tensioactivo y su concentración influyen significativamente en la estabilidad cinética y termodinámica de la emulsión, así como en la resistencia a procesos como la coalescencia, la sedimentación y la floculación. Su uso es extendido en recubrimientos, adhesivos, sistemas de impresión, aislamiento térmico y, más recientemente, en tecnologías emergentes como la producción de nanopartículas funcionalizadas, materiales compuestos biodegradables y soportes para catálisis (Shah et al., 2024).

1.2.2 Solventes del poliestireno

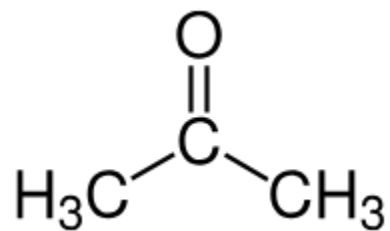
Debido a su estructura porosa, el EPS no se disuelve fácilmente en la mayoría de los solventes orgánicos comunes utilizados para disolver el poliestireno sólido. Estos solventes no

pueden penetrar eficientemente en la estructura de celdas y, por lo tanto, no son efectivos para disolverlo (Cerit *et al.*, 2021).

Sin embargo, hay algunos solventes que pueden ser utilizados para disolver selectivamente el EPS. Uno de los solventes más comunes es la acetona. Esta tiene la capacidad de romper sus uniones químicas, permitiendo que el polímero se disuelva. Es importante destacar que, si bien la acetona puede disolverlo, también puede afectar la estructura de las celdas, causando su colapso y reduciendo la capacidad de recuperación del material. El tolueno, el xileno, el tetrahidrofurano y el diclorometano se encuentran entre los solventes más utilizados para disolver el EPS debido a su capacidad para romper las fuerzas intermoleculares presentes en el polímero (Singhal *et al.*, 2019).

Figura 3

Estructura acetona



Nota. Estructura química de la acetona. (colaboradores de Wikipedia, 2025b)

1.3. Materiales compuestos a partir de fibras naturales

Los materiales compuestos son una clase de materiales que combinan dos o más componentes con diferentes propiedades físicas y químicas para obtener características

superiores en comparación con los materiales individuales. Estos materiales han experimentado un crecimiento significativo en su uso y desarrollo en diversos campos. Los materiales compuestos se componen de una matriz y refuerzos, que pueden ser fibras, partículas o láminas. La matriz proporciona protección a la estructura y estabilidad, mientras que los refuerzos agregan rigidez, resistencia mecánica y otras propiedades específicas (Lalit, Mayank & Ankur, 2018).

En general, las matrices poliméricas se pueden dividir en dos tipos; uno es de base petroquímica sintética llamada matriz sintética (poliéster, polipropileno (PP), polietileno (PE), epoxi, etc.) y la otra es natural o de base biológica llamada matriz biodegradable (Faruk *et al.*, 2012). Se destacan las características de la interfaz entre la matriz y los refuerzos pues juega un papel crucial en la transferencia de carga y el rendimiento global del material compuesto.

Los materiales compuestos exhiben una serie de propiedades superiores en comparación con los materiales convencionales, como una alta resistencia específica, alta rigidez, baja densidad, alta resistencia a la corrosión y al impacto y alta resistencia a la fatiga. Estas propiedades hacen que los materiales compuestos sean ideales para aplicaciones donde se requiere un equilibrio entre peso ligero y alto rendimiento estructural (Barbero, 2018).

1.3.1 Factores de afectan la adhesión de fibras lignocelulósicas

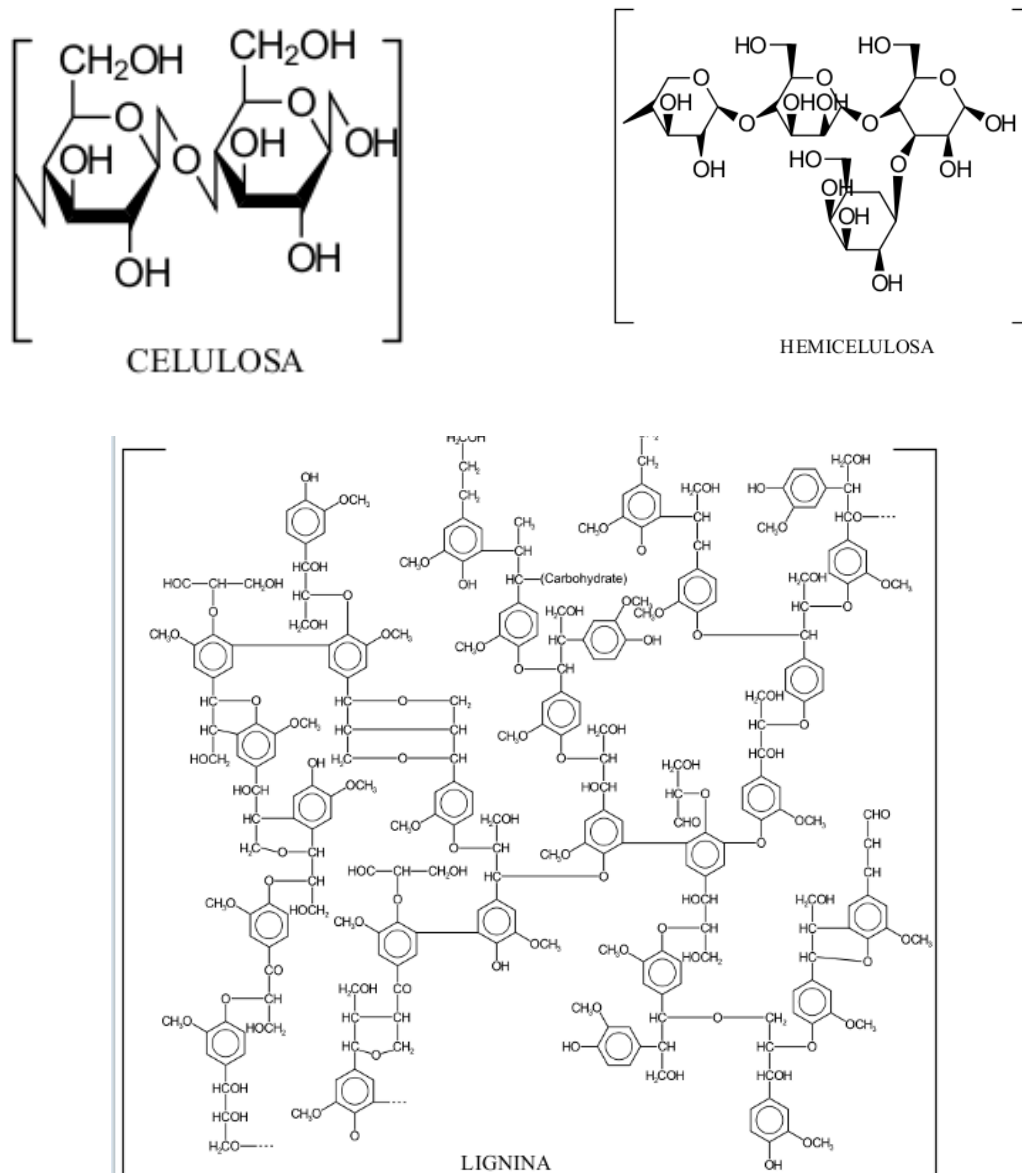
Hay numerosos beneficios vinculados con la utilización de fibra vegetal como refuerzo en diversos compuestos poliméricos, sin embargo, su inclusión en polímeros hidrófobos y no polares resulta en sistemas ineficientes debido a la ausencia de compatibilidad y adhesión entre la fibra y la estructura (Hasan et al., 2022). El uso correcto de las fibras vegetales se basa en sus elementos estructurales y propiedades, que fluctúan en función de su procedencia, edad, método

de extracción, tratamiento previo aplicado, entre otros aspectos. La polaridad es uno de los factores que complican la adhesión interfacial, sumado al carácter higroscópico de la celulosa, la lignina, la pectina y otros elementos vegetales. Esto causa una unión imperfecta que resulta en una transferencia ineficiente de la tensión de la fase continua hacia el refuerzo y, por tanto, a deficientes propiedades mecánicas (Kabir et al., 2012). Por su parte, el vínculo intramolecular de hidrógeno en toda la estructura lignocelulósica causa la aglomeración de la fibra, lo que obstaculiza una dispersión uniforme de las fibras con la matriz, provocando así que las propiedades cambien (Shahril et al., 2022). Otro elemento es la degradación térmica, que se define como un fenómeno que se incrementa con el número de fibras añadidas al sistema, provocando que las temperaturas obtenidas durante las diferentes fases del proceso de producción sean menores a dicha degradación. Además, se ha descubierto que existen vacíos, separaciones y contaminantes que impiden la interacción superficial entre las dos fases, razón por la cual deben ser suprimidos como un componente de la producción del material (Fakhrul & Islam, 2013).

Todas estas interacciones ocurren en la interfaz fibra-matriz, conocida como un área de reacción donde dos fases o elementos del sistema se fusionan de manera física, mecánica y/o química (Kabir et al., 2012). El entrelazamiento mecánico, las fuerzas de atracción molecular y los enlaces químicos son elementos que establecen la unión interfacial y se convierten en fenómenos de incompatibilidad que requieren la implementación de tratamientos para alterar la superficie de las fibras, en función del tipo de matriz en la que se encuentren embebidas (Zhou et al., 2016).

Figura 4

Estructuras químicas de los componentes principales de las fibras lignocelulósicas



1.3.2 Propiedades mecánicas de materiales compuestos reforzados con fibras naturales

Los materiales compuestos suelen poseer propiedades que los distinguen de los materiales tradicionales en la ingeniería. Algunas son simplemente alteraciones de la

microestructura o su conducta, mientras que otras son completamente novedosas y necesitan procedimientos particulares para su estudio experimental. Dado el carácter diverso e inherente de los materiales compuestos, se analizan desde las perspectivas de la micromecánica y la macromecánica. La aplicación de ambos principios facilita la adaptación de un material compuesto para satisfacer una necesidad estructural específica, lo que representa una de las principales ventajas frente a otros tipos de materiales o compuestos (Pineda, 2001).

Los atributos mecánicos de los materiales compuestos enriquecidos con fibras naturales pueden fluctuar dependiendo de varios elementos, tales como el tipo y la forma de la fibra empleada, la orientación y el contenido de las fibras, la matriz polimérica y el procedimiento de producción de las probetas (Karthi et al, 2020). Por lo general, las fibras naturales muestran en su forma diversas orientaciones que afectan las características que producirán en el material compuesto. La anisotropía intrínseca de los materiales compuestos orienta las propiedades del comportamiento mecánico que suelen ser distintas a las de los materiales isotrópicos tradicionales. El manejo de esta configuración es más sencillo, sin embargo, no se consigue la transferencia de esfuerzos más eficiente en comparación con las fibras alineadas (Dávila *et al.*, 2011).

