

**EVALUACIÓN DE AGENTES DE COAGULACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE
LÁMINAS DE CAUCHO SECO A PARTIR DE LATEX MULTICLONAL DE
“*HEVEA BRASILIENSIS*”**

INVESTIGADORES

ALEJANDRA MARIA GIRALDO DÍAZ

PAULINA LÓPEZ ARISTIZABAL

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS
MEDELLÍN
2016**

**EVALUACIÓN DE AGENTES DE COAGULACIÓN PARA LA PRODUCCIÓN DE
LAMINAS DE CAUCHO SECO A PARTIR DE LATEX MULTICLONAL DE
“*HEVEA BRASILIENSIS*”**

INVESTIGADORES

ALEJANDRA MARIA GIRALDO DÍAZ

PAULINA LÓPEZ ARISTIZABAL

**PROYECTO DE GRADO PARA OPTAR AL
TÍTULO DE INGENIERO DE PROCESOS**

ASESOR

SANDRA MILENA GONZALEZ VILLA

**UNIVERSIDAD EAFIT
ESCUELA DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS
MEDELLÍN
2016**

AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a todas aquellas personas que han intervenido más que en la ejecución de este trabajo, a la consecución de un logro importante para nuestro desarrollo profesional.

Primero que todo, a nuestros padres que nos han apoyado incondicionalmente en todo este proceso, ya que la culminación de este trabajo representa un logro tanto para nosotros como para ellos.

A la Profesora Sandra González, Asesora de este proyecto, quien nos ha compartido su tiempo, esfuerzo y sobre todo conocimiento para el desarrollo del mismo, contagiándonos de su interés por la investigación y la actividad cauchera.

Al profesor Jaime Andrés Gutiérrez por su asesoría y recomendaciones en diferentes partes del proyecto, especialmente en el área estadística.

Al Centro de Investigación CORPOICA, Corregimiento San José del Nus, Municipio San Roque, Antioquia por habernos permitido utilizar sus instalaciones como parte fundamental para el desarrollo de las pruebas de laboratorio de este proyecto de investigación.

Finalmente, a la Universidad EAFIT por poner a nuestra disposición los laboratorios, equipos, y personas que facilitaron considerablemente nuestra actividad de investigación.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	12
INTRODUCCIÓN	13
1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACION.....	15
1.1 PREGUNTAS DE INVESTIGACION.....	15
1.2 HIPOTESIS.....	15
2. OBJETIVOS	16
2.1 OBJETIVO GENERAL.....	16
2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS	16
3. MARCO TEORICO	17
3.1. Generalidades del látex.....	17
3.2. Descripción de la cadena del caucho	18
3.3. Beneficio del látex	19
3.4. Coagulación	22
3.5. Usos del caucho.....	24
4. ANTECEDENTES	26
5. METODOLOGÍA.....	30
5.1. Caracterización del látex natural.....	31
5.1.1. Viscosidad	32
5.1.2. Densidad.....	33
5.1.3. pH	33
5.1.4. Porcentaje de solidos totales	33
5.1.5. Porcentaje de Caucho Seco.....	35

5.1.6. Grupos funcionales por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier - FTIR	36
5.1.7. Análisis Termogravimétrico, TGA.....	37
5.1.8. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC.....	38
5.2. Evaluación de agentes coagulantes.....	40
5.2.1. Determinación de niveles de concentración	41
5.2.2. Preparación de agentes coagulantes	43
5.2.3. Procedimiento para la coagulación del látex	44
5.2.4. Medición de variables de respuesta.....	45
5.3. Laminación de coágulos y secado de láminas.....	47
5.4. Pruebas Mecánicas.....	48
5.4.1. Reometría de Torque.....	49
5.4.2. Dureza.....	50
6. RESULTADOS	52
6.1. Resultados Caracterización del Látex Natural.....	52
6.1.1. Viscosidad	52
6.1.2. Densidad.....	53
6.1.3. pH Látex Natural	53
6.1.4. Porcentaje de solidos totales	54
6.1.5. Porcentaje de Caucho Seco.....	56
6.1.6. Espectrofotometría infrarroja por Transformada de Fourier - FTIR	57
6.1.7. Análisis Termogravimétrico, TGA.....	60
6.1.8. Calorimetría diferencial de Barrido, DSC	63
6.2. Resultados Evaluación de Coagulantes	65

6.2.1. ANOVA para la variable de respuesta pH.....	67
6.2.2 ANOVA para la variable de respuesta peso de coagulo.....	68
6.2.3. ANOVA para la variable de respuesta Tiempo de coagulación.....	68
6.2.4. Test de Rangos Múltiples de Tukey	69
6.2.5. Análisis Discriminante Canónico	73
6.2.6. Analisis de Regresión Multiple	74
6.3. Resultados Pruebas Mecánicas.....	77
6.3.1 Reometría de Torque.....	77
6.3.2. Dureza.....	79
6.3.3. Espesor	80
7. CONCLUSIONES	82
8. RECOMENDACIONES.....	84
BIBLIOGRAFÍA.....	85
ANEXOS.....	88

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura de la cadena del Caucho (Martínez Coveleda, 2005).....	19
Figura 2. Coágulo de Látex.	20
Figura 3. Proceso de secado de las láminas.....	20
Figura 4. Etapas de transformación del látex (Andrade & Prada, 2005).....	21
Figura 5. Tipos de coagulación del látex (Bayer, 1972).....	22
Figura 6. Ubicación Geográfica de zonas con actividades de explotación del caucho natural.	30
Figura 7. Sangrado y recolección del látex – San José del Nus – Agosto 2016.	31
Figura 8. Viscosímetro de Brookfield para medición de la viscosidad de látex.....	32
Figura 9. pH metro empleado para determinar el pH del látex.....	33
Figura 10. Materiales y equipos necesarios para la determinación de porcentaje de sólidos totales.	34
Figura 11. (a,b,c,d) Medición del contenido de Caucho Seco ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014).....	35
Figura 12. Láminas enviadas al instituto del caucho.....	37
Figura 13. Tipos de Coagulantes.....	40
Figura 14. Instrumentos de medición de cantidad de agentes coagulantes.....	43
Figura 15. Recipientes metálicos empleados para la coagulación de látex.....	45
Figura 16. Medición de pH a las muestras de coagulación.....	45
Figura 17. Coágulo en el momento en que se toma el tiempo de coagulación.....	46
Figura 18. Gramera empleada para determinar los pesos de coágulo.	46
Figura 19. Equipo empleado para la laminación de los coágulos.....	47
Figura 20. Secado de las láminas de caucho.....	48
Figura 21. Láminas coaguladas con Limoneno.....	49

Figura 22. Medición dureza Shore A.....	51
Figura 23. Medidor de espesor empleado en la medición del espesor de las láminas	51
Figura 24. Medición de la Viscosidad Látex Natural.	52
Figura 25. Medición de la densidad sobre el látex de campo.	53
Figura 26. pH del Látex natural.....	54
Figura 27. Porcentaje de Sólidos Totales.	55
Figura 28. Espectro FTIR – Lamina coagulada con ácido cítrico (Muestra B Pirolizada) (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).	58
Figura 29. Espectro FTIR – Lamina coagulada con ácido acético (Muestra A Pirolizada) (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).	59
Figura 30. Termograma de la muestra coagulada con ácido acético	61
Figura 31. Termograma de la muestra coagulada con ácido cítrico	61
Figura 32. Termograma DSC, coagulación ácido acético.	63
Figura 33. Termograma DSC, coagulación ácido cítrico.	64
Figura 34. Comportamiento de elastómeros en una prueba DSC. (Forrest, 2001)...	64
Figura 35. Efecto del Tipo de Coagulante y la Concentración sobre el pH	70
Figura 36. Efecto del Tipo de Coagulante y la Concentración sobre el Peso del Coagulo.....	71
Figura 37. Efecto del Tipo de Coagulante y la Concentración sobre el tiempo de coagulación.	72
Figura 38. Análisis discriminante canónico del Agente Coagulante respecto al pH, peso del coagulo y tiempo de coagulación	73
Figura 39. Regresión múltiple para los Agentes de Coagulación.....	74
Figura 40. Regresión Múltiple Variables de Respuesta	75

Figura 41. Influencia del pH y peso del Coagulo en el Tiempo de Coagulación..... 76

Figura 42. Resultado Reometría de torque Coagulación con ácido acético (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016)..... 77

Figura 43. Resultado Reometría de torque Coagulación con ácido cítrico (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016). 78

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Composición de los constituyentes del caucho (Andrade Caballero & Prada Ardila, 2005).....	18
Tabla 2. Utilización del caucho en Colombia (DANE, 2009).....	24
Tabla 3. Especificaciones Procedimiento Viscosidad	32
Tabla 4. Parámetros para Espectrometría infrarroja (FTIR).....	36
Tabla 5. Especificaciones del análisis por TGA	38
Tabla 6. Parámetros para determinar temperatura de transición vítrea por DSC	38
Tabla 7. Pruebas de caracterización realizadas al látex.....	39
Tabla 8. Proporciones para las pruebas iniciales, en la determinación de los niveles de concentración del ácido acético	41
Tabla 9. Pruebas para la determinación de los niveles de concentración del ácido cítrico.....	42
Tabla 10. Pruebas para la determinación de los niveles de concentración del limoneno	42
Tabla 11. Factores y niveles de los tratamientos de coagulación.....	44
Tabla 12. Condiciones de ensayo Reometría de Torque (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).....	49
Tabla 13. Datos Porcentaje de Caucho Seco.....	56
Tabla 14. Resultados del análisis de composición por termogravimetría	60
Tabla 15. Resultados de la calorimetría diferencial de barrido.....	63
Tabla 16. Variables de Respuesta para cada tratamiento.....	65
Tabla 17. Tabla ANOVA para el pH	67
Tabla 18. Tabla ANOVA para el peso de coagulo	68
Tabla 19. Tabla ANOVA para el tiempo de Coagulación	68

Tabla 20. Observaciones Reometría de torque Coagulación con ácido acético (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).	77
Tabla 21. Observaciones Reometría de torque Coagulación con ácido cítrico (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).	78
Tabla 22. Dureza de las láminas de caucho.....	79
Tabla 23. Espesores para las láminas de caucho	80

RESUMEN

El presente trabajo consiste en la evaluación de tres agentes de coagulación, uno convencional (ácido acético) y dos alternativos (ácido cítrico y limoneno) para la producción de láminas de caucho seco a partir del látex de *Hevea brasiliensis*, extraído del Nordeste Antioqueño en el corregimiento San José del Nus. Se realizó una caracterización del látex, en la que se obtuvo una densidad de 0,97 gr/ml, un porcentaje de sólidos de 31,14%, un porcentaje de caucho seco de 29,4%, un TGA con la pérdida de peso más significativa entre 262°C y 517°C, correspondiente al grupo Isopreno y un DSC que presenta una temperatura de transición vítrea de -64°C.

Los tres agentes coagulantes se evaluarán, usando un diseño de experimentos como herramienta, en el que se varió la concentración de los agentes coagulantes en tres niveles y se evidencia que el agente coagulante es el factor que presenta diferencias significativas entre los resultados de las variables de respuesta (pH, peso del coagulo y tiempo de coagulación).

Para validar la acción de los coagulantes sobre la aplicación final, se estudian algunas propiedades mecánicas sobre las láminas obtenidas, se registran valores de dureza entre 13 y 23,8 Shore A, y torque en los rangos de 11 y 34Nm.

INTRODUCCIÓN

El caucho natural ha sido concebido como un claro ejemplo de diversidad biológica insuficiente. El origen de la mayor parte del caucho natural en los mercados mundiales viene de sólo una especie, *Hevea brasiliensis*, sin embargo, hay más de 2.000 especies de plantas capaces de producir el caucho (Kohjiya & Ikede, 2014).

En el mundo, Asia es el principal continente en el suministro mundial de caucho natural, con el 93 % de la producción total mundial para el 2013. Para este mismo año, los tres países que presentaron la más alta producción de caucho natural fueron Tailandia, Indonesia y Vietnam (IHS Markit, 2014).

En Colombia la producción de caucho se remonta a la explotación de los bosques naturales a mediados del siglo XIX y para el año 2014 se registró un área de 56.500 hectáreas de caucho natural, con una producción de 4.681 toneladas (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2014)

Para el año 2013 la demanda nacional de caucho requerida para los diferentes procesos industriales se encontraba alrededor de 20.200 Toneladas, de los cuales Colombia era capaz de proveer aproximadamente 3.950 Toneladas, por lo que era necesario importar más del 80% de la demanda nacional del caucho (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2014). Este hecho evidencia la necesidad de fortalecer la cadena de suministro del caucho natural, iniciando desde el cultivo de *Hevea brasiliensis*, la extracción de látex, beneficio y transformación del caucho para suplir la demanda nacional, pues aunque Colombia cuenta con las condiciones naturales y de demanda para incrementar la producción del caucho natural, es necesario el fortalecimiento de varios frentes de esta actividad productiva; mejorar en la selección de los clones a sembrar, tecnificar el manejo de las plantaciones y el beneficio del caucho, además de su caracterización final (Finagro, 2008).

Aportando al crecimiento del sector cauchero en Colombia, Antioquia cuenta con un área total de 5.000 hectáreas de caucho natural, de las cuales se obtienen productos en diferentes presentaciones, caucho en lámina, caucho ripio, látex centrifugado y látex cremado (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2014). Además, según el censo realizado en el año 2013, en el departamento de Antioquia, se identificaron 11 municipios con plantaciones de *Hevea brasiliensis*, como Cauca y San Roque, los cuales son adecuados para las siembras de la especie, demostrando el gran potencial para el cultivo y explotación del caucho natural (Confederación Cauchera Colombiana, 2013).

Contribuyendo al estudio y mejoras en la productividad de la actividad agrícola, el presente trabajo se centra en una de las etapas del beneficio del látex natural, correspondiente a la coagulación del látex, en la que las partículas cauchosas por la acción de un agente coagulante se agrupan y forman un coágulo para la obtención de láminas (Bayer, 1972)

El objetivo del trabajo se centra en la evaluación de tres agentes coagulantes, ácido acético, ácido cítrico y limoneno, siendo las últimas mencionadas propuestas alternativas, sobre el látex natural extraído de diferentes clones de *Hevea brasiliensis*, cultivados en el corregimiento de San José del Nus, municipio de San Roque, Antioquia; los cuales se busca no afecten las condiciones normales de las láminas de caucho.

1. FUNDAMENTOS DE LA INVESTIGACIÓN

1.1 PREGUNTAS DE INVESTIGACIÓN

- ✓ ¿Es viable realizar el proceso de coagulación al látex multiclonal proveniente del corregimiento San José del Nus, con ácido cítrico y limoneno?

- ✓ ¿Son efectivos para el proceso de coagulación el ácido acético, el cítrico y el limoneno, como agentes coagulantes en la conformación de láminas de caucho seco proveniente del corregimiento San José del Nus?

- ✓ ¿Pueden el ácido cítrico y limoneno empleados como agentes de coagulación conservar las propiedades mecánicas necesarias para las aplicaciones de las láminas de caucho natural?

1.2 HIPÓTESIS

Tanto el limoneno como el ácido cítrico podrían efectuar una acción coagulante sobre el látex natural, obteniendo coágulos que puedan ser transformados en láminas de caucho natural con propiedades comparables a las obtenidas con el uso del ácido acético.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar el comportamiento de tres agentes de coagulación para la producción de láminas de caucho seco a partir de látex multiclonal en el departamento de Antioquia (Corregimiento San José del Nus).

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Realizar una caracterización del látex multiclonal extraído de las plantaciones de *Hevea brasiliensis* para determinar sus propiedades y posteriormente llevar a cabo el proceso de coagulación.
- Evaluar el efecto de los tres agentes de coagulación (ácido acético, ácido cítrico y limoneno) mediante un diseño de experimentos, teniendo como variables de respuesta, el pH, el tiempo de coagulación y el peso del coágulo.
- Validar algunas propiedades obtenidas del material en el proceso de laminación con el ácido acético, ácido cítrico y limoneno como agentes de coagulación.

3. MARCO TEÓRICO

3.1. Generalidades del látex

El látex natural es una sustancia lechosa que proviene del sistema laticífero de diferentes plantas, la más estudiada es el árbol de *Hevea brasiliensis*. Esta sustancia coloidal es obtenida al rayar y remover la corteza del árbol como resultado de la presión existente dentro de los vasos laticíferos del tronco (Cáceres , 2011).

Dentro del látex natural se identifican dos fases, una correspondiente a la fase dispersa que contiene las partículas de caucho como poliisopropeno y la fase dispersante representada en el agua. Por otra parte también contienen aproximadamente un 6% de otros constituyentes denominados no caucho, que cumplen un rol muy importante en la estabilización del látex, como lípidos, proteínas y carbohidrato, mientras que los sólidos del látex del caucho natural consisten en aproximadamente 94% hidrocarburos de caucho (Nikulin, Akatova, Sedykh, & V, 2005).

La proporción de los constituyentes del látex mencionado anteriormente, presentan variación en su concentración dependiendo de diferentes factores, como las condiciones climáticas y el ciclo biológico de los árboles. En la *Tabla 1*, se evidencian unos rangos aproximados para la composición de los principales constituyentes del látex de *Hevea brasiliensis* (Andrade & Prada, 2005).

Tabla 1. Composición de los constituyentes del caucho (Andrade & Prada, 2005)

Constituyentes	Composición, %
Hidrocarburo de caucho (1,4-cis-poliisopropeno)	30-40
Agua	55-70
Proteínas	1,5-3
Resinas	1,5-2
Azucares	1-2
Cenizas	0.5-1

3.2. Descripción de la cadena del caucho

El caucho natural es un producto obtenido por medio de la coagulación del látex emanado de algunas plantas. Aunque un gran número de plantas segregan látex cuando su corteza es cortada, solo unas pocas especies producen la cantidad suficiente y son de calidad adecuada, para que su explotación sea sostenible desde el punto de vista económico. El látex obtenido del sangrado de los árboles de *Hevea brasiliensis* es procesado, con lo que se obtienen las distintas calidades de caucho natural (Martinez, 2005).

La Cadena comprende desde el cultivo de los árboles de caucho, pasando por la recolección, el filtrado, acidificación, coagulación, laminación, secado y empaque del látex (beneficio), hasta obtener el caucho natural y todos los procesos con él, emprendidos por la industria como mezclado, fabricación de formas básicas y fabricación de productos finales como llantas, neumáticos, entre otros. En la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.**, se presenta una estructura simplificada de la cadena productiva (Martinez, 2005).

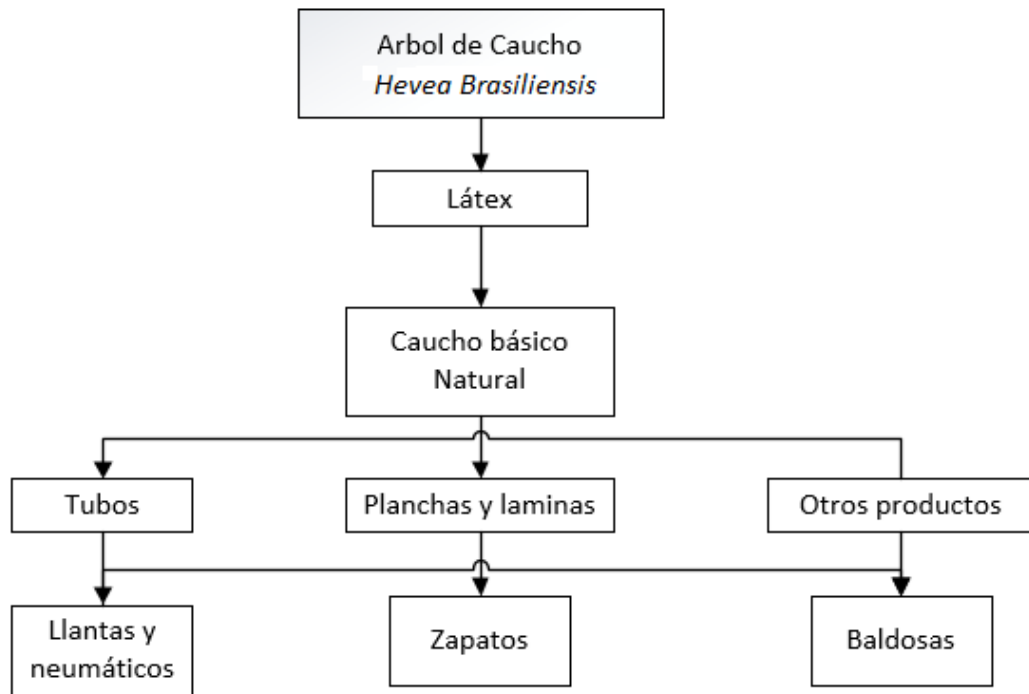


Figura 1. Estructura de la cadena del Caucho (Martinez, 2005).

3.3. Beneficio del látex

Para la obtención del caucho natural, son necesarias varias operaciones de transformación del látex extraído del árbol y de los productos intermedios en cada una de las etapas de producción del caucho, que permiten la obtención de otras materias primas con una calidad utilizable por el transformador o manufacturero (Asoheca, 2008).

El beneficio del látex inicia con el rayado de la corteza del árbol con 45 cm o más de circunferencia, el cual emana una sustancia lechosa que se almacena en recipientes plásticos, y se realiza su recolección aproximadamente dos horas después del rayado de los árboles (Blackley, 1997).

La siguiente etapa corresponde a la dilución, en la que el látex se disuelve en una proporción de agua, que depende directamente del volumen del látex a procesar, la cual varía según la época del año; esto para permitir una fácil coagulación. Previamente el látex es filtrado eliminando las impurezas que se pueden presentar en los recipientes durante el proceso de recolección (Bayer, 1972)

Después se realiza el mezclado entre el agua que contiene el agente coagulante y el látex, la coagulación ocurre de manera espontánea pero la presencia del agente coagulante acelera el proceso (Bayer, 1972).



