OBTENCIÓN DE ESPUMAS DE POLIURETANO CON MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

Maria Eugenia Porras Cárdenas^{*}, Claudia Patricia Muñoz Vásquez^{*}, Angélica María Gil Pilonieta^{**}, Germán Camilo Quintana Marín^{*†}

*Facultad de Ingeniería Química, Grupo Pulpa y Papel, Universidad Pontificia Bolivariana, Cir. 1 #70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia. **Facultad de Ingeniería Mecánica, Grupo de Investigación sobre Nuevos Materiales, Universidad Pontificia Bolivariana, Cir. 1 #70-01, of. 11-259, Medellín, Colombia.

> Recibido 15 Noviembre 2012; aceptado 13 Diciembre 2012 Disponible en línea: 21 Diciembre de 2012

Resumen: Este trabajo es una revisión bibliográfica sobre los estudios de espumas de poliuretano que han sido modificadas en sus componentes iniciales, en las cuales se sustituye parcialmente el poliol comercial por diversos materiales lignocelulósicos que actúan como reforzante, originando espumas con mejores características y propiedades fisicomecánicas como la compresión, densidad, módulo de Young, que permitan su aplicación en diversos sectores industriales. La obtención de este tipo de productos a partir de materiales lignocelulósicos evidencia el potencial aprovechamiento de los recursos agroindustriales para la producción de materiales de alto valor agregado industrial.

Palabras clave: Espumas de Poliuretano, materiales lignocelulósicos, propiedades fisicomecánicas

Abstract: The purpose of this review article is summarize several studies about polyurethane foams that have been modified in its initial components, in which commercial polyol is partially replaced with lignocellulosic materials that act as reinforcing, resulting in foams with improved physicomechanical properties such as compression, density, and Young's modulus, allowing its application in various industrial sectors. Obtaining this type of products from lignocellulosic materials demonstrates the potential use of agro-resources materials to produce high value-added industrial products.

Keywords: Polyurethane Foams, lignocellulosic materials, physicomechanical properties

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la demanda mundial de poliuretanos (PU) continua creciendo, tanto en segmentos de mercado tradicionales como en los sectores nuevos de automoción, medicina y de construcción (Dow Polyurethanes, 1999). El mercado mundial de los poliuretanos se estimó en

13650 miles de toneladas en el 2010 y se espera que alcance a 17946 miles de toneladas para el 2016, con un incremento anual aproximado de 4.7% entre el 2011 y 2016 (<u>Plastermart.com</u>, 2011). Actualmente, la producción de poliuretanos ocupa la sexta posición en el mercado de los plásticos más vendidos en el

E-mail: german.quintana@upb.edu.co (Germán Camilo Quintana Marín).

[†] Autor al que se le dirige la correspondencia: Tel. (+574) 4488388 ext 14121, fax 4118779.

mundo, demostrando ser uno de los productos más versátiles utilizados por la industria. Los países de mayor consumo son América del Norte, Europa y el continente Asiático. En Colombia la producción total de poliuretanos en el 2003 fue de 21350 toneladas llegando a 25580 toneladas en el 2008, con una tasa de crecimiento de 4.7% (Vilar, 2004).

A nivel mundial la producción de poliuretanos provienen de productos derivados del petróleo. los cuales en el proceso de producción han generado al aire, emisiones atmosféricas derivadas de los procesos de combustión de los combustibles fósiles, tales como dióxido de azufre, óxidos de nitrógeno, dióxido de carbono y material particulado (Chirinos, 2007), capaces de ser respirables por los seres humanos y provocando enfermedades infecciones por respiratorias agudas (Colás, 2012). Es así, que existe una tendencia hacia el desarrollo de nuevos materiales que minimicen esta dependencia con los derivados del petróleo y que a su vez disminuyan el impacto ambiental.

Los desarrollos más recientes en la producción de poliuretanos como las espumas, se han logrado a partir de residuos agroindustriales con los cuales se busca la sustitución parcial del poliol comercial por fibras o productos lignocelulósicos como la cáscara de coco (Trujillo, 2007), cascarilla de arroz (Rozman, et al., 2003), melaza de caña de azúcar (Vega, et al., 2007a), cáscara de piña (Vega, et al., 2002b), así como de otros sustratos como el olote de maíz (Vega, et al., 2005c), y el bagazo de caña de azúcar que ofrece múltiples ventajas técnicas, económicas, y ambientales (Vega et. al., 2008d), entre otros.

Las espumas de poliuretano aue tienen incorporadas su estructura fibras en lignocelulósicas, presentan una mayor resistencia a la tracción entre otras propiedades (Lopes et al., 2009), reduciendo el costo del polímero de partida y el impacto ambiental; indicando esto un incremento en el interés por la investigación de estos materiales. Además, las fibras vegetales por contener celulosa y lignina en su composición contienen hidroxilos superficiales que pueden interactuar con los grupos isocianato de los poliuretanos, mejorando la adhesión fibra-matriz (Trujillo, 2007).