Las pruebas mecánicas comúnmente aplicadas son ensayos destructivos en las que los materiales son sometidos a diferentes tipos de esfuerzos donde las probetas se someten a una fuerza externa hasta su punto de ruptura o deformación. Con base en esto se pueden determinar diferentes propiedades como la resistencia a la tracción, el módulo de elasticidad, la resistencia a impactos, la tenacidad, entre otras (Navaneethakrishnan *et al.*, 2020). Por ejemplo, en los ensayos de impacto se determina la cantidad de energía que el material es capaz de absorber

frente a una carga de choque, mientras que en los ensayos por compresión se miden la resistencia y la capacidad de un material para soportar cargas que suelen reducir su tamaño. El ensayo de compresión se caracteriza porque la probeta sufre una reducción en su longitud y una disminución en su volumen. Para calcular el esfuerzo a compresión del espécimen, se deben dividir la carga aplicada durante el ensayo y la sección transversal. Las dimensiones de las probetas van a depender del tipo de material que vaya a fallar y suele ser aplicado a materiales frágiles como el concreto y la madera (Tadasse *et al*, 2019).

2. Objetivos

2.1 Objetivo General

Evaluar el efecto de algunos tratamientos químicos en cáscaras de cacao para el mejoramiento de su adhesión interfacial en una matriz polimérica obtenida a partir de poliestireno expandido post-consumo.

2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar las cáscaras de cacao a través de las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia infrarroja.
- Aplicar algunos tratamientos químicos al material vegetal para modificar su superficie.
- Evaluar el desempeño de las cáscaras tratadas y su adhesión interfacial en una matriz de poliestireno expandido (EPS).

3. Metodología

3.1 Transformación del material vegetal

Se recolectaron 5 kg de cáscaras de cacao frescas de la variedad CCN-51 proveniente de cultivos de la región. Para la limpieza de la mazorca de cacao se cortó la vaina en dirección de sus vetas, luego se lavaron con una solución acuosa de hipoclorito al 3 % para eliminar impurezas. Para el secado se calentaron en la estufa a una temperatura de 85°C durante 24 horas y se dejaron enfriar de 3 horas a temperatura ambiente.

Figura 5

Fotografía de las mazorcas de cacao recolectadas para su uso en esta investigación



Nota. Mazorca de cacao variedad CCN-51.(De Páginas Web Guayaquil, 2023)

Posteriormente, las mazorcas se molieron en un molino de martillos de 5 HP y se secaron nuevamente a 105°C durante 4 horas para eliminar humedad y se tamizaron para obtener un tamaño y una longitud de fibra uniforme. Se obtuvieron distintas granulometrías (Mallas No.30,

No.40, No.50 y No.60), tal como se observa en la tabla 2. Cada fracción se almacenó en una bolsa sellable.

Tabla 2

Tabulación con la cantidad de CPH obtenida en la molienda para cada malla

N° de malla	Cantidad en g de CPH molido
30	>>>2000
40	555.69
50	326.58
60	160.66
200	654.09
plato	120.27

3.1.1 Aplicación de tratamientos de modificación superficial

3.1.1.1 Tratamiento con lauril éter sulfato de sodio (SLES)

La cáscara de cacao almacenada se sumerge en una solución de SLES-EtOH al 4 % en agua destilada con agitación constante por una hora, se deja en reposo por 12 horas y se procede a secar por 24 horas en el horno a una temperatura de 80°C. Se repitió el proceso con SLES-H₂O. Esta metodología se basó en el reportado por Seong (2016) con dodecilsulfato sódico.

3.1.1.2 Tratamiento alcalino con NaOH

Las cáscaras de cacao (CPH) previamente lavadas, molidas y tamizadas se trataron con una solución alcalina sumergiendo 2 kg de material vegetal sin tratar en 4 L de una solución acuosa de hidróxido de sodio (NaOH) 0.025 M durante 48 horas. Después se lavaron las fibras con agua y se aplicaron unas gotas de ácido acético para contrarrestar el contenido excesivo de NaOH. Se repitió el proceso para fibras con una solución 0.05 M de NaOH. Se usó un medidor de pH para confirmar el proceso de neutralización después del lavado para eliminar el exceso de ácido acético. Por último, las fibras se secaron en la estufa a 100°C durante 7 horas.

3.1.2 Caracterización de las fibras

Se confirmarán los cambios químicos superficiales mediante la técnica de espectroscopía infrarroja FTIR, esperando un aumento en la intensidad del pico de OH alrededor de 3450 cm⁻¹. También se tomarán micrografías SEM para analizar la morfología superficial de las fibras.

3.2 Formulación de la emulsión

3.2.1 Preparación de la emulsión

Se formuló una emulsión estable de EPS disuelto en d-limoneno comercial usando carboximetilcelulosa (CMC) como estabilizante y lecitina de soya como tensoactivo, mediante un proceso de agitación que cumple la función de disminuir progresivamente el tamaño de las gotas por el esfuerzo de cizalla, facilitando la interacción de los componentes (Gutiérrez et al., 2020).

3.2.2 Caracterización de la emulsión

Las emulsiones se caracterizaron por microscopía óptica. Se tomaron micrografías con un microscopio digital marca Hirox (KH 7700) para confirmar la formación de las micelas, se midió el tamaño de algunas de ellas y se observó la fase teñida después de agregar un colorante liófilo y otro liófilo para deducir el tipo de emulsión formada (W/O ó O/W).

3.3 Fabricación del material compuesto

3.3.1 Elaboración del material compuesto

Se obtuvieron los aglomerados usando la emulsión como matriz polimérica y las cáscaras de cacao tratadas como carga reforzante, mediante un proceso que supone las operaciones de moldeo, prensado y calentamiento en estufa a una temperatura de 140°C. Se realizó un diseño experimental estableciendo como variable el tamaño de fibra con una relación 1:2 (fibra: emulsión) constante en todas las probetas.

Los moldes por triplicado son de fabricación propia, de geometría cilíndrica en acero inoxidable y dimensiones internas de 2 pulgadas de alto y 1 pulgada de diámetro que se ajustan a la norma ASTM D695. Dentro del molde se aplicó una presión con el émbolo hasta lograr la medida de 2 pulgadas de altura. Posteriormente, cada triplicado se llevó a calentamiento en un horno Memmert 110 que fue precalentado antes de ingresar las probetas durante 6 horas a 140°C y enfriadas a temperatura ambiente antes de desmoldar (ver Figura 2). Se mantuvo constante la presión y la temperatura en todas las probetas y se tomó como variable el parámetro del tamaño de la fibra, tal como se muestra en la tabla 3.

Tabla 3

Condiciones de fabricación de probetas con formulación óptima y distinta granulometría

Mesh	Cantidad de fibra	Cantidad de emulsión	Peso de probeta	Condiciones de secado	Medidas de probeta	Área transversal
30	10 g	20 g	30 g	140°C 6 horas	2 pulgadas de altura 1 pulgada de diámetro	505.2 mm ²
40	10 g	20 g	30 g	140°C 6 horas	2 pulgadas de altura 1 pulgada de diámetro	505.7 mm ²
50	10 g	20 g	30 g	140°C 6 horas	2 pulgadas de altura 1 pulgada de diámetro	505.1 mm ²

3.3.2 Caracterización del material compuesto

Para la caracterización mecánica se realizó un ensayo de resistencia a la compresión a cada triplicado de probetas (equipo de ensayos universales HSM 58 Universal Material Tester de 20 KN con prensa hidráulica manual, ubicado en la Escuela de Ingeniería Química de la UIS) bajo la Norma ASTM D695.

También se analizaron micrografías para evaluar la interacción interfacial entre el refuerzo y la matriz antes y después del ensayo de resistencia a la compresión. Los cambios físicos y la modificación estructural de las CPH en estado crudo y post tratamiento se analizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con detectores BSED y EDS.

Figura 6

Fotografías de algunas probeta obtenida mediante el procedimiento referenciado



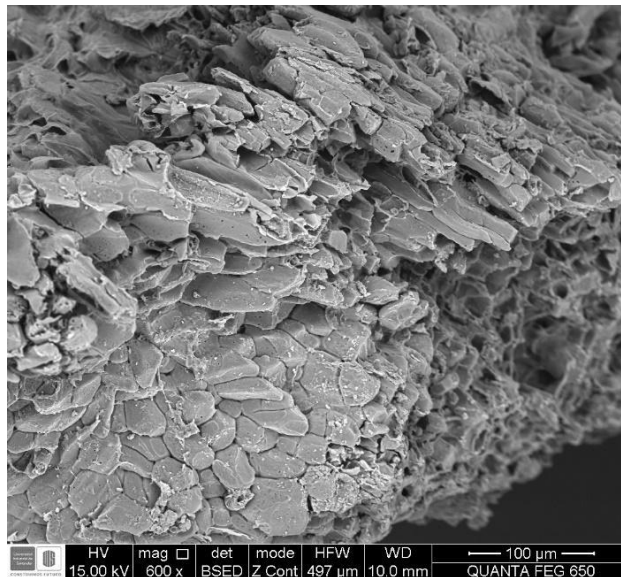
4. Resultados y discusión

4.1 Análisis morfológico de las fibras CPH

La caracterización morfológica por SEM de la cáscara de mazorca de cacao (CPH) es fundamental para comprender su estructura superficial y su organización interna a nivel microestructural, observando la disposición de las fibras, la presencia de poros, rugosidades y defectos, así como los cambios inducidos que modifican su comportamiento hidrofílico y su compatibilidad con matrices poliméricas (Sreenivasan et al., 2014).

Figura 7

Micrografía SEM-BSED de una muestra de CPH sin tratamiento químico después de la molienda.



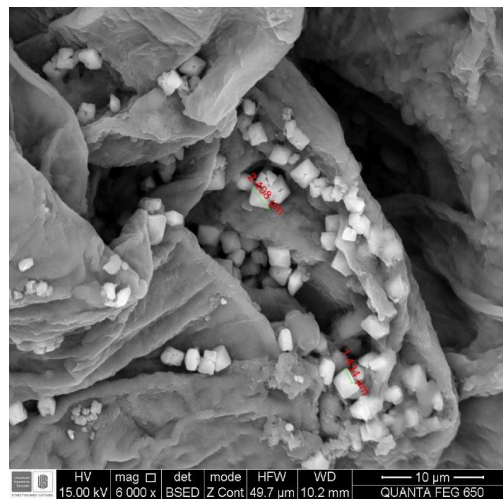
La imagen SEM muestra una estructura fibrosa heterogénea característica de materiales lignocelulósicos, con una superficie rugosa y estriada. Se observan haces de fibras alineadas en distintas orientaciones, con evidencias de estructuras fibrilares individuales de morfología

alargada y secciones transversales irregulares, típico del CPH. Las paredes aparentan estar parcialmente colapsadas, posiblemente debido al secado o a un proceso previo de molienda o tratamiento físico. La porosidad superficial es visible en forma de microhendiduras y cavidades, lo que indica una estructura permeable. No se aprecian contaminantes adheridos y se observa una alta relación superficie-volumen, que facilita su interacción con los reactivos durante el tratamiento químico posterior.

Por otro lado, se evidenció que otras muestras de CPH presentaron impurezas superficiales que pueden corresponder con cristales de calcio provenientes de su entorno de origen (ver figura 4).