Figura 2. Coágulo de Látex.

Una vez se obtiene el coágulo de caucho (ver *Figura 2*) se pasa por una laminadora que reduce la humedad en un 30% (ver *Figura 3*), consiguiendo láminas de caucho de aproximadamente 3 mm de espesor, que finalmente son secadas al aire libre (Escobar, 2004).



Figura 3. Proceso de secado de las láminas.

A partir del proceso de beneficio del látex se puede obtener látex concentrado de diferentes tipos dependiendo de su tratamiento. Sin embargo, se podría optar por una única línea de proceso, dependiendo de la disponibilidad (tipo y cantidad) de la materia prima, la infraestructura y los equipos, además del tipo de caucho que se desea obtener. A continuación en la *Figura 4*, se muestra el proceso de forma general donde se indican las etapas que los constituyen (Andrade & Prada, 2005).

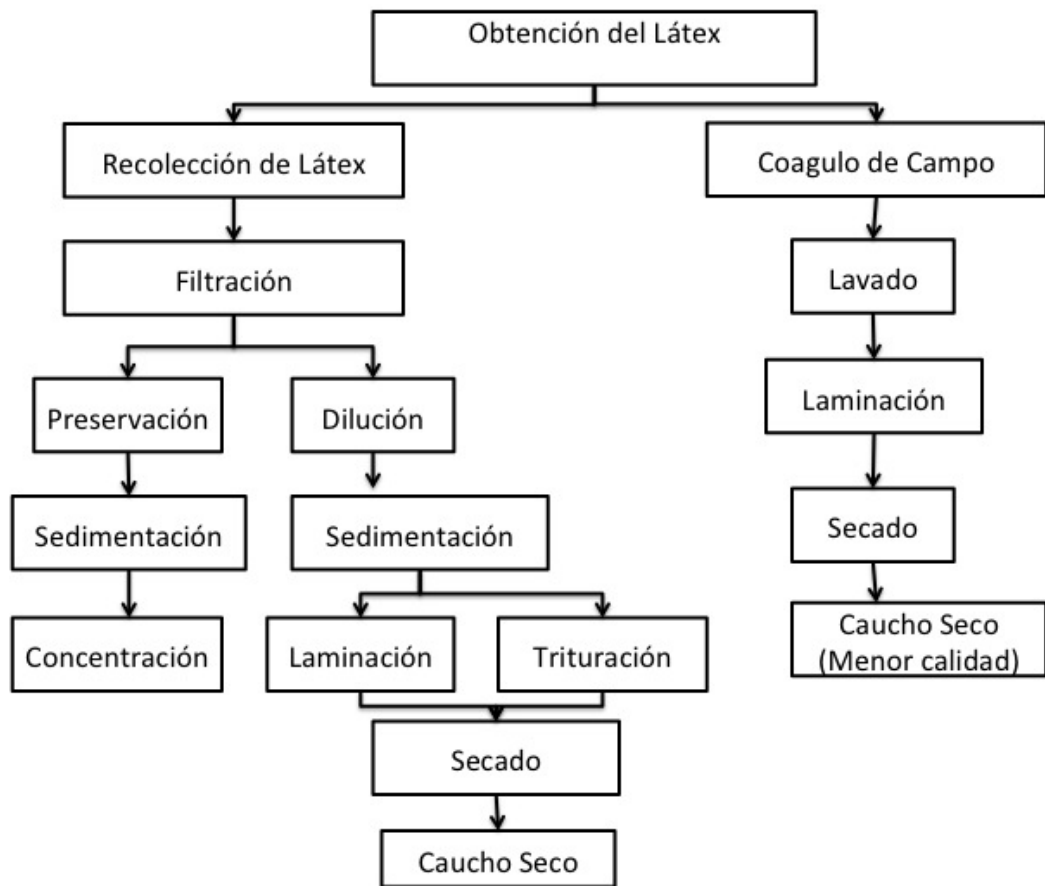


Figura 4. Etapas de transformación del látex (Andrade & Prada, 2005)

3.4. Coagulación



Figura 5. Tipos de coagulación del látex (Bayer, 1972).

Una vez se ha extraído el látex de la corteza del árbol y se ha recolectado, éste debe ser tratado dependiendo del producto que se quiera comercializar, ya sea látex concentrado o láminas de caucho en forma sólida. De acuerdo a la *Figura 5*, existen diferentes métodos de coagulación, sin embargo, en la presente investigación utilizaremos la coagulación por ácido (Bayer, 1972).

Para la producción de caucho en láminas, el látex recolectado se diluye en un volumen de agua dado, según las condiciones edafoclimáticas, es decir, relacionada con el clima de la región y estado del árbol.

- Época de lluvias: 1 litro de látex, 0.5 litros de agua.
- Época de verano: 1 litro de látex, 2 litros de agua.
- Época normal (templado): 1 litro de látex, 1 litro de agua.

Esta dilución se realiza con el fin de llevar el contenido de caucho a una concentración constante entre el 12 y 16%.

Posteriormente se lleva a cabo el proceso de filtración para eliminar agentes extraños, tales como impurezas o residuos en el caucho seco, lo cual es un factor que puede disminuir su calidad final (Bayer, 1972).

Finalmente, para la obtención de láminas de caucho se realiza el proceso de coagulación por acidificación, se agrega ácido acético o ácido fórmico, que son los más usados en esta industria, los cuales cumplen una función de reagrupar las partículas de caucho dispersas (Gobernación de Antioquia, 2014).

De la cantidad y clase de ácido usado en la coagulación dependen las operaciones de laminación y secado. Cuando la mezcla coagulada tiene un pH alto (por encima de 8), el tiempo de maduración debe ser más alto. Actualmente, el Instituto Universitario de la Paz adelanta trabajos de investigación que ofrecen una nueva alternativa a los heveicultores para la coagulación del látex, disminuyendo los costos en el proceso de coagulación al sustituir el ácido acético y fórmico por el ácido cítrico proveniente de frutas del género citrus, especie reticulada (Mandarina) y especie latifolia (Lima Tahití), disminuyendo

también el riesgo de que los operarios al manipularlo puedan ocasionarse lesiones

El uso de los diferentes coagulantes favorece la concentración o aglutinamiento de las partículas en suspensión del caucho en el látex (el caucho aparece como una dispersión coloidal en el látex), teniendo en cuenta que en la actualidad el método más utilizado es con ácido acético y este genera una mayor contaminación ambiental, requerimiento de equipos de protección personal para su manejo y un costo más alto. Son estas algunas de las razones por las cuales se utiliza ácido cítrico y limoneno como agentes alternativos de coagulación en el presente proyecto, buscando conservar las propiedades mecánicas de las láminas como la plasticidad, elasticidad y textura, conociendo algunas de sus ventajas como los son el bajo costo, fácil acceso y que son extraídas de material orgánico (Ambientalmente sostenible) (Gobernación de Antioquia, 2014).

3.5. Usos del caucho

Existen diversos usos que se le dan a este producto, algunos de los productos más importantes que requieren de la transformación del caucho natural y que además tienen relación con diferentes industrias. Cabe destacar que a nivel mundial la producción de caucho natural, así como el caucho sintético es destinada cerca de aproximadamente un 64% de la producción a la industria de elaboración de llantas. En Colombia esta tendencia no es ajena ya que cerca del 56% del valor de la producción total de este sector corresponde a la fabricación de llantas de caucho (Medina, 2005). A continuación en la *Tabla 2*, se muestran los diferentes usos del caucho.

Tabla 2. Utilización del caucho en Colombia (*Confederación Cauchera Colombiana, 2013*).

DESCRIPCION	PORCENTAJE
Fabricación de llantas de caucho	55.96%
Fabricación de calzado de caucho y sus partes	9.29%
Fabricación de artículos de caucho para usos industriales y mecánicos	9.06%
Fabricación de otros productos	8.75%

DESCRIPCION	PORCENTAJE
Reconstrucción, vulcanización y reencauchado de llantas	5.73%
Fabricación de formas básicas de cauchos, pláncas, laminas, tubos y productos análogos	4.16%
Fabricación de artículos de caucho para usos higiénicos, farmacéuticos y de laboratorio	3.81%
Fabricación de neumáticos	1.62%
Fabricación de baldosas de caucho	1.34%
Fabricación de caucho espumado y artículos de caucho	0.28%
TOTAL	100%

Existen diferentes empresas relacionadas con el sector cauchero utilizado para su transformación en diversos productos que son destinados tanto para consumo interno, como para comercio internacional. En cuanto al comercio Colombiano, históricamente somos importadores de este material, así como de los productos fabricados con este. El comercio de este material, realiza básicamente alrededor de 173 posiciones arancelarias de las cuales se agrupan los productos más importantes en 39 partidas. Dentro de las exportaciones de productos elaborados con caucho y manteniendo la tendencia oligopólica de los mercados internacionales, la mayor participación de las exportaciones está representado por el comercio de neumáticos de caucho agrupando cerca de 16 posiciones entre las cuales se encuentran las llantas para camión y demás productos (Medina, 2005).

4. ANTECEDENTES

Colombia aún no se reconoce como país productor de caucho natural; la producción nacional es insuficiente para abastecer la demanda interna, por lo cual es considerado país importador neto de caucho natural, con 23 mil toneladas importadas en diferentes presentaciones. Esta situación ha motivado procesos de fomento y mejora en la competitividad mediante la promoción de mejores técnicas para la selección de clones, según las condiciones propias de cada región, buscando mejorar la productividad nacional (Martinez A. , 2007)

Actualmente se han realizado diversos estudios en el manejo y selección de áreas de siembra para el caucho, así como la cosecha, manejo de cultivo, caracterización y beneficio del mismo en la región orinoquia Colombiana, que es donde se encuentra aproximadamente el 90% de territorio óptimo para el cultivo del caucho (Martinez A. , 2007).

También se ha indagado sobre cómo los aditivos usados en el proceso del caucho natural modifican las propiedades del látex líquido o caucho seco en forma de láminas o coágulos. Considerando además las ventajas y desventajas de estos aditivos, resaltando la disminución del impacto ambiental y suministrando diferentes criterios para reemplazar las sustancias usadas tradicionalmente que tienen diversas implicaciones para la salud (Giraldo & Velasquez, 2014)

En general se han realizado muchos trabajos investigativos relacionados con la cadena productiva del caucho como: *La cadena del caucho en Colombia* (Martinez H. , 2005); *El caucho, una oportunidad de valor agregado* (Medina, 2005); *Manual del cultivo de Caucho bajo buenas prácticas Agrícolas* (Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural (Gobernación de Antioquia, 2014).

Por otra parte, sustentado en diversos estudios, se ha expuesto que los principales ácidos orgánicos no volátiles que se encuentran en látex de caucho natural son los ácidos cítrico y málico. Un estudio titulado, *El Desarrollo y*

validación de un método de electroforesis capilar para la medición de ácidos orgánicos de cadena corta en látex de caucho natural, realizada en el año 2000, encontró que la adición de sustancias ácidas al látex reduce la estabilidad coloidal y se atribuye comúnmente a la interacción química entre los iones de hidrógeno añadidos y los iones carboxilato unidos a la superficie que confieren estabilidad coloidal sobre el látex (V Galli & N Olmo, 2000).

También se han adelantado otro estudio relacionados con el *Efecto de la variación de la concentración de ácido fórmico y ácido acético en el proceso de coagulación del látex proveniente del caucho natural "Hevea Brasiliensis"*, comparando el uso de éstos ácidos a las distintas concentraciones, y la repercusión que tienen en las propiedades térmicas y químicas (materia volátil y cenizas) (Lozano, Sierra, & Gallego, 2013)

En el mundo se han realizado diversos estudios relacionados con la coagulación del látex, principal tema de estudio en este trabajo de investigación, especialmente por las concentraciones altas de ácido acético o fórmico, teniendo en cuenta sus efectos ambientales; buscando de esta manera una disminución del impacto con coagulantes alternativos que a su vez generen propiedades adecuadas en las laminas. En Rusia, en el 2004 se realizó la evaluación de un proceso de coagulación utilizando Estireno-Butadieno como agente coagulante y ácido sulfúrico como estabilizador, evaluando dos de sus principales propiedades, la viscosidad y el pH, encontrando que con dicha adición del agente, afecta positivamente las propiedades de los vulcanizados resultantes, como resistencia al desgarro, resistencia a cepas repetidas, y la resistencia al envejecimiento térmico (Nikulinn & Akatova, 2005).

Se han realizado además investigaciones en el proceso de coagulación del látex mediante contenidos de ácidos orgánicos de cadena corta presentes en el suero del látex tales como el ácido cítrico, demostrando ser adecuados para este proceso por sus propiedades similares a las obtenidas con el ácido acético o

fórmico (Galli & Olmo, 2000). Así mismo se encontró que en el Magdalena Medio (Colombia), en el 2014 se innovó en el método de coagulación con otras fuentes alternas y diversas como el uso del ácido cítrico, teniendo en cuenta que en esta localización geográfica del país, se ha incrementado el número de plantaciones de caucho natural en un 22 % (Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural, 2014). El Instituto Universitario de la Paz adelanta trabajos de investigación que ofrecen una nueva alternativa artesanal a los heveicultores para la coagulación del látex disminuyendo los costos en el proceso de coagulación al sustituir el ácido fórmico por el ácido cítrico proveniente de frutas del género citrus especie reticulada (Mandarina) y especie latifolia (Lima Tahití) (Sarabia, 2014). Los resultados obtenidos en dichos trabajos de investigación, justifican el uso del ácido cítrico como coagulante alternativo en la coagulación del látex de campo extraído del corregimiento San José del Nus.

Además de ácido cítrico, trabajos de investigación proponen otros agentes coagulantes de procedencia natural, en Brasil por ejemplo se llevó a cabo un trabajo de investigación, en el que se estudian las láminas de caucho obtenidas usando ácido acético y ácidos provenientes de la quema de biomasa, como coagulantes por medio de un análisis físico-químico, mostrando que no existen diferencias en las propiedades físico-mecánicas en las hojas de caucho obtenidos (Ferreira & Rego, 2005).

Por otra parte en Tailandia Baimark & Niamsa, experimentaron el proceso de coagulación con vinagres de madera producidos a partir de biomasa, tales como cáscara de coco, árboles de eucalipto y bambú, encontrando que el índice de retención de la plasticidad, la viscosidad y las propiedades mecánicas del caucho coagulado por estos vinagres eran similares a los que utilizan ácido acético y mejores que con el uso de ácido fórmico (Baimark & Niamsa, 2009). En este proyecto se plantea el limoneno como agente coagulante, debido a su procedencia natural, que al igual que varios de los agentes coagulantes expuestos se extraen de las cáscaras de diversos frutos cítricos, los cuales presentan una acidez baja,

condicion indispensable para que se pueda propiciar la coagulación del látex (Castrillon, Gonzalez, & Paris, 2015).

5. METODOLOGÍA

Para la realización de las pruebas de coagulación, se empleó látex de campo procedente del corregimiento San José del Nus, municipio de San Roque, y previamente también se realizaron diferentes ensayos con látex proveniente del Municipio de Tarazá, Vereda Santa Clara (Ver *Figura 6*).

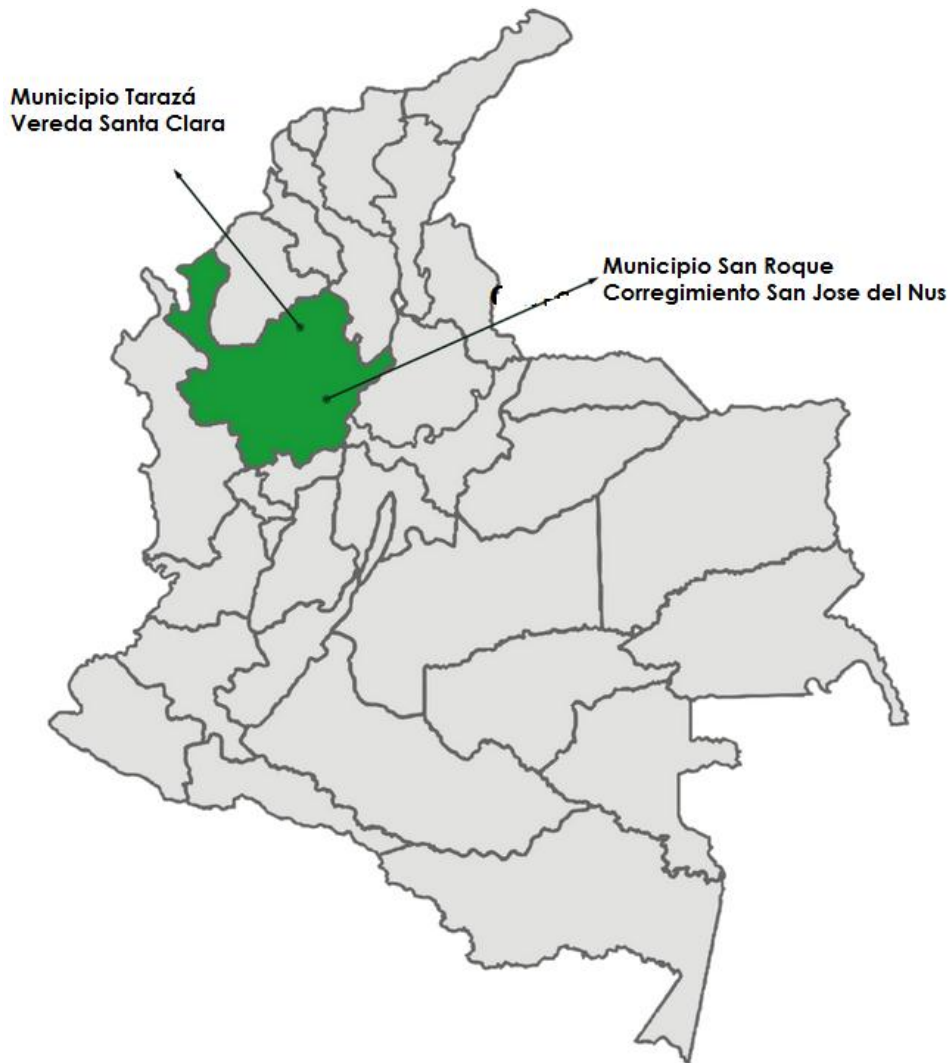


Figura 6. Ubicación Geográfica de zonas con actividades de explotación del caucho natural.

La materia prima se obtuvo de plantaciones de *Hevea brasiliensis* pertenecientes al centro de investigación CORPOICA, donde se rayaron aproximadamente 40 árboles, obteniendo 6 litros de látex de campo (Ver *Figura 7*), los cuales fueron recolectados después de dos horas de sangrado. Para evitar la coagulación espontánea del látex, después de la recolección, algunas de las pruebas de caracterización y coagulación se realizaron en el mismo centro de investigación, mientras que los procedimientos de laminación, secado y las pruebas mecánicas de las láminas se realizaron en los laboratorios de la Universidad EAFIT.



Figura 7. Sangrado y recolección del látex – San José del Nus – Agosto 2016.

5.1. Caracterización del látex natural.

Previo a la coagulación del látex natural, este fue sometido a una caracterización, en la que se midieron varias propiedades de la materia prima, determinantes para la formación de las láminas de caucho seco. Algunas pruebas se realizaron en el centro de investigación CORPOICA, correspondientes al pH, densidad, porcentaje de caucho seco y porcentaje de sólidos, y las pruebas de viscosidad, TGA, DSC y FTIR, se realizaron en el centro de laboratorios de la Universidad EAFIT y del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho – ICIPC.

5.1.1. Viscosidad

Para medir la viscosidad del látex se empleó un Viscosímetro de rotación de Brookfield, ubicado en el laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad EAFIT (Ver *Figura 8*), siguiendo el procedimiento indicado por la norma ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014). Se agregaron 500 ml de látex en un beaker, se ajusta la aguja al eje del viscosímetro, se introduce la aguja en el fluido hasta la marca del eje y se acciona el motor, la velocidad se ajusta para realizar la lectura del valor de la viscosidad cuando este se haya estabilizado (Ver *Tabla 3*).

Tabla 3. Especificaciones Procedimiento Viscosidad

	Especificaciones
Equipo	Viscosímetro Brookfield
No Aguja	1
Velocidad Eje	60 rpm



Figura 8. Viscosímetro de Brookfield para medición de la viscosidad de látex

5.1.2. Densidad

El valor de la densidad se determinó empleando un hidrómetro a partir de la norma ISO 387:1997, introduciéndolo en el interior de una probeta de 80 ml con contenido del látex natural, siendo el valor de la densidad el que se lee en el límite superior del fluido (The International Organization for Standardization, 1997).

5.1.3. pH

El equipo empleado para determinar el pH del látex fue el pH- metro, ubicado en el laboratorio de Fisicoquímica de la Universidad EAFIT (Ver *Figura 9*), siguiendo el procedimiento instrumental en el que se obtienen valores de pH al introducir el bulbo en el fluido y el valor del pH corresponde al que permanece estable en el tiempo.

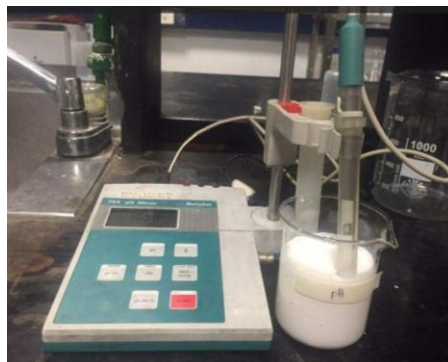


Figura 9. pH metro empleado para determinar el pH del látex

5.1.4. Porcentaje de sólidos totales

Para hallar el porcentaje de sólidos totales, se siguen las indicaciones expuestas en la norma ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014) donde inicialmente se pesa un vidrio reloj, en el cual se agregan 2,5 gr de látex natural y se disuelven en 1 ml de agua. Una

vez disuelto el látex se introduce en un horno a 100 °C durante 120 min. Después este vidrio reloj se debe dejar enfriar y finalmente se toma el valor de peso (Ver *Figura 10*).



