

**EVALUACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE CELULOSA DE BAGAZO DE
CAÑA EN LA SÍNTESIS DE ESPUMAS DE POLIURETANO**

MARIA EUGENIA PORRAS CARDENAS

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
MEDELLÍN
2013**

**EVALUACIÓN DE LA INCORPORACIÓN DE CELULOSA DE BAGAZO DE
CAÑA EN LA SÍNTESIS DE ESPUMAS DE POLIURETANO**

MARIA EUGENIA PORRAS CÁRDENAS

Trabajo de grado para optar el título de Ingeniero Químico

**Director
GERMAN CAMILO QUINTANA MARÍN
Doctor en Ingeniería**

**UNIVERSIDAD PONTIFICIA BOLIVARIANA
ESCUELA DE INGENIERÍAS
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA
MEDELLÍN
2013**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Presidente del Jurado

Medellín, Noviembre de 2013

*Dedicado este trabajo a mis padres y hermana
por su entero apoyo y paciencia en todas las
decisiones que he tomado en la vida*

AGRADECIMIENTOS

Expreso mis agradecimientos a Dios por tantas bondades que me ha dado en la vida, por permitirme compartir y adquirir nuevos conocimientos y de conocer personas integra y profesionales que me ayudan a crecer como persona y profesional.

Agradezco a mis padres que siempre son mi aliento para seguir adelante y luchar por los sueños y que siempre creyeron en mis capacidades, guiando y brindándome siempre una mano de apoyo frente a las dificultades que día a día se presentaron y junto a ellos mis abuelos, tíos, primos y amigos siempre atentos a prestarme la mejor ayuda posible.

Agradezco al director de trabajo de grado, German Camilo Quintana Marín, por haberme permitido ser parte de esta investigación y dirigirme oportunamente con sus conocimientos, por creer en mis capacidades y brindarme siempre su apoyo y confianza.

Agradezco a Angelica María Gil Pilonieta por brindarme su conocimiento, paciencia y apoyo durante todo este proceso.

Agradezco al Ingeniero Químico Gerardo Bedoya por el apoyo y conocimientos brindados, siempre dispuesto a darme la mano en los momentos más difíciles de este proceso.

Agradezco al Ingeniero Mecánico Santiago Betancourt por su apoyo y conocimiento brindados.

Por ultimo agradecerles a todos los amigos que incondicionalmente siempre me apoyaron y colaboraron cuando más lo necesitaba.

TABLA DE CONTENIDO

INTRODUCCION.....	13
1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	15
1.1 POLIURETANO	15
1.1.1 Generalidades.....	15
1.1.2 Componentes básicos de los poliuretanos	16
1.1.3 Formación física de las espumas de poliuretano	23
1.2 CELULOSA	24
1.2.1 Generalidades.....	24
1.2.2 Estructura química	25
1.2.3 Estructura cristalina	26
1.3 BAGAJO DE CAÑA DE AZÚCAR	29
1.3.1 Generalidades.....	29
1.4 POLIURETANOS CON CELULOSA	30
1.5 AMARILLAMIENTO DE LOS POLIURETANOS	33
1.5.1 Sistema CIELab.....	36
2. MATERIALES Y MÉTODOS	37
2.1 CELULOSA	37
2.2 COMPONENTES DE LOS POLIURETANOS	37
2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS	37
2.3.1 Viscosidad de la celulosa	37
2.3.2 Alfacelulosa	38
2.3.3 Número de hidroxilos disponibles en la fibra de celulosa	39
2.3.4 Estructura microscópica de la fibra de celulosa	40
2.3.5 Humedad	40
2.3.6 Densidad	40

2.4 SINTESIS DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO	40
2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO	41
2.5.1 Espectroscopia infrarroja - FTIR	41
2.5.2 Análisis Termogravimétrico - TGA	41
2.5.3 Densidad Aparente	42
2.5.4 Absorción de Agua	42
2.5.5 Estabilidad Dimensional	42
2.5.6 Resistencia química	43
2.5.7 Fotodegradación	43
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	44
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRRAS DE CELULOSA	44
3.1.1 Viscosidad de las fibras de celulosa	44
3.1.2 Alfacelulosa	45
3.1.3 Número de hidroxilos de la fibra	46
3.1.4 Estructura microscópica de las fibras de celulosa	46
3.1.5 Humedad	47
3.1.6 Densidad	48
3.2 SINTESIS Y FORMACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO	48
3.2.1 Ensayos preliminares de las espumas de poliuretano	49
3.2.2 Espumas Flexibles	51
3.2.3 Caracterización de las espumas de poliuretano	58
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	80
BIBLIOGRAFÍA	
ANEXOS	

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Esquema general de los poliuretanos
- Figura 2. Resonancia electrónica del grupo isocianato
- Figura 3. Estructura Química del MDI y TDI
- Figura 4. Estructuras del poli(etilen glicol) y poli(propilen glicol)
- Figura 5. Estructura del Poli(etilen adipato)
- Figura 6. Estructura de los catalizadores comunes utilizados en la producción de espumas de poliuretano flexibles
- Figura 7. Estructura Surfactante- Silicona
- Figura 8. Estructura molecular de la celulosa
- Figura 9. Fibrila elemental do Micela
- Figura 10. Polimorfismos de la celulosa y principales pasos para obtenerla
- Figura 11. Estructura triclinica y monoclinica de la celulosa
- Figura 12. Reacción del segmento de poliuretano con el oxígeno y la luz UV
- Figura 13. Degradación de los Poliuretanos
- Figura 14. Ejes de las coordenadas del sistema CIELab
- Figura 15. Estructura microscópica de la fibra de celulosa
- Figura 16. Espumas de Poliuretano con inclusión de aceite de higuera en su estructura
- Figura 17. Componentes adicionadas para la obtención de espumas de poliuretano
- Figura 18. Colapso de las espumas por efecto del catalizador de estaño y de la amina
- Figura 19. Efecto de la silicona en el tamaño de los poros de la espuma de poliuretano
- Figura 20. Efecto de la silicona en el tamaño de los poros de la espuma de poliuretano
- Figura 21. Espuma de poliuretano comercial
- Figura 22. Espumas de poliuretano sin y con adición de celulosa en porcentajes de 5, 10 y 15% de sustitución de hidroxilos
- Figura 23. Espectro Infrarrojo de la fibra de celulosa de bagazo de caña
- Figura 24. Espectro Infrarrojo de las espumas de poliuretano con 0, 5, 10 y 15% de sustitución de hidroxilos
- Figura 25. Pérdida de peso para las fibras de celulosa
- Figura 26. Velocidad de pérdida de peso para la fibra de celulosa
- Figura 27. Comportamiento del peso de la espuma de poliuretano con respecto a la temperatura

- Figura 28. Velocidad de pérdida de peso de las espumas de poliuretano con respecto a la temperatura
- Figura 29. Absorción de agua de las espumas de poliuretano con 0, 5, 10 y 15% de sustitución
- Figura 30. Efecto del contenido de fibra de celulosa de bagazo de caña en la densidad de las espumas de poliuretano
- Figura 31. Pérdida de volumen de las espumas de poliuretano con el tiempo a temperatura de 105°C.
- Figura 32. Cambio en el peso de las espumas de poliuretano con el tiempo a temperatura de 40°C.
- Figura 33. Porcentaje de hinchamiento de las espumas de poliuretano para todas las condiciones de sustitución de poliol luego de 7 días.
- Figura 34. Efecto de la fotodegradación en las espumas de poliuretano, medida de la blancura
- Figura 35. Efecto de la fotodegradación en la luminosidad de las espumas de poliuretano
- Figura 36. Efecto de la fotodegradación en la coordenada a^* , rojo –verde de las espumas de poliuretano
- Figura 37. Efecto de la fotodegradación en la coordenada b^* , amarillo-azul de las espumas de poliuretano.

LISTA DE TABLAS

- Tabla 1. Principales reacciones para la formación de espumas de poliuretano
- Tabla 2. Formulaci3n convencional para espumas flexibles de poliuretano
- Tabla 3. Reactividad de los isocianatos con compuestos con hidr3geno activo
- Tabla 4. Principales valores de la silicona, amina, esta1o y agua en la formulaci3n de las espumas de poliuretano
- Tabla 5. Formulaci3n de espumas de poliuretano encontradas en los ensayos preliminares
- Tabla 6. Formulaci3n experimental para la formaci3n de la espuma de poliuretano comercial
- Tabla 7. Masa de celulosa, poliol y agua a adicionar para la formulaci3n de las espumas de poliuretano con fibras de celulosa.
- Tabla 8. Características físcas de las espumas de poliuretano con adici3n de fibras de celulosa.
- Tabla 9. Absorci3n de agua en las espumas de poliuretano
- Tabla 10. Densidad de las espumas de poliuretano
- Tabla 11. Cambio de volumen de las espumas de poliuretano a 105°C.
- Tabla 12. Cambio de volumen de las espumas de poliuretano a 40°C.
- Tabla 13. Porcentaje de hinchamiento de las espumas de poliuretano en diferentes solventes.
- Tabla 14. Fotodegradaci3n de las espumas de poliuretano
- Tabla 15. Valores de luminosidad de las espumas de poliuretano
- Tabla 16. Valores de la coordenadas a* (Rojo-Verde)
- Tabla 17. Valores de las coordenadas b* (Amarillo-Azul)

LISTA DE ANEXOS

Anexo 1. Cálculo de la masa de celulosa, poliol comercial, agua e isocianato para la formulación de espumas de poliuretano

Anexo 2. Valores de hidroxilos de poliol comercial y de las fibras de celulosa

RESUMEN

Se evaluó la incorporación de celulosa de bagazo de caña de azúcar en la síntesis de espumas de poliuretano. Las fibras de celulosa del bagazo de caña fueron caracterizadas mediante análisis de humedad, viscosidad (ASTM D1795-96), contenido de alfacelulosa (Norma TAPPI T203) así como el número de hidroxilos (ASTM D5155-01). Los valores más representativos correspondieron a la viscosidad (648 ± 0.17 mL/g) y el número de hidroxilos (44.76 ± 0.964 mg KOH/g Poliol). Las espumas de poliuretano fueron preparadas a partir de toluendiisocianato, poliol, surfactante, agua, catalizador de amina y estaño. Se sustituyó parcialmente la cantidad de poliol comercial por fibras de celulosa en 5, 10 y 15% del número de hidroxilos.

Estas espumas de poliuretano sintetizadas fueron caracterizadas mediante análisis termogravimétricos en la que se comprobó la resistencia de las espumas para degradarse a altas temperaturas, espectroscopía infrarroja (FTIR) en la que se observó la formación de los grupos uretanos, absorción de agua y densidad que aumentan con la inclusión de fibras de celulosa, resistencia química, estabilidad dimensional y fotodegradación el cual disminuye con la inclusión de fibras de celulosa en diferentes cantidades. Esta caracterización de igual forma se realizó para las espumas de referencia que no contenían fibras de celulosa de bagazo de caña en su estructura.

De los resultados obtenidos la espuma de poliuretano con un contenido de 5% presenta una densidad de 49.4 ± 1.29 Kg/m³, mayor estabilidad térmica, menor efecto de fotodegradación pues el porcentaje de reducción de blancura es fue aproximadamente un 21% y para la coordenada de color b* el aumento al color amarillo se dio en menor proporción que las demás sustituciones.

Palabras Claves: Celulosa, espumas de poliuretano, estabilidad térmica, fotodegradación

INTRODUCCIÓN

En la actualidad la demanda mundial de poliuretanos (PU) continua creciendo, tanto en segmentos de mercado tradicionales como en los sectores nuevos de medicina, automotriz y de construcción (Anónimo, 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 (Plastermart.com, 2011). En la actualidad la producción de poliuretanos ocupa la sexta posición en el mercado de los plásticos más vendidos en el mundo, demostrando ser uno de los productos más versátiles utilizados por la industria. Los mayores países consumidores 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 provocando enfermedades por infecciones respiratorias agudas (Colás, 2012). Por esta razón 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 polioliol comercial por fibras o productos lignocelulósicos como la cáscara de coco (Trujillo, 2007), cascarilla de arroz (Rozman, Yeo, Tay & Abubakar, 2003), melaza de caña de azúcar (Vega, Delgado, Sibaja & Alvarado, 2007), cáscara de piña (Vega, Delgado, Sibaja & Alvarado, 2002), así como de otros sustratos como el olote de maíz (Vega, Delgado, Sibaja & Alvarado, 2005), y el bagazo de caña de azúcar que ofrece múltiples ventajas técnicas, económicas, y ambientales (Vega, Delgado, Sibaja, Alvarado & Barrientos, 2008), entre otros.

Las espumas de poliuretano que tienen incorporadas en su estructura fibras lignocelulósicas, presentan una mayor resistencia a la tracción entre otras propiedades (Lopes, Ramos & G. de Souza, 2009) reduciendo el costo del

polímero de partida y el impacto ambiental; lo que ha llevado a 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).

El uso de la celulosa de fibras naturales como el bagazo de caña, tendrá un importante impacto ambiental pues al ser las fibras provenientes de residuos de otros procesos como el sector azucarero se les estará dando un valor agregado, evitando su disposición en rellenos o sitios inapropiados, que generan además contaminación de fuentes subterráneas y/o emisiones de gases producidos por la descomposición de dichos residuos al estar en contacto con el ambiente (Basanta, Garcia, Cervantes, Mata, & Bustos, 2007).

Por otra parte, la degradación de las espumas de poliuretano se presenta por la continua exposición a condiciones ambientales (Li, 2011), ya que las espumas presentan una extrema sensibilidad a la luz en particular a la luz UV (Rosu, Rosu , & Cascaval , 2009), a la oxidación, al calor, a los aditivos y a la presencia de BHT (Butilhidroxitolueno) (Fxi-Foamex, Innovation, 2012) (Vilar, 2004), produciendo además de la degradación foto-oxidativa, el amarillamiento de las espumas de poliuretano (Singh, Tomer, & Bhadraiah, 2001) y el deterioro en sus propiedades fisicomecánicas (Li, 2011), (Rosu, Rosu , & Cascaval , 2009), (Singh, Tomer, & Bhadraiah, 2001).

De esta forma se busca que al incorporar la celulosa blanqueada de bagazo de caña en la formulación convencional de las espumas de poliuretano, no solo disminuya el impacto ambiental sino además que las propiedades fisicomecánicas aumenten y el amarillamiento de las espumas disminuya, prolongando la vida útil de estas, ya que se presume que la estructura cristalina de la celulosa disminuye el amarillamiento de las espumas producidas, las cuales son afectadas por la exposición a la luz y demás propiedades antes mencionadas (Vilar, 2004).