Figura 8

Micrografía de CPH crudas donde se observan cuerpos contaminantes incrustados en la superficie y su correspondiente análisis semicuantitativo SEM-EDS



Element	Wt%	At%
CK	17.69	27.84
OK	46.42	54.87
NaK	00.45	00.37
MgK	00.57	00.44
KK	02.08	01.01
CaK	32.78	15.47
Matrix	Correct.	ZAF

4.1.1 Tratamiento químico con lauril éter sulfato de sodio

Cuando se aplica un tratamiento con lauril éter sulfato de sodio (SLES) se espera que este tensioactivo aniónico actúe como agente de limpieza y dispersión, eliminando impurezas superficiales, componentes hidrofóbicos y sustancias solubles como ceras, grasas o lignina superficial, lo que incrementa la exposición de grupos funcionales hidroxilo presentes en la celulosa (Caracciolo et al., 2017). En la figura 5 se observa una superficie mucho más limpia de impurezas que puede facilitar la interacción con la matriz polimérica, aunque no fue suficiente para garantizar una remoción más eficiente.

Figura 9

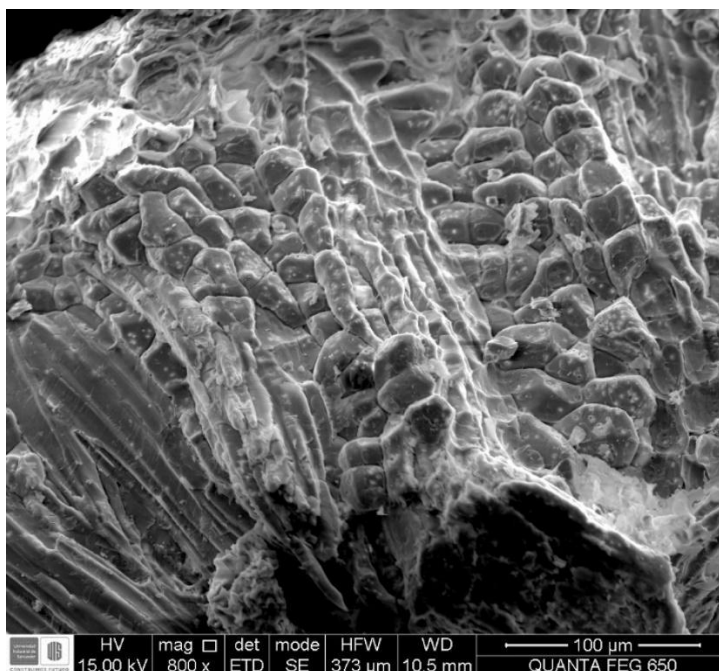
Micrografía SEM-BSED de una muestra de CPH tratamiento químico de SLES-H₂O



Si el tratamiento de las cáscaras de cacao (CPH) se realiza con una solución combinada de lauril éter sulfato de sodio y etanol (SLES-EtOH), se produce un efecto sinérgico que intensifica la modificación superficial de la biomasa lignocelulósica. El SLES actúa como un tensioactivo que solubiliza y desplaza impurezas hidrofóbicas, mientras que el etanol potencia este efecto al desorganizar estructuras superficiales como la cera, resinas y parte de la lignina, facilitando la penetración del tensioactivo. Esta combinación promueve una limpieza más profunda y eficiente de la superficie, eliminando barreras naturales que dificultan la adhesión con matrices poliméricas. En la figura 6 se observa una micrografía post-tratamiento con una superficie mucho más limpia.

Figura 10

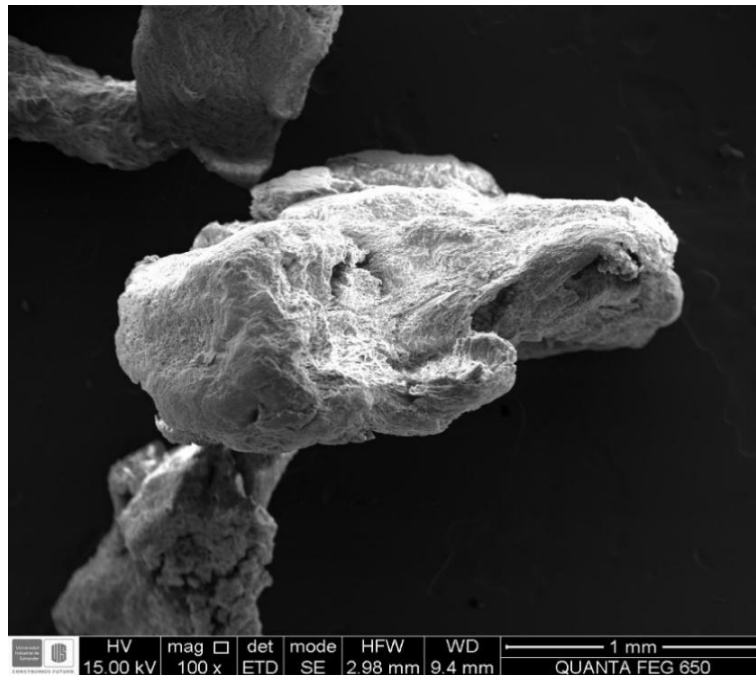
Micrografía SEM de una muestra de CPH tratamiento químico de SLES-EtOH

**4.1.2 Tratamiento químico con NaOH**

Al aplicar un tratamiento con hidróxido de sodio (NaOH) a las cáscaras de cacao (CPH) se produce una modificación alcalina que afecta tanto la composición química como la estructura de la fibra. Este tratamiento desintegra parcialmente la matriz lignocelulósica al romper enlaces éster y éter entre la lignina, hemicelulosa y celulosa, lo que da lugar a una reducción significativa del contenido de lignina y hemicelulosa, y a una mayor exposición de la celulosa cristalina (Narayana & Rao, 2021). Esto hace que ocurra una mejora en la porosidad, la accesibilidad superficial y la densidad de grupos funcionales hidroxilo (-OH), lo cual incrementa la afinidad de la fibra con matrices poliméricas. En la figura 7 se observa este fenómeno al aplicar un tratamiento con solución de NaOH 0.025M.

Figura 11

Micrografía SEM de una muestra de CPH tratamiento químico de NaOH 0.025M



Al aplicar el tratamiento alcalino con el doble de concentración, es decir, con solución de NaOH 0.5M ocurrió algo interesante. El efecto fue catastrófico y no sólo afectó la superficie, sino que se vio comprometida la integridad química y estructural de la fibra. Se sabe que, a nivel composicional, una concentración elevada de NaOH puede provocar una extracción excesiva de hemicelulosa y lignina, lo que lleva a una desorganización significativa de la matriz lignocelulósica (Raju et al., 2021). En casos extremos, también puede comenzar la degradación parcial de la celulosa, especialmente de las regiones amorfas, disminuyendo así la cristalinidad y la resistencia mecánica de la fibra. En la figura 8 se observa un visible deterioro del grano y en la figura 9 hay exposición de celulosa con un aumento de 800X, afectando la muestra a nivel estructural. Esto muestra que la concentración del tratamiento fue muy alta, mientras que una

concentración de 0.025M de NaOH sí logró hacer cambios superficiales sin alterar considerablemente la integridad del grano.

Figura 12

Micrografía SEM de una muestra de CPH tratamiento químico de NaOH 0.05M

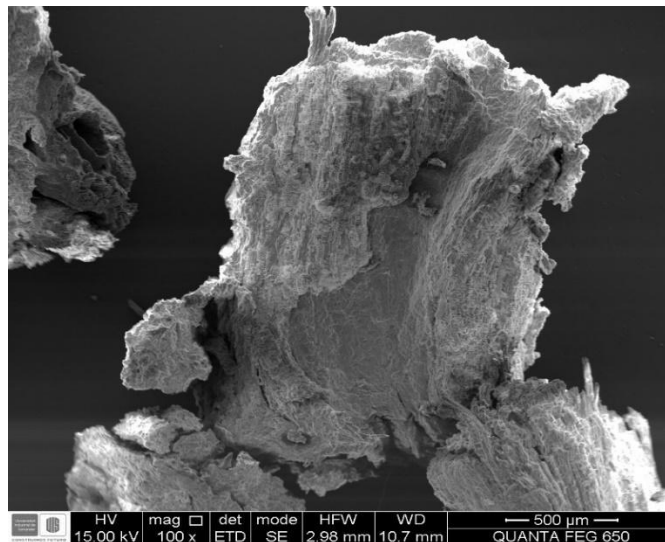
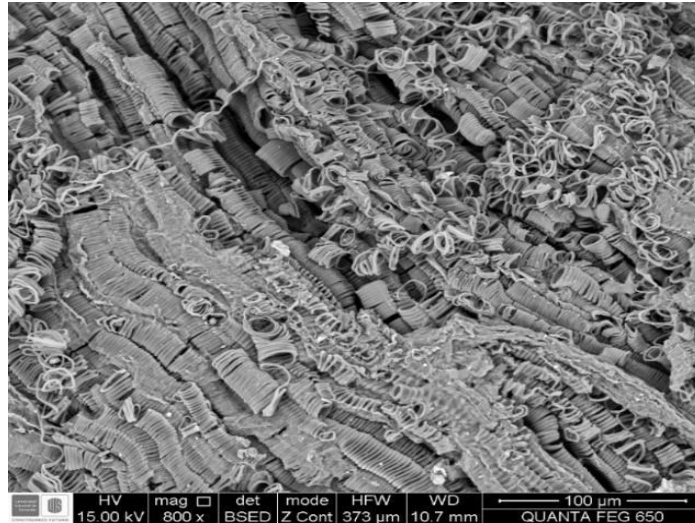


Figura 13

Micrografía SEM de una muestra de CPH tratamiento químico de NaOH 0.05M aumentada donde se observa la exposición de la celulosa debido al daño estructural generado

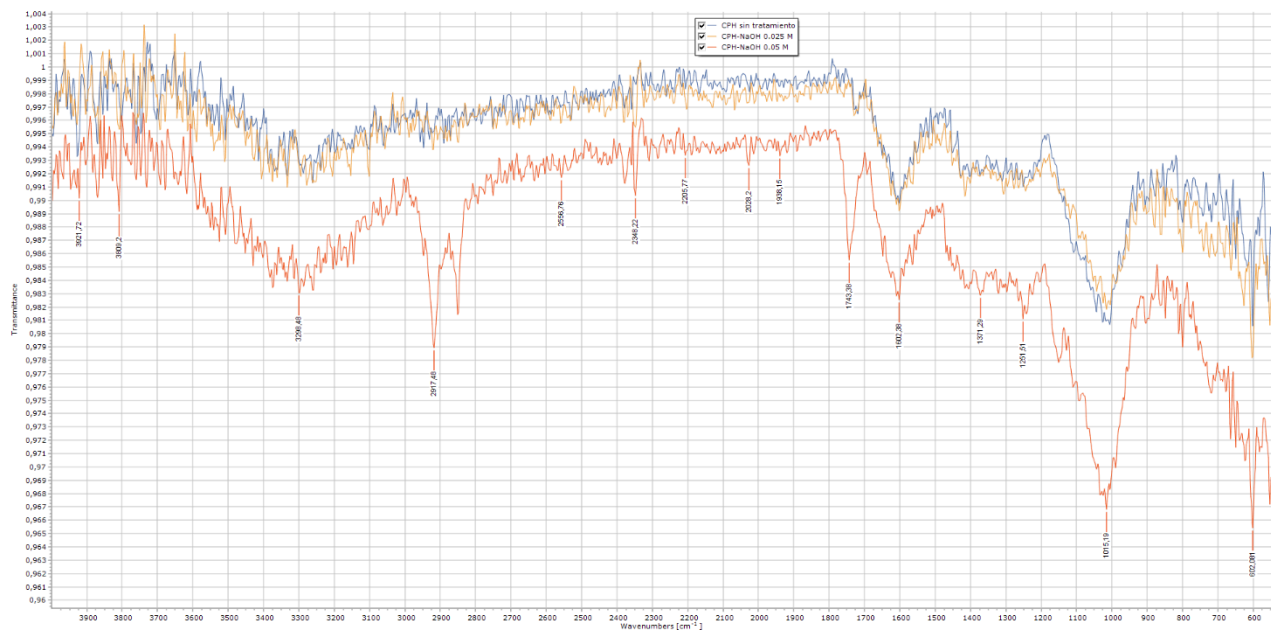
**4.2 Análisis químico del CPH modificado**