La obtención de espumas de poliuretano que incorporan en su formulación materiales

lignocelulósicos proporcionan a las espumas mejoras en las propiedades fisicomecánicas, además disminuyen el negativo impacto ambiental generado al utilizar componentes provenientes de derivados del petróleo que afectan al ambiente y la salud humana. Estas espumas de poliuretano al contener materiales lignocelulósicos en su estructura, contribuyen a la reducción de la contaminación ambiental por desechos plásticos que aún se mantiene en rellenos y en sitios inapropiados.

2. POLIURETANOS

2.1 Información general de los poliuretanos

Los poliuretanos de cadenas lineales (PUR) son polímeros que en su cadena principal se componen de segmentos alifáticos o aromáticos, R_1 y R_2 , unidos entre sí por grupos uretano o esteres carbámicos, donde R_1 representa un grupo aromático, alifático o alicíclico que procede del monómero de isocianato y R_2 el cual proviene del complejo derivado del componente diol o poliol (Marín, 2009).

Los poliuretanos son macromoléculas que se forman principalmente por la reacción de un diol con un diisocianato, siendo el agua el agente de expansión (Carey, 2003). En la mayoría de los casos el diol es polimérico, y el diisocianato es una mezcla de toluenodiisociantos (TDI) isoméricos (Irusta, 1999) o difenilmetil diisocianato (MDI) el cual es utilizado en su gran mayoría como materia prima en la producción de poliuretanos. Estos son generalmente obtenidos por un mecanismo de adición por pasos de la reacción exotérmica de los poliisocianatos y los polioles (Hernández, et al., 2005).

2.2 Componentes básicos de los poliuretanos

Los principales componentes empleados en la formulación de la espuma de poliuretano son el isocianato y el poliol, seguido de catalizadores, surfactantes y agentes de espumado físico o agua.

2.2.1 Polioles

Los polioles son compuestos poliméricos con al menos dos grupos con hidrógeno activo, los cuales son componentes esenciales que reaccionan con el isocianato para la formación de poliuretano de cadenas lineales (Marín, 2009). Los polioles con peso molecular entre 1000 y 6000 y con funcionalidad entre 1.8 y 3.0 son

aquellos que formados de espumas flexibles y elastómeros. Los polioles de cadena corta (<1000) con funcionalidad alta (3 a 12) son aquellos que producen cadenas rígidas con altos niveles de enlaces entrecruzados y son utilizados en la formación de espumas rígidas y de pinturas de alto rendimiento (Bíscaro, 2010).

Los polioles de bajo peso molecular actúan como extendedores de cadena, lo que produce segmentos rígidos debido a la alta concentración de grupos uretano en cadenas pequeñas provenientes del poliol, lo que aumenta las propiedades mecánicas del material. Generalmente los dioles con alto peso molecular con un hidroxilo al final de la cadena corta son conocidos como polioles, los cuales son la base real para la formación de los poliuretanos segmentados comerciales. Estos polioles son generalmente poliéteres o poliésteres 2009).

Además de los polioles anteriormente clasificados, existen también los polioles provenientes de fibras vegetales, como la celulosa, pues al conformar en su estructura grupos hidroxilos, la hacen un poliol natural.

2.2.2 Isocianatos

Los isocianatos poseen un grupo NCO con una elevada reactividad química que reacciona con compuestos que disponen de hidrógeno activo, como polioles, extensores de cadena, incluso el agua, entre otros. Todos los isocianatos usados comercialmente poseen como mínimo dos grupos funcionales como el TDI y el MDI (Martinez, 2001).

Los isocianatos regularmente, pre-polimerizados (pre-iniciado), con un contenido de grupos NCO pueden variar desde el 18 al 35% en funcionalidad. Algunos son de color café, muy viscosos (3000-5000 cps), y otros son casi transparentes y fluidos (Vilar, 2004).

2.2.3 Catalizadores

Los catalizadores son aquellos que permiten el control selectivo de las reacciones del isocianato, ya que en la producción de espumas de poliuretano se presenta la reacción de crecimiento de la cadena o gelación (isocianato + hidroxilos) y la reacción de espumado (isocianato + agua), en

las que se producen uretano y urea posteriormente (Trujillo, 2007).

Los catalizadores además de provocar la reacción, puede modificar el orden de reactividad de los reactivos. En la síntesis de poliuretanos se utilizan dos tipos de catalizadores: las aminas terciaria como el 1,4-diazabiciclo-[2.2.2]-octano (DABCO) y compuestos órgano metálicos como el DBTDL y de otros metales como el Hg, Zn, Fe y Co (Arán, 2000).