Este trabajo se enfoca en el estudio de la incorporación de celulosa blanqueada en la formulación convencional de espumas de poliuretano, evaluando las propiedades fisicomecánicas y ópticas de las espumas mediante pruebas de resistencia química, estabilidad dimensional, análisis termogravimétrico (TGA), espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier con reflectancia total atenuada (ATR-FTIR) y fotodegradación, para observar las posibles aplicaciones del material desarrollado en la industria.

1. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

1.1 POLIURETANOS

1.1.1 Generalidades

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) como se presenta en la Figura 1.

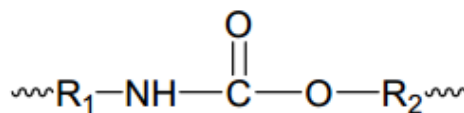


Figura 1. Esquema general de los poliuretanos

Fuente: MARÍN, R. Carbohydrate-based Polyurethanes and Polyamides: Synthesis, Characterization and Stereocomplex Formation. Barcelona 2009, p 10, Tesis Doctoral (Doctor en Ingeniería). Universidad Politécnica Cataluña. Escuela Técnica Superior de Ingeniería Industrial de Barcelona.

Los poliuretanos son macromoléculas que se forman principalmente por la reacción de un diol con un isocianato, 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 toluenodiisocianatos (TDI) isoméricos (Irusta & Fernandez, 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, y otros, 2005).

En general los poliuretanos son uno de los polímeros tridimensionales más útiles por sus características únicas (Hatakeyama & Hatakeyama , 2004), como alta resistencia a la abrasión, al impacto, a la ruptura, y estabilidad química, permitiendo que gracias a su facilidad en el proceso y a la versatilidad de aplicaciones, sean utilizados como láminas, en recubrimientos, fibras, adhesivos, elastómeros, en pinturas y espumas (Trujillo, 2007). Las espumas de poliuretano,

pueden ser rígidas (tableros aislantes) o flexibles (cojines, almohadas y colchones) según sea el grado de su entrecruzamiento y se preparan adicionando agentes espumantes a la mezcla en polimerización (Carey, 2003).

Los diferentes tipos de espuma y aplicaciones que se pueden obtener de estos poliuretanos provienen de la rigidez que le confiere al polímero los anillos aromáticos del isocianato y la flexibilidad entregada de los polioles sobre el cual los pesos moleculares varían de acuerdo al tipo de polioliol (Hernández, y otros, 2005).

En la Tabla 1 se presentan las principales reacciones involucradas en la formación de espumas de poliuretano.

Tabla 1. Principales reacciones para la formación de espumas de poliuretano

Compuesto	Reacciones
Alcoholes	$R-NCO + R'OH \longrightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR' \quad (\text{Uretano})$
Aminas	$R-NCO + R'NH_2 \longrightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR' \quad (\text{Urea})$
Agua	$R-NCO + H_2O \longrightarrow RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-NHR' \quad) + CO_2$
Uretano	$R-NCO + RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR' \longrightarrow \begin{array}{c} \overset{\overset{O}{\parallel}}{C} \\ \\ RNH-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-OR' \\ \\ CONHR \end{array} \quad \text{Alofonato}$

1.1.2 Componentes Básicos de los poliuretanos

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

Como el número de poliisocianatos accesibles industrialmente es limitado, existe en el mercado una gran variedad de compuestos polihidroxilados. La elección tanto del poliisocianato como del compuesto polihidroxilado permite modificar la estructura química y física de los poliuretanos, obteniéndose materiales de propiedades adecuadas en función de la aplicación para la que están destinados (Irusta & Fernandez, 1999). Este efecto se ejemplifica en la Tabla 2 en la que se

presenta la formulación convencional en la producción de espumas flexibles de poliuretano.

Tabla 2. Formulación convencional para espumas flexibles de poliuretano

Componente	Partes por peso
Poliol	100
Agua	1.5-7.5
Surfactante copolímero de silicona	0.5-2.5
Catalizador amínico	0.1-1
Catalizador de estaño	0.0-0.5
Extendedor de cadena	0-10
Entrecruzante	0-5
Aditivos	Variable
Agente de espumado auxiliar	0-35
Rellenos inorgánicos	0-150
Isocianato	25-85

Fuente: Trujillo, M. Desarrollo de un material compuesto de fibras naturales entrecruzadas con poliuretano. Guadalajara. 2007, p. 1-105

- **Isocianato**

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

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).

Reacciones de los isocianatos: Los grupos isocianatos son polares, con una estructura electrónica que indica las posibles formas de resonancia como se muestran en la Figura 2. La densidad de electrones es menor en el carbono, intermedio en el nitrógeno y mayor en el oxígeno (Pilonieta, Jaramillo, & Cruz, 2007). En los poliuretanos la mayoría de reacciones de los isocianatos ocurre a

través de la adición del doble enlace C=N. Un centro nucleofílico que contiene un átomo de hidrógeno activo, ataca al carbono electrófilo y el átomo del hidrógeno activo es adicionado al nitrógeno. Aquellos grupos aceptores de electrones, que se encuentran enlazados al NCO, aumentan su reactividad y los donadores se reducen, es por eso que los isocianatos aromáticos son más reactivos que los isocianatos alifáticos, además que los compuestos aromáticos, tienen una alta electronegatividad por el sustituyente del anillo aromático. Es así que ocurre un impedimento estérico, tanto en el grupo isocianato como en el compuesto con hidrógeno activo provocando la disminución de la reactividad (Vilar, 2004).

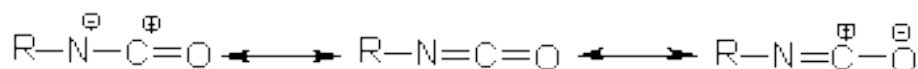


Figura 2. Resonancia electrónica del grupo isocianato

Fuente: VILAR, W. Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos - Capítulo 1. Fundamentos & Materia Primas Reacciones. [En Línea]. <Disponible en: <http://www.poliuretanos.com.br/>> [Consulta: Mayo 13 de 2012]

Reactividad: La estructura es importante en la reactividad del grupo isocianato NCO, el cual se incrementa por sustituyentes que aumentan la carga positiva en el carbono. El efecto electrónico y los factores estéricos son también importantes, ya que los sustituyentes voluminosos cerca del sitio de reacción disminuyen la velocidad de reacción, mientras que los factores estéricos influyen en la especificidad de los catalizadores, ya que también deben acercarse al sitio de reacción, para ejercer su efecto catalítico (Vilar, 2004).

Los grupos NCO reaccionan con velocidades diferentes con los diversos compuestos que contienen átomos de hidrógeno activo. En la Tabla 3 se muestran las velocidades relativas de las principales reacciones de los isocianatos, que además sirven como guía para realizar ajustes al catalizador para lograr un balance entre las reacciones. Se presenta además como la reactividad de un hidroxilo primario es mayor que un hidroxilo secundario en una proporción de 3:1, respectivamente (Marín, 2009).

Tabla 3. Reactividad de los isocianatos con compuestos con hidrógeno activo.

Compuestos con hidrógeno activo	Estructura típica	Velocidad de reacción relativa (Sin catalizador a 25°C).
Amina alifática primaria	RNH_2	100.000
Amina alifática secundaria	R_2NH	20.000-50.000
Amina aromática primaria	ArNH_2	200-300
Hidroxilo primario	RCH_2OH	100
Agua	H_2O	100
Acido carboxílico	RCOOH	40
Hidroxilo secundario	R_2CHOH	30
Urea	RNHCONHR	15
Hidroxilo terciario	R_3COH	0.5
Uretano	RNHCOOR	0.3
Amida	RCONH_2	0.1

Fuente: VILAR, W. Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos - Capítulo 1. Fundamentos & Materia Primas Reacciones. [En Línea]. <Disponible en: <http://www.poliuretanos.com.br/>> [Consulta: Mayo 13 de 2012]

El principal isocianato utilizado es el TDI el cual es una mezcla 80:20 y 65:35 de los isómeros 2,4- y 2,6-TDI dependiendo de la aplicación. La reacción catalítica del dinitrotolueno que produce toluen diamina es reaccionado con fósgeno para producir el TDI (BASF Corporation).

En el proceso del MDI puro, la anilina es condensada con formaldehído para producir metilendianilina (MDA), la cual reacciona con fosgeno para formar MDI (Manual de MDI Poliuretano). En la Figura 3 se presenta las estructuras químicas del MDI y TDI.

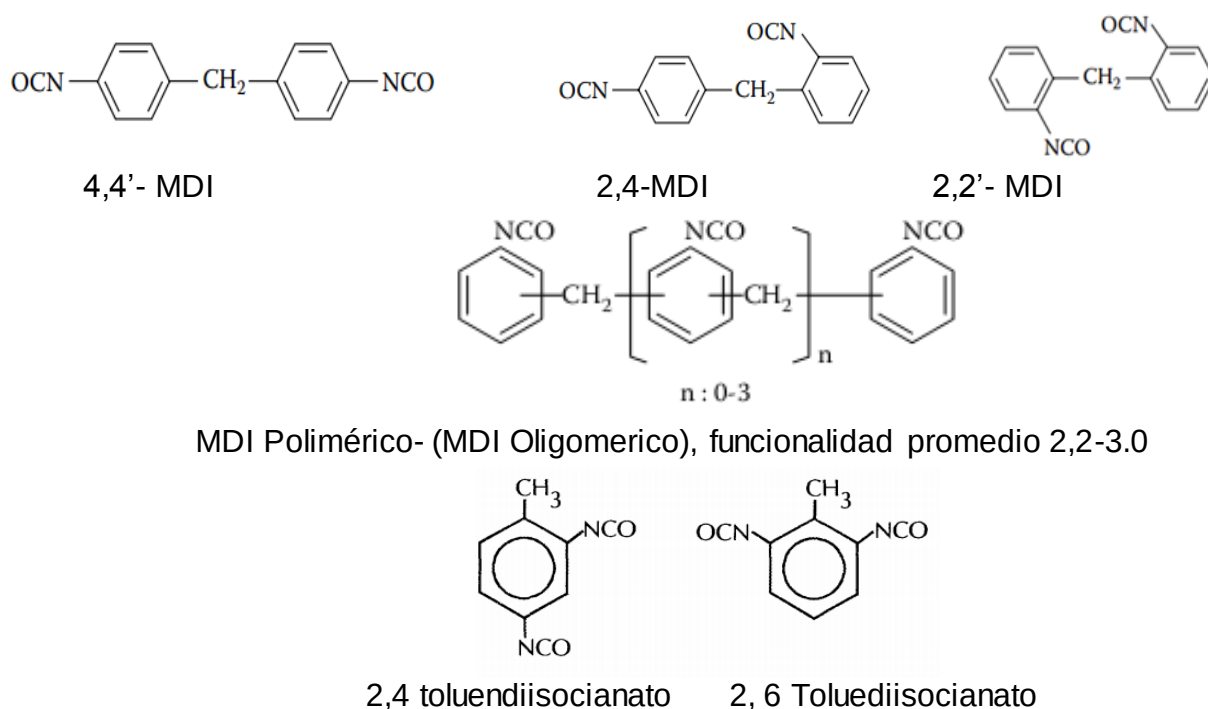


Figura 3. Estructura Química del MDI y TDI (80/20)

Fuente: ASHIDA, K. Polyurethane and Related foams - Chemistry and Technology.
Ed. Taylor & Francis Group. New York. 2007

- **Poliol**

Los polioles son compuestos poliméricos con al menos dos grupos hidroxilo, los cuales son componentes esenciales que reaccionan con el isocianato para la formación de poliuretano lineales (Marín, 2009). Los polioles con peso molecular entre 1000 y 6000 y con funcionalidad entre 1.8 y 3.0 son los formadores 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 (Tanzi, 2003). 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 (Marín, 2009).

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

Poliéter: Son polímeros que contienen el grupo funcional éter los cuales se consideran como óxidos de radicales alquílicos (Carey, 2003). Los polioles poliéter proporcionan una mayor estabilidad hidrolítica, lo cual es importante en aplicaciones que estén expuestas a la atmosfera (Trujillo, 2007).

Estos presentan una alta resistencia química e hidrólisis, así como un adecuado comportamiento a bajas temperaturas (Arán, 2000), además son menos viscosos que los poliésteres y por lo tanto más fáciles de procesar (Trujillo, 2007). En Figura 4 se presentan los poliéteres comunes en la producción de poliuretanos.

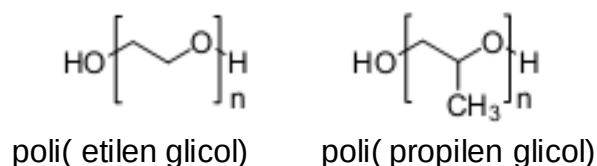


Figura 4. Estructuras del poli(etilen glicol) y poli(propilen glicol)

Fuente: MARÍN, R. Carbohydrate-based Polyurethanes and Polyamides: Synthesis, Characterization and Stereocomplex Formation. Barcelona. Tesis Doctoral (Doctor en Ciencias Químicas) 2009, p. 17

Poliéster: Son moléculas que se obtienen por policondensación de ésteres. Una de las principales características de los polioles poliéster es la proporción de mayores interacciones en los segmentos de uretano gracias a su estructura más polar (Trujillo, 2007).

Las propiedades químicas de estos compuestos se determinan generalmente por los grupos hidroxilo terminales. Dependiendo del tipo, funcionalidad, el grado de policondensación alcanzado y la densidad de entrecruzamientos, determinan su estado físico y viscosidad (Arán, 2000). Los polioles poliéster más utilizados son los Poli(etilen adipato) y los policaprolactone como se presenta en la Figura 5.

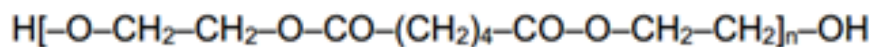


Figura 5. Estructura del Poli(etilen adipato)

Fuente: MARÍN, R. Carbohydrate-based Polyurethanes and Polyamides: Synthesis, Characterization and Stereocomplex Formation. Barcelona. Tesis Doctoral (Doctor en Ciencias Químicas) 2009, p. 19.

Los procesos de polimerización permiten la producción de diversidad de polioles, en los cuales depende de la variación del peso molecular, funcionalidad, reactividad y estructura de la cadena. La elección del poliol depende en gran medida del tipo de poliuretano deseable y del producto final requerido.

• Catalizadores

Los catalizadores son aquellos que permiten el control selectivo de las reacciones del isocianato con los demás componentes, 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 respectivamente (Trujillo, 2007).