A continuación se presentan los espectros del CPH sin tratamiento, con tratamiento alcalino con NaOH 0.025 M y NaOH 0.05 M. No se observan diferencias entre el CPH sin tratamiento y con el tratamiento de NaOH 0.025 M. Se observa una señal ensanchada en 3298 cm^{-1} debida a estiramiento O-H de los grupos hidroxilo del CPH son claros indicadores de puentes de hidrógeno los cuales son clave para mejorar la adhesión entre la matriz polimérica y las fibras naturales lignocelulósicas. Al llevar a cabo tratamientos químicos, como el tratamiento alcalino con NaOH, se pueden exponer y aumentar los grupos hidroxilo (-OH) en la superficie de las fibras. Estos grupos pueden formar enlaces de hidrógeno con los grupos funcionales en la matriz polimérica o en los aditivos de la emulsión, lo que mejora de manera significativa la interacción química entre ambas fases. Aunque no son enlaces covalentes, estos enlaces son lo

suficientemente fuertes como para facilitar la transferencia de esfuerzos mecánicos, reducir los vacíos en la interfaz y ayudar a que el material compuesto sea más resistente y homogéneo. Lo que optimiza el rendimiento del material compuesto. También se observan dos señales entre 2830 y 2917 cm^{-1} correspondiente al estiramiento del C-H. En 1743 cm^{-1} se observa una señal atribuida al estiramiento del enlace C=O de los grupos carbonilo de la hemicelulosa así como el estiramiento del enlace C=C de la hemicelulosa se muestra en En 1602 cm^{-1} . De igual forma, la señal en 1015 cm^{-1} correspondiente a los enlaces C-O-C (Adjin-Tetteh et al., 2018; Chun & Husseinsyah, 2016).

Figura 14

Espectro FTIR del CPH sin tratamiento (azul), con tratamiento de NaOH 0.025 M (amarillo) y NaOH 0.05 M (naranja)

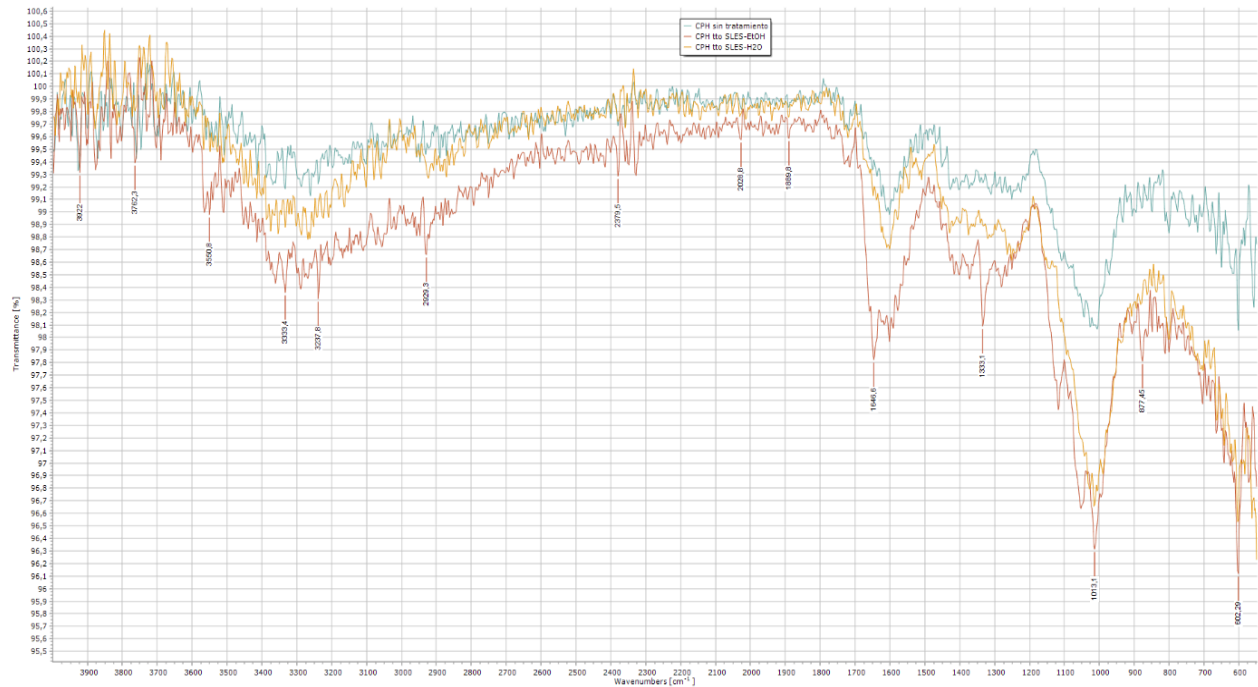


El espectro correspondiente al tratamiento con NaOH 0.05 M presenta una disminución de las bandas asociadas a grupos carbonilo ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$) y enlaces aromáticos de lignina ($\sim 1600\text{ cm}^{-1}$), lo que indica la remoción parcial de hemicelulosa y lignina. Asimismo, se reduce la intensidad en la región de 2900 cm^{-1} (C–H alifáticos) y se observa una mayor definición en las bandas de $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, relacionadas con la celulosa. A partir del análisis espectral FTIR, se puede concluir que el tratamiento con NaOH incrementa la hidrofiliidad de las cáscaras de cacao. Esto se debe a la remoción parcial de lignina y hemicelulosa —componentes relativamente hidrofóbicos— y a la mayor exposición de grupos hidroxilo (-OH) asociados a la celulosa, evidenciada por la intensificación de las bandas en la región de $3600\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$. Estos cambios significativos coinciden con los observados en las figuras 8 y 9 con pérdidas de la estructura lignocelulósica, haciendo que se pierda integridad y funcionalidad.

De igual forma se presentan los espectros del CPH sin tratamiento, tratado con SLES-EtOH y SLES-H₂O (ver figura 11). Según Chun (2016), los principales cambios esperables al realizar un tratamiento con SDS son el aumento de intensidad del pico ubicado en 1737 cm^{-1} atribuida a la formación del enlace tipo éster entre el SDS y el CPH. Además, también sería esperable el aumento de las intensidades de los picos entre 2830 y 2917 cm^{-1} . Contrario a lo encontrado en la literatura, no se observan en ninguno de los dos tratamientos con SLES este aumento de picos.

Figura 15

Espectro FTIR del CPH sin tratamiento (azul), con tratamiento de SLES-H₂O (amarillo) y SLES-EtOH (naranja)



En el tratamiento con SLES-EtOH se observa un aumento de intensidad en las señales ubicadas en 1646 cm^{-1} y 1053 cm^{-1} . La región de $\sim 2900\text{ cm}^{-1}$, correspondiente a enlaces C–H alifáticos, muestra una disminución moderada, lo que sugiere la remoción de ceras y compuestos lipídicos. Las modificaciones más notorias se presentan en la zona de los carbonilos ($\sim 1730\text{ cm}^{-1}$), donde el tratamiento con SLES-EtOH reduce significativamente la intensidad de esta banda, señalando una mayor remoción de compuestos como lignina y ésteres superficiales. De igual forma, la región aromática ($1600\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$) disminuye en intensidad tras ambos tratamientos, reflejando una pérdida parcial de lignina. Por otro lado, la región $1200\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$, asociada a vibraciones de enlaces C–O y C–OH de polisacáridos, se vuelve más definida, lo cual

evidencia una mayor exposición de celulosa, posiblemente por la limpieza superficial (El-Azazy et al., 2022). El tratamiento con SLES-EtOH parece ser más efectivo y si se compara con la figura 6, hay una correspondencia en cuanto a una presencia menor de impurezas superficiales.

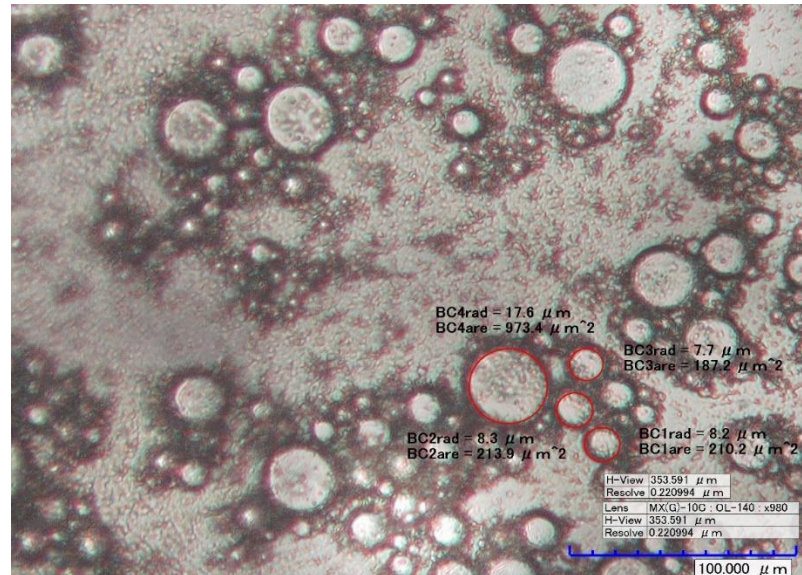
Teniendo en cuenta el análisis morfológico y químico se concluye que un tratamiento alcalino con NaOH 0.025 M logra remover impurezas superficiales sin afectar significativamente la estructura del material lignocelulósico, siendo el tratamiento adecuado para aplicar a las fibras con las que se fabricará el material compuesto.

4.3 Caracterización de la emulsión polimérica

La caracterización de la emulsión se realizó por microscopía óptica. Para categorizar la emulsión en función de su tamaño de partícula, se realizaron micrografías en cinco ubicaciones distintas de diez muestras y se determinó el diámetro de ciertas micelas (Figura 12). Las marcas micrográficas muestran un espectro de radio de 7 a 16 μm . Según lo señalado por Kale & Deore (2017), los tamaños micelares que oscilan entre 0.2 μm y 30 μm están relacionados con las macroemulsiones.

Figura 16

Micrografía de la emulsión sin colorantes con algunas marcas micrográficas



Para determinar la categorización de la emulsión elaborada en función de sus fases, tanto O/W (aceite en agua) como W/O (agua en aceite), se incorporó un tinte hidrófobo de tonalidad azul pálido que se dispersó en una pequeña cantidad de la emulsión, y posteriormente se puede observar bajo el microscopio óptico qué fase fue coloreada. La Figura 13 muestra que el colorante de baja polaridad mostró su afinidad principalmente en la fase continua de la emulsión y no dentro de las micelas, lo que señala que la fase menos polar está relacionada con el poliestireno disuelto en d-limoneno.