Figura 10. Materiales y equipos necesarios para la determinación de porcentaje de sólidos totales.

Para hallar el porcentaje de sólidos totales se debe aplicar la fórmula descrita en la norma ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014):

$$\% \text{ sólidos Totales} = \frac{C - A}{B - A} \times 100, \text{ donde}$$

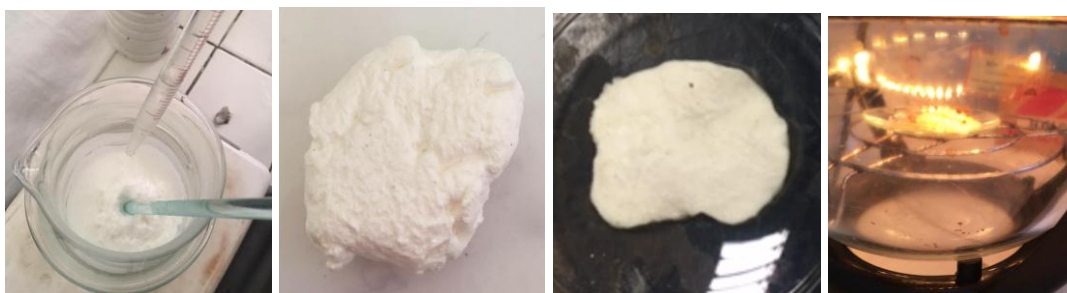
A = Peso del vidrio reloj vacío, gr

B = Peso del vidrio reloj con el latex diluido, gr

C = Peso del vidrio reloj después del secado, gr

5.1.5. Porcentaje de Caucho Seco

El procedimiento para determinar el contenido de caucho seco se encuentra descrito en la norma ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014). Se deben pesar 10 gr del látex natural y diluirlo en 40 ml de agua dentro de un beaker de 80 ml. Simultáneamente se prepara una solución de ácido acético al 2% de concentración. El beaker con el contenido de látex se debe someter a un baño maría durante 15 min sin agitación y después agregar lentamente el ácido acético hasta que se evidencie la formación del coágulo (Ver *Figura 11*).



a.

b.

c.

d.

Figura 11. (a,b,c,d) Medición del contenido de Caucho Seco ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014)

Este coágulo debe ser laminado hasta alcanzar un espesor aproximado de 3mm para posteriormente introducirlo a un horno a 70 °C para pesarlo en intervalo de 15 minutos hasta que su peso se estabilice.

5.1.6. Grupos funcionales por Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier - FTIR

Este método determina los grupos funcionales de los compuestos existentes en la muestra, utilizando la radiación de la región infrarroja del espectro electromagnético. Las moléculas al absorber dicha energía, responden con distintos movimientos a específicas frecuencias, dependiendo de sus enlaces y su configuración estructural (Cáceres , 2011).

Esta prueba se llevó a cabo en el Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y el Caucho-ICIPC, para ello se prepararon unas láminas de caucho, coaguladas con ácido acético y ácido cítrico (Ver *Figura 12*).

Para la formación de las láminas con ácido acético, se mezcla 100 ml de látex de campo, 100 ml de agua y 10 ml de ácido acético al 96% de concentración y para el ácido cítrico, se disuelve en 80 ml de agua 15 gr de ácido cítrico y posteriormente se mezcla con 80 ml de látex de campo. Estas soluciones se dejan coagular durante dos días, obteniendo dos coágulos, los cuales son laminados y secados a temperatura ambiente por dos días.

La espectrofotometría infrarroja se realizó de acuerdo a los lineamientos de la norma ASTM E1252-98 con los parámetros definidos en la *Tabla 4*, empleando el espectrofotómetro Infrarrojo, Nicolet 6700 Thermo Scientific. (Transmisión).

Tabla 4. Parámetros para Espectrometría infrarroja (FTIR).

Condiciones de Operación	Especificaciones
Fuente	Infrarrojo
Frecuencia del Laser	15798.2 cm ⁻¹
Detector	DTGS KBr
Resolución	4 cm ⁻¹
Ganancia de fondo	Autogancia
Número de puntos para la transformada de Fourier	8192

Condiciones de Operación	Especificaciones
Rango de número de onda	500 cm-1 – 4000 cm-1
Forma final de la ordenada	Absorbancia
Numero de barridos	32
Análisis realizado por	Transmisión



Figura 12. Laminas enviadas al instituto del caucho

5.1.7. Análisis Termogravimétrico, TGA

El Análisis TGA estudia la relación entre la masa de la muestra y la temperatura a la que es sometida, esto permite apreciar la estabilidad térmica del material, volatilidad, cenizas y características composicionales. Este análisis se realiza en un analizador Termogravimétrico, TGA Q500, TA Instruments, código interno 01250 Balanza Analítica Mettler AE 200 (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016). El cuál mide el peso de la muestra en consideración mientras la temperatura es controlada a través de un programa computacional (Cáceres , 2011)

Para dicho análisis las muestras se preparan y se entregan al Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y el Caucho, ICIPC y se realiza con las especificaciones que se muestran en la *Tabla 5*.

Tabla 5. Especificaciones del análisis por TGA

Condiciones de Operación	Ensayo
Temperatura inicial (°C)	50
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10
Temperatura final (°C)	900
Atmósfera utilizada de 30°C a 600°C	Nitrógeno
Caudal total de nitrógeno (ml/min)	50
Atmósfera utilizada de 600°C a 900°C	Oxígeno
Caudal total de Oxígeno (ml/min)	50

5.1.8. Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC

La Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC permite observar la transición vítrea y temperaturas de punto de fusión, además de la oxidación u otras reacciones químicas. Permite obtener medidas de la tasa de absorción de energía o de la evolución sobre la masa fundida inicial, cristalización y re-calor fase fundida

El equipo utilizado para realizar esta prueba Calorímetro diferencial de barrido modulado DSC Q200, TA Instruments, Balanza Analítica Mettler AE 200 normalmente se encuentra en un rango de temperatura calibrada que oscila entre -80 ° C y 900 ° C, y velocidades de calentamiento de 0,01 ° C a 300 ° C / min, los parámetros con los que realizo esta prueba se exponen en la *Tabla 6*, para esta prueba se utilizó la norma técnica ASTM D 3418-15 (ASTM International, 2015) y las muestras son entregadas en el ICIPC (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016)

Tabla 6. Parámetros para determinar temperatura de transición vítrea por DSC

Condiciones de Operación	Especificaciones
Materiales de referencia para verificación de calibración	Indio y Estaño

Condiciones de Operación	Especificaciones
Velocidad de calentamiento y enfriamiento (°C/min)	20
Atmósfera utilizada y pureza del gas:	Nitrógeno al 99,995%
Caudal total de nitrógeno (ml/min)	50
Capsulas utilizadas	Aluminio Estándar

Tabla 7. Pruebas de caracterización realizadas al látex

Propiedades de Caracterización	Procedimiento de Medición
Viscosidad	ASTM D 4016-93 (ASTM International , 2002)
Densidad	ISO 387:1997 (International Organization for Standardization, 1977)
pH	pH-metro, Procedimiento instrumental
Porcentaje de Sólidos Totales	ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014)
Porcentaje de Caucho Seco	ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014)
Grupos Funcionales por FTIR	ASTM E1252-98 (ASTM International, 2013)
Análisis Térmico Diferencial, TGA	ASTM E131-08 (ASTM International, 2010)
Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC	ASTM D 3418-15 (ASTM International, 2015)

5.2. Evaluación de agentes coagulantes

La evaluación de los agentes coagulantes se realizó mediante un diseño de experimentos utilizando como herramienta el software "R", en el que se estudian dos factores correspondientes al tipo de agente coagulante y la concentración a 3 diferentes niveles. Para el caso de los agentes coagulantes los niveles son ácido acético, ácido cítrico y limoneno, mientras que los niveles de concentración son bajo, medio y alto, consolidando 9 corridas con una réplica para garantizar mayor coherencia en los resultados, con un total de 18 tratamientos.

Se emplean tres agentes de coagulación. El ácido acético con concentración al 96% Molar; ácido cítrico sólido al 98% y limoneno comercial.



a. Acido acético



b. Acido Cítrico



C. Limoneno

Figura 13. Tipos de Coagulantes.

5.2.1. Determinación de niveles de concentración

La definición de los niveles de concentración se hace en base a una búsqueda bibliográfica especificada en los antecedentes, que proporciona la información inicial para llevar a cabo pruebas a pequeña escala en las que se evalúa el tiempo de coagulación del látex diluido, con la adición de diferentes proporciones de los agentes de coagulación estudiados.

Para la determinación de los niveles del ácido acético, se emplean 8 muestras de 30 ml de látex de campo diluidos en igual proporción de agua, agregando las proporciones indicadas en la *Tabla 8* de ácido acético al 96%, presentando resultados diferentes en la coagulación.

Tabla 8. Proporciones para las pruebas iniciales, en la determinación de los niveles de concentración del ácido acético

Proporción de ácido acético (ml)	% vol	Coagulación
1	1.7	no
2	3.3	si
3	5	si
4	6.6	si
5	8.3	si
6	10	si
7	11.6	si
8	13	si

En los valores inferiores a 1.7% no se presenta coagulación, el nivel más bajo corresponde a uno superior a este valor, por lo que se decidió trabajar con los niveles de

3,3%, 5% y 6,6%, evitando las proporciones superiores, pues representan mayor cantidad en el uso del agente coagulante.

El ácido cítrico tuvo un tratamiento similar al del ácido acético, donde también se tomaron muestras de látex, las cuales fueron diluidas en igual proporción de agua (30 ml H₂O + 30 ml Látex), agregándole 5 diferentes cantidades de ácido cítrico, especificadas en la *Tabla 9*.

Tabla 9. Pruebas para la determinación de los niveles de concentración del ácido cítrico

Proporción de ácido cítrico (g)	% vol	Coagulación
4,5	1,5	no
6	2	no
9	3	si
15	5	si
24	8	No

De acuerdo a los resultados expuestos en la *Tabla 9* de estas pruebas los niveles elegidos fueron 3,5%, 5% y 6,5%

Para el limoneno se utilizaron 5 proporciones diferentes mostradas en la *Tabla 10* y que según sus resultados la menor proporción del agente coagulante favorece la coagulación del látex, por lo que se decide a concentraciones de 4,5%, 6,6% y 8,9%.

Tabla 10. Pruebas para la determinación de los niveles de concentración del limoneno

Proporción de limoneno (ml)	% vol	Coagulación
4	2	si

Proporción de limoneno (ml)	% vol	Coagulación
6	3	si
10	5	si
15	8	no
18	10	no

5.2.2. Preparación de agentes coagulantes

Este procedimiento aplica específicamente para el ácido cítrico, pues a diferencia del ácido acético y el limoneno, este se encuentra en estado sólido y para agregarlo al látex debe estar diluido en agua . Para llegar a las concentraciones definidas en la *Tabla 9*, se emplea la densidad del ácido cítrico correspondiente a 1,66 gr/ml, con la cual se determina la cantidad de ácido cítrico necesaria.



a. Gramera para el peso del ácido cítrico



b. Pipetas para la medición de limoneno y ácido acético

Figura 14. Instrumentos de medición de cantidad de agentes coagulantes

5.2.3. Procedimiento para la coagulación del látex

La coagulación del látex con el ácido acético y el limoneno presentan un protocolo similar, debido a su estado líquido y fácil solubilidad. Para los tratamientos con estos dos coagulantes se mezclaron 80 ml de látex provenientes de las plantaciones del centro de investigación CORPOICA y 80 ml de agua (Bayer, 1972), posteriormente se agregó la cantidad exacta de los tipos de coagulante.

Para el ácido cítrico, el proceso de coagulación inicia con la adición de las diferentes cantidades del mismo a 80 ml de agua, agitando lentamente para solubilizar el sólido por completo. Esta solución es mezclada con 80 ml de látex para estudiar el fenómeno de coagulación.

Tabla 11. Factores y niveles de los tratamientos de coagulación

Tipo de Coagulantes	Niveles de Concentración		
		Proporción	% V - V
ácido acético	Alto	11 ml	6%
	Medio	9 ml	5%
	Bajo	6 ml	3%
ácido cítrico	Alto	19 gr	6,5%
	Medio	15 gr	5%
	Bajo	9 gr	3%
Limoneno	Alto	16 ml	8,9%
	Medio	12 ml	6,7%
	Bajo	8 ml	4,5%

Cada uno de los tratamientos, resultado de las posibles combinaciones de los factores se replicó una vez y el total de tratamientos, factores y niveles se resume en la *Tabla 11*.



Figura 15. Recipientes metálicos empleados para la coagulación de látex

5.2.4. Medición de variables de respuesta.

Para evaluar la acción de los agentes coagulantes sobre el látex de campo, se estudian tres variables de respuesta correspondientes al pH, tiempo de coagulación y masa del coagulo.

Durante todo el proceso de coagulación el pH fue controlado y se tomaron diferentes valores, el primero de ellos inmediatamente después de agregar el agente coagulante y después cada 12 horas hasta la coagulación del látex. Para determinar el pH de las muestras, se emplea un pH- metro, cuyo ánodo debe sumergirse en la muestra, esperar que se estabilice el pH y tomar el valor cuando no presente fluctuaciones.



Figura 16. Medición de pH a las muestras de coagulación

El tiempo de coagulación se toma en el momento en que el látex se coagula totalmente, cuando se observa en el recipiente partículas coaguladas y solución acuosa de color claro, correspondiente a los componentes no cauchosos (ver Figura 17)



Figura 17. Coagulo en el momento en que se toma el tiempo de coagulación

En el momento en el que se obtienen los coágulos, estos se separan del líquido y se les extrae la mayor cantidad de humedad posible. Cuando el coagulo se encuentra seco se procede a pesarlo en una gramera digital como se observa en la *Figura 18*



Figura 18. Gramera empleada para determinar los pesos de coagulo.

5.3. Laminación de coágulos y secado de láminas.

Los coágulos de látex se laminan a un espesor de aproximadamente 3 mm, para ello se emplea la laminadora del laboratorio de Procesamiento de Plásticos y Caucho de la Universidad EAFIT (Ver *Figura 19*), cuyos rodillos deben ser ajustados al espesor deseado. La laminadora se acciona y se introduce el coágulo entre los dos rodillos.



Figura 19. Equipo empleado para la laminación de los coágulos

En total se obtienen 18 láminas de caucho, las cuales son secadas a temperatura ambiente durante 2 días, para eliminar la humedad restante y poder realizar las pruebas mecánicas.



Figura 20. Secado de las láminas de caucho

5.4. Pruebas Mecánicas

Para la ejecución de las pruebas mecánicas se empleó una lámina coagulada con ácido acético y otra con ácido cítrico, debido a que fueron en las que se evidenció mejor resultado cualitativo.

La lámina coagulada con el limoneno no se tuvo en cuenta para estas pruebas, puesto que, aunque el proceso de coagulación se dio dentro del tiempo esperado, se produjo una rápida oxidación en 48 horas, reflejada en el aspecto de la lámina color café y con mal olor (ver *Figura 21*). Este hecho puede estar justificado en que el limoneno es una sustancia natural extraída del aceite de la cascara de los cítricos, lo cual le da una consistencia más densa y grasa, contribuyendo a la rápida oxidación al mezclarse con el látex (Pena, y otros, 2012).



Figura 21. Láminas coaguladas con Limoneno

5.4.1. Reometría de Torque

La reometría de torque permite analizar propiedades tales como la estabilidad térmica, estabilidad al cizallamiento y características reológicas de los polímeros. Esta prueba fue realizada en el Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho y se empleó un Reómetro de torque marca Haake Poly Lab QC, cámara de mezclado marca Haake Rheomix 600 con mezcladores tipo banbury Balanza de densidades Modelo BB 2400 de la firma Mettler, apoyados en la norma ASTM D3182-16 (ASTM International, 2015) y a las condiciones de la *Tabla 12*.

Tabla 12. Condiciones de ensayo Reometría de Torque (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).

	Muestra Ácido acético	Muestra Ácido cítrico
Temperatura de ensayo (°C):	Ambiente	Ambiente
Cámara de mezcla:	Rheomix 600	Rheomix 600
Volumen de la cámara	78	78

	Muestra Ácido acético	Muestra Ácido cítrico
de mezcla (cm3):		
Factor de llenado (%):	70	70
Velocidad de los rotores (r.p.m.):	40	40
Tiempo de prueba (min):	42	60
Cantidad de muestra (g):	38	38
Tipo de rotores:	Banbury	Banbury

5.4.2. Dureza

Para la dureza se utilizó el método de Dureza Shore , siendo está a una escala de medida de la dureza elástica de los materiales, determinada a partir de la reacción elástica del material cuando se deja caer sobre él un objeto. Para esta técnica utilizamos la norma ASTM D2240 – 15, la cual describe el tipo de escala que se utiliza de acuerdo al material. Para las láminas de caucho se utilizara la escala A (Gomas blandas, elastómeros, plásticos) penetrador, cono truncado 35° de ángulo y carga 822 g (ver *Figura 22*), basados en la norma ASTM D2240-15 (ASTM International, 2015).



Figura 22. Medición dureza Shore A.

5.4.3. Espesor

Aunque el valor de las láminas depende en gran proporción del proceso de laminación y el espacio de los rodillos que realizan esta acción, se toman valores de espesor a las láminas obtenidas. Para ello se emplea el medidor de espesor mostrado en la *Figura 23* obteniendo valores en mm leídos en la carátula digital del equipo.



Figura 23. Medidor de espesor empleado en la medición del espesor de las láminas

6. RESULTADOS

6.1. Resultados Caracterización del Látex Natural

Para validar los resultados de las pruebas de caracterización (Viscosidad, Densidad, Porcentaje de sólidos totales y porcentaje de contenido de Caucho Seco) se tiene como referente los resultados obtenidos en pruebas de caracterización realizadas previamente. Ver Anexo 1.

6.1.1. Viscosidad

El resultado obtenido de viscosidad para el látex estudiado fue de 29,5 cP con un porcentaje del 17,7%, confirmando que se empleó la aguja adecuada (ver *Figura 24*). En el trabajo de (Sridee, 2006), se expone que la viscosidad depende de la temperatura y de la concentración del látex, donde el mayor contenido de componentes cauchosos representa mayor viscosidad, teniendo valores entre 20 Cp y 100cP (Sridee, 2006).El valor de viscosidad para el látex estudiado se encuentra dentro del rango propuesto por la bibliografía referenciada y muy probablemente corresponde a un látex con alto contenido de agua, teniendo en cuenta que momentos previos al sangrado del árbol la zona se encontraba en condiciones lluviosas.



Figura 24. Medición de la Viscosidad Látex Natural.

6.1.2. Densidad

Para la medición de esta propiedad se utilizó un hidrómetro, introduciéndolo al interior de una probeta de 80 ml con Látex natural, el valor arrojado fue de 0,97 gr/ml, lo cual nos muestra que el látex no estaba muy denso y estaba presente en un estado líquido similar a la del agua. Esta propiedad varía de acuerdo a las condiciones climáticas del momento de la extracción del látex, del suelo y de la ubicación geográfica y aunque nos encontrábamos en un clima cálido en temporada de verano al noreste del departamento de Antioquia a una temperatura de 26 grados aproximadamente, el día del sangrado se presentaron lluvias.



Figura 25. Medición de la densidad sobre el látex de campo.

6.1.3. pH Látex Natural

Al sumergir el pH-metro al beaker con contenido de látex natural (ver *Figura 26*), el resultado arrojado es de 6.4, evidenciando la naturaleza acida del látex de campo estudiado. Diversos estudios realizados en diferentes clones dieron como resultado un promedio de pH de 6,1, con un rango entre 6,0 y 6,4 considerado ligeramente acido. De acuerdo al trabajo de (Moraes & Moraes, 2008) que establecen que un pH bajo de 6,6 puede indicar inestabilidad de membranas particularmente de los lutoides, el látex trabajado también presenta esta condición, teniendo en cuenta la cercanía del valor de pH obtenido con el reportado en el estudio referenciado. Se considera que para una

explotación el látex debe encontrarse en un pH entre 6,8 y 7,0, lo cual indica que el pH (6,4) obtenido se encuentra por debajo del rango establecido para una buena explotación. Además el pH debe contribuir con el contenido de sacarosa por ser el principal factor de control de la utilización de este parámetro (Perdomo, Vinasco, Garzón, Velásquez, & Rodríguez, 2008).



Figura 26. pH del Látex natural

6.1.4. Porcentaje de solidos totales

De acuerdo a la norma ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014), se pesó un vidrio reloj sobre el cual se agregó 2,5 gr de látex natural y se disolvió en 1 ml de agua, posteriormente se llevó la muestra a un horno a 100°C durante 120 min, finalmente se dejó enfriar y se pesó obteniendo un valor de:

$$\text{Sólidos Totales, \%} = [(C-A)/(B-A)] * 100$$

$$A = \text{Peso del vidrio reloj vacío, gr}$$

$$B = \text{Peso del vidrio reloj con el latex diluido, gr}$$

$$C = \text{Peso del vidrio reloj después del secado, gr}$$

Obteniendo:

A = 22,4 gr

B = 25,9 gr

C = 23,49 gr

$$\% \text{ Sólidos Totales} = (1,09/3,5) * 100\% = \mathbf{31,14\%}$$



Figura 27. Porcentaje de Sólidos Totales.