Los catalizadores además de aumentar la velocidad de reacción, puede modificar el orden de reactividad de los componentes. En la síntesis de poliuretanos se utilizan catalizadores como: las aminas terciaria como el 1,4-diazabicyclo-[2.2.2]-octano (DABCO) y compuestos órgano metálicos como el Sn, Bi, Hg, Zn, Fe y Co (Arán, 2000). En la Figura 6 se presenta uno de los catalizadores más comunes en la producción de poliuretanos, que servirá como iniciador.

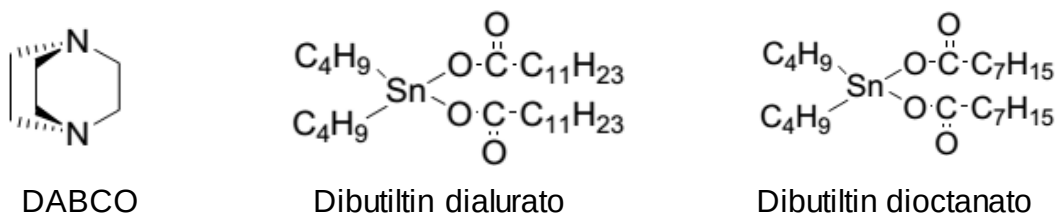


Figura 6. Estructura de catalizadores comunes utilizados en la producción de poliuretanos

Fuente: MARÍN, R. Carbohydrate-based Polyurethanes and Polyamides: Synthesis, Characterization and Stereocomplex Formation. Barcelona. Tesis Doctoral (Doctor en Ciencias Químicas) 2009, p. 22

- **Surfactante**

Los surfactantes de silicona son regularmente oligómeros y polímeros derivados del poli-(dimetilsiloxano), en los que los grupos metilo (CH_3) se substituyen parcialmente por grupos aniónicos (Rodríguez, Meza, & Azevedo, 2012). 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). La silicona es un componente que actúa como surfactante, su estructura se presenta en la Figura 7.

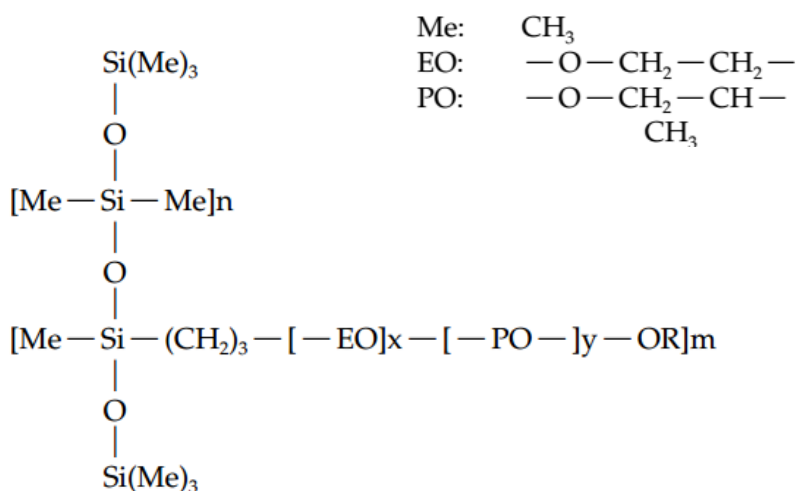


Figura 7. Estructura del surfactante - silicona

Fuente; ASHIDA, K. Polyurethane and Related foams - Chemistry and Technology.
Ed. Taylor & Francis Group. New York. 2007, p. 43

1.1.3 Formación física de las espumas de poliuretanos

La formación de las espumas de poliuretanos se da en varios tiempos: tiempo de mezclado, cremado, crecimiento y curado.

- **Tiempo de Mezclado**

Es la primera etapa en la que se mezclan el polioliol con el isocianato y los demás componentes que conformarán la espuma. El agente espumante se gasifica en

solución en la fase líquida, una vez el gas alcanza el límite de saturación en solución, este se sobresatura por efecto de la reacción exotérmica que se produce luego del mezclado de los componentes. Posteriormente este gas sale en forma de burbuja. Conocido este efecto como nucleación (Manfred & Siegfried, 2004).

- **Tiempo Cremado y crecimiento**

Durante el tiempo de cremado las burbujas comienzan a expandirse dando a la mezcla espumosa una apariencia cremosa. El intervalo de tiempo en el que transcurre el cremado es de seis a quince segundos (Anónimo, 2011).

Durante el cremado se produce el crecimiento de la espuma indicando la transición del estado líquido al estado sólido aumentando su viscosidad. De esta forma el número total de burbujas permanece constante en esta etapa. La adición de surfactante de silicona reduce la tensión superficial haciendo que la mezcla sea uniforme y evitando que las burbujas coalescan. El tiempo de crecimiento de la espuma esta entre 100 a 200 segundos (Anónimo, 2011).

- **Tiempo de Curado**

Una vez se cumple el tiempo de crecimiento de la espuma comienza la reacción de gelificación (o polimerización) la cual se da de forma lenta y en el que los gases son liberados a través de la espuma formando un gel lo suficientemente estable y en el que la tactosidad de la superficie sea menor. Este tiempo es de aproximadamente entre 20 y 120 segundos luego del tiempo de crecimiento. Posteriormente las espumas son dejadas en reposo durante 24 horas para garantizar la reacción de polimerización completa.

1.2 CELULOSA

1.2.1 Generalidades

La celulosa es el compuesto orgánico más abundante, siendo un recurso renovable (Jalal, Yamamoto, Gotoh, Nagura, & Iwata, 2010) y un polímero natural biodegradable (Zimmerman, Bordeanu, & Strub, 2010). En la actualidad se ha estimado que en el mundo son sintetizadas entre 10^{10} y 10^{11} toneladas de celulosa cada año (Agoda, Durand, Berot, Blassel, & Gaillard, 2012). La celulosa puede ser obtenida de árboles, cereales, algodón, yute, cáñamo, agave, entre otros o por

algunas bacterias (Hatakeyama & Hatakeyama , 2004). En gran parte la celulosa actúa como material estructural, caracterizándose por su hidrofiliidad, quiralidad, biodegradabilidad y alta capacidad para ser modificada químicamente (Zimmerman, Bordeanu, & Strub, 2010). Una de las principales propiedades que han sido objeto de estudio es su cristalinidad, ya que esta afecta sus propiedades físicas, los fenómenos de hinchamiento y la absorción de agua (Osorio & Restrepo, 2011)

1.2.2 Estructura Química

La celulosa 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 C₂, C₃ y C₆, el cual es generalmente accesible a la conversión típica de grupos OH primarios y secundarios (Heinze & Liebert, 2001), como se muestran en la Figura 8.

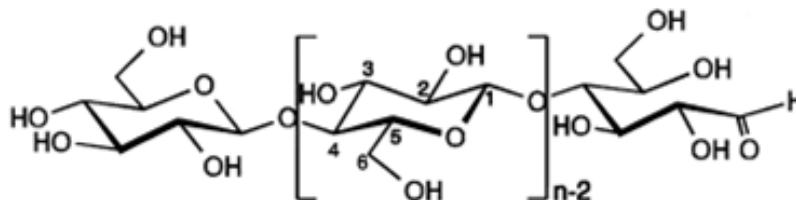


Figura 8. Estructura molecular de la celulosa.

Fuente: HEINZE, T.; LIEBERT, T. Unconventional methods in cellulose functionalization. En: Progress in polymer science. Vol 26 (2001); p. 1692

Debido al tipo de enlace (β -1 $\rightarrow$ 4) la molécula de celulosa tiene una forma lineal estabilizada por la formación de numerosos puentes de hidrógeno intramoleculares e intermoleculares. Las moléculas de celulosa se encuentran agrupadas en fibrillas, donde dichas moléculas se encuentran orientadas longitudinalmente que forman un agregado cristalino fuertemente ordenado en el que todas las moléculas presentan la misma polaridad, indicando que tienen su extremo reductor orientado hacia el mismo extremo de la microfibrilla. En estos agregados las moléculas de celulosa no están unidas covalentemente, su elevado número hace de la fibra de celulosa una estructura muy fina y poco sensible a la degradación, en donde, las microfibrillas conforman las macrofibrillas y estas a su vez las fibras de celulosa (Fengel & Wegener, 1989).

La celulosa en las fibras vegetales se encuentra en diversos niveles de orientación presentando un alto grado de cristalinidad que le concede protección a la célula y constituye un impedimento estérico al ataque de reactivos (Anónimo), sin embargo en las regiones amorfas se ubican algunas hemicelulosas y hay ciertos espacios vacíos que favorecen el posicionamiento de H_2O allí, haciendo que las celulosas se adhieran unas a otras por puentes de hidrógeno que en lugar de favorecer el empaquetamiento, hinchan la molécula. Cuanto más cristalina es la celulosa mayor es su densidad (Casey, 1990) (Nuñez, 2008).

En la Figura 9, se muestra la distribución de las regiones cristalina y amorfa en las fibras elementales o micelas.

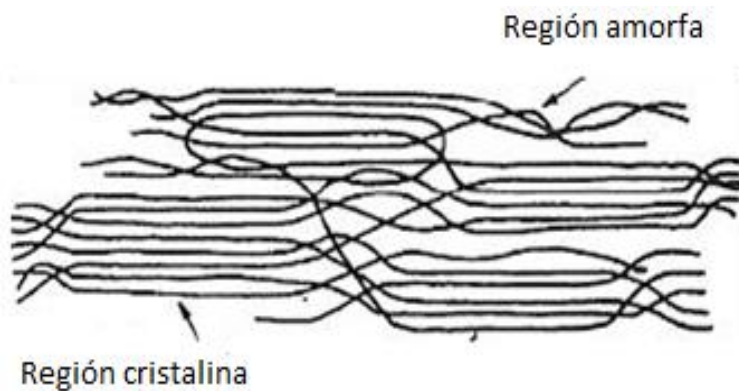


Figura 9. Fibrilla elemental o micela

Fuente: SMOKK G. Manual para técnicos de pulpa y papel. Atlanta: TAPPI PRESS, 1990.

De esta forma la celulosa es la responsable de determinadas propiedades físicas y mecánicas de las maderas, debido a su gran porcentaje dentro de la estructura de éstas. La celulosa es el material de sostén del árbol, la cual da resistencia y tenacidad (Casey, 1990).

1.2.3 Estructura Cristalina

La estructura cristalina de la celulosa es categorizada como “celulosa I”, entre las que está la celulosa I, III_1 y IV_1 , y la “celulosa II” la cual es la celulosa regenerada conformada por la celulosa II, III_2 , IV_2 (Hatakeyama & Hatakeyama, 2004). En la Figura 10 se presenta los polimorfismos de la celulosa y los principales pasos para obtenerlos.

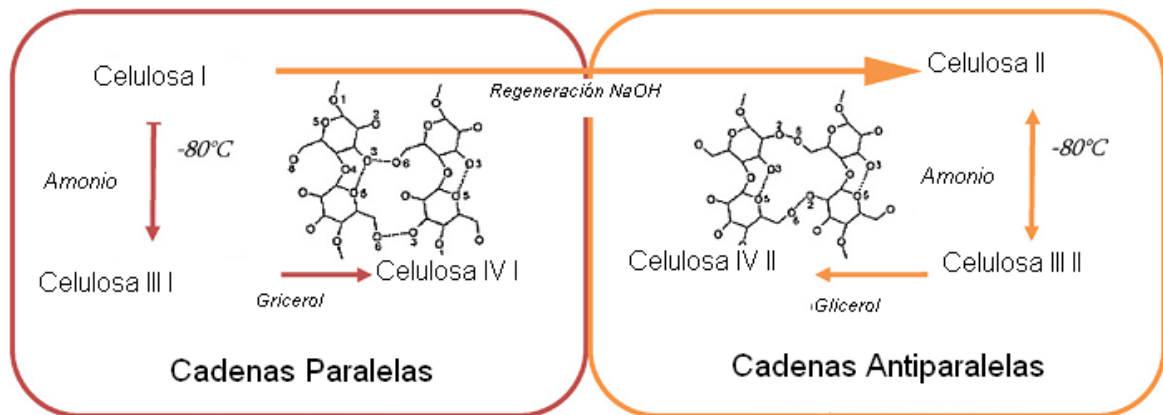


Figura 10. Polimorfismos de la celulosa y principales pasos para obtenerlos.

Fuente: LAVOINE N., DESLOGES I., DUFRESNE A., BRAS J. Microfibrillated cellulose – Its barrier properties and applications in cellulosic materials: A review. En: Carbohydrate Polymers. Vol. 90 (2012), p.737.

A continuación se mencionan las principales características de cada una de las formas cristalinas.

Celulosa I: Es conocida como celulosa natural o nativa. La Celulosa I consiste en cadenas paralelas que forman enlaces de hidrógeno entre sí, con débiles interacciones de Van de Waals (Wada, Ikeb, & Tokuyasub, 2010).

De acuerdo a la cristalografía de la celulosa sugiere que la celulosa I se divide en dos clases de cristal I_α (triclínica) y I_β (monoclínica) dependiendo de la procedencia. La celulosa I_α es metaestable, la cual se caracteriza por encontrarse en forma abundante en la pared celular primaria, por una cristalinidad marcadamente superior y una orientación paralela en la dirección de crecimiento celular, en comparación con la celulosa I_β que se encuentra en la pared secundaria (Kataoka & Kond, 1999). En la Figura 11 se presentan las estructuras triclínica y monoclínica.

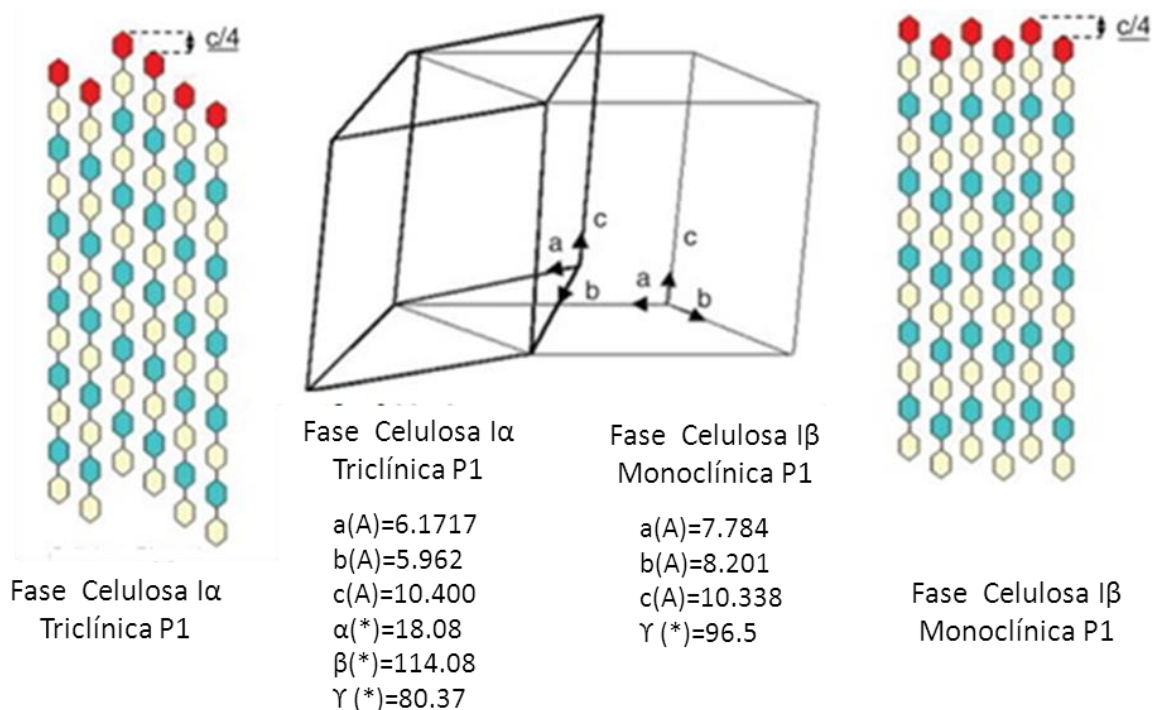


Figura 11. Estructura triclínica y monoclínica de la celulosa

Fuente: PEREZ S. et al. Structure and Engineering of Celluloses. En: Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. Vol 64 (2010), p. 25-116.