2.2.4 Surfactantes

Este tipo de compuesto reduce la tensión superficial, emulsifica los ingredientes incompatibles, inicia la nucleación de las burbujas durante el mezclado, estabilizando sus paredes durante la espumación y reduce el efecto antiespumante de los sólidos agregados (rellenos) o formados. Evitando en las espumas de poliuretano el agrietamiento, densificación, y colapso del material (Trujillo, 2007).

3. MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

3.1 Celulosa

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante, siendo un recurso renovable (<u>Jalal</u>, <u>et al.</u>, <u>2010</u>) y un polímero natural biodegradable (<u>Zimmermman</u>, <u>et al.</u>, <u>2010</u>).

Es un homopolímero lineal (Osorio, 2010), conformado por unidades de D-glucosa, que se encuentran unidos mediante el enlace β -1,4 glucosídico, con alto peso molecular y polidisperso. Este polímero contiene 3 grupos hidroxilos reactivos libres por unidad, en el C_2 , C_3 y C_6 , el cual es generalmente accesible a la conversión típica de grupos OH primarios y secundarios (Heinze & Liebert, 2001). Ver Figura 1.

Fig. 1. Estructura molecular de la celulosa

Las moléculas de celulosa tienden a formar puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares. Los enlaces covalentes dentro y entre las unidades de glucosa dan como resultado una molécula recta y rígida con alta resistencia a la tensión, lo que afecta su morfología, rigidez, orientación, resistencia y reactividad que presentan las cadenas celulósicas. (Mogollón, et al., 2008).

La celulosa puede ser obtenida de árboles, cereales, algodón, yute, cáñamo, agave, entre otros o por algunas bacterias (<u>Hatakeyama, 2004</u>). En gran parte la celulosa actúa como material estructural, caracterizándose por su hidrofilidad, quiralidad, biodegradabilidad y alta capacidad para ser modificada químicamente (<u>Zimmermman</u>, *et.al.*, 2010).

3.2 Lignina

La lignina es un polímero natural heterogéneo y es un constituyente característico de las plantas, es un polímero fenólico de unidades de fenilpropano unidas entre sí por enlaces carbonocarbono (C-C) y éter (C-O-C) con una estructura amorfa reticulada tridimensional Además es una sustancia hidrofóbica y la red tridimensional le proporciona rigidez a la pared celular y la habilita para resistir las fuerzas de compresión (Mogollón, et al., 2008). La multifuncionalidad química de la lignina le permite a ésta propiedades variadas y permiten apreciable número un transformaciones químicas (Cruz, et al., 1997).

La lignina está constituida por dos unidades básicas, basándose en sus elementos estructurales, esto es, guayacil y siringil. Ver Figura 2.

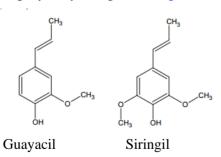


Fig. 2. Unidades básicas de la lignina

La lignina guayacil se encuentra en la mayoría de maderas de coníferas y producto de la polimerización de alcohol coniferílico, así la lignina siringil es un polímero producto del alcohol sinapílico. Estos alcoholes se encuentran en proporciones 4:1 a 1:2, respectivamente para

unidades monoméricas receptivas. Entre la lignina de las gramíneas como la caña de azúcar y la lignina de madera existen importantes diferencias, como la diferencia de reactividad y el grado de polimerización (Hernández, 2007).

4. ESTUDIOS DE POLIURETANOS CON MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS

Las espumas de poliuretano han sido modificadas en sus componentes iniciales, implementando diversos materiales lignocelulósicos que actúan como reforzante, proporcionando mejoras en las propiedades fisicomecánicas y reduciendo su costos (Károly, *et. al.*, 2010).

Recientemente, en la Universidad de São Paulo (2011) se estudió la producción de espumas de poliuretano utilizando aceite de ricino (poliol) e isocianato (MDI) en proporciones de 1.5: 1.0 respectivamente, adicionando además fibras de celulosa extraídas del bagazo de la caña de azúcar en diferentes concentraciones (5, 10, 15, 20% p/p), lo que indicó que a mayor cantidad de fibras celulosa. sus propiedades mecánicas meioraron, tal como el módulo de Young en comparación con la matriz pura, la cual presenta un valor de 163.7 ± 25.1 MPa, mientras que al adicionar la fibra en las concentraciones presentadas anteriormente presenta valores en MPa de 171 \pm 9.7, 182.2 \pm 22.9, 314.8 \pm 36.5 y 354.5 ± 25.1, respectivamente. Es así que el módulo de Young se incrementa para los materiales compuestos comparados con la matriz pura. Las condiciones óptimas a las que se realizó este proceso son de 45°C (reacción exotérmica) por un período de 48h (Miléo, et al., 2011).