El porcentaje de sólidos totales fue de 31,14%, valor que indica que al menos una cuarta parte del contenido del látex corresponde a contenido de caucho con otros contenidos de sólidos no cauchosos. El porcentaje de sólidos totales se ve afectado con el tipo de clon de los árboles, sin embargo, en el presente trabajo, el látex es multiclonal de "*Hevea brasiliensis*", acorde a trabajos realizados en el Amazonas en diferentes clones el porcentaje de sólidos totales mayor fue de 46,8% y el menor de 22,7%, con un promedio entre 9 árboles de 36,8%. Esto se relaciona directamente con lo reportado por (Moraes & Moraes, 2008), quienes exponen que valores altos de sólidos totales aumentan la viscosidad y por lo tanto causa reducción en la velocidad de escurrimiento, lo cual indica que a mayor contenido de sólidos, menos extracción de látex y más tiempo gastado en su

escurrimiento (Perdomo, Vinasco, Garzón, Velásquez, & Rodríguez, 2008). De acuerdo al rango reportado en la literatura, el porcentaje de sólidos totales obtenido tiene un valor medio, lo cual resulta beneficioso para la extracción del látex que puede ser mas productiva en tiempo.

6.1.5. Porcentaje de Caucho Seco

Para este porcentaje se utilizó el procedimiento descrito en la norma ASTM D1076-10 (ASTM International, 2014) descrito en el numeral 6.1.5 para el porcentaje de caucho seco.

El coagulo fue laminado hasta alcanzar un espesor de 3 mm. Posteriormente se introdujo a un horno a 70 °C y se pesó en intervalos de 15 minutos hasta que su peso se estabilizo (Ver *Tabla 13*). De acuerdo a los resultados obtenidos observamos que aproximadamente a los 90 min su peso se estabilizo en 5,31 gr

Tabla 13. Datos Porcentaje de Caucho Seco

H₂O	40	gr
Látex	10	gr
Vol. ácido acético	15	ml
Tiempo Coagulación	3	min
Vol. Suero Acuoso	45	ml
Peso Coagulo	15	gr
Peso lámina	10,55	gr
15 min	8,66	gr
30 min	6,29	gr
45 min	5,58	gr
60 min	5,4	gr
75 min	5	gr
90 min	4,8	gr

105 min	4,45	gr
120 min	4,41	gr

Contenido caucho seco = (Peso lámina seca / Peso coagulo)*100%

Contenido caucho seco = (4,41 gr/15 gr)*100%

Contenido caucho seco = 29,4%

El porcentaje de caucho seco fue de 29,4%, mientras el porcentaje de sólidos totales fueron 31,4%, lo cual son valores de suponerse, ya que el caucho seco contiene exclusivamente polímero de Isopreno y que, por lo tanto, los sólidos totales deben contener tanto el caucho seco como los “sólidos no caucho”.

Adicionalmente, el látex natural (sin estabilizantes), presenta además del polímero del Isopreno y de sustancias proteicas y lipídicas, otros compuestos como carbohidratos. Podemos suponer que de acuerdo al procedimiento desarrollado para el porcentaje de caucho seco acorde a la norma ASTM D 1076, el polímero de Isopreno y algunas proteínas y lípidos irán a conformar el total de caucho seco, entonces los carbohidratos y otras sustancias proteicas deberían quedar en la fase acuosa llamada “suero acuoso de látex”, en otras palabras, el líquido lechoso posterior a la coagulación (BLACKLEY, 1997).

6.1.6. Espectrofotometría infrarroja por Transformada de Fourier - FTIR

Este método determina los grupos funcionales de los compuestos existentes en la muestra, utilizando la radiación de la región infrarroja del espectro electromagnético. Las moléculas al absorber dicha energía, responden con distintos movimientos a específicas frecuencias, dependiendo de sus enlaces y su configuración estructural (Cáceres , 2011).

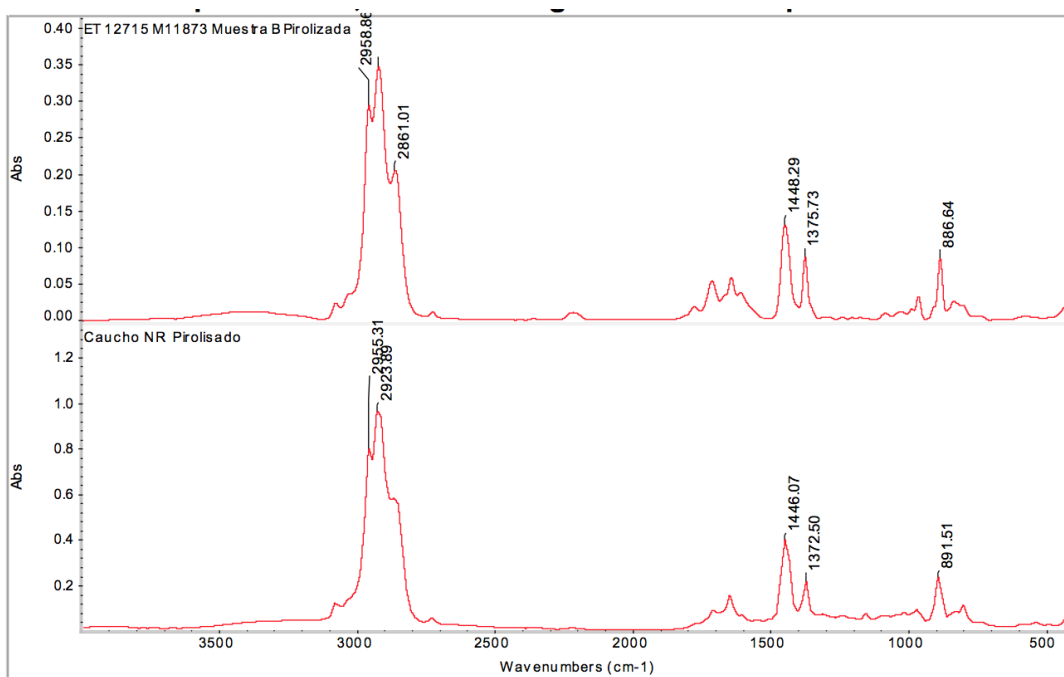


Figura 28. Espectro FTIR – Lamina coagulada con ácido cítrico (Muestra B Piroalizada) (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).

En la *Figura 28*, se observa el espectro infrarrojo, FTIR, de la muestra pirolizada, con absorbancias aproximadamente a números de onda: 2959cm^{-1} , 1448cm^{-1} , 1376cm^{-1} y 887cm^{-1} entre otras. También se incluye comparativo con el espectro de mayor concordancia (98,4%) de las librerías del ICIPC.

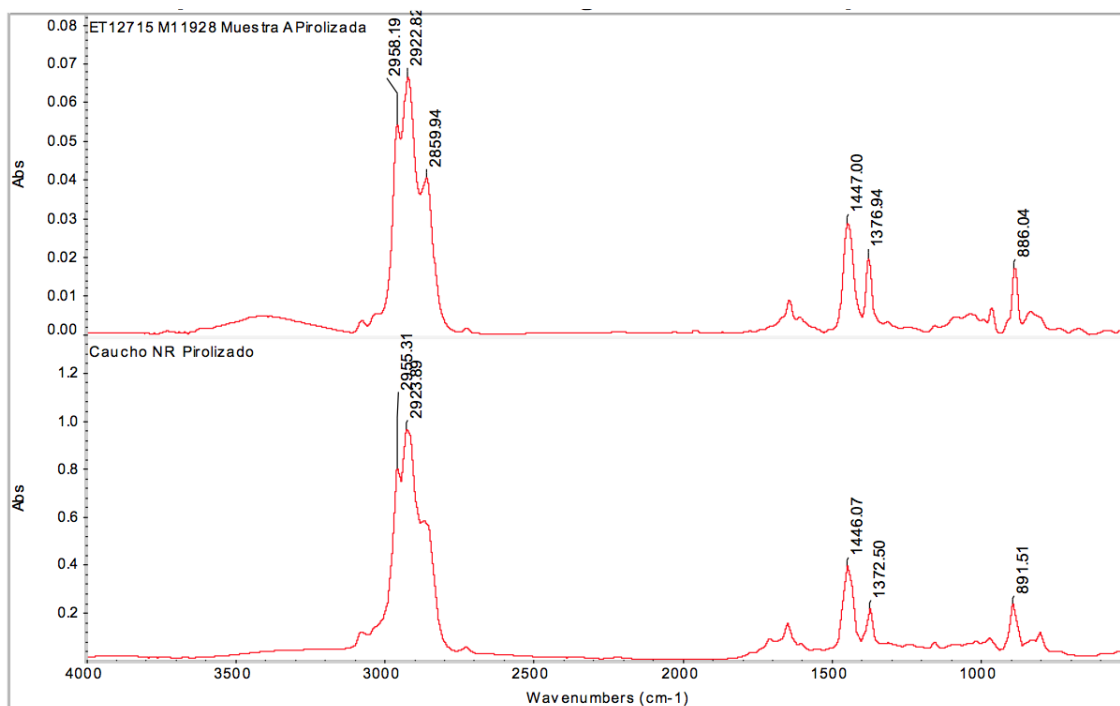


Figura 29. Espectro FTIR – Lamina coagulada con ácido acético (Muestra A Pirolizada) (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).

En la *Figura 29* se observa el espectro infrarrojo, FTIR, de la muestra pirolizada, con absorbancias aproximadamente a números de onda: 2923cm^{-1} , 1447cm^{-1} , 1377cm^{-1} y 886cm^{-1} entre otras. También se incluye comparativo con el espectro de mayor concordancia (98,8%) de las librerías del ICIPC.

De acuerdo a las *Figura 28* y *Figura 29*, observamos que no existe una diferencia significativa entre ambas, pues sus picos son muy similares, por lo cual podemos inferir que el agente coagulante no afecta los grupos presentes y caracterización del látex multiclonal. De acuerdo a la literatura, los picos próximos a la 2850cm^{-1} corresponden a los estiramientos simétrico y asimétrico del grupo metilo. Para la región de 2960cm^{-1} existe un estiramiento simétrico y asimétrico del C-H en el grupo funcional CH_3 . En 1446 y 1376cm^{-1} se observa también una vibración de deformación asimétrica y simétrica del C-H en el grupo metilo y finalmente en 890cm^{-1} un pico asociado a la flexión del C-H fuera del plano en el grupo funcional C=C que se describe como típica de la cadena del

cis-1,4 (Velásquez & Giraldo, 2014). En conclusión, con los dos tipos de coagulantes podemos inferir que poseen espectros muy similares a diferentes cauchos multiclonales, con las bandas atribuibles al poli(cis-1,4-isopreno), sin embargo, se encuentran diferencias en las intensidades de algunas bandas como 2958, 2923, 2859, 1447, 1376 y 886 cm^{-1} que son representativas del caucho natural (Camacho, Reyes, & Lozano, 2014)

6.1.7. Análisis Termogravimétrico, TGA

La *Tabla 14*, la *Figura 30* y la *Figura 31*, resumen los resultados del análisis termogravimétrico de las muestras de caucho coagulados con ácido acético y ácido cítrico, métodos que muestran similitudes en algunos eventos.

Tabla 14. Resultados del análisis de composición por termogravimetria

Perdida en Peso N°	Rango de Temperatura, °C (Caucho con ácido acético)	Rango de Temperatura, °C (Caucho con ácido cítrico)	Porcentaje de perdida en peso, % (Caucho con ácido acético)	Porcentaje de perdida en peso, % (Caucho con ácido cítrico)
1	<113,85	<115,56	2,23	2,1
2	113,85-262,26	115,56-264,40	2,49	8,73
3	262,26-517,49	264,40-517,54	94,9	87,7
4	517,49-869,14	517,54 - 869,27	0,2	1,02
5	>869,14	>869,27	0,181	0,46

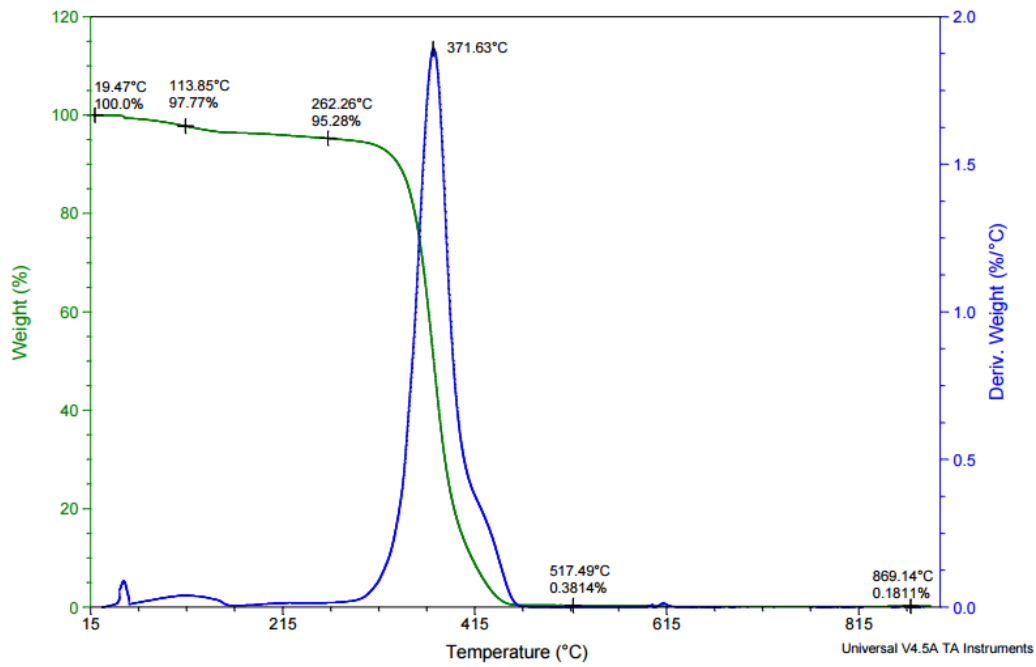


Figura 30. Termograma de la muestra coagulada con ácido acético

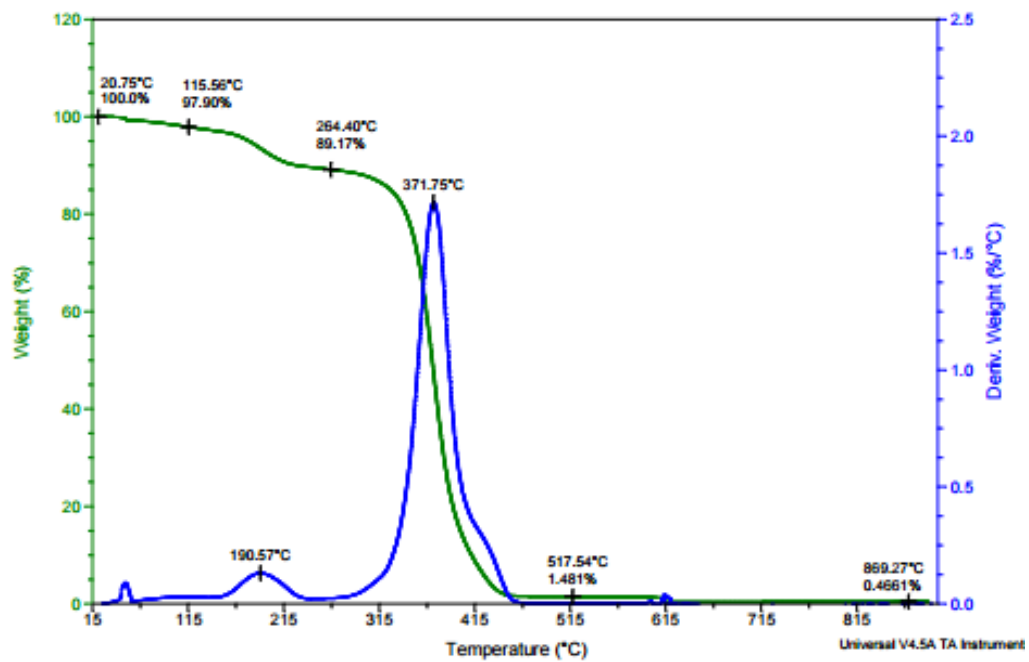


Figura 31. Termograma de la muestra coagulada con ácido cítrico

Se estudian 5 pérdidas de peso, las dos primeras no tan considerables que inician en 115 °C y que reportan pérdidas entre el 2% y 8%. Atribuidas a los componentes más volátiles, agua y elementos no isoprenicos como las proteínas, mientras que la tercera pérdida dada entre 262 °C y 517° C es la más significativa con un porcentaje de 94,9% para la muestra coagulada con el ácido acético y 87,7% para la muestra coagulada con ácido cítrico, pérdidas correspondiente al proceso de pirólisis oxidativa que sufre la cadena polimérica del caucho. Las dos últimas pérdidas reportadas después de 517° C, se relacionan a las cenizas generadas por el aumento de la temperatura (Forrest, 2001).

Al comparar el rango de degradación de la cadena del caucho obtenida en este trabajo que se encuentra entre 262°C y 517°C, con otros trabajos de investigación como el de (Camacho, Reyes, & Lozano, 2014) y (Caceres, 2011) donde este rango finaliza en 465 C, se puede concluir que el látex estudiado presenta mayor estabilidad con respecto al aumento de la temperatura.

Los resultados mostrados en las tablas se confirman en los termogramas de cada una de las muestras, *Figura 30* y *Figura 31* que aunque las láminas estudiadas se obtienen con dos coagulantes diferentes, el ácido acético y ácido cítrico, el comportamiento del caucho es muy similar con el aumento de su temperatura, debido a que se empleó la misma materia prima (látex de campo natural de San Jose del Nus).

6.1.8. Calorimetría diferencial de Barrido, DSC

Tabla 15. Resultados de la calorimetría diferencial de barrido

Transición	Temperatura de Transición, C muestra con ácido acético	Calor de transición AH(J/g)ácido acético	Temperatura de Transición C muestra ácido cítrico
Vítrea	-64,84	-	-64,46
2	-2,23	1.946	

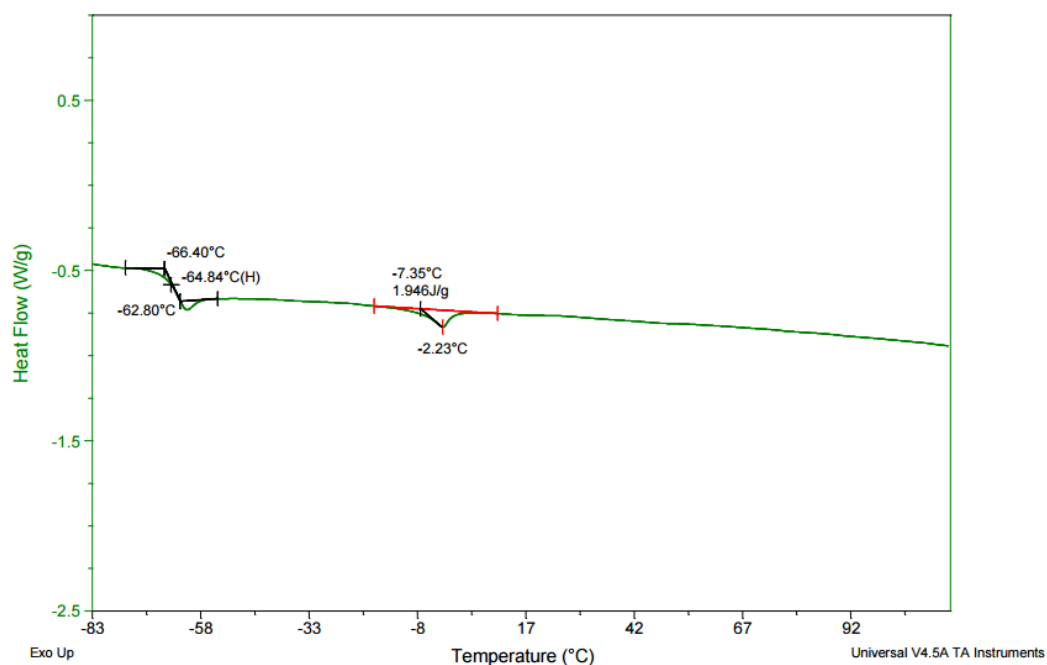


Figura 32. Termograma DSC, coagulación ácido acético.

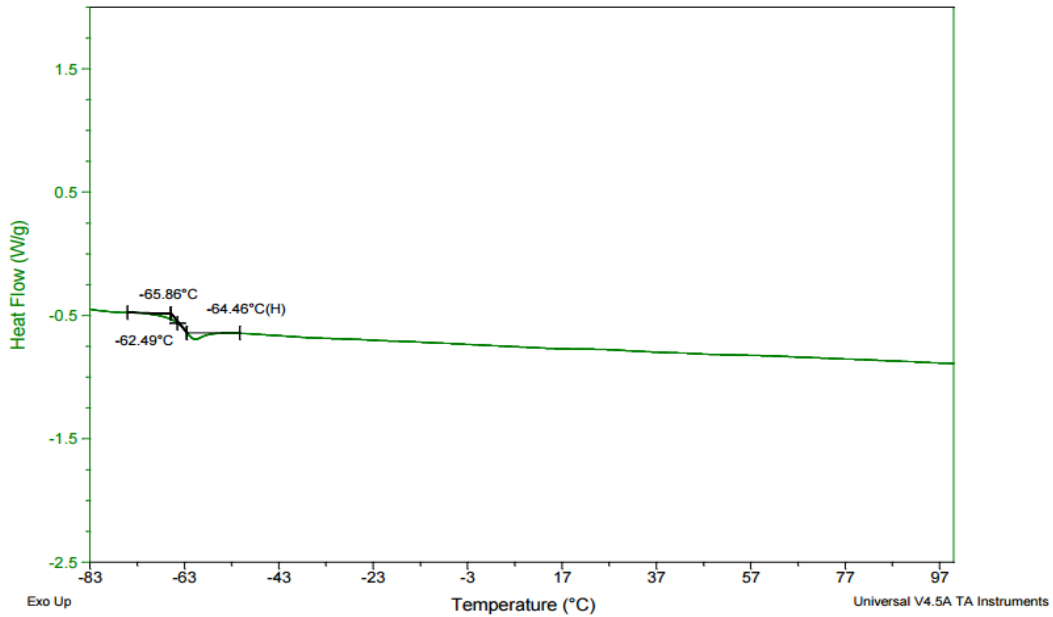


Figura 33. Termograma DSC, coagulación ácido cítrico.