Celulosa II: Es ocasionalmente encontrada de forma natural. Se obtiene cuando la celulosa nativa es sometida al proceso de mercerización donde se involucra el tratamiento con solución de NaOH acuoso con una concentración específica ($\approx 10\%$) (El Oudiani, Chaabouni, Msahli, & Sakli, 2011). Posteriormente se regenera y neutraliza con HCl, en el que ahora la celulosa I se transforma irreversiblemente en un polimorfismo más estable termodinámicamente (Osorio & Restrepo, 2011).

Celulosa III: Se obtiene mediante el tratamiento con amonio líquido y aminas (Ishikawat, Kuga, & Okano, 1998). Se dividen en III₁ y III₂, obtenidas de la celulosa I y II respectivamente, donde esta transformación es reversible. La disposición de las cadenas permanece para III₁ paralela y para III₂ antiparalela, como corresponde a la celulosa I y II (Egale, 2006).

Celulosa IV: Es producida a partir de la celulosa III mediante calentamiento de glicerol a 260°C por 20 minutos produciendo las estructuras IV₁ y IV₂ que

proviene originalmente de la celulosa I y II respectivamente. Es termodinámicamente estable (Zugenmaier, 2001).

1.3 BAGAZO DE CAÑA DE AZÚCAR

1.3.1 Generalidades

La caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) es una gramínea originaria de la India traída a América por los conquistadores españoles. La caña de azúcar es una planta tropical y subtropical que se cultiva en países que se encuentran alrededor de la línea ecuatorial. En la caña de azúcar, el tallo es el órgano donde se acumulan los azúcares y que industrialmente sirve para la producción de fibras. La acumulación de sacarosa es mayor en la parte inferior del tallo, y el contenido de azúcares reductores y celulosa es mayor en la parte superior de la caña (Triana, y otros, 1990).

Actualmente los cultivos de la caña de azúcar se encuentran ubicados principalmente en el Valle del Cauca, según ASOCAÑA (Asociación de cultivadores de caña de azúcar en Colombia) para el 2010 se estima un rendimiento de 92 toneladas de caña por hectárea plantada (Asocaña, 2012). El área total cultivada de caña de azúcar para el 2010 es aproximadamente de 171.421 hectáreas, 78% de las cuales se encuentran en el departamento del Valle del Cauca, el 19% en Cauca, 1.6% en Risaralda y 1.3% en Caldas (Cenicaña, 2012). Gracias a las políticas sobre biocombustibles establecidas por el gobierno nacional se alcanzó un crecimiento sostenido entre 2.8% y el 3.8% en las hectáreas plantadas de caña de azúcar (Agrocadenas, 2012).

Colombia ocupa el puesto 11 (Asocaña, 2012) entre los mayores productores de azúcar del mundo con 1.05 millones de toneladas exportadas por año; adicionalmente, la introducción de cultivos para la producción de etanol carburante y a la industria de alcohol carburante convierte al país en el cuarto productor de bioetanol de América luego de Estados Unidos, Brasil y Canadá. La mezcla promedio de gasolina y etanol para Colombia llega al 8,5%; si adoptaran medidas similares a las de Brasil, país donde la mezcla obligatoria para la gasolina está entre 20% y 25% de etanol (Brasil, 2012) y se cuentan con vehículos que utilizan únicamente el etanol como combustible, se podría tener una industria alcoholera con una capacidad 6 veces mayor a la actual (Asocaña, 2012).

Dentro de los productos que pueden ser obtenidos a partir de la caña de azúcar están: azúcar crudo, refinado y blanco, empleados en el consumo directo, la industria de alimentos y sucroquímica, producción de alcoholes, entre otros; Como productos intermedios están: bagazo, cachaza, melaza entre otros, destinados a la producción de papel, como abono de plantas y alimentación animal respectivamente, en Colombia el principal uso de la caña va dirigido a la producción de azúcar (Fernández, 2000).

De los subproductos de la caña, el bagazo es de los de mayor interés debido a su utilización como combustible (poder calorífico de 18.322 kJ/kg) y la posibilidad de obtener otros productos de alto valor agregado, como en la producción de pulpa para papel. El bagazo es el residuo fibroso que queda del proceso de fabricación de azúcar a partir de la caña luego de que es extraído todo el jugo azucarado que está contiene (Orozco & Ospina , 2001).

En Colombia existen 13 grandes ingenios, localizados en el Valle de Cauca principalmente; los cuales son los mayores productores de residuos de cosecha y de bagazo de caña. La producción de residuos varía entre 46 y 50% de la producción total de caña, lo que en promedio se produce 11'500.00 toneladas de residuos de cosecha y 400.000 toneladas de bagazo por año (Aene, 2003).

Según el informe anual de Asocaña reporta que el 94% del bagazo es utilizado como materia energética en los mismos ingenios y el 6% restante se utiliza para la industria papelera, la industria de aglomerados, como alimento para ganado, entre otros (Asocaña, 2012).

El bagazo de caña está compuesto químicamente por celulosa 45%, pentosanos 25%, lignina klason 20.7% y otros componentes que se encuentran en bajas concentraciones como los extraíbles (en solventes 2.7%) y sustancias inorgánicas (cenizas 2.6%) (San Juan, 1997).

1.4 POLIURETANOS CON CELULOSA

Las espumas de poliuretano han sido modificadas en sus componentes iniciales, implementando diversos materiales lignocelulosicos que actúan como reforzante, proporcionando mejoras en las propiedades físico-mecánicas y reduciendo su costos (Károly, János, Béla, & Péter, 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 de celulosa, sus propiedades mecánicas mejoraron, 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 ± 9.7 , 182.2 ± 22.9 , 314.8 ± 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, Mulinari, Baptista, Rocha, & Gonçalves, 2011).

En investigaciones realizadas por el Laboratorio de Polímeros (POLIUNA) de Costa Rica para la producción de espumas de poliuretano encontraron que al adicionar fibras de bagazo de caña de azúcar como reforzante mejoraban las propiedades fisico-mecánicas. 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 70:30% (p/p) (Vega J. , Delgado, Sibaja, Alvarado, & Barrientos, 2008a) respectivamente. Se encontró que la densidad aparente aumenta conforme aumenta la 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 respectivamente 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 las propiedades mecánicas como 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, tanto la temperatura inicial de descomposición como la temperatura a la máxima velocidad de degradación, comparada con la espuma de referencia (Vega-Braudt, Moya, Sibaja, & Durán, 2008b)

La incorporación de cáscara de cacao en diferentes concentraciones de (5, 10, 15, 20, 25, 30 y 35 %(p/p)) en la formulación de espumas de poliuretano favoreció sus propiedades físico-mecánicas, pues incrementó la capacidad de absorción de agua la cual pasó de 0.23g/cm^3 para una espuma de referencia a un máximo de 0.7g/cm^3 para la espuma con un contenido de 30% de cascara de cacao, adicional aumentó la densidad pasando de 12 kg/cm^3 para una concentración de 5% de cáscara de cacao a un valor de 38 kg/cm^3 para una concentración de 38% 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/m^2 para una concentración de 30%, mientras que por 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 polioli (Padrón, y otros, 2004)

Por su parte los investigadores Seydibeyoğlu y Oksman estudiaron las propiedades físico-mecánicas de las espumas de poliuretano implementando microfibras y nanofibras de celulosa de madera dura (Terracel™, Rayonier, USA) en la matriz polimérica. Se encontró que ambas proporcionaban una mayor estabilidad al calor y mejora 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 fibrillas pues el módulo de Young aumentó aproximadamente un 3000% con un valor de $725\pm 1.3\text{ MPa}$ en comparación con la espuma de poliuretano de referencia con un valor de $25\pm 0.3\text{ MPa}$. De igual forma para la resistencia máxima a la compresión aumentó en un 500% aproximadamente, la cual pasó de $5\pm 0.4\text{ MPa}$ para la espuma de referencia a un máximo de $28\pm 0.5\text{ MPa}$. En cuanto al módulo de almacenamiento para la espuma de referencia este 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 (Seydibeyoğlu & 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 efectos en la densidad pues aumento de, 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 físico-mecánicas 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 cual 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, Yeo, Tay, & Abubakar, 2003).

1.5 AMARILLAMIENTO DE LOS POLIURETANOS

Las espumas de poliuretanos basados en componentes derivados del petróleo, presentan una desventaja cuando estos son expuestos a condiciones ambientales, ya que presentan gran sensibilidad a la luz, en particular a la luz UV, provocando la alteración de su estructura y por tanto deterioro de sus propiedades fisicomecánicas (Rosu, Rosu , & Cascaval , 2009).

Los poliuretanos, especialmente producidos a partir de isocianatos aromáticos, contienen los grupos cromóforos que son atacados por la luz ultra violeta. La fotodegradación es un proceso de envejecimiento causado por la radiación luminosa que es más energética cuanto menor sea su longitud de onda. Esta energía provoca modificaciones estructurales en el sustrato o polímero debidas a reacciones fotoquímicas que rompen enlaces tipo C-C, C-O, C-H (fotólisis) según la energía química que tengan los enlaces de dicho material, dándose la incorporación de grupos carbonilos en la cadena. Esta reacción de fotodegradación transcurre mediante mecanismos de formación de radicales. Ha estado generalmente aceptado que aparte de amarillear, la luz visible tiene poco efecto en características de la espuma (Blair, y otros, 2007) , sin embargo afecta la apariencia en aplicaciones textiles y en recubrimientos.

Existen factores externos que afectan la estabilidad del color de las espumas de poliuretanos, entre los cuales están la exposición directa de la luz UV, la oxidación, la temperatura y los aditivos que se adicionan a las espumas (Fox-Foamex, Innovation, 2012).

De esta forma el color amarillo es causado por una reacción de oxidación en la cadena principal del polímero. Cuando las espumas de poliuretano se preparan haciendo reaccionar un poliol, un isocianato aromático y agua. El isocianato, típicamente tolueno diisocianato, reacciona con el poliol para formar el polímero de uretano. Si se forma una amina en uno de los grupos isocianato en lugar de un enlace uretano, este aromático resultante, la amina es capaz de ser oxidado a una quinona. La quinonas son de color amarillo y su formación hará que el espuma de presente una apariencia amarilla a medida que avanza la oxidación con el tiempo. Una vez que la oxidación se inicia la ruptura de los enlaces químicos en la espuma pierde fuerza con la luz ultravioleta, lo que acelera este proceso de oxidación. Este proceso se muestra en la Figura 12, en el que el isocianato es 2,4 toluen diisocianato y el poliol de tipo comercial (CRW-7, 2003).

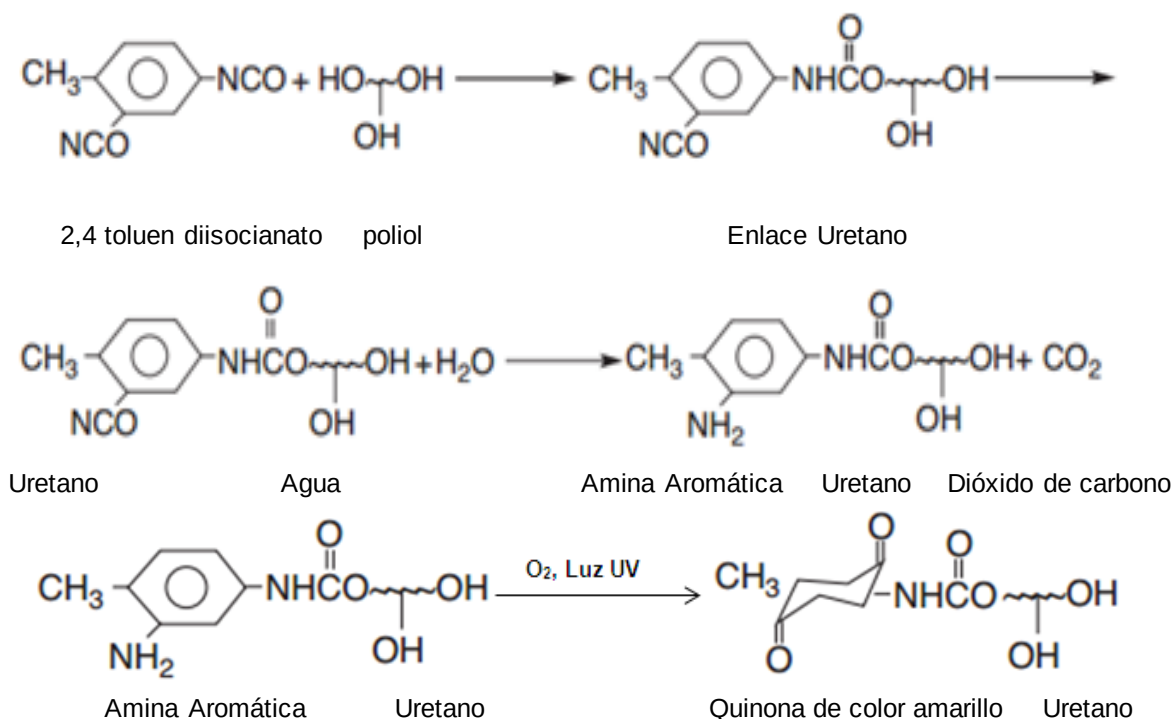


Figura 12. Reacción del segmento de poliuretano con el oxígeno y la luz UV.