Por otro lado, se añadió a la emulsión un colorante hidrófilo azul brillante y se confirmó que se tiñó el interior de las micelas (Figura 14). Esto sugiere que la fase acuosa son las micelas de la emulsión, confirmando que el sistema se puede clasificar según sus fases como W/O.

Figura 17

Micrografías de la emulsión formulada usando un colorante hidrófobo.

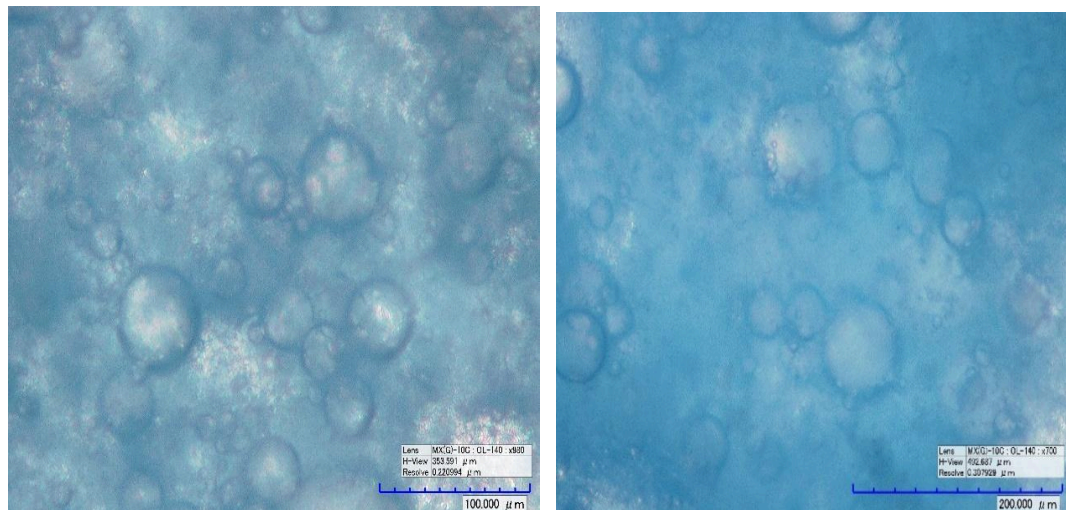
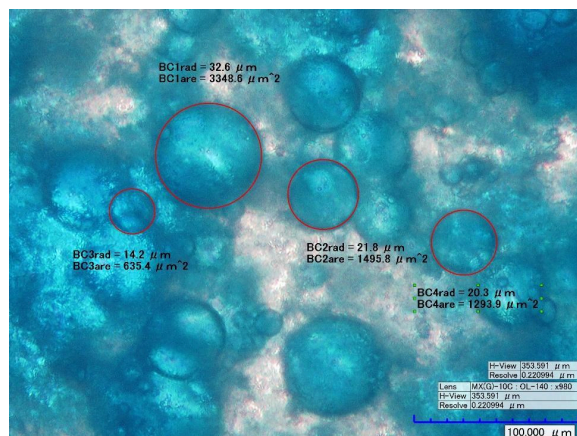


Figura 18

Micrografía con magnificación 980X de la emulsión formulada usando un colorante hidrófilo de color azul brillante.



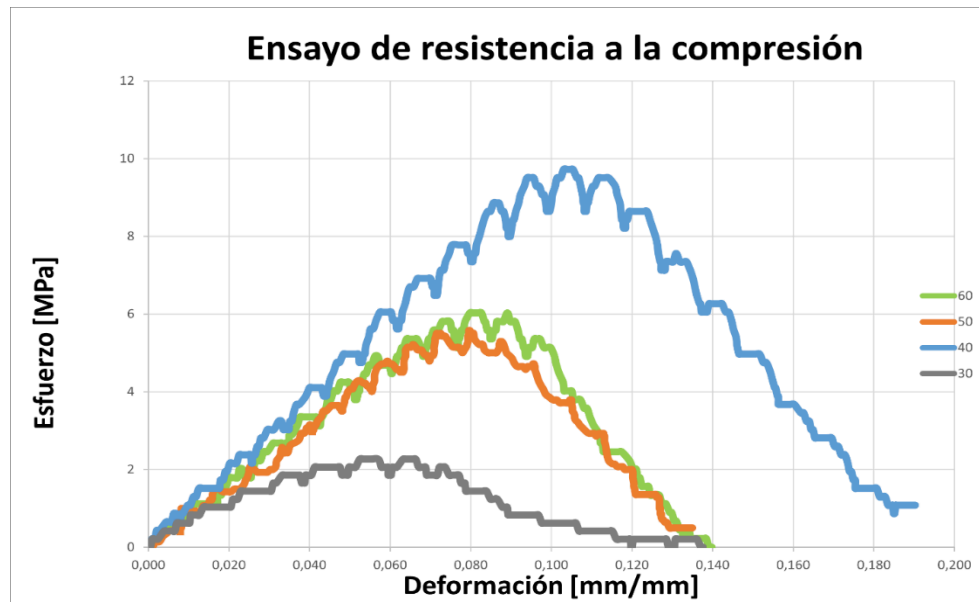
Al ser formulada como un sistema tipo W/O la emulsión tiene como ventajas una mayor estabilidad, una mayor capacidad de carga de ingredientes lipofílicos como el poliestireno y su solvente, ya que en su estructura inversa estos se dispersan en la fase continua oleosa. Como matriz polimérica en el material compuesto esta emulsión presentó también una mejor humectabilidad con las fibras OPEFB durante el proceso de conformado de las probetas en comparación con el EPS disuelto directamente sobre el d-limoneno, así como una disminución de su viscosidad que facilitó la mezcla del refuerzo con su matriz (Gutiérrez et al., 2020).

4.4 Análisis de las propiedades mecánicas del material compuesto

Como se mencionó anteriormente, la formulación escogida para fabricar las probetas fue la del refuerzo con el CPH con tratamiento alcalino 0.025M. La curva de esfuerzo-deformación obtenida para el material compuesto revela diferencias significativas en el comportamiento mecánico según cada granulometría (ver Figura 15).

Figura 19

Curva de esfuerzo-deformación para probetas de granulometría 30, 40, 50 y 60 Mesh



Se observa que la muestra correspondiente a la granulometría de 40 Mesh presenta el mayor esfuerzo máximo (~9.7 MPa) y una deformación final cercana a 0.095 mm/mm, lo cual indica un desempeño mecánico superior frente a las demás muestras (ver Tabla 4). Este resultado sugiere que a dicha granulometría existe una mejor interacción entre la matriz polimérica y el refuerzo lignocelulósico, probablemente por un equilibrio adecuado entre área superficial y distribución de carga, permitiendo una transferencia eficiente del esfuerzo desde la matriz hacia las fibras. Por su parte, la muestra con 30 Mesh muestra el desempeño más débil, con un esfuerzo máximo cercano a 2.3 MPa, lo que puede atribuirse a una baja área de contacto y una dispersión deficiente en la matriz, factores que disminuyen la resistencia estructural del compuesto.

Tabla 4

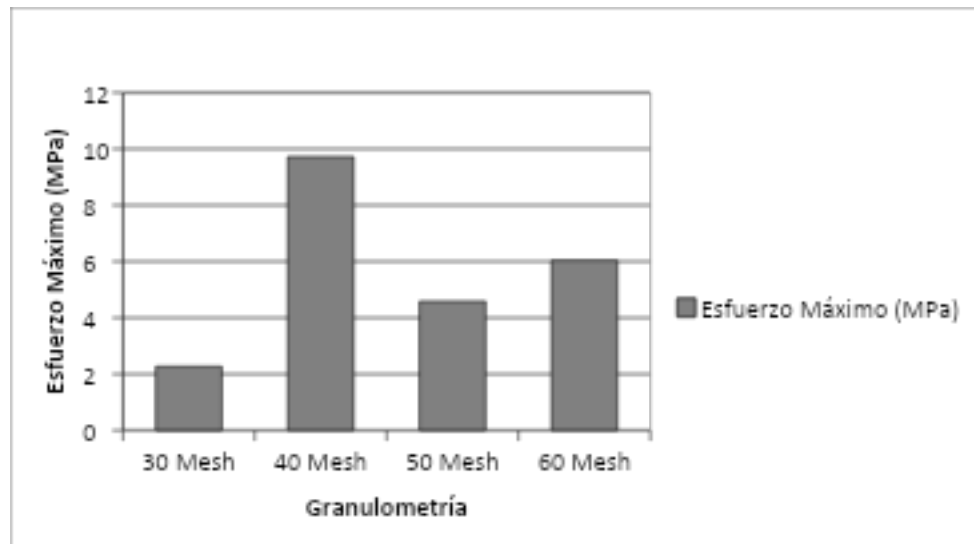
Tabulación con las propiedades mecánicas a partir de la curva de esfuerzo-deformación

Granulometría	Esfuerzo Máximo (MPa)	Módulo de Elasticidad (MPa)	Tenacidad (J/mm³)
30 Mesh	2,269	85,32	0,000156
40 Mesh	9,724	112,4	0,001008
50 Mesh	4,587	96,12	0,000262
60 Mesh	6,032	108,5	0,000444

El comportamiento mecánico del material compuesto de CPH y poliestireno está fuertemente influenciado por el tamaño de grano asociado a cada granulometría (ver Figura 16). Las partículas más gruesas, como las de 30 Mesh, presentan menor área superficial y, por tanto, una interacción limitada con la matriz polimérica. Esto se traduce en una menor transferencia de esfuerzo, lo que se refleja en una resistencia baja (~ 2.3 MPa) y una curva más plana. A medida que el tamaño de partícula disminuye (aumenta el número de Mesh), como en los casos de 50 y 60 Mesh, se incrementa el contacto entre refuerzo y matriz, mejorando la distribución de tensiones internas y elevando la capacidad del material para soportar carga antes de la falla.

Figura 20

Representación del esfuerzo máximo obtenido para cada granulometría



Las muestras correspondientes a 50 y 60 Mesh presentan esfuerzos máximos que rondan los 4.5 y 6 MPa respectivamente, logrando mantener niveles aceptables de deformación antes de la falla. La ligera superioridad del 60 Mesh sobre el 50 Mesh puede deberse a una mejor distribución del refuerzo a escala más fina, aunque también podría implicar una reducción en la integridad estructural si las partículas son demasiado pequeñas y no contribuyen significativamente al refuerzo. Estos resultados indican que la selección de la granulometría de las partículas de CPH es un factor crítico en la optimización del comportamiento mecánico del material compuesto. La granulometría de 40 Mesh aparece como la más favorable, ya que maximiza la resistencia mecánica sin comprometer la capacidad de deformación del material. Sin embargo, no logra superar el desempeño de sus homólogos (Lotfi et al., 2021; Elfaleh et al., 2023; Gudayu et al., 2025) probablemente por la naturaleza del CPH. Aunque el CPH contiene celulosa rígida, su estructura fibrosa no es tan compacta ni resistente como refuerzos minerales o

sintéticos utilizados en otros materiales. Bajo carga compresiva, las partículas de CPH tienden a deformarse, colapsar o deslizarse dentro de la matriz si no están fuertemente ancladas por incompatibilidad interfacial. La falta de compactación durante el proceso de conformado pudo haber generado adicionalmente vacíos entre las fases, generando que no se comporte como un material compuesto estructural.