En investigaciones realizadas por el Laboratorio de Polímeros (POLIUNA) de Costa Rica para la producción espumas de de poliuretano encontraron que al adicionar fibras de bagazo de caña de azúcar como reforzante mejoraban las propiedades fisicomecánicas. Este efecto se verificó adicionando las fibras en diferentes concentraciones (5, 10, 15, 20% (p/p)) a una mezcla de isocianato MDI, dibutil dialurato de estaño como catalizador, melaza y PEG-300 como poliol, estas dos últimas en proporciones de (Vega, et al., 2008), 70:30% (p/p)respectivamente. Se encontró que la densidad aumenta conforme aparente aumenta concentración de fibras en las espumas de poliuretano pues al adicionar una concentración de fibras de 5 y 10% (p/p) la densidad aparente

fue aproximadamente de 0.04 y 0.045 g/cm³ para cada una, correspondiendo a la mitad de la obtenida con concentraciones del 15 y 20% con valores de 0.08 y 0.09 g/cm³, sin embargo a mayores concentraciones se reducen propiedades mecánicas como la resistencia a la compresión pasando de 0.9 MPa/gcm³ con 10% de fibra a 0.4 y 0.7 MPa/gcm³ con 15 y 20% de fibra, respectivamente. Del mismo modo, el módulo de Young disminuyó de 37MPa/gcm³ con 10% de fibra a 23 y 30 MPa/gcm³ con 15 y 20% de fibra, respectivamente. Con base en lo anterior se encontró que la cantidad óptima de fibras es de 10% pues presentaba la menor densidad aparente y en cuanto a las pruebas mecánicas se encontró un valor máximo tanto en la resistencia a la compresión como en el módulo de Young; asimismo en los análisis térmicos se observó una tendencia general a disminuir, temperatura inicial de descomposición como la temperatura a la máxima velocidad de degradación, comparada con la espuma de referencia (Vega, et al., 2008d).

La incorporación de cáscara de cacao en diferentes concentraciones de (5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 (ppc)) en la formulación de espumas de poliuretano favoreció sus propiedades físicomecánicas, pues incrementó la capacidad de absorción de agua la cual pasó de 0.23g/cm³ para una espuma de referencia a un máximo de 0.7g/cm³ para la espuma con un contenido de 30 ppc de cáscara de cacao, adicional aumentó la densidad pasando de 12 kg/cm³ para una concentración de 5 ppc de cáscara de cacao a un valor de 38 kg/cm³ para una concentración de 38 ppc de cáscara de cacao, provocando así mayor resistencia a la deformación por compresión y mayor biodegradabilidad. La cáscara de cacao incrementó el volumen en una proporción de uno a cuatro veces en comparación con las espumas que no utilizan ningún tipo de fibra de refuerzo, reduciendo además el costo de la espuma en un 21%. La resistencia a la compresión obtuvo un valor máximo de 6 KN/m² para una concentración de 30%, mientras que para concentraciones superiores e inferiores a 30% esta propiedad es inferior, cabe señalar que para 35% de cáscara de cacao, la espuma se desmorona. La relación para obtener la mejora de estas propiedades es empleando 30 partes de cáscara de cacao por cada 100 partes de poliol (Padrón, et al., 2004).

Por su parte los investigadores Seydibeyoğlu y Oksman estudiaron las propiedades físico-

mecánicas de las espumas de poliuretano, implementando microfibras y nanofibrilas de celulosa de madera dura (TerracelTM, Ravonier, USA) en la matriz polimérica. Se encontró que ambas proporcionaban una mayor estabilidad al calor v una meiora en las propiedades mecánicas como el módulo de Young y resistencia a la compresión. Los resultados más notables se presentan en los nanocompuestos con la adición de un 16.5% en peso del contenido de fibrilas el módulo de Young aproximadamente un 3000% con un valor de 725± 1.3 MPa en comparación con la espuma de poliuretano de referencia con un valor de 25±0.3 MPa. De igual forma, para la resistencia máxima a la compresión aumentó en un 500% aproximadamente, la cual pasó de 5±0.4 MPa para la espuma de referencia a un máximo de 28±0.5 MPa. En cuanto al módulo de almacenamiento para la espuma de referencia, éste disminuyó a una temperatura de -46°C y la microfibra de celulosa redujo su valor a una temperatura de -31°C, mientras que los nanocompuestos no mostraron disminución significativa en los valores de módulo de almacenamiento incluso a temperaturas más altas (Seydibeyoğlua & Oksam, 2008).