Fuente: ITW Texwipe TechNote CRW-7. Yellowing of Polyurethane Foam. [En Línea]. 2003
 <Disponible en <http://www.texwipe.com/technical-data/TechNotes/crw7.pdf>>
 [Consulta: marzo 13 de 2012]

Las espumas de poliuretano se decoloran si se oxida. Los óxidos de nitrógeno de las emisiones atmosféricas producidas por los hornos a gas o los humos provenientes de los vehículos pueden causar en la espuma la oxidación y posterior amarillamiento. La exposición al ozono también puede oxidar la espuma y ser la causa de la decoloración. Las espumas de poliuretano, alfombras, telas y otros materiales pueden exhibir amarillamiento inducida por la presencia de hidroxitolueno butilado (BHT). El BHT es un antioxidante de uso común en muchos plásticos y alimentos aunque su uso en la producción de polioles para la fabricación de espumas de poliuretano se está eliminando por su alta volatilidad. El BHT se oxida y forma cromóforos amarillos, una especie química de color. La reacción con óxidos de nitrógeno procedentes de fuentes tales como la contaminación del aire, las emisiones del motor de arrastre, y los hornos de gas que convertirá el BHT a la forma coloreada. La reacción se promueve por las condiciones alcalinas y retardadas por ambientes ácidos. La formación de los cromóforos de color amarillo es reversible. La BHT puede volver a una forma incolora si se trata con un ácido diluido como el ácido acético o cítrico (CRW-7, 2003).

Como los poliuretanos son susceptibles a la degradación por radicales libres, formados por calor o exposición a la luz UV, u otros elementos, se genera una serie de etapas que describen el proceso. Inicialmente la generación de radicales libres (Etapa 1) que reaccionan rápidamente con el oxígeno para formar radicales peróxidos (Etapa 2). Estos radicales peróxidos pueden reaccionar con un polímero formando los hidroperóxidos (Etapa 3). Por la exposición al calor o luz, los hidroperóxidos se descomponen para formar más radicales que pueden realimentar el proceso en cadenas de degradación de los poliuretanos (Etapa 4) (Vilar, 2004), este proceso se muestra en la Figura 13.

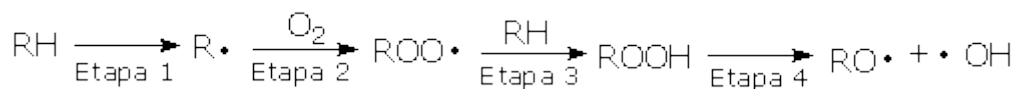


Figura 13. Degradación de los Poliuretanos

Fuente: Fuente: VILAR, W. Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos - Capítulo 2. Fundamentos & Materia Primas - Aditivos. [En Línea]. <Disponible en: <http://www.poliuretanos.com.br/>> [Consulta: Mayo 13 de 2012]

1.5.1 SISTEMA *CIELab*

Las diferencias de color son apreciadas mediante el sistema *CIELab* el cual traduce el espacio de color en un sistema de coordenadas XYZ. Estas coordenadas transformadas se indican con los nombres L^* , a^* y b^* , que representan Luminosidad (Lightness), tonalidad de rojo a verde y tonalidad amarillo a azul (Boscarol, 2007).

La luminosidad se relaciona con el grado de opacidad del material que se puede encontrar en los rangos de 0 - 50 que indica que el material tiende a negro u oscuro, mientras si el rango es de 51 – 100 el material tiende a blanco.

Los materiales también pueden ser descritos por la tendencia de los colores, es decir para el caso de la tonalidad de la región rojo a verde indica que si a^* equivale a $+a$ tiende al color rojo y $-a$ tiende al color verde.

Este efecto es similar para la tonalidad amarillo-azul que indica que b^* tiende a $+b$ en el color es amarillo, mientras que para cuando b^* es $-b$ entonces tiende al color azul. En la Figura 14 se observa el sistema *CIELab* en los tres ejes de coordenadas.

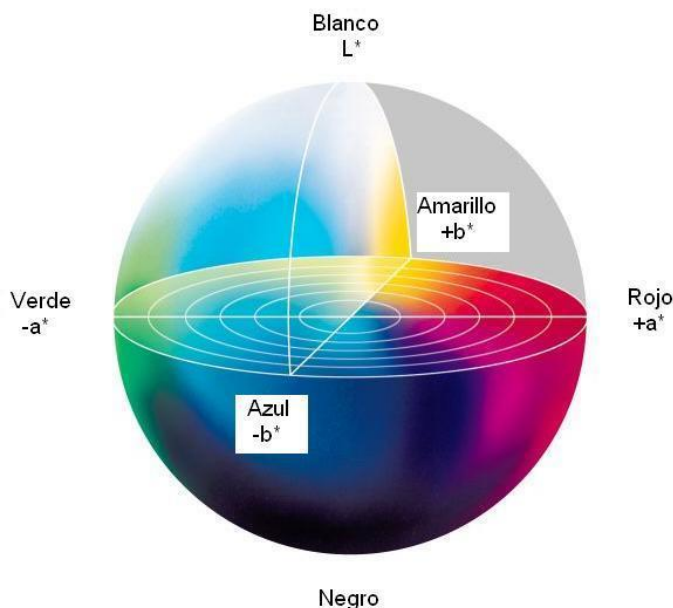


Figura 14. Ejes de coordenadas del sistema *CIELab*

Fuente: Boscarol, M. El espacio de color L^* , a^* y b^* . [En Línea]. <Disponible en: http://gusgsm.com/espacio_color_lab > [Consulta: Noviembre 25 de 2013]

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Este capítulo incluye los materiales y la metodología empleada en la evaluación de la incorporación de celulosa de bagazo de caña de azúcar en la síntesis de espumas de poliuretano, además se presentan los métodos de caracterización fisicoquímica de la celulosa y la caracterización de las espumas de poliuretano obtenidas.

2.1. CELULOSA

Se utiliza fibras de celulosa de bagazo de caña de azúcar suministradas por la empresa Carvajal S.A la cual se encuentra ubicada en Yumbo - Valle del Cauca. La celulosa es secada a 25°C durante 96 horas la cual es molida en molino de cuchilla (RTSCH, SM100) que luego pasa por un tamizador Ro-Tap.

2.2. COMPONENTES DEL POLIURETANO

Para la obtención de las espumas de poliuretano se utiliza isocianato, polioli, surfactante, catalizador de estaño y amínico; los anteriores de tipo comercial. Las cantidades de isocianato y polioli dependen de la espuma de poliuretano a obtener para espumas de poliuretano flexibles el isocianato a utilizar es Toluen-Diisocianato (TDI) 80/20 y el polioli 3001, Silicona Dabco DC5933 como surfactante, Catalizador de estaño T9, Catalizador de amina Dabco 33LV.

El isocianato comercial es proporcionado por la empresa Colchones Fantasía ubicada en la ciudad de Bello.

El polioli, surfactante, catalizadores de estaño y amínico comerciales son proporcionados por la empresa POLYDER ubicado en la ciudad de Envigado.

2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS FIBRAS DE CELULOSA

2.3.1 Viscosidad de la Celulosa

La viscosidad de la celulosa es una medida indirecta del peso molecular, a mayor viscosidad mayor será el peso molecular de la celulosa. La medición de la

viscosidad de la celulosa se realiza de acuerdo a la norma ASTM D1795-96. Inicialmente se prepara la solución de Cuprietilendiamina (CED) 1.0 M preparando una solución de 2.5 M de Etilendiamina y 1.0 M de Hidróxido de Cobre que son dejados en reposo por aproximadamente 48 horas. Posteriormente se saca 5 mL de CED y se diluye en 100 mL con agua destilada y se titula potenciométricamente con Ácido Sulfúrico diluido hasta pH=3.05: Añadir a esta solución 25 mL de solución de Ácido Acético 2M y 3 g Yoduro de Potasio. Luego titular como solución de Tiosulfato de Sodio, 5 g de Almidón y 1 g de Tiocianato de Amonio hasta que el color desaparezca.

Posteriormente se pesa 0.1 g de celulosa y se deposita en un envase de disolución con 25 mL de agua destilada, el cual se lleva a un mecanismo de agitación de tal forma que toda la celulosa se desintegre. Luego se añade 25 mL de solución de Cuprietilendiamina 1.0 M, agitando nuevamente hasta que la celulosa quede completamente disuelta. Se enfría a una temperatura de 25°C.

Se coloca un volumen de la solución en un viscosímetro capilar (CFRC, 9721-B50), previamente calibrado, y se determina el tiempo de flujo.

El grado de polimerización de la celulosa se determina a partir de su viscosidad intrínseca como se muestra en la ecuación 1.

$$Dp^{0.90}=1.65 \eta \quad (1)$$

Donde:

Dp: Grado de polimerización

η (mL/g) : Viscosidad Intrínseca

2.3.2 Alfa-celulosa

Para determinar el contenido de alfa-celulosa se realiza mediante la norma TAPPI 203, en la cual se mezcla la pulpa con 75 mL de NaOH (17.5%) y se agita hasta que se disperse completamente. Se adiciona 25 mL de NaOH (17,5%) a la solución anterior y se lleva a un baño de agua caliente a 25°C con agitación constante. Luego de 30 minutos de la primera adición de NaOH se agrega 100 mL de agua destilada a 25°C y se agita durante 30 minutos más.

Posteriormente se filtra y se toman 25 mL del filtrado el cual se mezcla con 10 mL de Dicromato de Potasio 0.5 N y 50 mL de Ácido Sulfúrico concentrado en un

beaker de 250mL. Dejar reposar por 15 minutos y agregar 50mL de agua destilada. Enfriar el erlenmeyer y su contenido a 25°C.

Se agrega 2 a 4 gotas de indicador de Ferroin y se titula con una solución de Sulfato Ferroso Amónico de 0.1N hasta lograr un color morado.

El blanco se realiza siguiendo el procedimiento anterior sustituyendo el filtrado de la pulpa con 12 mL de NaOH (17.5%) y 12.5 mL de agua.

Nota 1: Si la solubilidad de la pulpa es alta (el contenido de alfa-celulosa es bajo) por lo que para la titulación se adiciona un volumen menor de 10 mL, asimismo reducir el volumen de filtrado a 10 mL y ácido sulfúrico de 30 mL.

2.3.3 Número de hidroxilos disponibles en la fibra de celulosa

El método a seguir está basado en la norma ASTM D5155-01 en el que la fibra de celulosa se debe encontrar en un tamaño de partícula entre malla 140 a 200 sometida a un proceso de secado a 105°C (Dies) por 16 horas. La fibra se hace reaccionar con el isocianato tomado de 0.15 a 0.25 g de fibra de celulosa y 3.5 g de isocianato en un balón de 50 mL, tapado con un condensador en un baño a 115°C. La mezcla es lavada inmediatamente con 50 mL de tolueno seco y es vertida en un vaso de precipitado de 600 mL.

Se agrega a la muestra de celulosa, 25 mL de solución de dibutilamina 260g/L y se agita levemente. Se agrega 10 mL de tolueno seco para limpiar las paredes, se tapa y agita por 20 minutos.

Se lleva a calentamiento a una temperatura de 95 a 100°C en un período de 3½ a 4½ minutos. Retirar el erlenmeyer y dejar reposar tapado por 30 minutos a 25°C. Luego se agrega 225mL de alcohol isopropílico. Se titula potenciométricamente con HCl 1N hasta el punto de quiebre, a un pH de 4.2 a 4.5.

El isocianato que reaccionó con la fibra es calculado por la diferencia entre el peso equivalente del isocianato puro y el del isocianato después de la reacción con la fibra y a partir de éste se obtiene el número de hidroxilos de la fibra natural.

2.3.4 Estructura microscópica de la fibra de celulosa

Como la celulosa se encuentra blanqueada, para determinar la longitud de la fibra de celulosa, se prepara 100 mL de una suspensión de fibra en agua con concentración de 0.075%, el cual se deja en agitación constante en un periodo de tiempo, de tal forma que las fibras se encuentren completamente dispersas. Posteriormente se toman 5 juegos de la suspensión anterior para luego ser leídas en el microscopio óptico, en el cual se coloca 1mL de suspensión en el portaobjetos. Se realiza 100 lecturas de longitud y diámetro de las fibras con un aumento de 50X.

2.3.5 Humedad

La muestra se pesa en un recipiente de peso conocido y se lleva al horno a 105°C durante 2 horas. Se pasa al desecador y se pesa cuando la muestra alcance una temperatura de 25°C. Se lleva la muestra nuevamente al horno por 30 minutos y se repite el procedimiento de pesado. El procedimiento termina cuando la diferencia entre pesajes consecutivos es menor a 4 diezmilésimas de gramo. El procedimiento se realiza por 3 ensayos consecutivos.

2.3.6 Densidad

La densidad de las fibras de celulosa es determinada mediante el peso las fibras de celulosa en un recipiente de volumen conocido. La densidad libre se mide dejando caer las fibras de celulosa en el recipiente sin incluir ningún esfuerzo. Mientras que la densidad empacada se mide compactando las fibras en el recipiente mediante una serie de movimientos al recipiente para disminuir los espacios vacíos entre las fibras. Esta propiedad es realizada por triplicado.

2.4 SINTESIS DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO

Para la formulación de espumas de poliuretano se necesita un diisocianato (conocido como componente B) y un poliol que contenga otros insumos como el surfactante, el espumante y los catalizadores que ayuden a la reacción de espumación y a la reacción de condensación que se da entre el carbono nucleófilo del dador de hidrógeno y el carbono electrofílico del diisocianato (conocido como componente A).

De acuerdo al número de hidroxilos de la fibra de celulosa descrita en el ítem 2.3.3 y del poliol comercial, se selecciona la cantidad de agua como agente espumante los tipos de catalizadores y el surfactante a implementar para realizar una formulación adecuada.

A partir de esta selección se procede a formular las diferentes espumas de poliuretano con un porcentaje de exceso de isocianato, variando la cantidad de silicona como surfactante y la cantidad de cada catalizador, hasta obtener una espuma que conserve su forma.

Posteriormente se espera a que el producto de la mezcla empiece a aumentar su viscosidad y formar la espuma y por expansión termine de llenar la cavidad del molde. Finalmente, termina la reacción cuando se endurezca la espuma y no esté tactosa (Tack free).

La sustitución de poliuretano se hará manteniendo constante el número de hidroxilos disponibles en la mezcla poliol-celulosa en comparación con el poliol solo.