Como resultado de la calorimetría diferencia de barrido, se muestra que las dos muestras estudiadas presentan el primer pico en -64°C (ver *Tabla 15*), correspondiente a la temperatura de transición vítrea de acuerdo a lo mostrado en la *Figura 32* y *Figura 33*. En esta temperatura el polímero toma las características de un vidrio, como la dureza, rigidez y fragilidad (Billmeyer, 2004).

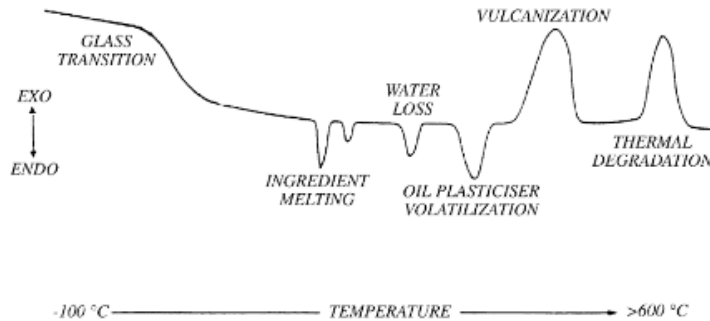


Figura 34. Comportamiento de elastómeros en una prueba DSC (*Forrest, 2001*)

Por otra parte, en el trabajo realizado por (Hamdan, Hashim, Muhamad, & Hassam, 2000), se reportan temperaturas de transición vítreas para el caucho natural proveniente del “*Hevea brasiliensis*” desde -73°C hasta -56°C, según su concentración, rango dentro del que se encuentran los valores obtenidos de esta investigación, de -64,84 °C y -64,46°C.

En el momento en que se logra la temperatura de transición vítrea hay una reacción endotérmica en la que no se libera calor, mientras que con la muestra coagulada con ácido cítrico se presenta un segundo pico a los -2,23°C en los hay un flujo de calor de 1.946 j/g, lo cual puede indicar la presencia de un compuesto de características diferentes que puede ocasionar este comportamiento.

6.2. Resultados Evaluación de Coagulantes

Después de realizar las 18 pruebas de coagulación de látex, con los agentes de coagulación ácido acético, ácido cítrico y limoneno a los niveles alto, medio y bajo, se obtienen los resultados expuestos en la Tabla 16 , los cuales se ingresan al software “R” para realizar un análisis de varianza ANOVA a cada una de las variables de respuesta estudiadas, pH, peso del coagulo y tiempo de coagulación.

Tabla 16. Variables de Respuesta para cada tratamiento

Bloque	Tipo de Coagulante	Concentración (%v-v)	pH	Peso Coagulo (g)	Tiempo de Coagulación (h)
1	Lmn	Alto	5,96	35,06	13
1	Ac	Medio	2,45	35,39	25

Bloque	Tipo de Coagulante	Concentración (%v-v)	pH	Peso Coagulo (g)	Tiempo de Coagulación (h)
1	AA	Medio	3,13	27,67	25
1	Ac	Bajo	2,8	35,21	24
1	Lmn	Bajo	6,1	31,04	11
1	AA	Bajo	3,6	28,75	24
1	AA	Alto	3,02	23,99	25
1	Ac	Alto	2,33	39,39	23
1	Lmn	Medio	6,07	32,34	11
2	Lmn	Alto	5,91	33,39	11
2	Lmn	Medio	6,01	31,49	11
2	AA	Bajo	3,29	29,12	23
2	Ac	Medio	2,32	40	23
2	Ac	Bajo	2,7	36,3	24
2	AA	Medio	3,12	18,6	25
2	Ac	Alto	2,46	40,82	25
2	AA	Alto	3,0	15,41	23
2	Lmn	Bajo	6,18	29,73	13

**Factor Agente de Coagulación. AA, ácido acético; AC, ácido cítrico; -Lmn, limoneno*

Para determinar si hay diferencias significativas entre las diferentes concentraciones de los agentes coagulantes, correspondientes al ácido acético, ácido cítrico y limoneno, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para cada una de las variables de respuestas, teniendo como supuestos la normalidad, la igualdad de varianza y la independencia de residuales, los cuales fueron verificados.

6.2.1. ANOVA para la variable de respuesta pH

Tabla 17. Tabla ANOVA para el pH

Fuente	Suma de Cuadrados	Df	Valor F	Valor-P
Intercepto	275.733	1	32460.44	2.2e-16
A:A_coagulante	42.020	2	2473.3937	4.635e-13
B:Concentración	0.367	2	21.5873	0.0003677
AB	0.051	4	1.5134	0.2775576
Residuales	0.76	9		

Los resultados de la tabla ANOVA para la variable de respuesta pH, evidencian que los dos factores estudiados, agente coagulante y concentración, presenta diferencias significativas con un 99,82 % de confianza debido a que su valor P está por debajo de 0,05.

6.2.2 ANOVA para la variable de respuesta peso de coagulo

Tabla 18. Tabla ANOVA para el peso de coagulo

Fuente	Suma de Cuadrados	Df	Valor F	Valor-P
Intercepto	17653.2	1	1710.8508	1.406e-11
A:A_coagulante	588.6	2	28.5232	0.0001273
B:Concentración	1.8	2	0.0880	0.9165391
AB	119.3	4	2.8899	0.0857630
Residuales	92.9	9		

Teniendo en cuenta los valores P, se evidencia que únicamente los diferentes niveles del factor agente coagulante modifican significativamente los resultados del peso del coagulo obtenidos en el proceso de coagulación, con un valor P de 0.0001273 mucho menor a 0,05 con un 88,43% de confianza

6.2.3. ANOVA para la variable de respuesta Tiempo de coagulación

Tabla 19. Tabla ANOVA para el tiempo de Coagulación

Fuente	Suma de Cuadrados	Df	Valor F	Valor-P
Intercepto	7160.1	1	6137.1905	4.554e-14

Fuente	Suma de Cuadrados	Df	Valor F	Valor-P
A:A_coagulante	616.8	2	264.3333	1.016e-08
Concentración	0.1	2	0.0476	0.9537
AB	3.6	4	0.7619	0.5756
Residuales	10.5	9		

Al igual que para el peso del coagulo el factor que presenta diferencias significativas corresponde al agente coagulante con un valor de 4.5×10^{-14} , valor mucho menor a 0,05 con un porcentaje de confianza de 98,34%.

6.2.4. Test de Rangos Múltiples de Tukey

Una vez realizado el Análisis de Varianza, se rechazó la hipótesis nula H_0 de que no había diferencia entre los tratamientos y se aceptó la hipótesis alterna H_a encontrado diferencias significativas entre los tratamientos, por lo cual es conveniente analizar que medias son distintas. Para esto, a través del método de la diferencia significativa honesta propuesto por Tukey o método HSD (Honestly Significant Difference) analizamos q tratamientos concretos producen mayor efecto o cuales son los tratamientos diferentes entre sí (Kuehl, 2001)

Este método es cualitativo, ya que le asigna grupos (letras) a cada una de las figuras, obteniendo de esta manera los grupos homogéneos. Letras similares indican que no existen diferencias significativas entre las medias, letras diferentes indican que existen diferencias significativas.

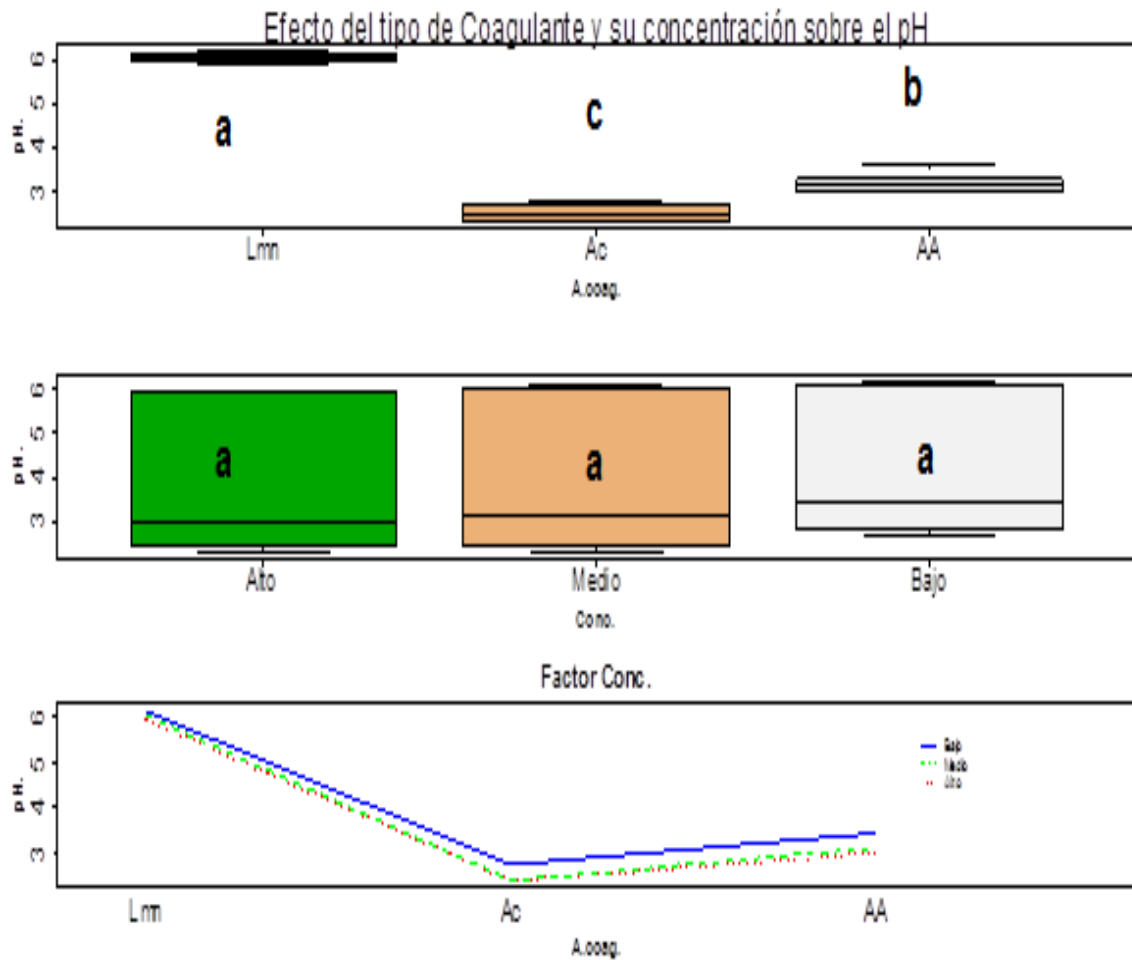


Figura 35. Efecto del Tipo de Coagulante y la Concentración sobre el pH

El efecto del tipo de coagulante sobre el pH (Ver *Figura 35*) muestra que no hay interacción entre los diferentes grupos, pues se observa que a cada uno de ellos se le asignó una letra diferente, lo que indica que afectan de manera diferente el pH. Sin embargo para la concentración se observa que no hay efectos significativos, lo que nos indica que el factor de la concentración no afecta el pH independientemente del % V-V de la concentración, ya sea alta, media o baja.

Según diversos autores el pH idealmente para una correcta coagulación y posterior laminación del caucho se debe dar en valores entre 4,5 y 6, por lo cual se puede inferir

que el Limoneno fue en Agente coagulante que obtuvo los valores más cercanos a dicho rango, sin embargo, teniendo en cuenta que las láminas coaguladas con este agente tuvieron una oxidación rápida en menos de 24 h, descartamos la posibilidad de inferir que este sea el mejor tipo de coagulante. Para el ácido cítrico y ácido acético se observan valores de pH más bajos y a su vez esto afecta directamente su tiempo de coagulación.

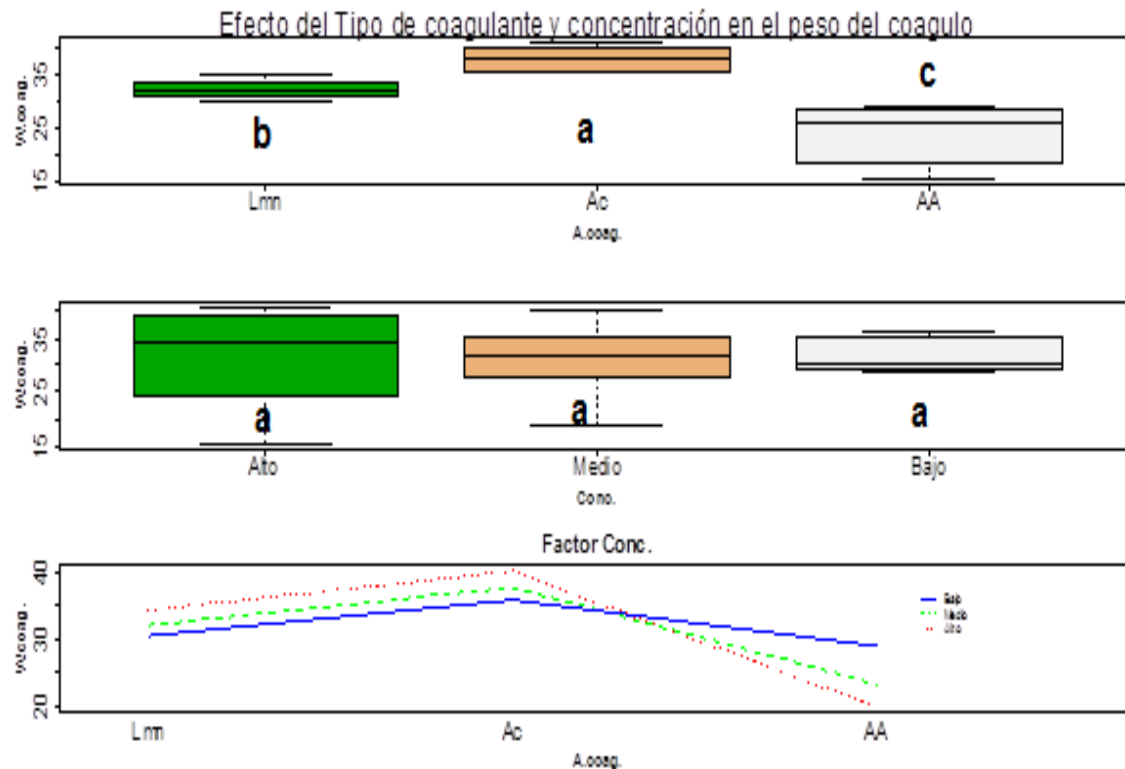


Figura 36. Efecto del Tipo de Coagulante y la Concentración sobre el Peso del Coagulo

Para el peso del coagulo (Ver Figura 36), se observa que hay diferencias significativas entre esta variable de respuesta y el tipo de coagulante, ya que con cada uno de estos se ve afectado de manera diferente el peso. Para la concentración al igual que para todas las demás variables de respuesta no existen diferencias significativas.

Para la variable de respuesta (tipo de coagulante) es importante tener en cuenta que su variación está directamente relacionada con un porcentaje de humedad asociado a cada uno de los tipos de coagulantes y al movimiento generado en medio del transporte desde

donde se realizó todo el proceso de caracterización y coagulación, lo que ocasiono en algunos de los coágulos grumos a su alrededor.

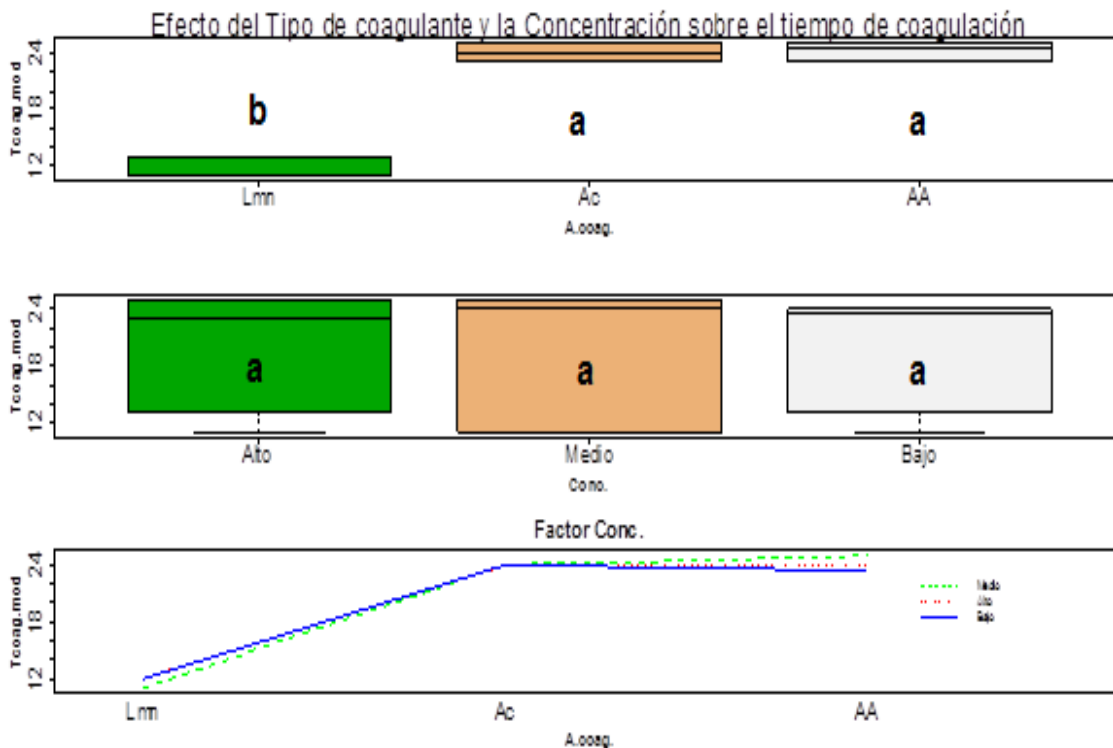


Figura 37. Efecto del Tipo de Coagulante y la Concentración sobre el tiempo de coagulación.

Para el efecto de los Agentes coagulantes (Ver *Figura 37*) sobre el Tiempo de coagulación se observa que el ácido cítrico y el ácido cítrico presentan una interacción similar sobre esta variable de respuesta, ya que sus tiempos oscilan entre 23 y 25 horas, mientras que para el Limoneno el tiempo está entre 11 y 13 horas. Sin embargo, para la concentración al igual que la gráfica anterior del pH no afecta significativamente esta variable de respuesta.

Acorde a la literatura, en el departamento de Antioquia, los tiempos que los caucheros se demoran en el proceso de coagulación es de aproximadamente 24 a 48 horas a temperatura ambiente, valores que se acercan al reportado por el ácido cítrico y el acético

en esta investigación, lo cual además se corrobora en los resultados reportados en las pruebas mecánicas, descritas más adelante.

6.2.5. Análisis Discriminante Canónico

El Análisis Discriminante es una técnica estadística multivariante cuya finalidad es analizar si existen diferencias significativas entre los tratamientos respecto a un conjunto de variables de respuesta. En el caso de que existan, permite evaluar y analizar el efecto de las variables de respuesta en el factor principal, que es el que le otorga una mayor variabilidad.

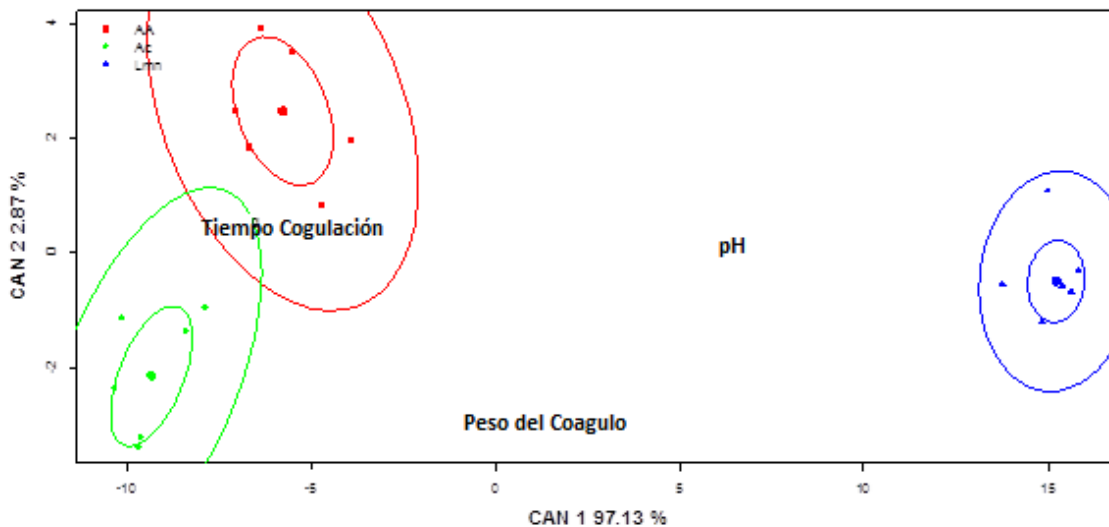


Figura 38. Análisis discriminante canónico del Agente Coagulante respecto al pH, peso del coágulo y tiempo de coagulación

La *Figura 38* se realizó para el factor más importante, el agente coagulante, ya que es este factor el que presenta diferencias más significativas, donde se analiza como se comportan los diferentes tipos de coagulantes respecto a las tres variables de respuesta. A partir de esta, se puede afirmar con un 97,13% de confianza, que el Limoneno se diferencia del ácido cítrico y el ácido acético por su pH y peso de coágulo, ya que este presentaba los valores de pH y peso de coágulo más alto, diferente al ácido cítrico y

acético que puede inferirse tiene comportamientos similares en el Tiempo de coagulación de aproximadamente entre las 22 y 24 horas.