Siguiendo la misma idea, Trujillo encontró en la fibra de la cáscara de coco, un refuerzo de la matriz de poliuretano, logrando el desarrollo de una buena interfase, produciendo mejoras en la morfología y reología del producto final. El aumento en la cantidad de fibra genera desestabilización en la formación de las burbujas produciendo materiales más compactos, incrementando la rigidez del material y así la resistencia al impacto (Trujillo, 2007).

En estudios realizados en Malasia, se determinó el efecto de la cantidad y tamaño de la fibra de la cascarilla de arroz como reforzante en las espumas de poliuretano y el uso de poli etilenglicol (PEG 200) en las propiedades físicomecánicas de las espumas de poliuretano. Se encontró que para la mayoría de las pruebas, sus propiedades se incrementaron con el porcentaje de cascarilla de arroz (20 - 100% (p/p)). Entre estas, la flexión aumenta en un 45-60%, la resistencia a la tracción aumenta en un 20 y 40% con respecto a tamaños inferiores de la cascarilla de arroz, la cuál pasa de 0.13 MPa a 0.45 MPa, logrando su valor máximo con un 40%(p/p) de cascarilla de arroz. Además, aumenta su capacidad de absorción del agua por efecto de los

OH en su estructura, partiendo de 20% de agua absorbida hasta un 81% para una medida de 250-500 micrones de cascarilla de arroz. Sin embargo, superando estos valores las propiedades disminuyen. La resistencia al impacto logró su valor máximo de 75 J/m en un 45% p/p para una medida de fibra de 150-180 micrones (Rozman, et al., 2003).

Según Bledzki v colaboradores, encontraron que las espumas de poliuretano además de sus materias primas primarias como el isocianato (DESMODUR 44V10L) y el poliol (BAYDUR PU1681), pueden ser reforzadas con fibras de lino y yute, dejando a su vez una serie de microhuecos uniformemente distribuidos. Además, se encontró que incrementando el grado de la resina (matriz polimérica basada en microespumas) con el contenido de fibras, en este caso de lino, produjo el incremento lineal de la densidad y a su vez a un descenso lineal del contenido de microhuecos pasando de 0.80 g/cm³ para 100 g a un máximo de 1.28 g/cm³ para 210 g de fibra de lino en comparación con la cantidad de microhuecos que descendió de 38% en volumen hasta 0.15 % en volumen para las mismas cantidades de la densidad. Se encontró que las variaciones en las dependen propiedades del contenido de microhuecos. Por lo tanto al aumentar el contenido de fibra aumentó la resistencia al impacto y el módulo de cizallamiento. Sin aumentar el contenido de embargo, al microhuecos en la matriz se produce un efecto limitado de la resistencia al impacto y el módulo de cizallamiento. A partir de las pruebas realizadas en la experimentación para cada una de las fibras, se encontró que las fibras de lino presentaban mayor resistencia mecánica que los compuestos de fibra de vute (Bledzki, et al., 2001).

Wang realizó estudios para caracterizar las interacciones entre las fibras de madera y sus componentes individuales con una matriz de PU y encontró que se logra óptimas interfases con fibras provenientes de un pulpeo termomecánico, hemicelulosa y lignina, mientras que se producen menores interacciones entre α -celulosa y la misma matriz. Con lo anterior se da indicios de que las fibras de madera actúan efectivamente como polioles y no rellenos simplemente (Trujillo, 2007).

Según Abdel y colaboradores encontraron que las espumas rígidas de poliuretano se logran

mediante la sustitución parcial del poliol comercial (Polietilenglicol) con licuado de bagazo de caña de azúcar (biopoliol), seguido de metilendifenil isocianato (MDI). N.Ndimetilciclohexilamina como catalizador. silicona como surfactante v agua como agente de expansión. Se utilizaron concentraciones de bagazo de caña licuada de 10%, 20%, 30%, 40% y 50% en peso. Se realizaron pruebas de densidad de la espuma encontrándose que se produce un aumento con el contenido del biopoliol, siendo el 50% el valor con una máxima densidad de 50 kg/m³ en comparación con la espuma de referencia con un valor de 25 kg/m³. Caso contrario ocurre con la resistencia a la compresión que disminuye cuando la cantidad de biopoliol superaba el 30% en peso con un valor de 76 kPa. La conductividad térmica se redujo de 0.035 a 0.029 W/mK con el aumento de la densidad del biopoliol. También se encontró que la densidad aumentaba con un índice de isocianato de 1.2, mientras que en la resistencia a la compresión el valor óptimo en el índice de isocianato fue en 1.3. Además los aditivos que se agregaron en la espuma de poliuretano como catalizador, surfactante y agua también afectaron las propiedades de los poliuretanos. La resistencia a la compresión disminuyó con el aumento del catalizador y la transición vítrea mejoró con el aumento del contenido de biopoliol e isocianato (Abdel, et al., 2011).