2.5 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO

2.5.1 Espectroscopia infrarroja-FTIR

Las fibras de celulosa y las espumas con sustitución de fibras de celulosa, se analizan por espectroscopia infrarroja mediante Attenuated Total Reflectance (ATR). Todos los espectros se construyen en la región de 4000 a 400 cm^{-1} con una resolución de 4 cm^{-1} y 64 barridos. Para el ATR se utiliza un espectrómetro de FTIR (Nicolet 6700) equipado de un ATR en un cristal del diamante del tipo IIA montado en carburo de tungsteno. El ATR del diamante tiene un área de muestreo de aproximadamente $0,5\text{ mm}^2$, donde se aplica una presión constante a cada muestra.

2.5.2 Análisis termogravimétrico – TGA

El análisis de TGA se realiza para las fibras de celulosa y las espumas de poliuretano y registrar la cantidad y velocidad de cambio másico de las muestras en función del cambio de la temperatura en un intervalo de tiempo. Inicialmente se pesa entre 10 y 15 mg de la muestra a analizar en un crisol abierto de porcelana, que luego es colocado en la balanza dentro del analizador termogravimétrico

marca HI-res TGA 2950 TA Instrument. El ensayo se realiza en una atmósfera controlada de nitrógeno con una temperatura inicial de calentamiento de 30°C hasta una temperatura de 800°C a una velocidad de calentamiento de 0.05°C/min para el caso de los materiales poliméricos en un período de tiempo de 0 a 38 minutos. Este ensayo se realiza para cada uno de las muestras a analizar, tanto para las fibras de celulosa como las espumas de poliuretano con fibras de celulosa en su estructura.

2.5.3 Densidad Aparente

La densidad para las espumas de poliuretano se mide mediante la norma ASTM D3574-11, en la que las espumas son cortadas en forma de cubos de 2 cm de lado. Su masa se determina en una balanza analítica. Posteriormente se determina el volumen de las espumas y se realiza la relación de masa de la espuma respecto al volumen contenido. Este procedimiento se realiza tres veces para cada una de las condiciones de sustitución.

2.5.4 Absorción de Agua

Las pruebas de absorción de agua se realiza mediante la norma ASTM D570-81, con la cual las muestras de espumas de poliuretano son llevadas a peso constante a temperatura de 40°C. Posteriormente se exponen las muestras a temperatura ambiente por un período de 3 días para determinar la cantidad de agua retenida.

2.5.5 Estabilidad Dimensional

La variación en las dimensiones de la espuma flexible se determina mediante la norma ASTM D2126-09, en la que se somete la espuma a diferentes temperaturas y humedades. Se determina las dimensiones de tres muestras de espuma de poliuretano. Se exponen estas muestras en un horno de aire circulante de forma tal que las condiciones de temperatura y humedad de las muestras sean constantes. Las muestras son expuestas 24 horas (un día), 168 horas (7 días) y 336 horas (14 días) las cuales se revisan constantemente. Se secan en un desecador por aproximadamente 2 horas, posteriormente se realizan mediciones de dimensiones. Se registran los cambios de las espumas de poliuretano en cada etapa.

2.5.6 Resistencia química

La resistencia química se evalúa según norma ASTM D543-67. Las muestras tomadas son circunferencias de 1,6 cm de diámetro y 0,3 cm de espesor. Los reactivos que se utilizan son: acetona, tolueno, amoníaco comercial, ácido clorhídrico al 10%. Las muestras se sumergen en cada solvente por 7 días. Registrar los cambios en la superficie de las muestras. Luego de 7 días secar y remover el exceso de solvente, durante 24 horas

2.5.7 Fotodegradación

Se toman muestras delgadas de espuma de poliuretano con dimensiones de 2 cm por lado para cada una de las condiciones de sustitución. Las muestras serán sometidas por un tiempo determinado (4 h) a temperatura (40°C) y energía de radiación (600W/m²) controladas en el equipo SUNTEST XLS+. Este equipo posee un espectro de radiación semejante al de la luz solar, su fuente es una lámpara de Xenón la cual cubre un rango desde los 300 a los 800nm, además cumple con la norma ASTM G155 (Standard Practice for Operating Xenon Arc Light Apparatus for Exposure of Non-Metallic Materials).

Las coordenadas de color (Luminosidad, tonalidad de colores, blancura) se miden en un equipo Datacolor Check Pro.

3. ANALISIS DE RESULTADOS

A continuación se describe los resultados correspondientes a la metodología planteada en el capítulo dos, tanto para la caracterización de las fibras de celulosa como para las espumas de poliuretano con y sin celulosa en su estructura.

3.1 CARACTERIZACIÓN DE FIBRA DE CELULOSA

3.1.1 Viscosidad de la Celulosa

El valor de la viscosidad de la celulosa se encontró alrededor de 648 ± 0.17 mL/g, lo cual es directamente proporcional al grado de polimerización e indica el grado de degradación de la celulosa. Comparando este valor con los reportados por la literatura que indican valores de viscosidad de 511 mL/g (Moubarika, Grimm, & Boussett, 2013) y 356.2 a 415.6 mL/g (Sun, Sun, Zhao, & Sun, 2004) para la celulosa de bagazo de caña, muestran una diferencia de hasta 35% aproximadamente del valor encontrado, indicando que en el tratamiento del bagazo de caña durante la deslignificación y el blanqueamiento de la celulosa, la macromolécula de celulosa alcanza su degradación (Moubarika, Grimm, & Boussett, 2013).

Además, debido a que las fibras de celulosa del bagazo de caña provienen de plantaciones de caña sembradas en zonas tropicales como la región del Valle de Cauca (Colombia) las cuales tienen una composición química diferente en cuanto al contenido de celulosa, lignina y hemicelulosa si se compara con otras plantaciones de caña en países como Arabia y China, debido a que la composición de la caña depende en gran medida de la familia, edad, suelos, clima (Loaiza de la Pava, 2008), entre otros factores que posiblemente lograron alterar los valores en el contenido de celulosa y lo que finalmente repercutió en sus propiedades, en este caso la viscosidad.

De igual forma el valor de la viscosidad de la celulosa es una característica de las macromoléculas que están directamente relacionadas con la disposición de las fibras en un flujo (hidrodinámica) e indirectamente con la medida y forma de la fibra (Sun, Sun, Zhao, & Sun, 2004). Es así que al determinar la viscosidad de la celulosa se permitió encontrar el grado de polimerización y la degradación de la celulosa y con esto predecir la resistencia físico-mecánica como la fuerza de

impacto, resistencia a la tensión, estiramiento entre otros; que mayor será la resistencia si mayor es el grado de polimerización (Barba Pacheco , 2002).

De acuerdo a lo mencionado anteriormente y a partir de la ecuación 1, el grado de polimerización de la celulosa para el bagazo de caña utilizado en este trabajo es de 2464.4, el cual da el indicativo que no se generará pérdida de la resistencia física - mecánica de la fibra de celulosa. Adicional el peso molecular encontrado fue de 399232 g/mol.

Según experimentos realizados por Moubarika et al., el grado de polimerización para la celulosa de bagazo de caña en Marruecos es de 1769 con un peso molecular de 286578 g/mol para una viscosidad intrínseca de 511 mL/g (Moubarika, Grimmi, & Boussett, 2013). Otros experimentos presentan que para fibras de celulosa de bagazo de caña en China antes de ser llevada por tratamiento con anhídrido succínico el grado de polimerización y peso molecular es de 1277, y 206,800 g/mol, respectivamente (Liu, y otros, 2007). Lo anterior confirma la influencia de las condiciones ambientales en las que crece la caña de azúcar y de los tratamientos a los que se someten el bagazo de caña para la extracción de la celulosa.

A partir del valor reportado de peso molecular para las fibras de celulosa estudiadas en este trabajo se puede sugerir la influencia que estas tendrán en la espuma de poliuretano, es así que para una espuma de poliuretano el grado de flexibilidad es una función directa del peso molecular del polioli (Conde, 2000) y por tanto se afectará el grado de entrecruzamiento entre las cadenas poliméricas que aumentará con el aumento del peso molecular.

3.1.2 Alfa-celulosa

El contenido de alfa celulosa evaluado en las fibras de celulosa de bagazo de caña fue de $79 \pm 0.22\%$, indicando que al tratar la fibra con hidróxido de sodio al 17.5% a temperatura ambiente, ésta queda en la fracción insoluble que es celulosa de cadena larga y con un mayor peso molecular. Este valor de α -celulosa comparado con el valor reportado por Cerqueira et. al del 75% demuestra una vez más la importancia del tratamiento químico al que se somete el bagazo de caña para extraer la celulosa y lignina, pues para fibras de bagazo de caña sin purificación el valor de α -celulosa es 44.9% (Cerquiera, Rodrigues, & Meirles, 2007).

Otros estudios han demostrado que el valor de α -celulosa puede incrementar si la extracción de la celulosa se realiza mediante tratamientos biológicos como *Lantana Camara* que incrementa el valor en un 15% pues entrega valores de 94% (Varshney, y otros, 2006).

3.1.3 Número de Hidroxilos de la fibra

El valor de número de hidroxilos de las fibras de celulosa de bagazo de caña se encontró alrededor de 44.76 ± 0.964 mg KOH/g Poliol, este valor es una aproximación pues teniendo en cuenta que la celulosa al ser higroscópica es capaz de retener agua en su interior, puede aumentar el valor de número de hidroxilos.

Comparando este valor de número de hidroxilos con los reportados por estudios previos a los materiales lignocelulosicos como el coco cuyo valor es de 100 mg KOH/g (Trujillo, 2007) y que además contiene estructuras como lignina y agua, muestran que los valores en número de hidroxilos para la fibra celulosa se pueden encontrar aproximadamente un 50% lo que traduce en buena disponibilidad para reaccionar con el isocianato.

De acuerdo a las espumas de poliuretano flexibles realizadas a nivel industrial indican que el número de hidroxilos que debe tener el poliol comercial se encuentra entre el rango de 20 a 100 mg KOH/g (Ostrowski, Ruppel, Baum, & Harre, 2008), con lo que se infiere que las fibras de celulosa de bagazo de caña se encuentran en este rango permitiendo que sea un poliol adecuado para formar espumas flexibles.

3.1.4 Estructura microscópica de la fibra de celulosa

La longitud y disponibilidad del área superficial de las fibras de celulosa sugiere la interacción que tendrá con los compuestos que conformaran la espuma de poliuretano dentro de la matriz de PU. En la Figura 15 se observa una muestra de las fibras de celulosa en suspensión.

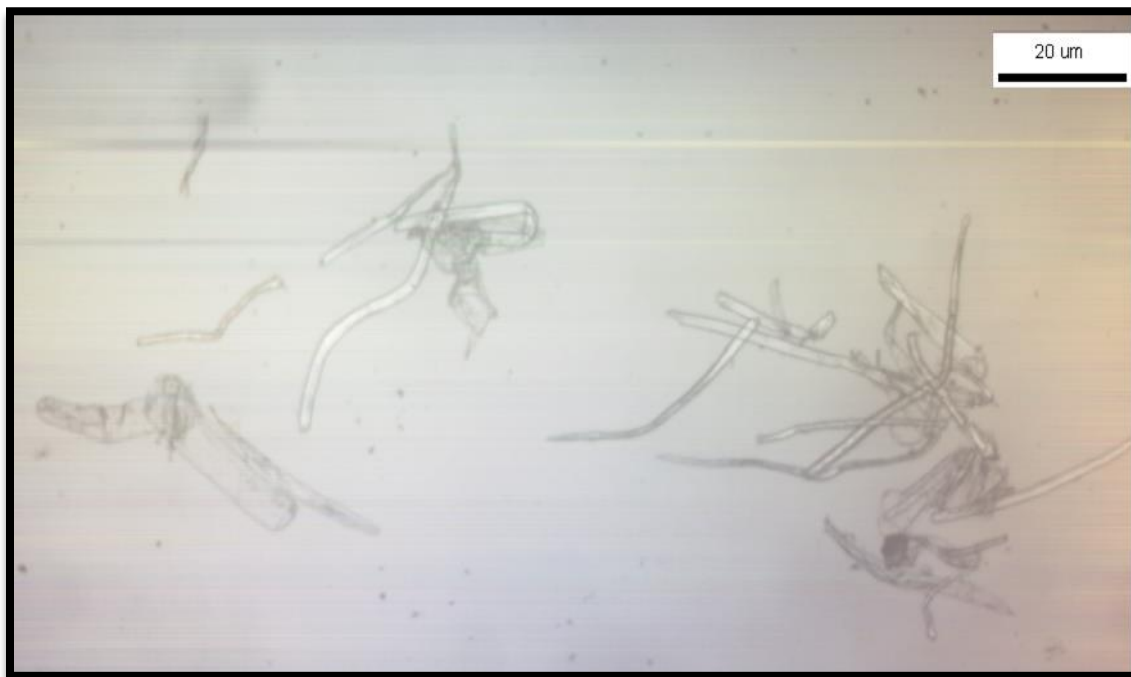


Figura 15. Estructura microscópica de las fibras de celulosa

De acuerdo al promedio registrado para la longitud de cada fibra se tienen valores de $30.1 \pm 0.72 \mu\text{m}$. Con el valor de la longitud de la fibra es posible inferir que distribución tendrá en la matriz de poliuretano y la influencia en las propiedades fisicomecánicas como la resistencia. Sin embargo se busca utilizar fibras con longitudes menores debido a que se logra una mejor distribución en la mezcla de poliuretano lo que permitirá que la fibra este plenamente en contacto con los demás componentes que formarán las espumas de poliuretano.

3.1.5 Humedad

El contenido de humedad obtenido para las fibras de celulosa varía entre 6 y 8% para un tamaño de fibra en malla 200, lo que es de esperar ya que las fibras de celulosa presentan un amplio contenido de grupos hidroxilo que le confiere características higroscópicas. Para la formulación se tuvo en cuenta un valor de 7.1% de humedad correspondiendo al ponderado de las réplicas del método. Este valor de humedad se tiene en cuenta para la adición de isocianato en la formulación de la espuma.

3.1.6 Densidad

La densidad libre de la fibra de celulosa de bagazo de caña esta alrededor de 0.05 g/cm^3 , mientras que la densidad empacada es aproximadamente 0.09 g/cm^3 . Estos valores indican la interacción que las fibras de celulosa tienen dentro de la matriz de la espuma de poliuretano en el desarrollo de las propiedades mecánicas y ópticas que adquiera la espuma de poliuretano. Comparando estos valores con otro tipo de fibras como la fibra de vidrio que presenta un valor de 2.5 g/cm^3 , indica que al utilizar fibras de celulosa presentan una reducción en el peso del producto y por tanto en el precio del producto final (Ochoa, 2005).

En general los polioles comerciales para espumas flexibles presentan valores de densidad de 1.02 g/cm^3 aproximadamente lo que hace las fibras de celulosa difieran en un 90% aproximadamente del valor del poliol comercial. Indicando la influencia que tendrá en peso y volumen las fibras de celulosa en las espumas de poliuretano.