6.2.6. Analisis de Regresión Múltiple

La regresión múltiple, permite estudiar la relación entre diferentes variables dependientes y una sola variable dependiente, con el fin de analizar las diferentes relaciones existentes a partir de dicha variabilidad, es decir, permite seleccionar las variables que más influyen en la respuesta y a su vez descartar las que no, detectando además las interacciones tanto de las variables de respuesta como los factores (Barón, 2000).

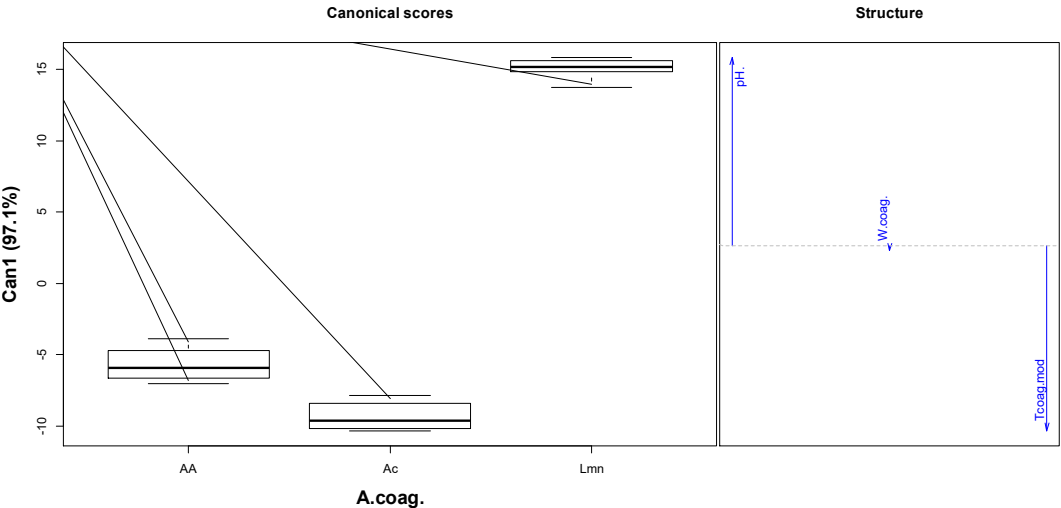


Figura 39. Regresión múltiple para los Agentes de Coagulación

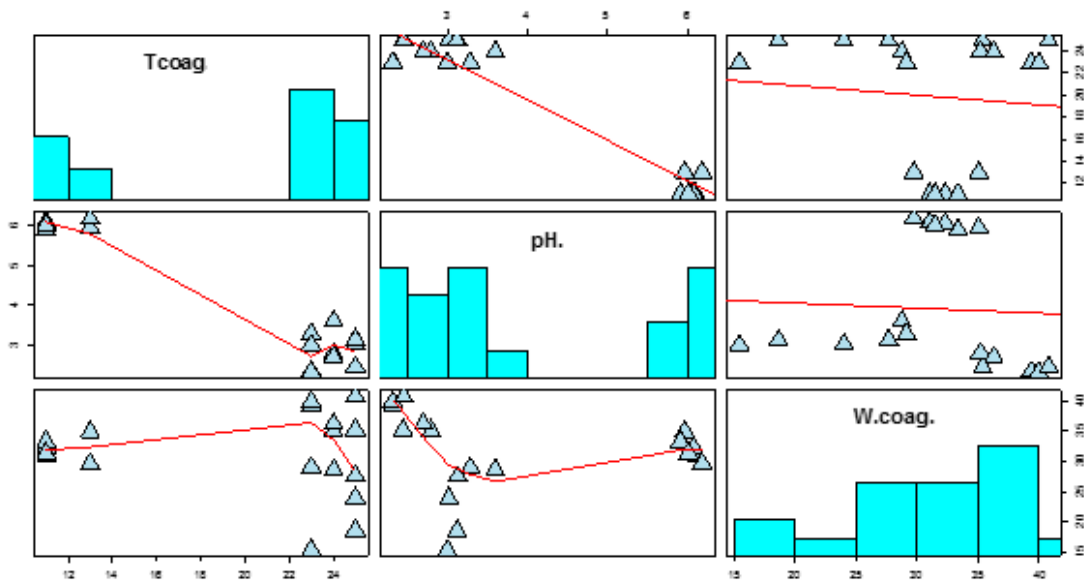


Figura 40. Regresión Múltiple Variables de Respuesta

En la Figura 39 y Figura 40, se observa la interacción de las diferentes variables de respuesta, respecto a cada uno de los agentes de coagulación, confirmando una vez más que el peso de coagulo no es una variable de respuesta influenciada, ya que no tiene variabilidad con el cambio de agente coagulante, mientras que para el pH con el limoneno es alto y por ende su tiempo es menor, mientras que para el ácido acético y cítrico su pH es bajo y su tiempo de coagulación alto.

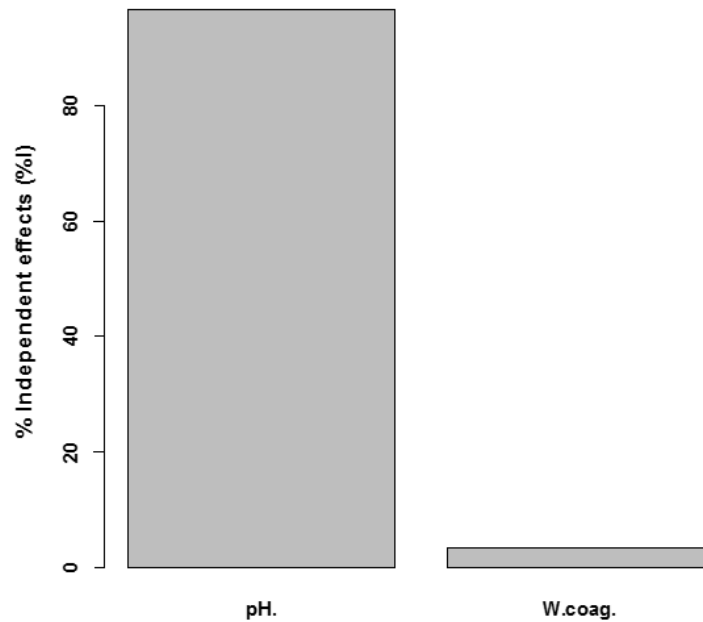


Figura 41. Influencia del pH y peso del Coagulo en el Tiempo de Coagulación

Acorde con los resultados analizados previamente, concluimos que la variable de respuesta más importante es el tiempo de coagulación, puesto que es la que se ve afectada mayoritariamente con las demás variables de respuesta y en la cual se encuentra una interacción y diferencia significativa con respecto a las demás variables. De acuerdo a la literatura el tiempo de coagulación para los heveicultores en el departamento de Antioquia es de 24 a 48 horas, por esto la *Figura 41*, muestra como varían las demás variables de respuesta (pH y W. coagulo) con respecto al tiempo de coagulación, observando que solo el pH tiene una dependencia importante del tiempo de coagulación.

6.3. Resultados Pruebas Mecánicas

6.3.1 Reometría de Torque

La Figura 42, Figura 43, Tabla 20 y Tabla 21, muestran los resultados de la Reometría de Torque de las muestras de caucho coaguladas con ácido acético y ácido cítrico respectivamente. En ellas se analiza los intervalos de torque realizado por el material y las temperaturas registradas a lo largo de este proceso.

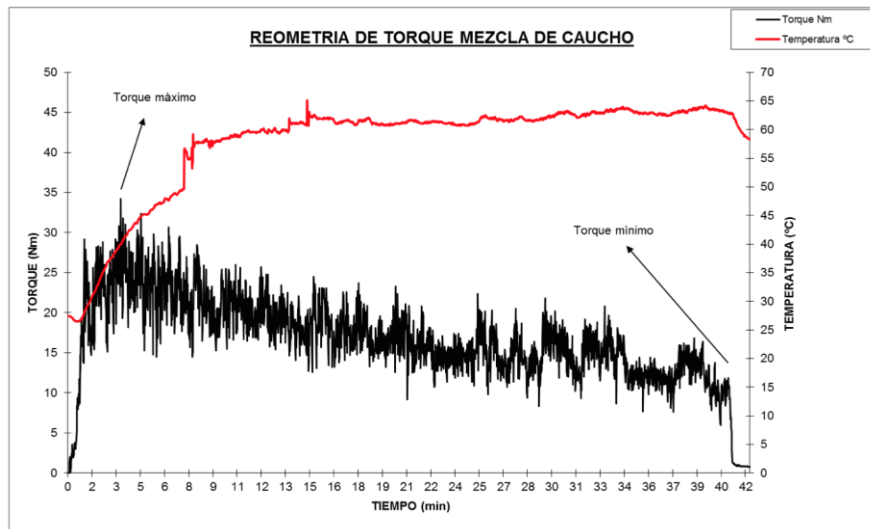


Figura 42. Resultado Reometría de torque Coagulación con ácido acético (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).

Tabla 20. Observaciones Reometría de torque Coagulación con ácido acético (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).

Características	Torque (N.m)	Tiempo (min)	Tiempo (min:seg)
Torque máximo	34,2	3,38	3:23

Características	Torque (N.m)	Tiempo (min)	Tiempo (min:seg)
Torque mínimo	6	40,18	40:11:00

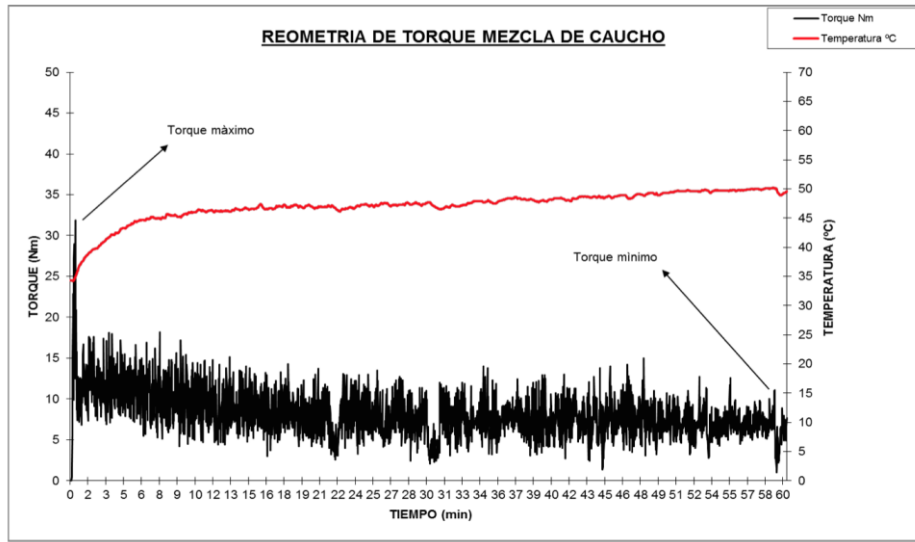


Figura 43. Resultado Reometría de torque Coagulación con ácido cítrico (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).

Tabla 21. Observaciones Reometría de torque Coagulación con ácido cítrico (Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC, 2016).

Características	Torque (N.m)	Tiempo (min)	Tiempo (min:seg)
Torque máximo	31,9	0,49	0:29
Torque mínimo	1	59,1	59:06:00

De acuerdo a la *Figura 42*, se observa que para el caucho coagulado con ácido acético el torque oscila entre 34, 2 y 16 Nm alcanzando temperaturas por el fenómeno de cizallamiento de 67°C y la menor de 18°C, mientras que en la *Figura 43* para el caucho coagulado con ácido cítrico se observa que el torque se encuentra en un intervalo de 11 y 31,9 Nm, alcanzando temperaturas entre 24°C y la mayor de 50 °C.

De acuerdo a los resultados se puede concluir que la coagulación con ácido cítrico es más viable para aplicaciones del caucho donde se necesitan deformar este material, pues se requiere menor energía para realizar esta acción, lo cual se refleja en la curva de temperatura mostrada la cual no aumenta como si lo hace la lámina coagulada con ácido acético, cuyos rangos de torque son más amplio y los movimientos de cizalla generan mayores valores de temperatura. Por otra parte para el ácido acético, el torque cayo a cero aproximadamente a los 40 minutos, mientras que para el ácido cítrico durante los 60 minutos de ensayo no se presentó caída de torque.

6.3.2. Dureza

Tabla 22. Dureza de las láminas de caucho

	Concentración	Dureza Replica 1 (Shore A)	Dureza Replica 2 (Shore A)
Ácido acético	3%	22	20,4
	5%	20,4	21,4
	6%	17,4	19
Ácido cítrico	3%	20,4	13,8
	5%	15,2	14
	6,5%	18,6	14,6
Limoneno	8,90%	16,4	21,6
	6,70%	21,4	23,4
	4,50%	18	22,8

Aunque las láminas de caucho no fueron vulcanizadas, estado en el que normalmente se toman los valores de dureza por lo que no es posible compararlos con los valores encontrados en la literatura, se tomaron mediciones de las láminas de caucho para comparar su comportamiento de acuerdo al agente coagulante que fue empleado para la obtención de la lámina. De acuerdo a los resultados, se observa que aunque las variaciones de dureza no son tan significativas la que presenta un valor más bajo es la coagulada con ácido cítrico al 5% con un dureza de 14.6 Shore A, mientras que el que presento el valor más alto de dureza fue la lámina coagulada con limoneno con 22 Shore A. Teniendo en cuenta las variaciones de esta dureza se puede concluir que el uso de los diferentes agentes de coagulación afecta la dureza en sus laminar, observando que el limoneno fue el agente de coagulación con la dureza más alta y el ácido cítrico quien presento los valores más bajos.

6.3.3. Espesor

Tabla 23. Espesores para las láminas de caucho

	Concentración	Espesor Replica 1 (mm)	Espesor Replica 2 (mm)
Ácido acético	3%	2,3	2,7
	5%	2,5	2,7
	6%	2,2	2,3
Ácido cítrico	3%	2,2	2
	5%	2,0	1,9
	6,5%	2,8	2,4
Limoneno	8,90%	2,5	2,6
	6,70%	3,0	2,4
	4,50%	2,3	2,3

De acuerdo a los resultados obtenidos en la Tabla 23, observamos que el espesor de las láminas se encuentra en una escala de 2 a 2,6 mm en su mayoría; sin embargo, algunas obtuvieron unos valores más elevados de 2,8 y 3,0 mm, esto puede deberse a que la laminación se llevó a cabo en una laminadora de escala industrial y la mayoría de estas eran de un diámetro muy pequeño. Además, en el proceso de coagulación se transportaron los recipientes alrededor de 3 horas, lo que causó movimiento y deformación en medio de la coagulación, por lo cual varias de ellas tenían una tendencia a coagularse más rápido en un lado que en otro y por ello un porcentaje de humedad alto en algunas partes de la lámina.

7. CONCLUSIONES

Los agentes trabajados son aptos para la coagulación del látex de campo multiclinal, extraído del centro de investigación CORPOICA de San José del Nus, ya que al adicionar el ácido acético, ácido cítrico y limoneno se forman coágulos con un peso adecuado para la formación de láminas de caucho. Por otra parte, los resultados de caracterización del látex demuestran la viabilidad de este para el proceso de coagulación con un porcentaje de sólidos totales de 31.14% y un contenido de caucho seco de 29.4%.

Pese a que se encontraron pocos trabajos orientados a la evaluación de agentes de coagulación para la producción de láminas de caucho natural, existen diversos estudios que afirman que el ácido cítrico como agente coagulante da como resultado propiedades similares a las del ácido acético. Además, de acuerdo a los resultados de este trabajo de investigación, se determina que el tiempo de coagulación se da en el mismo lapso de tiempo que para el ácido acético en un rango entre 21 y 24 horas.

El proceso del beneficio del látex, según la literatura demuestra que las sustancias comúnmente utilizadas para el proceso de coagulación, ácido acético y ácido fórmico afectan la salud de quienes participan en su manipulación. Sin embargo, el ácido cítrico mostró tener propiedades mecánicas y químicas similares a las del ácido acético, como las características similares de acidez, que al hacer contacto con las fuentes de agua no presenta impactos tan fuertes sobre el ecosistema.

Con el diseño de experimentos factorial 3^2 , fue posible determinar que las variaciones de las concentraciones empleadas para los diferentes agentes coagulantes no afectan los resultados sobre las tres variables de respuesta (pH, peso del coágulo y tiempo de coagulación), mientras que el tipo de agente coagulante sí afecta dichos resultados. Aunque para el pH y el tiempo de coagulación, el uso del limoneno como agente coagulante presenta resultados más acordes a los reportados en la literatura y más viables para el proceso, esta opción de agente coagulante se descarta debido a que las láminas obtenidas no son de la calidad necesaria para la aplicación del caucho natural. Las variables de respuesta con el uso del ácido acético y ácido cítrico son muy similares, pero teniendo cuenta que se busca un agente coagulante alternativo se considera que el ácido cítrico a la concentración baja es la mejor opción.

El limoneno como agente de coagulación alternativo presentó propiedades adecuadas para la coagulación como un pH alto de aproximadamente 5,5 y 6, y un tiempo de coagulación de 12 horas. Sin embargo, al ser una sustancia natural extraída del aceite de las cáscaras, presentó una oxidación muy rápida, razón por la cual se descartó como agente coagulante alternativo. Consecuencia que puede deberse a que la sustancia utilizada durante esta investigación fue comercial y por ende puede tener algunas impurezas y/o otros químicos adicionales.

Finalmente, al aplicar las pruebas mecánicas a las láminas, la dureza no representó variaciones considerables, mientras que al realizar las pruebas de reometría de torque, las láminas coaguladas con ácido cítrico demostraron que necesitan un menor gasto energético para su deformación, con unos valores en el torque mucho menor a las láminas coaguladas con el ácido acético, hecho que se hace viable para las diferentes aplicaciones del caucho natural.

8. RECOMENDACIONES

Referente a las diferentes pruebas realizadas, se recomienda hacerlas a una escala mayor, teniendo presente algunas pruebas mecánicas de medición importantes, como el Índice de Retención de Plasticidad PRI, el cual no se pudo realizar en este Proyecto, ya que se necesita una cantidad aproximada de 300 gramos por lamina.

Se recomienda además, realizar la evaluación del Limoneno como Agente de Coagulación, con la extracción del aceite de las cáscaras de los cítricos propiamente, con el fin de que, al ser un componente totalmente orgánico y natural, podría evidenciarse una mejor laminación y mayor durabilidad, puesto que en muchas de las propiedades se demostró que son adecuadas para su utilización en el proceso de coagulación.

Además, con el objetivo de tener una evaluación completa de la viabilidad de estos tres tipos de agentes coagulante, se sugiere también realizar un análisis económico, teniendo como precedente los principales lugares de plantación de látex natural y costo de cada uno de los agentes coagulantes.

BIBLIOGRAFÍA

- Andrade, M., & Prada, L. (2005). *Diseño Básico de una Planta Procesadora de Látex de Caucho Natural para Diferentes Capacidades de Producción*. Bucaramanga.
- Asoheca. (2008). *Beneficio del látex de caucho natural*.
- ASTM D 3194 - 04. (s.f.). *Standard Test Method for Rubber From Natural Sources—Plasticity Retention Index (PRI)1*.
- ASTM International. (2010). *Análisis Termogravimétrico*.
- ASTM International. (2013). *Standard Practice for General Techniques for Obtaining Infrared Spectra for Qualitative Analysis*.
- ASTM International. (2014). *Standard Specification for Rubber- Concentrated, Ammonia Preserved, Creamed, and Centrifuged Natural Latex*.
- ASTM International. (2015). *Standard Practice for Rubber—Materials, Equipment, and Procedures for Mixing Standard Compounds and Preparing Standard Vulcanized Sheets*.
- ASTM International. (2015). *Standard Test Method for Rubber Property—Durometer Hardness*.
- ASTM International. (2015). *Standard Test Method for Transition Temperatures and Enthalpies of Fusion and Crystallization of Polymers by Differential Scanning Calorimetry*.
- Baimark, & Niamsa. (2009). *Study on wood vinegars for use as coagulating and antifungal agents on the production of natural rubber sheets*. Obtenido de <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0961953409000695>
- Barón, F. (2000). *Apuntes de Bioestadística*.
- Bayer. (1972). *Manual para la Industria del Caucho*.
- Billmeyer, F. W. (2004). *Ciencia de los Polímeros*. Reverté.
- Blackley. (1997). *Polymer Latices: Science and Technology. Types of Latices*. En C. & Hall (Ed.). Reino Unido.