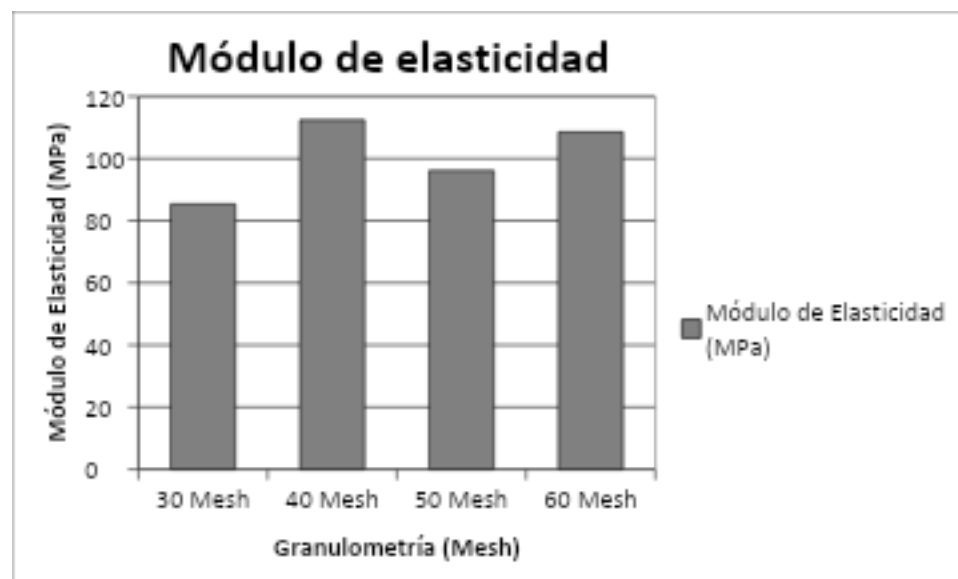
Existe un punto óptimo donde el tamaño de grano permite una adherencia eficaz sin comprometer la estructura interna del compuesto, y este parece alcanzarse con la granulometría de 40 Mesh. Este tamaño de partícula ofrece una superficie suficiente para una buena interconexión mecánica y química, sin llegar a una sobrefragmentación que ocasione puntos débiles o dispersión ineficiente del refuerzo (Loft et al., 2021). De esta forma, el material con 40 Mesh logra el mejor rendimiento mecánico, superando incluso a granulometrías más finas como 60 Mesh, lo que confirma que una reducción excesiva en el tamaño del grano puede ser contraproducente al generar aglomeraciones o discontinuidades en la matriz del compuesto.

El módulo de elasticidad, por su parte, mide la rigidez de un material, es decir, su capacidad para resistir deformaciones cuando se le aplica una carga (Skosana et al., 2025). En este estudio (ver Figura 17), se evidenció que las probetas fabricadas con granulometría de 40 Mesh presentaron el valor más alto de módulo de elasticidad (107.10 MPa), lo cual indica un comportamiento más rígido y estable bajo esfuerzos de compresión axiales. La muestra de 30 Mesh mostró el módulo más bajo (77.88 MPa), probablemente debido a la baja relación área-volumen de sus partículas, lo que reduce su efectividad como refuerzo. Las muestras de 50 y 60 Mesh exhibieron valores intermedios (65.99 y 83.15 MPa respectivamente). Estos resultados evidencian que la granulometría influye significativamente en la capacidad del

material compuesto para resistir deformaciones elásticas, y que un tamaño de partícula intermedio resulta más eficaz para reforzar la matriz sin generar discontinuidades ni aglomeraciones.

Figura 21

Representación del módulo de elasticidad obtenido para cada granulometría

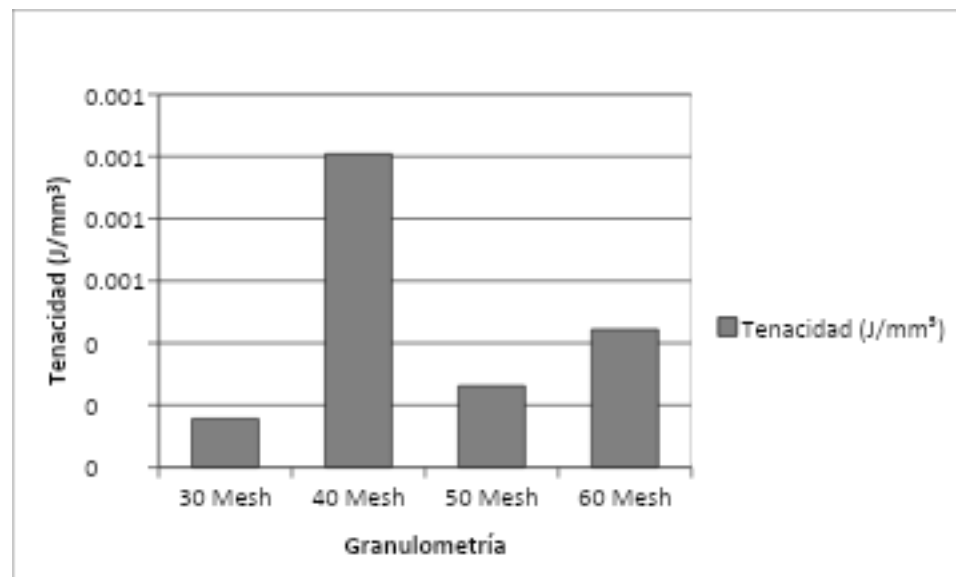


Otra propiedad evaluada fue la tenacidad, expresada en J/mm^3 (ver Figura 18), que indica la cantidad de energía que el material puede absorber antes de romperse. El valor más alto de tenacidad se registró nuevamente en la muestra con 40 Mesh, con $0.001008 J/mm^3$, lo cual está en línea con su buen desempeño en esfuerzo máximo y deformabilidad. Este resultado sugiere una respuesta mecánica equilibrada, donde la matriz puede deformarse de forma significativa antes de fallar, absorbiendo energía útil. La muestra con 60 Mesh también mostró

un valor respetable (0.000444 J/mm^3), aunque menor que el óptimo. Por otro lado, la muestra de 30 Mesh presentó el valor más bajo (0.000156 J/mm^3), indicando un comportamiento frágil, con poca capacidad de absorber energía antes del colapso estructural. Estos resultados ratifican que la distribución, orientación y adhesión del refuerzo son determinantes en el mecanismo de disipación de energía del material.

Figura 22

Representación de la tenacidad obtenida para cada granulometría



El comportamiento mecánico observado en el material compuesto en función de la granulometría del refuerzo vegetal responde a una interacción compleja entre la distribución de partículas, la superficie de contacto disponible para la adhesión interfacial y la capacidad estructural del refuerzo (Chokshi et al., 2022). El mejor desempeño mecánico encontrado en la granulometría de 40 Mesh se debe probablemente a que ofrece un mejor equilibrio entre tamaño

y área superficial: las partículas son lo suficientemente pequeñas para distribuirse homogéneamente en la matriz, pero aún conservan integridad estructural para transferir eficientemente esfuerzos. Esta condición favorece la adhesión física y mecánica en la interfaz, disminuyendo la presencia de vacíos y aumentando la resistencia a la compresión y la tenacidad. Por el contrario, las partículas más gruesas (30 Mesh) presentan una superficie específica menor, dificultando el anclaje en la matriz y generando discontinuidades que actúan como sitios de falla. Aunque las partículas finas de 60 Mesh pueden dispersarse mejor, también tienden a aglomerarse o perder rigidez estructural, limitando su capacidad de reforzamiento. No obstante, en este último caso, su distribución puede aportar a la densificación del material, lo que explica la mejora relativa en comparación con la muestra de 30 Mesh. Se puede deducir que la granulometría del refuerzo tiene un impacto directo en la eficiencia de transferencia de carga y en la integridad del compuesto, acentuando la importancia de controlar el tamaño de partícula para optimizar las propiedades mecánicas de materiales compuestos con refuerzos lignocelulósicos o de tipo fibrilar.

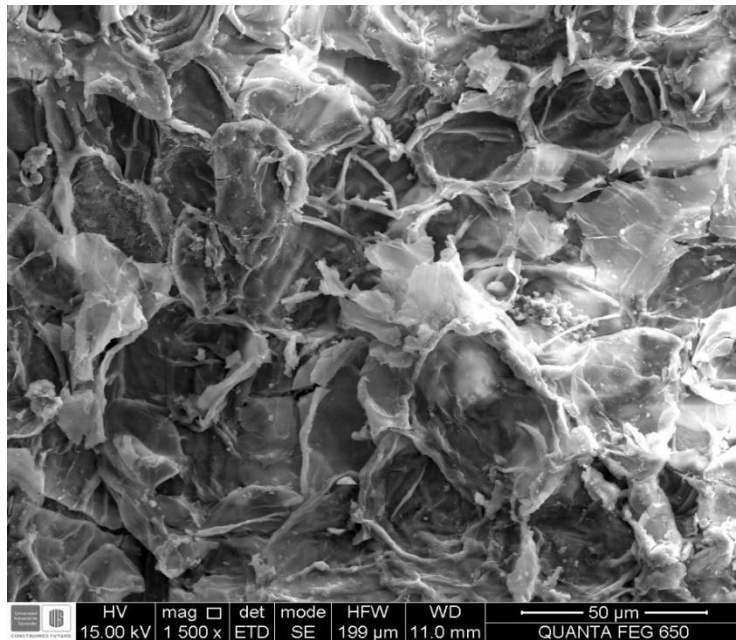
4.5 Análisis estructural del material compuesto

Para comprender el comportamiento mecánico del material compuesto desarrollado, se realizó un análisis estructural detallado mediante micrografías obtenidas por microscopía electrónica de barrido (SEM), con el fin de examinar la morfología superficial y la calidad de la adhesión interfacial entre la matriz polimérica y el refuerzo lignocelulósico, permitiendo identificar características como la distribución de las partículas, la presencia de vacíos o problemas de adhesión entre las fases del compuesto.

En la figura 19 obtenida de una muestra de 30 Mesh se observan regiones donde las partículas de CPH se encuentran embebidas de forma parcial en la matriz de poliestireno, con bordes claramente delimitados y presencia de huecos en la interfaz. Esta morfología indica una adhesión interfacial deficiente, ya que no se evidencian zonas de transición continua entre el refuerzo lignocelulósico y la matriz polimérica. La presencia de espacios vacíos o separación en la interfaz sugiere que no se logró una buena humectación durante el proceso de mezclado o termoformado, lo que compromete la transferencia eficiente de esfuerzos mecánicos. Esta debilidad en la interfaz podría explicar la reducción de la resistencia a la compresión observada en algunas muestras del compuesto, especialmente aquellas con granulometrías más gruesas o finas, donde la distribución del refuerzo es menos homogénea. Además, la falta de compatibilización química entre la matriz hidrofóbica y el refuerzo hidrofílico probablemente contribuyó con este comportamiento.