3.2 SINTESIS Y FORMULACION DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO

A continuación se describe el proceso para la obtención de las espumas de poliuretano en cuanto a síntesis y formulación realizada, además de los respectivos resultados de la caracterización de las espumas de poliuretano obtenidas

Para la formulación de las espumas de poliuretano el método implementado es el método de “one-shot” que consiste en adicionar todos los componentes que conformarán la espuma de poliuretano en un solo paso mezclando de forma uniforme, lo que se dispersará inmediatamente como espuma (Arán, 2000).

La mezcla de los reactivos se realizó en el siguiente orden: poliol, surfactante, catalizador amínico, agua como agente de expansión, catalizador de estaño y por último el isocianato en un recipiente de polipropileno en el cual se agitó uniforme y constantemente la mezcla hasta que se percibió un aumento de la temperatura del recipiente por acción de la reacción exotérmica que se generó y el aumento de la viscosidad.

Una vez escogido el método, las espumas de poliuretano fueron sintetizadas inicialmente por una serie de ensayos preliminares que sirvieron como soporte para una nueva formulación. Posteriormente se compararon con las formulaciones

comerciales reportadas por la literatura y a partir de lo anterior se permitió realizar una nueva formulación para obtener espumas de poliuretano de óptimas condiciones como se muestran en el Anexo 1 en el que se describe detalladamente los cálculos del poliol comercial, celulosa e isocianato a adicionar.

3.2.1 Ensayos Preliminares de las espumas de poliuretano

La materia prima para la formación de las espumas de poliuretano preliminares fue el isocianato MDI (difenilmetano diisocianato), el catalizador de amina 33 LV, surfactante silicona y el Catalizador de estaño T12 y se evaluó la posibilidad de utilizar la celulosa como único poliol dador de hidroxilos. Para esto se fijó la cantidad de celulosa a 1g y el isocianato vario entre 8 y 14 g logrando una mejor dispersión de la celulosa en una cantidad de 12 g. Con base en esto se varió la cantidad de aditivos que incluyó el surfactante, agua y catalizadores de estaño y amina para lograr una adecuada formación de la espuma de poliuretano.

Los resultados obtenidos a partir de estas condiciones en la que se utilizó solo celulosa como poliol presentaron espumas con superficie quebradiza, porosa y con comportamiento rígido de su estructura.

Debido a este hecho se optó, por adicionar un extensor de cadena como el aceite de hígado de bacalao que al tener cadenas lineales y largas permite que la espuma adquiera consistencia y que luego del curado la espuma sea termoconformable. La cantidad de aceite de hígado de bacalao adicionado se realizó en proporción a la cantidad de isocianato incluido y del número de hidroxilos que aporta. Con respecto a los aditivos se buscó la proporción adecuada de forma tal que las espumas presentaron condiciones óptimas, estas proporciones fueron: 0.0485 g para el catalizador de amina, 0.18 g para la silicona, 0.018 g para el catalizador de estaño y 0.42 para el agua. En la Tabla 4 se presentan las formulaciones de algunas de las espumas de poliuretano encontradas durante los ensayos preliminares. En la Figura 16 se presentan algunas de las espumas encontradas.

Tabla 4. Formulaciones de espumas de poliuretanos encontradas en los ensayos preliminares

Reactivos (g)	Espuma A	Espuma B	Espuma C	Espuma D	Espuma E
Celulosa	1	1	1	1	1
Isocianato	14	14	5	14	14
Aceite de Higuera	7	5	10	10	7
Silicona	0.6	0.6	1	1	0.6
T12	0.4	0.2	0	0.4	0.4
Amina	0.2	0.4	0.6	0.4	0.2
Agua	0.4	0.4	0.6	0.4	0.4
Características Físicas	La celulosa se dispersa completamente en el disocianato y aceite de higuera. La espuma presenta distribución uniforme de los poros. Los poros son de tamaños grandes, sin embargo son uniformes. Presenta tactosidad en el fondo de la espuma luego del curado. La espuma no colapsa en el proceso de curado. Su estructura es rígida.	La celulosa se dispersa completamente en el disocianato y aceite de higuera. La espuma presenta distribución uniforme de los poros. Los poros son de tamaños grandes, y se contrae hacia el interior de la espuma. No presenta tactosidad luego el curado. La espuma no colapsa en el proceso de curado. La espuma es rígida.	La mezcla de los reactivos se realiza de forma uniforme, pues la celulosa se dispersa y reacciona de forma uniforme con los demás componentes. La espuma no presenta un crecimiento rápido durante la gelación. En la curación la espuma no se expande y crece en gran medida. La superficie que no está en contacto con el aire se solidifica en menor medida sin presentar tactosidad. La superficie de la espuma que se encuentra en contacto con el recipiente luego de 72 horas se encuentra aún tactosa(aceitosa). La estructura de la espuma no es rígida, aparentando ser una espuma flexible pues es capaz de resistir a deformaciones y reestablecer su forma original.	La espuma no se contrae presenta una distribución uniforme en los poros, tiene un crecimiento rápido, no es tactosa durante la gelación ni el curado. La estructura de la espuma es rígida.	La celulosa se dispersa completamente en el disocianato y aceite de higuera. La espuma presenta distribución uniforme de los poros. Los poros son de tamaños grandes, sin embargo son uniformes. Presenta tactosidad en el fondo de la espuma luego del curado. La espuma no colapsa en el proceso de curado.

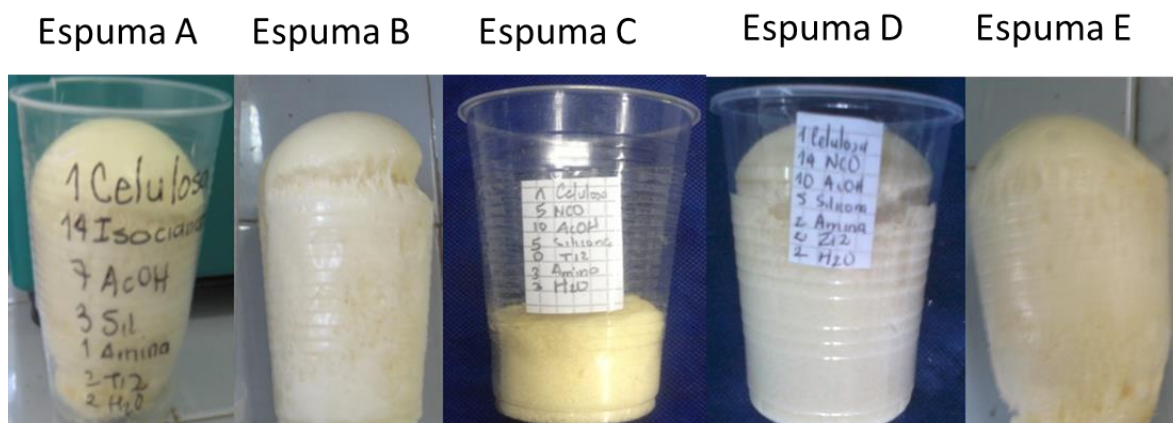


Figura 16. Espumas de poliuretano con inclusión de aceite de higuera en su estructura.

A partir de estos ensayos se observó que las espumas presentaron una distribución uniforme de los poros cuando se adiciona la cantidad adecuada de silicona. El crecimiento de la espuma está ligado por la cantidad de agua y la relación adecuada entre los catalizadores de amina y estaño. Sin embargo las espumas no presentaron características de flexibilidad por lo que se optó por cambiar la materia prima en cuanto al isocianato, los catalizadores y se retira el aceite de higuera, además se incluye el polirol comercial. La referencia de cada uno de estos componentes son reportados en el ítem 2.2 del capítulo anterior.

3.2.2 Espumas flexibles

Con base en lo reportado por lo ensayos anteriores se realizó una nueva serie de ensayos en los que se incluye el polirol comercial. Las cantidades adicionadas de cada uno de los componentes se hicieron en base a 100 partes del polirol y las cantidades establecidas por formulaciones experimentales reportadas por otros autores (Dombrow, 1965), (Rivera-Armenta, Heinze, & Mendoza-Martinez, 2004) como se presenta en la Tabla 2.

La cantidad de isocianato se calculó de acuerdo a la relación estequiométrica con el polirol y el agua de acuerdo al número de hidroxilos que aportan cada uno de estos componentes como se reporta en el Anexo 1. En la Figura 17 se presenta los componentes adicionados para la formación de la espuma de poliuretano comercial y su efecto final para obtener la espuma. El componente A indica el

isocianato y el componente B indica la mezcla del polirol comercial, silicona, catalizadores y agua.



Figura 17. Componentes adicionados para la obtención de espumas de poliuretano.

La relación de cada uno de los aditivos a adicionar como surfactante, catalizadores para obtener una adecuada espuma, se hizo en base a los encontrados en ensayos preliminares y mediante una nueva serie de ensayos que permitió determinar las cantidades necesarias para lograr una espuma con características óptimas.

Inicialmente se buscó la relación entre el catalizador de amina y el estaño, logrando una sinergia entre estos dos componentes ya que la amina le proporciona a la espuma la gelificación y el estaño permite controlar la reactividad entre componentes, es así que cuando esto no se logró las espumas presentaron un colapso durante la gelación y/o curación de la espuma debido a que el poro al ser longitudinal no es lo suficientemente rígido en los laterales para contener el gas lo que produce su escape y por tanto la reducción del poro. En la Tabla 5 se muestran algunas de las proporciones de cada espuma de poliuretano. En la Figura 18 se muestra este fenómeno donde la espuma se retrae hacia el centro.

Tabla 5. Principales valores de silicona, amina, estaño y agua en la formulación de las espumas de poliuretano.

Ensayos	Silicona (g)	Amina 33LV (g)	Estaño T9(g)	Agua (g)
1	0.18	0.0485	0.023	0.44
2	0.1792	0.0496	0.029	0.458
3	0.22	0.0485	0.022	0.467
4	0.21	0.053	0.021	0.418
5	0.18	0.051	0.018	0.436
6	0.2526	0.067	0.023	0.397
7	0.2726	0.067	0.023	0.59
8	0.24	0.056	0.023	0.63



Figura 18. Colapso de las espumas por efecto del catalizador de estaño y de amina.

Las espumas presentaron colapso cuando la cantidad de estaño T9 fue mayor que la amina 33 LV, los valores encontrados para la silicona fueron de 0.2526 de silicona, 0.067 de catalizador de amina, 0.023 de catalizador de estaño y 0.4361 de agua.

Una vez se consiguió que las espumas no presentarían el colapso se evaluó la cantidad de silicona (surfactante) de forma tal que la superficie de la espuma no presentara una piel gruesa y que el tamaño de poros en el interior de la espuma fuera el requerido. El efecto de la piel gruesa posiblemente se debió a que gran parte de los componentes se desplazaron hacia la superficie, como se muestra en la Figura 19. Para los dos casos se aumentó la cantidad de silicona encontrando la proporción adecuada, además el tamaño de los poros puede ser controlado por la adecuada agitación mecánica de los componentes en el tiempo de mezclado.

En la Figura 20 se presenta la espuma de poliuretano cuando la espuma contiene cantidades menores de silicona a la requerida produciendo en la espuma celdas gruesas.



Figura 19. Efecto de la silicona en la piel de la espuma de poliuretano



Figura 20. Efecto de la silicona en el tamaño de los poros de la espuma de poliuretano.

Sumado a las condiciones anteriores para obtener una espuma de poliuretano adecuada, cada ensayo fue realizado en un mismo período de tiempo en condiciones ambientales similares, ya que el efecto climático influye en la preparación de las espumas.

Teniendo en cuenta lo anteriormente mencionado se logró establecer la formulación adecuada de tal forma que las espumas presentaron características aceptables. En la Tabla 6 se presenta la formulación utilizada para la producción de espumas de poliuretano de tipo comercial.

Esta formulación encontrada se tomó como base para determinar la cantidad de celulosa a incorporar en la espuma de poliuretano.

Tabla 6. Formulaci3n experimental para la formaci3n de la espuma de poliuretano comercial.

Reactivo	Nombre Comercial	Cantidad (g)
Poliol	3001	17
Surfactante	Dabco® DC5933	0.18
Catalizador amínico	Dabco ® 33 LV	0.048
Catalizador de estaño	T9	0.023
Agente de expansi3n	Agua	0.42
Isocianato	Toluendiisocianato	6.22

En la Figura 21 se presenta la espuma de poliuretano con la formulaci3n comercial reportada en la Tabla 5. Esta espuma present3 una distribuci3n de poros, textura uniforme y característic3s flexibles.



Figura 21. Espuma de Poliuretano comercial

Luego de obtener la formulaci3n para la espuma de poliuretano sin adici3n de celulosa, se emplean estas cantidades para obtener espumas de poliuretano que contengan fibras de celulosa de bagazo de caña en su estructura. Debido a que la celulosa se encuentra en estado sólido se evalúa inicialmente la interacci3n que tendr3 con el poliol comercial en cuanto a la dispersi3n, homogenizaci3n y humectaci3n en la mezcla mediante la constante agitaci3n de estos componentes. De esta forma y siguiendo los lineamientos de los cálculos reportados en el Anexo 1, se calcul3 la masa de cada uno de los componentes en cuanto a celulosa, poliol

comercial, agua e isocianato a adicionar, quedando constante las cantidades de silicona y catalizadores de amina y estaño.

Inicialmente se tomó como base de polioli una cantidad estándar, para este caso de 17 g, así mismo quedo constante la cantidad de isocianato a adicionar y los demás componentes en las proporciones reportadas en la Tabla 5. La cantidad de agua varió dependiendo de la cantidad de agua que contiene la celulosa en su estructura. En la Tabla 7. se reporta el porcentaje de hidroxilos a sustituir y dependiendo de esto la cantidad de masa de agua, polioli y celulosa a incorporar para la espuma de poliuretano.

En el Anexo 2 se presenta en detalle los valores correspondientes al número de hidroxilos en términos de mili equivalentes en cada sustitución.

Tabla 7. Masa de celulosa, polioli y agua a adicionar para la formulación de las espuma de poliuretano.

% Sustitución de hidroxilos	Masa de polioli (g)	Masa celulosa (g)	Masa agua(g)
5	16.15	1.15	0.34
10	15.30	2.29	0.26
15	14.45	3.44	0.18
20	13.60	4.59	0.09

Como la cantidad de isocianato calculado estequiométricamente es constante en todos los casos que corresponde a 6.22 g de TDI (incluyendo un exceso de isocianato de un 40% de la cantidad calculada para garantizar completa reacción de este con los demás componentes).por cada 17 g de polioli.