Estudios realizados en Nigeria sobre las propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, resistencia a la compresión y la energía de impacto de las espumas de poliuretano, indicaron que implementando el polvo de la cáscara de maní en concentraciones de 2 a 10 % (p/p) como reforzante, sus propiedades se alteraban significativamente. Se observó que al adicionar un 2 % en peso de polvo de cáscara de maní la resistencia a la tracción aumentaba un 68% con el aumento del contenido de relleno con un valor de 0.075 N/mm². Sin embargo, la resistencia a la compresión disminuyó con el aumento del contenido de relleno. Se encontró que la muestra de 10% en peso de polvo de cáscara de maní tiene mayor resistencia de tracción de 0.095 N/mm², la menor resistencia a la compresión de 10.56 N/mm² y la menor energía de impacto de 4.8J. A pesar de ello, la muestra con un 4% en peso de cáscara de maní indico la combinación óptima con valores de resistencia de tracción de 0.077 N/mm², energía de impacto de 11.20 J y resistencia a la compresión de 13.50 N/mm² (Sumaila, et al., 2006).

En otros estudios, se empleo madera (Sugi) licuada (LW) con glicerol-PEG#400 en presencia de ácido sulfúrico, además de MDI como isocianato en diclorometano para la preparación y caracterización de espumas de poliuretano. Se tomaron 5 muestras con concentraciones de LW de (9.6, 19, 23.3, 27.5, 29.8 %(p/p)) con diferentes características como la relación de la concentración de NCO y OH, además se tomó una espuma de referencia. Se encontró que para la muestra con un contenido de 23.3% (p/p), el módulo de Young y la resistencia a la tracción incrementaron su valor de 0.002 a 2.69 GPa y 5.8 a 71.8 MPa respectivamente con la relación de [NCO]/[OH] de 0.8 a 1.4. La máxima elongación disminuyó a una relación de [NCO]/[OH] de 1 a 1.1 (Kurimoto, et al., 2000).

Rivera colaboradores modificaron la formulación para la elaboración de espumas de poliuretano implementando diversos derivados de celulosa como materia prima para determinar el valor óptimo. Estos derivados fueron acetato de celulosa (CA), carboximetilcelulosa (CMC), sulfato de celulosa (CS), trimetilsilil celulosa (TMSC) de diferente grado de sustitución. Además se utilizaron materias primas como Poliol Polieter (Arcol F-3020), Surfactante (Dabco DC5160 basado en un copolímero silicona-glicol), catalizador como la Amina terciaria (Polycat T-9). TDI toluendiisocianato80%), CelulosaAvicel® (PH-101) usada para la preparación de los derivados de celulosa, y solvente para la extracción de los derivados de la celulosa en la espuma v así cuantificar su cantidad ligada a esta. Las espumas de poliuretano fueron caracterizadas mediante métodos espectroscopia infrarroja de espectroscopia RMN para el estado sólido, calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico, microscopía óptica y análisis dinámico y mecánico.

En la determinación de la cantidad de derivado de celulosa ligada a la espuma de poliuretano (método Soxhlet) se encontró que los derivados de celulosa solubles en agua (CMC yCS) poseen una menor cantidad no ligada a la espuma (menos del 15%), en comparación con las espumas con derivados de celulosa solubles en compuestos orgánicos(CA y TMSC). Sin embargo,nel derivado de celulosa soluble en agua tiene una

mejor compatibilidad con el poliol comercial. Por lo tanto se tienen en cuenta los derivados de celulosa CMS v CS en particular CS; puesto que mediante la prueba de calorimetría por diferencial de barrido y análisis termogravimétrico mostró cambios en las propiedades térmicas presentando una mayor degradación que las demás espumas con otros derivados de celulosa alcanzando temperaturas alrededor de 220°C a 500°C v retrasando la Tg. Con respecto al tamaño de la celda se encontró que el CMC, TMSC, CA presentan tamaños menores de celda, mientras que el CS muestra una morfología irregular disminuyendo el tamaño de poros. Lo anterior se puede refleiar en la densidad, la cual aumentó con un menor tamaño de poros y por tanto producirá disminución en las demás propiedades mecánicas (Vega, et al., 2008). El análisis dinámico y mecánico indicó que el módulo almacenamiento se incrementó con el incremento del contenido derivados de celulosa, el cual el CS presento mayores valores. Mediante las pruebas de IR y RNM se observó la inclusión de los derivados de celulosa en la estructura de la espuma de poliuretano (Rivera, et al., 2004).

5. CONCLUSIONES

Son diversos los estudios y metodologías que hasta ahora se han realizado sobre espumas de poliuretano incorporando materiales lignocelulósicos en su formulación principalmente para la obtención de espumas rígidas y estructurales.