Figura 23

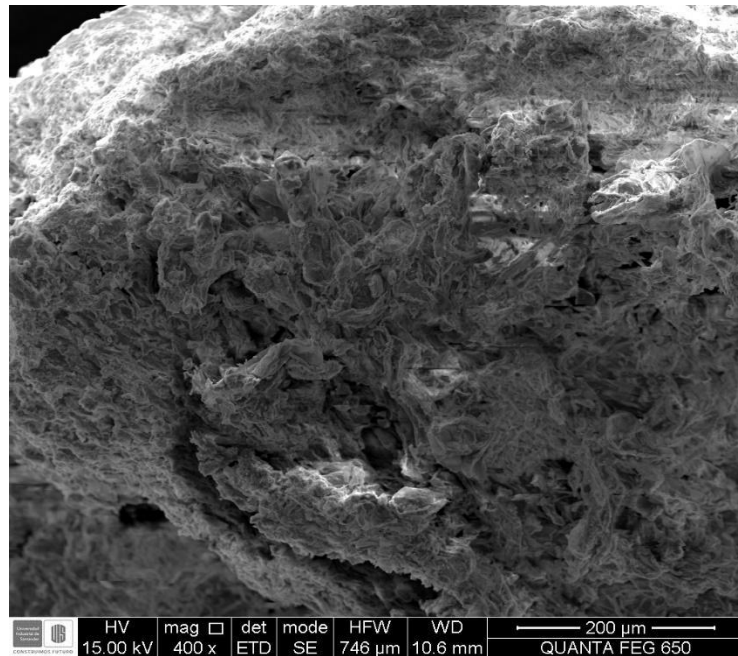
Micrografía SEM de una muestra del material compuesto con granulometría de fibra 30 Mesh



En la figura 20 de una muestra a 40 Mesh y presentan una integración más homogénea con la matriz de poliestireno, observándose un menor número de vacíos o falta de adhesiones evidentes en los bordes. Esto sugiere una mejora en la adhesión interfacial, posiblemente atribuida a una mejor compatibilidad de fase o a una mayor eficiencia en el proceso de mezclado y prensado. En esta muestra, se podría deducir que hubo una mejor humectación del refuerzo por la matriz, favoreciendo el anclaje mecánico (no sólo químico) y reduciendo la probabilidad de delaminación bajo carga. Esta morfología favorece la transferencia de esfuerzo desde la matriz al refuerzo, generando una mayor resistencia mecánica y estabilidad estructural (Mohammed et al., 2022). Un mayor contacto entre fases también puede estar relacionado con un tamaño de partícula más adecuado (como en el caso del 40 Mesh), donde la relación superficie-volumen permite una mayor interacción sin aglomeraciones excesivas.

Figura 24

Micrografía SEM de una muestra del material compuesto con granulometría de fibra 40 Mesh

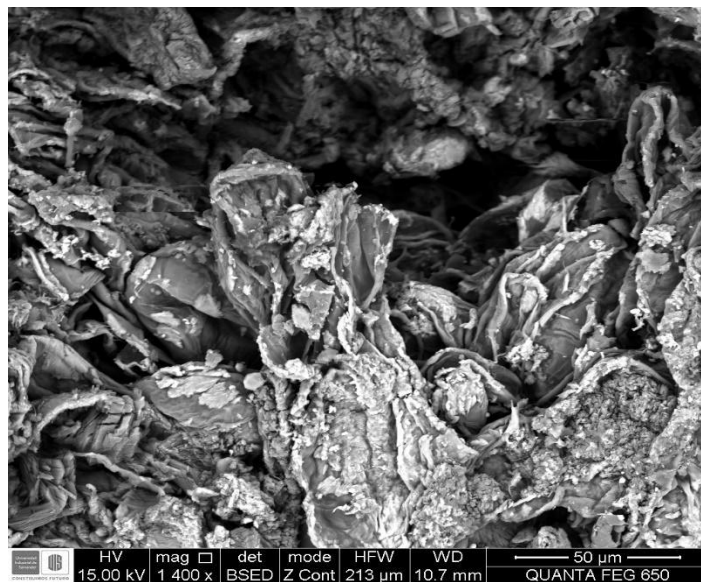


A mayores aumentos (1400X) para este mismo compuesto, es posible identificar con mayor detalle las características de la zona de interfaz. Se aprecian superficies rugosas, bordes bien definidos y una morfología fibrosa del CPH que, en algunas regiones, parece estar parcialmente integrada a la matriz. Sin embargo, también se evidencian microgrietas y vacíos microscópicos en la zona interfacial, lo cual sugiere que, aunque hubo cierto grado de adherencia mecánica, la compatibilidad química sigue siendo limitada. La porosidad interfacial observada podría deberse a una distribución no uniforme de tensiones durante la compactación o a una falta de compatibilizante que mejore la interacción matriz-refuerzo. A este nivel de aumento, es claro que no se logró una coalescencia completa entre fases, lo que podría derivar en puntos críticos de concentración de esfuerzos y propagación de grietas bajo carga mecánica. En general, este factor

pudo ser determinante para el material compuesto, independientemente de su granulometría, presenta propiedades mecánicas inferiores a otras fibras que con una composición mayoritaria de celulosa pueden conferir un mayor refuerzo a matrices poliméricas.

Figura 25

Micrografía SEM de una muestra del material compuesto con granulometría de fibra 40 Mesh a 1400X para identificación de detalles



5. Conclusiones

El tratamiento químico con soluciones diluidas de NaOH mejoró la interacción matriz-refuerzo, favoreciendo la eliminación parcial de lignina, hemicelulosa y otras impurezas presentes en la cáscara de cacao. De esta manera quedaron expuestos los grupos hidroxilo de la celulosa, incrementando la rugosidad superficial y una mejor adhesión interfacial con la matriz de poliestireno, como se evidencia en las micrografías SEM donde se observan zonas de contacto más limpias y menos vacíos en las muestras tratadas. El tratamiento con SLES (lauril éter sulfato de sodio) mostró un desempeño inferior al NaOH. Mientras que el tratamiento alcalino facilita una limpieza más agresiva y una mayor exposición de los grupos hidroxilo en la fibra vegetal, favoreciendo el anclaje mecánico con la matriz, el SLES actúa principalmente como tensioactivo superficial sin modificar significativamente la composición estructural de la fibra.

Por su parte, la granulometría del refuerzo vegetal tiene un impacto decisivo en el comportamiento mecánico del compuesto, presentando una tendencia no lineal. La mejor resistencia a la compresión, módulo de elasticidad y tenacidad se obtuvo con partículas de 40 Mesh, las cuales ofrecen un equilibrio adecuado entre superficie específica para la adhesión y rigidez. En cambio, granulometrías más gruesas (30 Mesh) generan discontinuidades y menor integración con la matriz, mientras que granulometrías muy finas (60 Mesh) pueden provocar aglomeración o pérdida de integridad estructural.

El tratamiento con NaOH también influye positivamente en la dispersión del refuerzo dentro de la matriz, reduciendo el riesgo de aglomeración en granulometrías finas y mejorando la distribución del refuerzo. Esto confiere en una mejora en la homogeneidad del material y en

el aprovechamiento del refuerzo vegetal, permitiendo obtener propiedades mecánicas más estables y reproducibles. Sin embargo, la concentración del tratamiento alcalino aplicado no debe generar daños en la estructura lignocelulósica, pues cambia significativamente las condiciones interfaciales y la transferencia de esfuerzos.

El desarrollo de este material compuesto demuestra que es posible aprovechar residuos agroindustriales a partir de la biomasa del cacao para fabricar compuestos sostenibles, siempre que se optimicen parámetros como el tamaño de partícula y el tratamiento superficial del refuerzo.

6. Recomendaciones

La aplicación de otros tratamientos químicos al CPH podría mejorar las condiciones de interfaz de diferentes maneras y obtenerse un material compuesto con otras características.

El diseño de un estudio más amplio de las propiedades mecánicas del material compuesto permitirá entender con mayor profundidad su microestructura y posibilidades futuras como un compósito comercial.

La mezcla de fibras lignocelulósicas del CPH de distinta granulometría en una misma probeta puede compensar efectos indeseados y mejorar las propiedades mecánicas del material. La incorporación de distintos tipos de fibras y cascarillas en un mismo material compuesto con un diseño adecuado también puede abrir paso a nuevos materiales con propiedades complementarias, que es finalmente lo que se busca con el desarrollo de nuevos materiales compuestos.

Estudiar nuevas matrices poliméricas o resinas reforzadas posiblemente proveerán mejores propiedades mecánicas, teniendo en cuenta que el poliestireno suele tener un desempeño inferior a otros polímeros comunes.

Referencias Bibliográficas

Vergara, C. (2023, 12 diciembre). La anatomía del cacao. ÓBOLO Chocolate. <https://obolochocolate.cl/blogs/aprender/la-anatomia-del-cacao?srsIid=AfmBOooPW6syxh8SXeuW-q-el89RW2kjdDGXGZzPiaYljnkUaZu0QAQr>

Aguilar, S., Estrella, M. E., & Cabadiana, H. U. (2022). Residuos agroindustriales: su impacto, manejo y aprovechamiento. *Axioma*, (27), 5-11.

Anoraga, S. B., Shamsudin, R., Hamzah, M. H., Sharif, S., & Saputro, A. D. (2024). Cocoa by-products: A comprehensive review on potential uses, waste management, and emerging green technologies for cocoa pod husk utilization. *Heliyon*.

Araújo, G. J., Martello, F., Sabino, W. O., Andrade, T. O., Costa, L., Teixeira, J. S. G., ... & Carvalheiro, L. G. (2025). Tropical forests and cocoa production: Synergies and threats in the chocolate market. *Environmental Conservation*, 52(1), 20-30.

Barbero, E. J. (2018). Introduction to Composite Materials Design (3rd ed.). CRC Press

Belwal, T., Cravotto, C., Ramola, S., Thakur, M., Chemat, F., & Cravotto, G. (2022). Bioactive compounds from cocoa husk: Extraction, analysis and applications in food production chain. *Foods*, 11(6), 798.

colaboradores de Wikipedia. (2025b, abril 5). Acetona. Wikipedia, la Enciclopedia Libre. <https://es.wikipedia.org/wiki/Acetona>

Bibekananda, De., Bera, M., Bhattacharjee, D., Ray, B. C., & Mukherjee, S. (2024). A comprehensive review on fiber-reinforced polymer composites: Raw materials to applications, recycling, and waste management. *Progress in Materials Science*, 101326.

Campos-Vega, R., Nieto-Figueroa, K. H., & Oomah, B. D. (2018). Cocoa (*Theobroma cacao* L.) pod husk: Renewable source of bioactive compounds. *Trends in Food Science & Technology*, *81*, 172-184.

colaboradores de Wikipedia. (2025, 27 enero). Poliestireno. Wikipedia, la Enciclopedia Libre. <https://es.wikipedia.org/wiki/Poliestireno>

Caracciolo, A. B., Cardoni, M., Pescatore, T., & Patrolecco, L. (2017). Characteristics and environmental fate of the anionic surfactant sodium lauryl ether sulphate (SLES) used as the main component in foaming agents for mechanized tunnelling. *Environmental Pollution*, *226*, 94-103.

Chokshi, S., Parmar, V., Gohil, P., & Chaudhary, V. (2022). Chemical composition and mechanical properties of natural fibers. *Journal of Natural Fibers*, *19*(10), 3942-3953.