- Cáceres , A. (2011). *ESTUDIO DE CARACTERIZACION FISICOQUIMICA DE TEX NATURAL PROVENIENTE DE HEVEA BRASILIENSIS POR MEDIO DE TERMOGRAVIMETRIA*. Universidad Industrial de Santander.
- Camacho, A., Reyes, H., & Lozano, A. (2014). Análisis y caracterización fisicoquímica del látex de caucho especie Hevea Brasiliensis. *Revista Tumbaga*, 83-97.
- Castrillon, Gonzalez, & Paris. (2015). Determinación de las propiedades fisicoquímicas del caucho natural según el agente coagulante empleado.
- Confederación Cauchera Colombiana. (2013). *Metodología del Censo de Unidades Productoras de Plantaciones de Caucho – UPPC, en Once Municipios de Antioquia y Tres Municipios de Córdoba*. Bogotá.
- Escobar, C. (2004). *El cultivo del caucho (Hevea Brasiliensis Muell) con enfoque agroforestal*. Florencia.
- Ferreira, V., & Rego, I. (2005). The use of smoke acid as an alternative coagulating agent for natural rubber sheet's production. *Bioresource*, 605-609.
- Finagro. (2008).
- Forrest, M. (2001). *Rubber Analysis- Polymers, Compounds and Products*. RAPRA Technologic.
- Galli, V., & Olmo, N. (2000). *Development and validation of a capillary electrophoresis method for the measurement of short-chain organic acids in natural rubber latex*.
- Giraldo, D., & Velasquez, S. (2014). *Caracterización y evaluación del tiempo de vulcanización de caucho natural colombiano obtenido de tres variedades clonales de hevea brasiliensis*. Medellín.
- Gobernación de Antioquia. (2014). El caucho en Colombia.
- Hamdan, S., Hashim, D., Muhamad, M., & Hassam, J. (2000). Thermal Analysis of Natural Rubber Hevea brasiliensis Latex. *Journal Rubb*, 25-33.
- IHS Markit. (2014). Chemical Economics Handbook Natural Rubber.
- Instituto de Investigación y Capacitación del Plástico y Caucho, ICIPC. (2016). *Reometría de Torque*.
- Kohjiya, S., & Ikede, Y. (2014). Improving the sustainable development of natural rubber (NR). *Chemistry, Manufacture and Applications of Natural Ruber*, 385-394.
- Kuehl, R. (2001). *Principios estadísticos para el diseño y analisis de experimentos*.

- Lozano, A., Sierra, G., & Gallego, J. (2013). *Efecto de la variación de la concentración de ácido fórmico y ácido acético en el proceso de coagulación del látex proveniente del caucho natural hevea brasiliensis.*
- Martinez, A. (2007). *Consideraciones técnicas para el establecimiento y cultivo de caucho.* Villavicencio.
- Martinez, H. (2005). *La Cadena del Caucho en Colombia.* Bogotá.
- Medina, G. (2005). *El Caucho, una oportunidad de valor agregado.* Bogota.
- Ministerio de Agricultura y Desarrollo Rural. (2014). Subsector Heveícola Colombiano.
- Moraes, V., & Moraes, L. (2008). Desempenho de clones de copa de seringueira resistentes ao mal das-folhas. 1495-1500.
- Nikulinn, S., Akatova, I., Sedykh, & V. (2005). Coagulation of Latex in the Presence of Viscose Fiber and Properties of the Resulting Rubbers, Rubber Stocks, and Vulcanizates. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 1351-1354.
- Nikulinn, S., & Akatova, I. (2005). *Coagulation of Latex in the Presence of Viscose Fiber and Properties of the Resulting Rubbers, Rubber Stocks, and Vulcanizates.* Obtenido de <http://link.springer.com/article/10.1007/s11167-005-0513-7>
- Pena, A., Veiga, S., Sapelli, M., Martinez, N., Marquez, V., Dellecasa, y otros. (2012). Limonene oxidation by molecular oxygen under solvent-free conditions: the influence of peroxides and catalysts on the reaction rate. *Reaction Kinetics Mechanisms and Catalysis*, 263-275.
- Perdomo, G., Vinasco, C., Garzón, F., Velásquez, J., & Rodríguez, W. (2008). Diagnostico del látex en árboles con fuste de Hevea brasiliensis injertados en la copa con clones de Hevea pauciflora en el Piedemonte Amazónico .
- Sarabia, A. (2014). Comparación de dos métodos de coagulación del látex (Hevea brasiliensis) en el Magdalena Medio Colombiano.
- Sridee, J. (2006). RHEOLOGICAL PROPERTIES OF NATURAL RUBBER LATEX.
- The International Organization for Standardization. (1997). ISO 387:1977.

ANEXOS

Anexo 1. Promedio Resultados Pruebas de Caracterización

Tabla 1. Promedio de pruebas realizadas de viscosidad

Prueba N°	Viscosidad cP
1	35
2	25
3	29,5
Promedio	29,5
Desv. Estandar	5,0

Tabla 2. Promedio de las pruebas de densidad realizadas

Prueba N°	Densidad g/ml
1	0,97
2	0,96
3	0,97
Promedio	0,97
Desv. Estandar	0,0

Tabla 3. Promedio de las pruebas de Porcentaje de Solidos Totales

Prueba N°	Porcentaje de solidos Totales (%)
1	33,42
2	30,1
3	29,9
Promedio	31,14
Desv. Estandar	1,9

Tabla 4. Promedio de resultados de porcentaje de caucho seco

Prueba N°	Porcentaje de caucho seco (%)
1	24,4
2	32,24
3	31,57
Promedio	29,4
Desv. Estandar	4,3

Anexo 2. DSC y TGA en muestra de ácido acético (Muestra A).

PFSL101-04.1
VERSION SP-2.0

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho

Informe de ensayo No 12547-1-2

Página 1 de 5

INFORME DE ENSAYO

1 Lugar de realización del ensayo:

Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho.
ICIPC.

2 Dirección del laboratorio:

Carrera 49 No. 5 Sur. 190. Medellín, Colombia.
www.icipc.org

3 Nombre del cliente:

Empresa: UNIVERSIDAD EAFIT
Contacto: Sandra Milena González Villa

4 Dirección del cliente:

Dirección: Carrera 49 No. 7 Sur - 50
Teléfono: 261 95 00
Ciudad / País: Medellín, Colombia

5 Identificación del material de ensayo:

Muestra identificada por el cliente como:
Muestra A

Fecha de recepción de la muestra:
2016-08-19

Descripción interna de la muestra:
11872 Muestra de caucho seco sin vulcanizar

6 Descripción de los servicios ordenados por el cliente:

6.1 Temperaturas de transición y entalpías de fusión y cristalización de polímeros por medio de un DSC. Determinación de la temperatura de transición vítrea del material polimérico. Según norma ASTM D3418-12e1 (excluyendo PVC), sobre una (1) muestra de latex de caucho seco.



6.2 Análisis termogravimétrico (TGA). Reporte de porcentaje en peso en los rangos de temperatura de descomposición del material polimérico. Según norma ASTM E1131-08 (excluyendo PVC), sobre una (1) muestra de latex de caucho seco.

7 Métodos de ensayo:

7.1 Temperaturas de transición y entalpías de fusión y cristalización de polímeros por medio de un DSC.

ASTM D 3418-15. Método de ensayo estándar para determinar temperaturas y entalpías de transición de polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC.

7.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

ASTM E1131-08. Análisis de composición por termogravimetría (TGA).

8 Condiciones de ensayo:

En las **Tablas N°1 y 2**, se presentan las condiciones experimentales para el análisis de la muestra.

Tabla N°1. Parámetros para determinar temperatura de transición vítrea por DSC.

Condiciones de Operación	Ensayo
Materiales de referencia para verificación de calibración	Indio y Estaño
Velocidad de calentamiento y enfriamiento (°C/min)	20
Atmósfera utilizada y pureza del gas:	Nitrógeno al 99,995 %
Caudal total de nitrógeno (ml/min):	50
Cápsulas utilizadas:	Aluminio Estándar

Tabla N° 2. Especificaciones del análisis por TGA

Condiciones de Operación	Ensayo
Temperatura inicial (°C)	50
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10
Temperatura final (°C)	900
Atmósfera utilizada de 30°C a 600°C	Nitrógeno
Caudal total de nitrógeno (ml/min):	50
Atmósfera utilizada de 600°C a 900°C	Oxígeno
Caudal total de Oxígeno (ml/min)	50

9 Equipos de ensayo:

- Calorímetro diferencial de barrido modulado DSC Q200, TA Instruments, código interno 01167.
- Analizador Termogravimétrico, TGA Q500, TA Instruments, código interno 01250

10 Resultados de los ensayos:

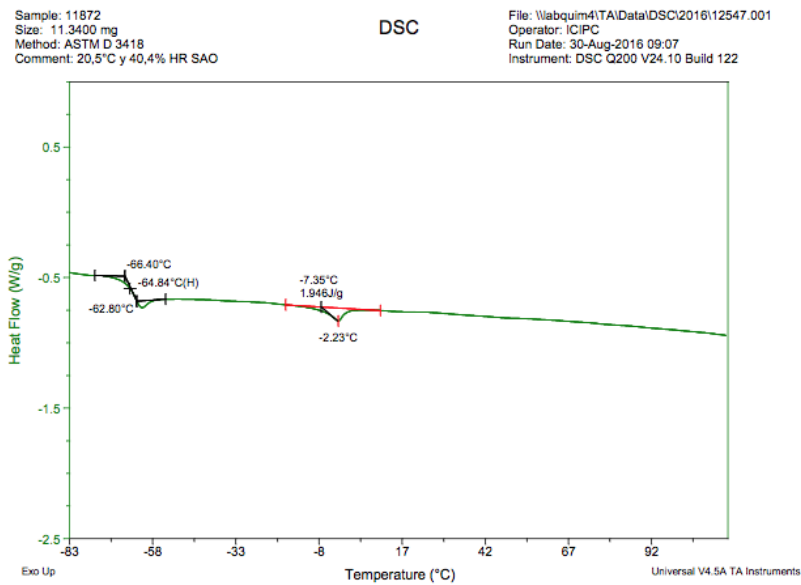
10.1 Temperaturas de transición y entalpías de fusión y cristalización de polímeros por medio de un DSC.

En la **tabla No.3** se especifican los resultados del ensayo obtenidos después del borrado térmico (segundo calentamiento), ver **figura No.1**.

Tabla N° 3. Temperaturas y calores de transición

Transición	Temperatura de transición (°C)	Calor de transición ΔH (J/g)
1 (Vítrea)	-64,84	-
2	-2,23	1,946

Figura N°1
Termograma DSC, muestra código interno 11872
Segundo calentamiento



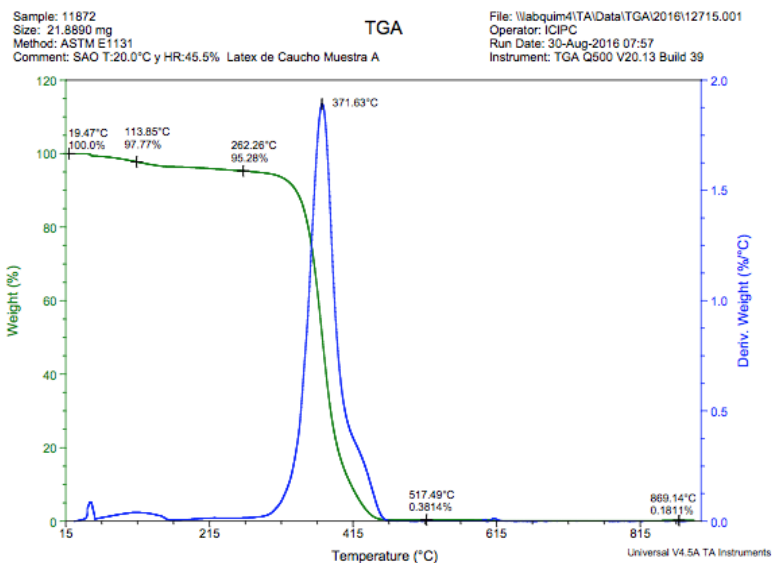
10.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

Los resultados del ensayo son presentados en la **tabla No. 4. Ver figura No.2.**

Tabla No.4 Composición de la muestra código interno 11872

Pérdida en peso No.	Rango de Temperatura, °C	Porcentaje en peso, %
1	<113,85	2,23
2	113,85 – 262,26	2,49
3	262,26 – 517,49	94,9
4	517,49 – 869,14	0,200
5	> 869,14	0,181

Figura N°2
Termograma TGA, muestra código interno 11872



Fecha de realización de ensayo:
2016-08-30

11 Observaciones:

1. Los resultados que aparecen en el presente informe se refieren únicamente a la muestra evaluada.
2. Este informe no debe reproducirse sin la aprobación escrita del Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho -ICIPC-.

Informe de ensayo No 12547-1-2

3. Cualquier queja que se presente frente a los resultados de este informe podrá ser tramitada a través de nuestra línea telefónica [\(574\) 311 64 78](tel:5743116478) y el e-mail: vozdelcliente@icipc.org
4. Las muestras serán almacenadas en el ICIPC por el periodo acordado en la oferta.
5. Para la disposición final de las muestras, se seguirán los lineamientos acordados en la oferta.
6. Las inquietudes o dudas referentes a estos resultados se pueden hacer únicamente a través del responsable del presente informe (Jefe de Laboratorio).
7. El laboratorio del ICIPC no se hace responsable por el uso posterior, ni por las interpretaciones que se realicen del presente informe.
8. Los informes electrónicos son aprobados mediante una firma digital. Estos documentos tienen la misma validez legal de los informes físicos ya que las firmas digitales son certificadas por entes avaladores (Decreto 2364 del 22 de noviembre del 2012).
9. El laboratorio del ICIPC no realiza la selección de la muestra para los ensayos, estas son suministradas directamente por el cliente.

12 Fecha de expedición del informe:

2016-08-31

13 Ensayos realizados por:

Código Laboratorista: 5975

14 Responsable de aprobación:



HERNANDO
ANDRES
RAMIREZ GIL
2016.09.07
16:39:56 -05'00'

Ing. Hernando Andrés Ramírez Gil.
Jefe de Laboratorio.

FIN DE DOCUMENTO

Anexo 3. Reometría de Torque en muestra de ácido acético (Muestra A).

PFSL101-04.1
Versión SP-2.0

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho

Informe de ensayo No. 12547-2-2

Página 1 de 4

INFORME DE ENSAYO

1 Lugar de realización del ensayo:

Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho.
ICIPC.

2 Dirección del laboratorio:

Carrera 49 No. 5 Sur. 190. Medellín, Colombia.
www.icipc.org

3 Nombre del cliente:

Empresa: UNIVERSIDAD EAFIT
Contacto: Sandra Milena González Villa

4 Dirección del cliente:

Dirección: Carrera 49 No. 7 Sur - 50
Teléfono: 261 95 00
Ciudad / País: Medellín, Colombia

5 Identificación del material de ensayo:

Muestra identificada por el cliente como:
Muestra A

Fecha de recepción de la muestra:
2016-08-19

Descripción interna de la muestra:
Código interno: 11872. Lamina de caucho color crema

6 Descripción de los servicios ordenados por el cliente:

Reometría de Torque. Determinación de la curva reométrica del material evaluado. Según lineamientos de la norma ASTM D3182-07(2012), reporte de la curva de torque y temperatura vs tiempo, sobre una (1) muestra de látex de caucho crudo.

7 Métodos de ensayo:

ASTM D3182-16. Metodo estándar para compuestos de caucho, equipos y procedimientos para el mezclado de compuestos estándar y preparación de laminas vulcanizadas estándar, procedimiento 7.3.

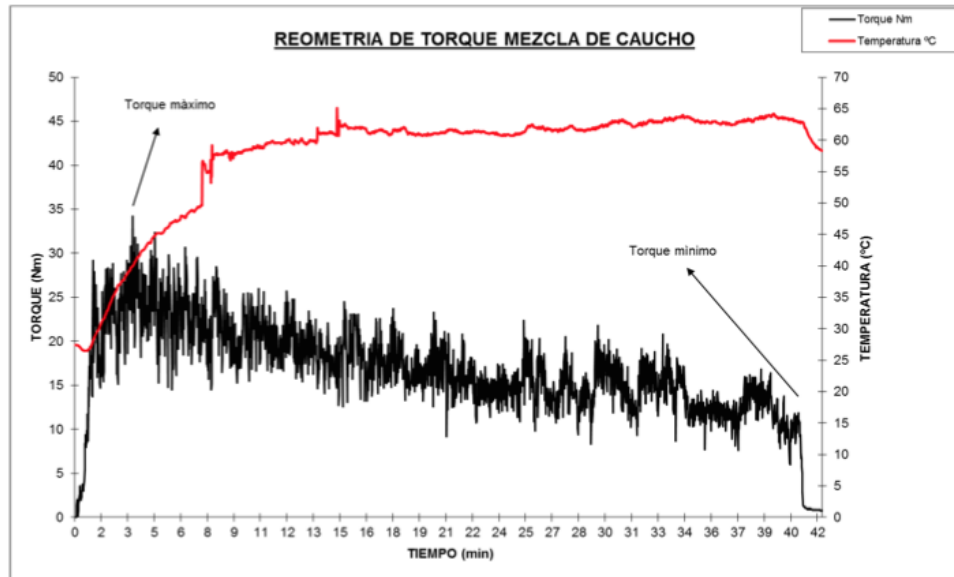
8 Condiciones de ensayo:

Temperatura de ensayo (°C):	Ambiente
Cámara de mezcla	Rheomix 600
Volumen de la cámara de mezcla (cm ³)	78
Factor de llenado (%)	70
Velocidad de los rotores (r.p.m.)	40
Tiempo de prueba (min):	42
Tipo de rotores	Banbury

9 Equipos de ensayo:

Reómetro de torque marca Haake Poly Lab QC, numero de identificación 01246
Camara de mezclado marca Haake Rheomix 600 con mezcladores tipo banbury
Balanza de densidades Modelo BB 2400 de la firma Mettler identificada como 00672

10 Resultados de los ensayos:



Observaciones:

- Al cabo de 40 minutos de mezclado el torque cayo a cero
- La muestra presentó un cambio en su color, notándose un color mas oscuro.

Características	Torque (N.m)	Tiempo (min)	Tiempo (min:seg)
Torque máximo	34,20	3,38	3:23
Torque minimo	6,00	40,18	40:11

Fecha de realización de ensayo:
2016-09-01

11 Observaciones:

1. Los resultados que aparecen en el presente informe se refieren únicamente a la muestra evaluada.
2. Este informe no debe reproducirse sin la aprobación escrita del Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho -ICIPC-.
3. Cualquier queja que se presente frente a los resultados de este informe podrá ser tramitada a través de nuestra línea telefónica [\(574\) 311 64 78](tel:5743116478) y el e-mail: vozdelcliente@icipc.org
4. Las muestras serán almacenadas en el ICIPC por el periodo acordado en la oferta.
5. Para la disposición final de las muestras, se seguirán los lineamientos acordados en la oferta.
6. Las inquietudes o dudas referentes a estos resultados se pueden hacer únicamente a través del responsable del presente informe (Jefe de Laboratorio).
7. El laboratorio del ICIPC no se hace responsable por el uso posterior, ni por las interpretaciones que se realicen del presente informe.
8. Los informes electrónicos son aprobados mediante una firma digital. Estos documentos tienen la misma validez legal de los informes físicos ya que las firmas digitales son certificadas por entes avaladores (Decreto 2364 del 22 de noviembre del 2012).
9. El laboratorio del ICIPC no realiza la selección de la muestra para los ensayos, estas son suministradas directamente por el cliente.

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho

Informe de ensayo No. 12547-2-2

Página 4 de 4

12 Fecha de expedición del informe:

2016-09-02

13 Ensayos realizados por:

Código Laboratorista: 5888

14 Responsable de aprobación:



HERNANDO
ANDRES
RAMIREZ GIL
2016.09.07
16:38:13 -05'00'

Ing. Hernando Andrés Ramírez Gil.
Jefe de Laboratorio.

FIN DE DOCUMENTO

Anexo 4. Espectrometría Infrarroja en muestra de ácido acético (Muestra A).

PFSL101-04.1
Versión SP.2.0

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho

Informe de ensayo No 12715-1-3

Página 1 de 4

INFORME DE ENSAYO

1 Lugar de realización del ensayo:

Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho.
ICIPC.

2 Dirección del laboratorio:

Carrera 49 No. 5 Sur. 190. Medellín, Colombia.
www.icipc.org

3 Nombre del cliente:

Empresa: UNIVERSIDAD EAFIT
Contacto: Sandra González Villa

4 Dirección del cliente:

Dirección: Carrera 49 No. 7 Sur - 50
Teléfono: 261 95 00
Ciudad / País: Medellín, Colombia

5 Identificación del material de ensayo:

Muestra identificada por el cliente como:
Muestra A

Fecha de recepción de la muestra:
2016-08-19

Descripción interna de la muestra:
11928 Muestra de caucho seco sin vulcanizar

6 Descripción de los servicios ordenados por el cliente:

Espectrometría infrarroja (FTIR). Determinación del espectro en el infrarrojo medio de material polimérico. Según lineamientos de la norma ASTM D3677-00(2004). Reporte del espectro de la muestra evaluada. Se incluye comparativo con el espectro de mayor concordancia (match) de la librería del equipo. Se realiza sobre material elastomérico.

7 Métodos de ensayo:

Lineamientos de la norma ASTM E1252-98 (2013). Práctica estándar por técnicas generales para la obtención de espectros infrarrojos, FTIR, para el análisis cualitativo.

8 Condiciones de ensayo:

En la **Tabla N°1**, se presentan las condiciones experimentales para el análisis de la muestra.

Tabla N°1. Parámetros para Espectrometría infrarroja (FTIR).