Se destaca que la implementación de fibras de celulosa o derivados de celulosa mejoran las propiedades fisicomecánicas de las espumas de poliuretano con de óptimas condiciones, además la incorporación de celulosa disminuye la degradación térmica de las espumas. Es preciso que se continúe la investigación para mejorar ciertas propiedades sin que otras sean afectadas tales como la absorción de humedad, densidad, entre otros; así como la necesidad de realizar más estudios en temas de degradación y reciclabilidad.

REFERENCIAS

Abdel Hakima, A., Mona , N., Emam, A., & Sultan , M. (2011). Preparation and characterization of rigid polyurethane foam

- prepared from sugar-cane bagasse polyol. *Materials Chemistry and Physics*, 129, 301-307.
- Dow Polyurethanes. (1999). La fuerte demanda continua de productos de poliuretano impulsa el crecimiento de la industria. *Revista de Plásticos Modernos- Ciencia y Tecnología de Polímeros*, 78, 521.
- Arán, F. (2000). Sintesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos. Tesis Doctoral (Doctor en Ciencia Químicas).
- Bíscaro, R. (2010). Obtenção e Caracterização de Poliuretanos sem o Uso de Isocianatos (NIPU) e con Fixação de CO2. Tesis Doctoral. São Carlos: 32.
- Bledzki, A., Zhang, W., & Chate, A. (2001). Natural-fibre-reinforced polyurethane microfoams. *Composites Science and Technology*, 61, 2405–2411.
- Carey, F. (2003). *Química Organica*. Mc Graw Hill. México
- Chirinos, L. e. (2007). Caracterización del material particulado carbonoso derivado de los procesos de combustión de carbón y petróleo presentes en el sedimento lacustre. [congreso.pucp.edu.pe/cibim8/pdf/01/01-03.pdf]. 2012-02-19.
- Colás, J. A. (2012). Evaluación de la emisión e impacto atmosferico en una empresa de perforación y extracción de petroleo cubana. [www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/mem orias/Extenso/CA/EC/CAC-55.pdf]. 2012-02-19.
- Cruz, R., Dopico, D., & Figueredo, J. (1997). Uso de la Lignina de bagazo de caña con fines medicinales. *Rev. perú. med. exp. salud publica*, 14(1).101-107.
- Hatakeyama, T. (2004). *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites*. Klumwer Academic Publishers.1-325.
- Heinze, T., & Liebert, T. (2001). Unconvectional methods in cellulose functionalization. *Progress in polymer science*, 26, 1692.

- Hernández, A., Bermelio, A., Reyna M., Gastón, C., Lorenzo, M., & Mieres, G. (2005). Utilización de sacarosa modificada en la obtención de un nuevo poliuretano. *Revista de Plásticos Modernos*, 90, 244-248.
- Hernández, J. (2007). Lignina organosolv de Eucalyptus dunnii Maiden, alternativa para a sintese de adesivos de poliuretano para madeira. Tesis Doctoral Engenharia Florestal do Setor de Ciências. Curitiba.
- Irusta, L. (1999). Aplicación de la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier al estudio de recubrimientos de poliuretano. *Revista de Plásticos Modernos*, 245-251.
- Jalal, A., Yamamoto, A., Gotoh, Y., & Nagura, M. (2010). Preparation and physical properties of regenerated cellulose fibres from sugarcane bagasse. *Textile Research Journal*, 80, 1846-1857.
- Károly, R., János, M., Béla, P., & Péter, S. (2010). Micromechanical deformations in PP/lignocellulosic filler composites: Effect of matrix properties. *Composites Science and Technology*, 1141–1147.
- Kurimoto, Y., Takeda, M., Koizumi, A., Yamauchi, S., Doi, S., & Tamura, Y. (2000). Mechanical properties of polyurethane films prepared from liquefied wood with polymeric MDI. *Bioresource Technology*, 74, 151-157.
- Lopes, M., Ramos , A., M., J., & G. de Souza, F. (2009). Síntese de espumados magnetizáveis e ecologicamente amigáveis . *Anais do 10° Congreso Brasileiro de Polimeros. Foz do Iguaçu*, 2-3.
- Marín, R. (2009). Carbohydrate-based Polyurethanes and Polyamides: Synthesis, Characterization and Stereocomplex Formation. Tesis Doctoral. Universitat Politècnica de Catalunya. Barcelona.
- Martinez, J. (2001). Riesgos por exposición a isocianatos. [ladep.es/ficheros/documentos/ISO CANATOS% 20IBERMUTUAMUR% 20SEP% 202001.pdf]. 2012-05-14.
- Miléo, P., Mulinari, D., Baptista, C., Rocha, G., & Gonçalves, A. (2011). Mechanical behaviour