Cruz, J., & Figueiro, R. (2016). Surface modification of natural fibers: a review. *Procedia Engineering*, *155*, 285-288.

Dávila, J., Galeas, S., Guerrero, V., Pontón, P. (2011). Nuevos Materiales: Aplicaciones Estructurales e Industriales.

Dejene, B. K., & Geletaw, T. M. (2024). Development of fully green composites utilizing thermoplastic starch and cellulosic fibers from agro-waste: a critical review. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, *63*(5), 540-569.

Doungous, O., Minyaka, E., Longue, E. A. M., & Nkengafac, N. J. (2018). Potentials of cocoa pod husk-based compost on *Phytophthora* pod rot disease suppression, soil fertility, and *Theobroma cacao* L. growth. *Environmental Science and Pollution Research*, *25*, 25327-25335.

El-Azazy, M., El-Shafie, A. S., & Al-Saad, K. (2022). Application of infrared spectroscopy in the characterization of lignocellulosic biomasses utilized in wastewater treatment. In *Infrared Spectroscopy-Perspectives and Applications*. IntechOpen.

Fakhrul, T., & Islam, M. A. (2013). Degradation behavior of natural fiber reinforced polymer matrix composites. *Procedia Engineering*, 56, 795-800.

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.
<https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>

Fedecacao (31 de enero de 2025). Colombia reportó en 2024 producción histórica de cacao.

Recuperado el 1 de abril de 2025 de:
<https://www.fedecacao.com.co/post/colombia-report%C3%B3-en-2024-producci%C3%B3n-hist%C3%B3rica-de-cacao>

Gudayu, A. D., Getahun, D. E., Mekuriaw, D. M., Walelign, F. T., & Ahmed, A. S. (2025). Natural fiber reinforced cementitious composites; materials, compatibility issues and future perspectives. *Composite Interfaces*, 32(3), 363-397.

Gutiérrez, C., Gutiérrez, J. & Sánchez, M. (2020). Preparation of a Composite Material from Palm Oil Fiber and an Ecological Emulsion of Expanded Polystyrene Post-Consumption. *Revista Facultad De Ingeniería*, 29(54), e10489.
<http://dx.doi.org/10.19053/01211129.v29.n54.2020.10489>

Hasan, A., Rabbi, M. S., & Billah, M. M. (2022). Making the lignocellulosic fibers chemically compatible for composite: A comprehensive review. *Cleaner Materials*, 4, 100078.

Hemlata. (2023). Hybridization effect of silane treated basalt fiber on the mechanical, thermal and morphological properties of polypropylene/bamboo composite. *Polymer Composites*, 44(9), 5409-5432.

Kabir, M. M., Wang, H., Lau, K. T., & Cardona, F. (2012). Chemical treatments on plant-based natural fibre reinforced polymer composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 43(7), 2883-2892.

Karthi, N., Kumaresan, K., Sathish, S., Gokulkumar, S., Prabhu, L., & Vigneshkumar, N. (2020). An overview: Natural fiber reinforced hybrid composites, chemical treatments and application areas. *Materials today: proceedings*, 27, 2828-2834. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.01.011>

Klapper, M., Nenov, S., Haschick, R., Müller, K., & Müllen, K. (2008). Oil-in-oil emulsions: a unique tool for the formation of polymer nanoparticles. *Accounts of chemical research*, 41(9), 1190-1201.

Kudva, A., GT, M., & Pai, D. (2024). Influence of chemical treatment on the physical and mechanical properties of bamboo fibers as potential reinforcement for polymer composites. *Journal of Natural Fibers*, 21(1), 2332698.

Lalit, R., Mayank, P., & Ankur, K. (2018). Natural fibers and biopolymers characterization: A future potential composite material. *Journal of Mechanical Engineering*, 68(1), 33-50. <https://doi.org/10.2478/scjme-2018-0004>

Li, X., Tabil, L. G., & Panigrahi, S. (2007). Chemical treatments of natural fiber for use in natural fiber composites: a review. *Journal of Polymers and the Environment*, 15, 25-33.

Lotfi, A., Li, H., Dao, D. V., & Prusty, G. (2021). Natural fiber–reinforced composites: A review on material, manufacturing, and machinability. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 34(2), 238-284.

Lu, F., Rodriguez-Garcia, J., Van Damme, I., Westwood, N. J., Shaw, L., Robinson, J. S., ... & Charalampopoulos, D. (2018). Valorisation strategies for cocoa pod husk and its fractions. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 14, 80-88.

Mohammed, M. M., Rasidi, M., Mohammed, A. M., Rahman, R. B., Osman, A. F., Adam, T., ... & Dahham, O. S. (2022). Interfacial bonding mechanisms of natural fibre-matrix composites: an overview. *BioResources*, 17(4), 7031.

Mohammed, M., Rahman, R., Mohammed, A. M., Adam, T., Betar, B. O., Osman, A. F., & Dahham, O. S. (2022). Surface treatment to improve water repellence and compatibility of natural fiber with polymer matrix: Recent advancement. *Polymer Testing*, 115, 107707.

Navaneethakrishnan, G., Karthikeyan, T., Saravanan, S., Selvam, V., Parkunam, N., Sathishkumar, G., & Jayakrishnan, S. (2020). Structural analysis of natural fiber reinforced polymer matrix composite. *Materials today: proceedings*, 21, 7-9.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.295>

Narayana, V. L., & Rao, L. B. (2021). A brief review on the effect of alkali treatment on mechanical properties of various natural fiber reinforced polymer composites. *Materials Today: Proceedings*, 44, 1988-1994.

Pokharel, A., Falua, K. J., Babaei-Ghazvini, A., Nikkhah Dafchahi, M., Tabil, L. G., Meda, V., & Acharya, B. (2024). Development of polylactic acid films with alkali-and acetylation-treated flax and hemp fillers via solution casting technique. *Polymers*, 16(7), 996.

Raju, J. S. N., Depoures, M. V., & Kumaran, P. (2021). Comprehensive characterization of raw and alkali (NaOH) treated natural fibers from *Symphirema involucreatum* stem. *International Journal of Biological Macromolecules*, 186, 886-896.

Sahoo, S., Gopalan, A., Ramesh, S., Nirmala, P., Ramkumar, G., Agnes Shifani, S., ... & Isaac Joshua Ramesh Lalvani, J. (2021). Preparation of polymeric nanomaterials using emulsion polymerization. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2021(1), 1539230.

Shah, S. T. U. R., Haq, F. U., Hussain, T., Bajwa, S. Z., Bekchanov, D., Din, M. I., ... & Afzal, A. (2024). Expanded polystyrene (EPS) waste upcycling and efficient oil/water emulsion separation with advanced EPS-cotton membranes. *Desalination and Water Treatment*, 320, 100647.

Shahril, S. M., Ridzuan, M. J. M., Majid, M. A., Bariah, A. M. N., Rahman, M. T. A., & Narayanasamy, P. (2022). Alkali treatment influence on cellulosic fiber from *Furcraea foetida* leaves as potential reinforcement of polymeric composites. *Journal of Materials Research and Technology*, 19, 2567-2583.

Singhal, R., Ishita, I., & Sow, P. K. (2019). Integrated polymer dissolution and solution blow spinning coupled with solvent recovery for expanded polystyrene recycling. *Journal of Polymers and the Environment*, 27(6), 1240-1251. <https://doi.org/10.1007/s10924-019-01427-w>

Skosana, S. J., Khoathane, C., & Malwela, T. (2025). Driving towards sustainability: A review of natural fiber reinforced polymer composites for eco-friendly automotive light-weighting. *Journal of Thermoplastic Composite Materials*, 38(2), 754-780.

Sreenivasan, S., Ibraheem, S. A., Sulaiman, S., Baharudin, B. H. T., Mohd Ariffin, M. K. A., & Abdan, K. (2014). Evaluation of combined treatments of natural fibers: kenaf, abaca and

oil palm fibers using micromechanical and SEM methods. *Advanced Materials Research*, 912, 1932-1939.

Souza Vandenberghe, L. P., Valladares-Diestra, K. K., Bittencourt, G. A., de Mello, A. F. M., Vásquez, Z. S., de Oliveira, P. Z., ... & Soccol, C. R. (2022). Added-value biomolecules' production from cocoa pod husks: A review. *Bioresource technology*, 344, 126252.

Tadasse, S., Abdellah, K., Prasanth, A., Goytom, D., & Deepati, A. K. (2018). Mechanical characterization of natural fiber reinforced composites: An alternative for rural house roofing's. *Materials Today: Proceedings*, 5(11), 25016-25026.
<https://doi.org/10.1016/j.matpr.2018.10.302>

Thamarai Selvi, S., Sunitha, R., Ammayappan, L., & Prakash, C. (2023). Impact of chemical treatment on surface modification of agave americana fibres for composite application—a futuristic approach. *Journal of Natural Fibers*, 20(1), 2142726.

Ramachandran, A., Mavinkere Rangappa, S., Kushvaha, V., Khan, A., Seingchin, S., & Dhakal, H. N. (2022). Modification of fibers and matrices in natural fiber reinforced polymer composites: a comprehensive review. *Macromolecular rapid communications*, 43(17), 2100862.

Seong, K., & Husseinayah, S. (2016). Agrowaste-based composites from cocoa pod husk and polypropylene: Effect of filler content and chemical treatment. *Journal of Thermoplastics Composite Materials*, 1332-1351.

Valadez-Gonzalez, A., Cervantes-Uc, J. M., Olayo, R. J. I. P., & Herrera-Franco, P. J. (1999). Effect of fiber surface treatment on the fiber–matrix bond strength of natural fiber reinforced composites. *Composites Part B: Engineering*, 30(3), 309-320.

De Páginas Web Guayaquil, D. y. D. (2023, 5 octubre). [es]GrandSur Productos - Granos de Cacao Sostenible[en]GrandSur Products - Sustainable Cocoa Beans Supplier[fr]GrandSur Products - Cacao grains durables[:]. GrandSur. <http://grandsur.com/productos>

Voora, V., Bermúdez, S., & Larrea, C. (2019). *Global market report: Cocoa* (p. 12). Winnipeg, MB, Canada: International Institute for Sustainable Development.

Xie, X., Yan, J., Wu, Q., Wang, T., Chu, F., & Yang, S. (2022). Rapid and efficient oil removal from O/W emulsions by hydrophobic porous polystyrene microspheres embedded with hydrophilic surface micro-regions. *Journal of Hazardous Materials*, 434, 128898.

Yang, S. S., Brandon, A. M., Xing, D. F., Yang, J., Pang, J. W., Criddle, C. S., ... & Wu, W. M. (2018). Progresses in polystyrene biodegradation and prospects for solutions to plastic waste pollution. In *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science* (Vol. 150, p. 012005). IOP Publishing.

Zambrano, A., Gómez, Á., Ramos, G., Romero, C., & Rivas, E. (2010). Caracterización de parámetros físicos de calidad en almendras de cacao criollo, trinitario y forastero durante el proceso de secado. *Agronomía Tropical*, 60(4), 389-396.

Zhou, Y., Fan, M., & Chen, L. (2016). Interface and bonding mechanisms of plant fibre composites: An overview. *Composites Part B: Engineering*, 101, 31-45.