Condiciones de Operación	
Fuente	Infrarrojo
Frecuencia del Laser	15798.2 cm ⁻¹
Detector	DTGS KBr
Resolución	4 cm ⁻¹
Ganancia de fondo	Autogancia
Número de puntos para la transformada de Fourier	8192
Rango de número de onda	500 cm ⁻¹ – 4000 cm ⁻¹
Forma final de la ordenada	Absorbancia
Número de barridos	32
Análisis realizado por	Transmisión

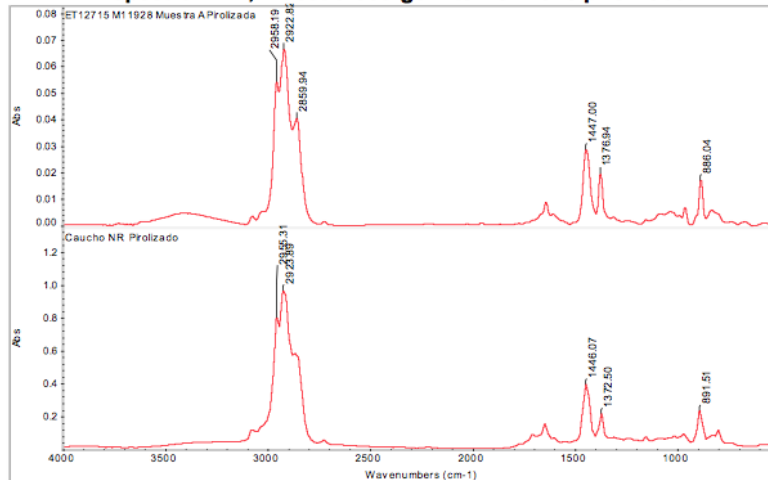
9 Equipos de ensayo:

Espectrofotómetro Infrarrojo, Nicolet 6700 Thermo Scientific. (Transmisión), código interno 01202.

10 Resultados de los ensayos:

En la **figura No. 1** se observa el espectros infrarrojo, FTIR, de la muestra pirolizada, con absorbancias aproximadamente a números de onda: 2923cm⁻¹, 1447cm⁻¹, 1377cm⁻¹ y 886cm⁻¹ entre otras. También se incluye comparativo con el espectro de mayor concordancia (98,8%) de las librerías del ICIPC.

Figura N°1
Espectro FTIR, muestra código interno 11928 pirolizada



Fecha de realización de ensayo:
2016-09-05

11 Observaciones:

1. Los resultados que aparecen en el presente informe se refieren únicamente a la muestra evaluada.
2. Este informe no debe reproducirse sin la aprobación escrita del Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho -ICIPC-.
3. Cualquier queja que se presente frente a los resultados de este informe podrá ser tramitada a través de nuestra línea telefónica [\(574\) 311 64 78](tel:5743116478) y el e-mail: vozdelcliente@icipc.org
4. Las muestras serán almacenadas en el ICIPC por el periodo acordado en la oferta.
5. Para la disposición final de las muestras, se seguirán los lineamientos acordados en la oferta.
6. Las inquietudes o dudas referentes a estos resultados se pueden hacer únicamente a través del responsable del presente informe (Jefe de Laboratorio).

Informe de ensayo No 12547-1-2

3. Cualquier queja que se presente frente a los resultados de este informe podrá ser tramitada a través de nuestra línea telefónica [\(574\) 311 64 78](tel:5743116478) y el e-mail: vozdelcliente@icipc.org
4. Las muestras serán almacenadas en el ICIPC por el periodo acordado en la oferta.
5. Para la disposición final de las muestras, se seguirán los lineamientos acordados en la oferta.
6. Las inquietudes o dudas referentes a estos resultados se pueden hacer únicamente a través del responsable del presente informe (Jefe de Laboratorio).
7. El laboratorio del ICIPC no se hace responsable por el uso posterior, ni por las interpretaciones que se realicen del presente informe.
8. Los informes electrónicos son aprobados mediante una firma digital. Estos documentos tienen la misma validez legal de los informes físicos ya que las firmas digitales son certificadas por entes avaladores (Decreto 2364 del 22 de noviembre del 2012).
9. El laboratorio del ICIPC no realiza la selección de la muestra para los ensayos, estas son suministradas directamente por el cliente.

12 Fecha de expedición del informe:

2016-08-31

13 Ensayos realizados por:

Código Laboratorista: 5975

14 Responsable de aprobación:



HERNANDO
ANDRES
RAMIREZ GIL
2016.09.07
16:39:56 -05'00'

Ing. Hernando Andrés Ramírez Gil.
Jefe de Laboratorio.

FIN DE DOCUMENTO

Anexo 5. TGA, DSC y Espectrometría Infrarroja en muestra de ácido cítrico (Muestra B).

PFSL101-
04.1
Versión SP-2.0

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho

Informe de ensayo No 12715-2-3

Página 1 de 7

INFORME DE ENSAYO

1 Lugar de realización del ensayo:

Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho.
ICIPC.

2 Dirección del laboratorio:

Carrera 49 No. 5 Sur. 190. Medellín, Colombia.
www.icipc.org

3 Nombre del cliente:

Empresa: UNIVERSIDAD EAFIT
Contacto: Sandra González Villa

4 Dirección del cliente:

Dirección: Carrera 49 No. 7 Sur - 50
Teléfono: 261 95 00
Ciudad / País: Medellín, Colombia

5 Identificación del material de ensayo:

Muestra identificada por el cliente como:
Muestra B

Fecha de recepción de la muestra:
2016-08-19

Descripción interna de la muestra:
11873 Muestra de caucho seco sin vulcanizar

6 Descripción de los servicios ordenados por el cliente:

6.1 Temperaturas de transición y entalpías de fusión y cristalización de polímeros por medio de un DSC. Determinación de la temperatura de transición vítrea del material polimérico. Según norma ASTM D3418-12e1 (excluyendo PVC). Se realiza sobre material elastomérico.

6.2 Análisis termogravimétrico (TGA). Reporte de porcentaje en peso en los rangos de temperatura de descomposición del material polimérico. Según norma ASTM E1131-08 (excluyendo PVC).

6.3 Espectrometría infrarroja (FTIR). Determinación del espectro en el infrarrojo medio de material polimérico. Según lineamientos de la norma ASTM D3677-00(2004). Reporte del espectro de la muestra evaluada. Se incluye comparativo con el espectro de mayor concordancia (match) de la librería del equipo. Se realiza sobre material elastomérico.

7 Métodos de ensayo:

7.1 Temperaturas de transición y entalpías de fusión y cristalización de polímeros por medio de un DSC.

ASTM D 3418-15. Método de ensayo estándar para determinar temperaturas y entalpías de transición de polímeros mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC. Resultado por fuera del alcance de la acreditación ISO/IEC 17025:2005 14-LAB-064.

7.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

ASTM E131-08. Análisis de composición por termogravimetría (TGA)

7.3 Espectrometría infrarroja (FTIR). Lineamientos de la norma ASTM E1252-98 (2013). Práctica estándar por técnicas generales para la obtención de espectros infrarrojos, FTIR, para el análisis cualitativo.

8 Condiciones de ensayo:

En las **Tablas N°1 a 3**, se presentan las condiciones experimentales para el análisis de la muestra.

Tabla N°1. Parámetros para determinar temperatura de transición vítrea por DSC.

Condiciones de Operación	Especificación
Materiales de referencia para verificación de calibración	Indio y Estaño
Velocidad de calentamiento y enfriamiento (°C/min)	20
Atmósfera utilizada y pureza del gas:	Nitrógeno al 99,995 %
Caudal total de nitrógeno (ml/min):	50
Cápsulas utilizadas:	Aluminio Estándar

Tabla N° 2. Especificaciones del análisis por TGA

Condiciones de Operación	Especificación
Temperatura inicial (°C)	50
Velocidad de calentamiento (°C/min)	10
Temperatura final (°C)	900
Atmósfera utilizada de 30°C a 600°C	Nitrógeno
Caudal total de nitrógeno (ml/min):	50
Atmósfera utilizada de 600°C a 900°C	Oxígeno
Caudal total de Oxígeno (ml/min)	50

Tabla N°3. Parámetros para Espectrometría infrarroja (FTIR).

Condiciones de Operación	Especificación
Fuente	Infrarrojo
Frecuencia del Laser	15798.2 cm ⁻¹
Detector	DTGS KBr
Resolución	4 cm ⁻¹
Ganancia de fondo	Autogranancia
Número de puntos para la transformada de Fourier	8192
Rango de número de onda	500 cm ⁻¹ – 4000 cm ⁻¹
Forma final de la ordenada	Absorbancia
Número de barridos	32
Análisis realizado por	Transmisión

9 Equipos de ensayo:

9.1 Temperaturas de transición y entalpías de fusión y cristalización de polímeros por medio de un DSC.

Calorímetro diferencial de barrido modulado DSC Q200, TA Instruments, código interno 01167.

Balanza Analítica Mettler AE 200 con identificación interna N°00609

9.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

Analizador Termogravimétrico, TGA Q500, TA Instruments, código interno 01250

Balanza Analítica Mettler AE 200 con identificación interna N°00609

9.3 Espectrometría infrarroja (FTIR).

Espectrofotómetro Infrarrojo, Nicolet 6700 Thermo Scientific. (Transmisión), código interno 01202.

10 Resultados de los ensayos:

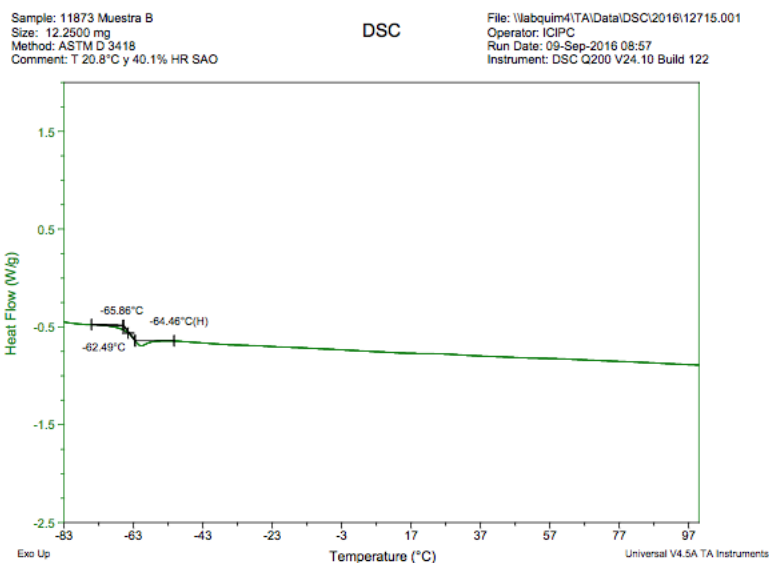
10.1 Temperaturas de transición y entalpías de fusión y cristalización de polímeros por medio de un DSC.

En la **tabla No.4** se especifica el resultado del ensayo obtenido después del borrado térmico (segundo calentamiento), ver **figura No.1**.

Tabla N° 4. Transición vítrea, muestra 11873

Transición	Temperatura de transición (°C)
Vítrea	-64,46

Figura N°1
Termograma DSC, muestra código interno 11873
Segundo calentamiento



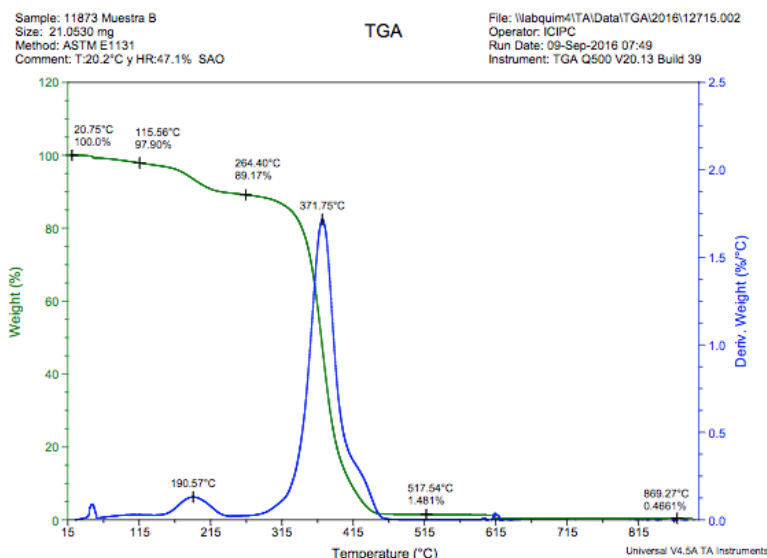
10.2 Análisis termogravimétrico (TGA).

Los resultados del ensayo son presentados en la **tabla No. 5. Ver figura No.2.**

Tabla No.5 Composición de la muestra código interno 11873

Pérdida en peso No.	Rango de Temperatura, °C	Porcentaje en peso, %
1	<115,56	2,10
2	115,56 – 264,40	8,73
3	264,40 – 517,54	87,7
4	517,54 – 869,27	1,02
5	> 869,27	0,466

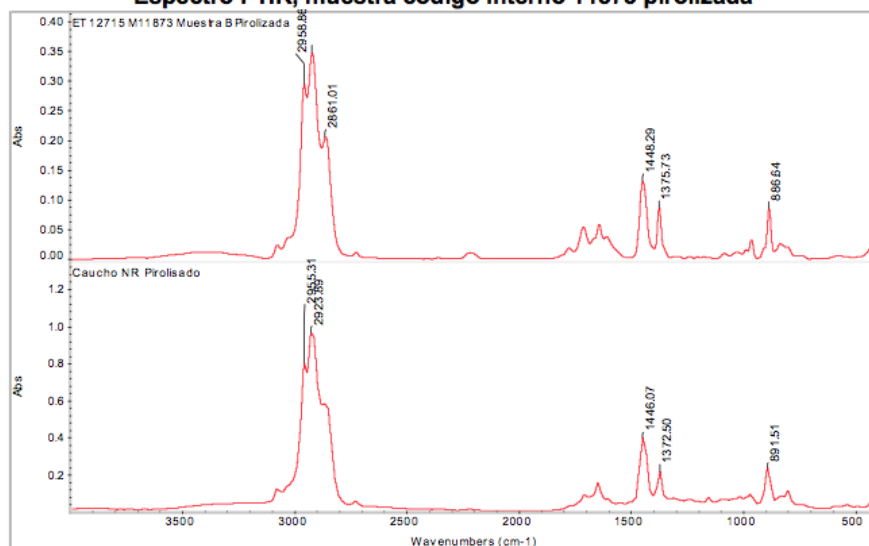
Figura N°2
Termograma TGA, muestra código interno 11873



10.3 Análisis por espectroscopía infrarroja (FTIR)

En la **figura No. 3** se observa el espectros infrarrojo, FTIR, de la muestra pirolizada, con absorbancias aproximadamente a números de onda: 2959cm^{-1} , 1448cm^{-1} , 1376cm^{-1} y 887cm^{-1} entre otras. También se incluye comparativo con el espectro de mayor concordancia (98,4%) de las librerías del ICIPC.

Figura N°3
Espectro FTIR, muestra código interno 11873 pirolizada



Fecha de realización de ensayo:
2016-09-06 a 2016-09-09

11 Observaciones:

1. Los resultados que aparecen en el presente informe se refieren únicamente a la muestra evaluada.
2. Este informe no debe reproducirse sin la aprobación escrita del Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho -ICIPC-.
3. Cualquier queja que se presente frente a los resultados de este informe podrá ser tramitada a través de nuestra línea telefónica (574) 311 64 78 y el e-mail: vozdelcliente@icipc.org
4. Las muestras serán almacenadas en el ICIPC por el periodo acordado en la oferta.
5. Para la disposición final de las muestras, se seguirán los lineamientos acordados en la oferta.
6. Las inquietudes o dudas referentes a estos resultados se pueden hacer únicamente a través del responsable del presente informe (Jefe de Laboratorio).

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho

Informe de ensayo No 12715-2-3

Página 7 de 7

7. El laboratorio del ICIPC no se hace responsable por el uso posterior, ni por las interpretaciones que se realicen del presente informe.
8. Los informes electrónicos son aprobados mediante una firma digital. Estos documentos tienen la misma validez legal de los informes físicos ya que las firmas digitales son certificadas por entes avaladores (Decreto 2364 del 22 de noviembre del 2012).
9. El laboratorio del ICIPC no realiza la selección de la muestra para los ensayos, estas son suministradas directamente por el cliente.

12 Fecha de expedición del informe:

2016-09-09

13 Ensayos realizados por:

Código Laboratorista: 5975

14 Responsable de aprobación:



HERNANDO
ANDRES
RAMIREZ GIL
2016.09.09

15:31:31 -05'00'

Ing. Hernando Andrés Ramírez Gil.
Jefe de Laboratorio.

FIN DE DOCUMENTO

Anexo 5. Reometría de Torque en muestra de ácido cítrico (Muestra B).

PFSL101-04.1
Versión SP-2.0

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho

Informe de ensayo No. 12715-3-3

Página 1 de 4

INFORME DE ENSAYO

1 Lugar de realización del ensayo:

Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho.
ICIPC.

2 Dirección del laboratorio:

Carrera 49 No. 5 Sur. 190. Medellín, Colombia.
www.icipc.org

3 Nombre del cliente:

Empresa: UNIVERSIDAD EAFIT
Contacto: Sandra González Villa

4 Dirección del cliente:

Dirección: Carrera 49 No. 7 Sur - 50
Teléfono: 261 95 00
Ciudad / País: Medellín, Colombia

5 Identificación del material de ensayo:

Muestra identificada por el cliente como:
Muestra B

Fecha de recepción de la muestra:
2016-08-19

Descripción interna de la muestra:
Código interno: 11873. Lamina de caucho color crema

6 Descripción de los servicios ordenados por el cliente:

Preparación de compuestos de caucho por mezclador interno pequeño (reómetro de torque). Determinación de la curva reométrica del material evaluado. Según lineamientos de la norma ASTM D3182-07(2012), reporte de la curva de torque y temperatura vs tiempo. Se realiza sobre material elastomérico.

7 Métodos de ensayo:

ASTM D3182-16. Metodo estándar para compuestos de caucho, equipos y procedimientos para el mezclado de compuestos estándar y preparación de laminas vulcanizadas estándar, procedimiento 7.3.

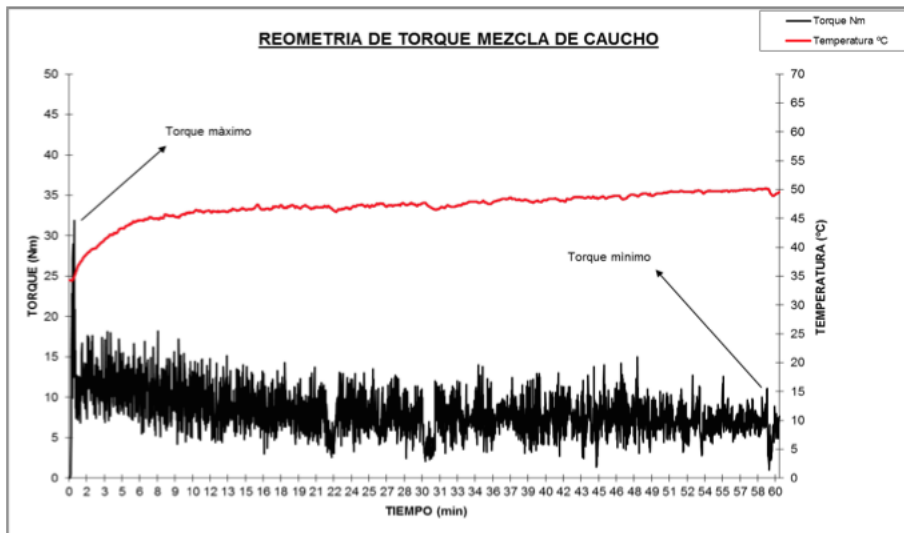
8 Condiciones de ensayo:

Temperatura de ensayo (°C):	Ambiente
Cámara de mezcla:	Rheomix 600
Volumen de la cámara de mezcla (cm ³):	78
Factor de llenado (%):	70
Velocidad de los rotores (r.p.m.):	40
Tiempo de prueba (min):	60
Cantidad de muestra (g):	38
Tipo de rotores:	Banbury

9 Equipos de ensayo:

Reómetro de torque marca Haake Poly Lab QC, numero de identificación 01246
Camara de mezclado marca Haake Rheomix 600 con mezcladores tipo banbury
Balanza de densidades Modelo BB 2400 de la firma Mettler identificada como 00672

10 Resultados de los ensayos:



Observaciones:

- La muestra no presento caída de torque en el tiempo estipulado.
- La muestra presento un cambio en su color, notándose un color mas oscuro.

Características	Torque (N.m)	Tiempo (min)	Tiempo (min:seg)
Torque máximo	31,90	0,49	0:29
Torque minimo	1,00	59,10	59:06

Fecha de realización de ensayo:
2016-09-02

11 Observaciones:

1. Los resultados que aparecen en el presente informe se refieren únicamente a la muestra evaluada.
2. Este informe no debe reproducirse sin la aprobación escrita del Laboratorio del Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho -ICIPC-.
3. Cualquier queja que se presente frente a los resultados de este informe podrá ser tramitada a través de nuestra línea telefónica [\(574\) 311 64 78](tel:5743116478) y el e-mail: vozdelcliente@icipc.org
4. Las muestras serán almacenadas en el ICIPC por el periodo acordado en la oferta.
5. Para la disposición final de las muestras, se seguirán los lineamientos acordados en la oferta.
6. Las inquietudes o dudas referentes a estos resultados se pueden hacer únicamente a través del responsable del presente informe (Jefe de Laboratorio).
7. El laboratorio del ICIPC no se hace responsable por el uso posterior, ni por las interpretaciones que se realicen del presente informe.
8. Los informes electrónicos son aprobados mediante una firma digital. Estos documentos tienen la misma validez legal de los informes físicos ya que las firmas digitales son certificadas por entes avaladores (Decreto 2364 del 22 de noviembre del 2012).
9. El laboratorio del ICIPC no realiza la selección de la muestra para los ensayos, estas son suministradas directamente por el cliente.

Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho

Informe de ensayo No. 12715-3-3

Página 4 de 4

12 Fecha de expedición del informe:

2016-09-08

13 Ensayos realizados por:

Código Laboratorista: 5888

14 Responsable de aprobación:



HERNANDO
ANDRES
RAMIREZ GIL
2016.09.09
15:42:15 -05'00'

Ing. Hernando Andrés Ramírez Gil.
Jefe de Laboratorio.

FIN DE DOCUMENTO