- of polyurethane from castor oil reinforced sugarcane straw cellulose composites. *Procedia Engineering*, 2068-2073.
- Mogollón , G., García , J., & León , W. (2008). Capítulo 1. Materia Primas Fibrosas. Panorama de la Industria de Celulosa y Papel en Iberoamérica 2008. [http://www.riadicyp.org.ar/]. 2012-30-11.
- Osorio , A. (2010). Materiales compuestos basados en microfibrillas de celulosa y matriz poli (E-Caprolactona). Influencia de la fuente celulosica en el comportamiento termomecánico de los materiales. Tesis Doctoral (Doctora en Ingeniería). Medellín.
- Padrón, G., Arías, E., Romero, J., Benavides Mendoza, A., Zamora, J., & García, S. (2004). Efecto de la cáscara de cacao en la obtención de espumas de poliuretano para uso hortícola. Propiedades físicas y de biodegradabilidad. Revista de la sociedad Química de Mexico, 48 (2), 156-164.
- Plastermart.com. (2011). Global Polyurethane market to reach 9.6 mln tons by 2015. [www.plastemart.com/Plastic-Technical Article.asp?LiteratureID=1674&Paper=global-polyurethane-market-PU-foams-thermoplastic-elastomers]. 2012-15-9.
- Rivera Armenta, J., Heinze, T., & Mendoza Martinez, A. (2004). New polyurethane foams modified with cellulose derivatives. *European Polymer Journal*, 40, 2803–2812.
- Rozman, H., Yeo, Y., Tay, G., & Abubakar, A. (2003). The mechanical and physical properties of polyurethane composites based on rice husk and polyethylene glycol. *Polymer Testing*, 22, 617-623.
- Seydibeyoğlua, Ö., & Oksam, K. (2008). Novel nanocomposites based on polyurethane and microfibrillated cellulose. *Composites science and technology*, 68, 908-914.
- Sumaila, M., Ugheoke, B., Timon, L., & Oloyede, T. (2006). A preliminary mechanical characterization of polyurethane filled with lignocellulosic material. *Leonardo Journal of Sciences*, 159-166.

- Trujillo, M. (2007). Desarrollo de un material compuesto de fibras naturales entrecruzadas con poliuretano. *Trabajo de grado para Maestría*, 3. Guadalajara.
- Vega, J., Delgado, K., Sibaja, M., & Alvarado, P. (2002). Obtención de polímeros a partir de biomasa. Síntesis y caracterización de polímeros potencialmente biodegradables derivados de la cáscara de piña (ananas comunus). *Revista Química Industrial*, 2(49), 531.
- Vega, J., Delgado, K., Sibaja, M., & Alvarado, P. (2005). Obtención y caracterización de disoluciones en polietilenglicol (PEG) a partir de residuos de olote de la agroindustria del maíz. Síntesis de polímeros potencialmente biodegradables. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 6(3), 199-211.
- Vega, J., Delgado, K., Sibaja, M., & Alvarado, P. (2008). Materiales polímericos compuestos obtenidos a partir de los residuos generados por la agroindustria de la caña de azúcar. Una alternativa adicional II. *Revista Iberoamericana de polímeros.*, 9(4), 398.
- Vega, J., Delgado, M., Sibaja, M., Alvarado, P., & Barrientos, S. (2008). Empleo de melaza de caña de azúcar para obtención y caracterización de poliuretanos potencialmente biodegradables I. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 4(9), 408-421.
- Vega-Braduit, J., Delgado, K., Sibaja, M., & Alvarado, P. (2007). Uso alternativo de la melaza de la caña de azúcar residual para la síntesis de espumas rígidas de poliuretano (ERP) de uso industrial. *Tecnología Ciencia y Educación*, 22(02), 101-107.
- Vilar, W. (2004). Capítulo 1- Reagentes & Fundamentos- Mercado Mundial. Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos. [www.poliuretanos.com.br]. 2012-15-02.
- Zimmermman, T., Bordeanu, N., & Strub, E. (2010). Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 79, 1086-1093.

SOBRE LOS AUTORES

Maria Eugenia Porras Cárdenas

Estudiante de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana.

Claudia Patricia Muñoz Vásquez

Estudiante de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana.

Angélica María Gil Pilonieta

Ingeniera Mecánica de la Universidad Pontificia Bolivariana. Estudiante de doctorado en Ingeniería de la UPB. Docente interna de la Facultad de Ingeniería Mecánica de la UPB.

Germán C. Quintana

Profesor Titular de la Facultad de Ingeniería Química de la Universidad Pontificia Bolivariana. Maestro en Sistemas Energéticos graduado de la Universidad Pontificia Bolivariana. Doctor en Ingeniería graduado de la Universidad Pontificia Bolivariana. Áreas de interés investigativo: pulpa y papel, tecnología de partículas.