A partir de valores reportados en la Tabla 6 se evaluó la cantidad de celulosa que presentaba mejores condiciones ente los componentes. Es así que la fibra de celulosa a adicionar en la espumas de poliuretano se dio para sustituciones de 5, 10 y 15 % en base al número de hidroxilos que contienen la celulosa de bagazo de caña y el polioli comercial.

En la Figura 22 se presenta la serie de espumas de poliuretano sin y con adición de celulosa en cada uno de los porcentajes de sustitución (5, 10, 15 %) en comparación con la espuma que no contiene fibras de celulosa en su estructura.

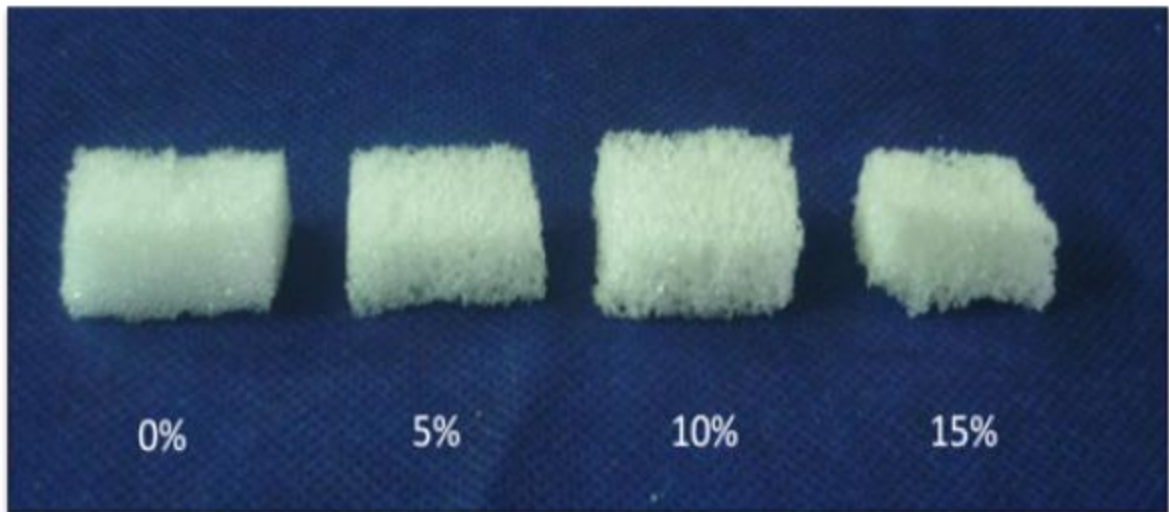


Figura 22. Espumas de poliuretano sin y con adición de celulosa en porcentajes de 5, 10 y 15% de sustitución de hidroxilos

De acuerdo a las espumas de poliuretano obtenidas y tomando como referencia las espuma sin fibras de celulosa en su estructura, se evaluó inicialmente cualitativamente las espumas en cuanto a distribución de poros, textura y tactosidad. En la Tabla 8 se muestran en detalle cada una de estas observaciones.

Tabla 8. Características físicas de las espumas de poliuretano con adición de fibras de celulosa.

% Sustitución de hidroxilos	Características de las espumas
5	Espuma con celda abierta, tamaño del poro menor en comparación con la espuma comercial, distribución de poros uniforme, superficie áspera, no presenta tactosidad, ni desprendimiento de material. Características similares a la espuma de poliuretano comercial en cuanto a la flexibilidad.
10	Disminución del tamaño del poro y cerrado, distribución de poros uniforme, aumento de la superficie áspera, no presenta tactosidad. Presenta mayor dureza en comparación con la espuma comercial.
15	Disminución en el tamaño del poro, distribución de poros uniforme, aumento de la superficie áspera, menor flexibilidad que las anteriores. Presenta mayor dureza en comparación con la espuma de referencia, 5 y 10%

3.2.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS ESPUMAS DE POLIURETANO

- **Espectroscopia infrarroja – FTIR**

En la Figura 23 se presenta el espectro infrarrojo que corresponde a la fibra de celulosa blanqueada de bagazo de caña.

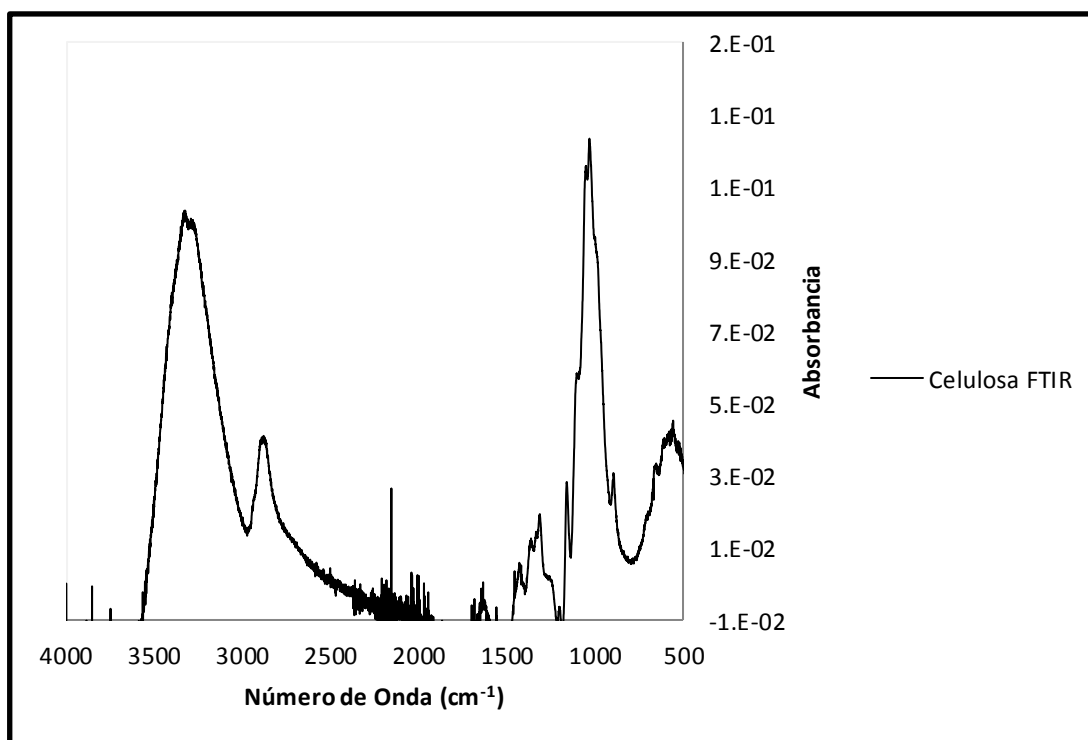


Figura 23. Espectro infrarrojo de la fibra de celulosa de bagazo de caña

En el espectro de la celulosa de bagazo de caña se observa una banda de absorción en 3300 cm^{-1} , debida al estiramiento de los grupos funcionales O-H, presentes en la celulosa, 2900 cm^{-1} corresponde al estiramiento del grupo C-H y CH_2 característicos de los grupos alcano, una banda en las regiones de (1400 cm^{-1} y 1300 cm^{-1}) correspondiente a vibraciones del CH_2 , una banda en 1000 cm^{-1} característico de una vibración del enlace C-O, y una banda en 700 cm^{-1} correspondiente deformación de CH.

De igual forma se realizó el análisis para las espumas de poliuretano de referencia y las que contienen fibras de celulosa en su estructura. En la Figura 24 se muestra el espectro infrarrojo para las espumas de poliuretano.

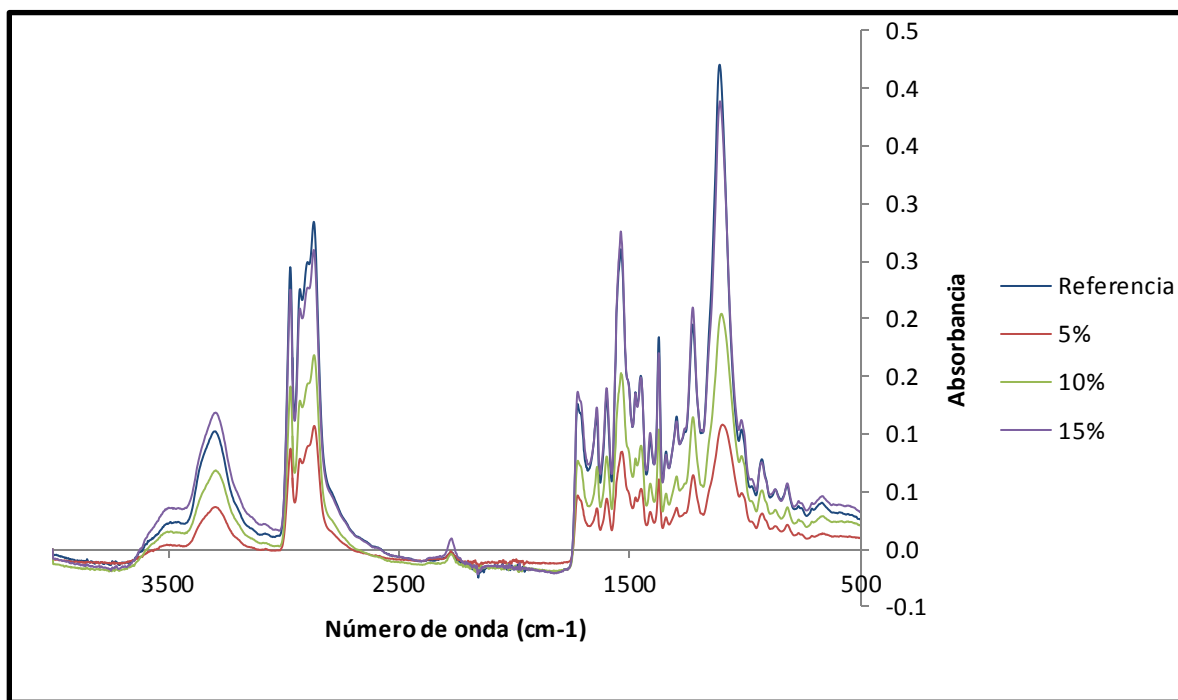


Figura 24. Espectro Infrarrojo espumas de poliuretano con 0, 5, 10, 15% de fibras de celulosa.

De acuerdo a los espectros reportados en la Figura 24 de las espumas de poliuretano con sustitución de celulosa presentan bandas en común correspondientes al grupo uretano. Los espectros presentan picos y bandas relevantes tales como: una banda débil en 3500 cm^{-1} debida al estiramiento de los grupos hidroxilo que contribuyen al grupo vibratorio asociado con los enlaces intra e intermoleculares de los grupos hidroxilos que constituyen la estructura de la celulosa, agua y polirol comercial; en 3300 cm^{-1} que presentan una vibración de tensión del grupo N-H asociado por puente de hidrógeno, esta extensión corresponde a la amina primaria propia de los grupos isocianatos y del catalizador amínico; en 3000 cm^{-1} se observa una un pico fuerte que indica la extensión del grupo C-H de los aromáticos aportados por el isocianato, en la región de 1760 y 1690 cm^{-1} se observa un pico fuerte que indica la extensión de los grupos carbonilos confirmando la formación de los enlaces uretanos formados durante la reacción.

En la región de 1650 y 1550 cm^{-1} presentan un pico mediano debido a la vibración de tensión del enlace C=C del anillo aromático aportado por el isocianato. En la zona entre 1550 y 1500 cm^{-1} aparece una banda característica de los poliuretanos

que corresponde a una vibración combinada de deformación del N-H y de tensión del C-N. Esta región ha sido objeto de numerosos estudios pues está relacionada con los cambios de estructura del poliuretano por acción de los agentes externos como cambios ambientales, influencia de luz solar (Hincapié, 2008).

En la región entre 1320 y 1000 cm^{-1} se observa un pico fuerte que indica los grupos aromáticos propios del isocianato y los grupos carbonilos confirmando una vez más la reacción y formación de los grupos uretanos.

- **Análisis termogravimétrico – TGA**

La técnica de termogravimetría es una rama de los análisis térmicos que estudia los cambios de peso con respecto a la temperatura y determinar a estas temperaturas la descomposición de los materiales. (Vega-Braudt, Moya, Sibaja, & Durán, 2008b). Mediante esta técnica se puede estimar el contenido de materiales residuales inertes obtenidos generalmente en la ausencia de oxígeno (Hatakeyama & Hatakeyama, 2004).

En las Figuras 25 y 26 se presentan el comportamiento de la fibra de celulosa a diferentes temperaturas en cuanto a su pérdida de peso.

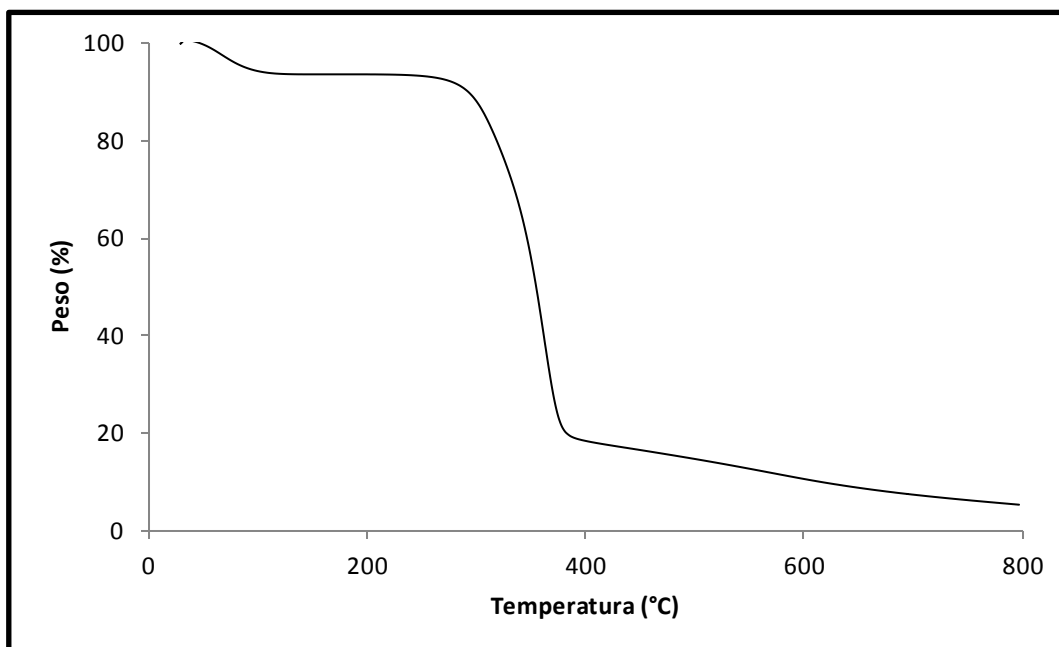


Figura 25. Pérdida de peso para las fibras de celulosa

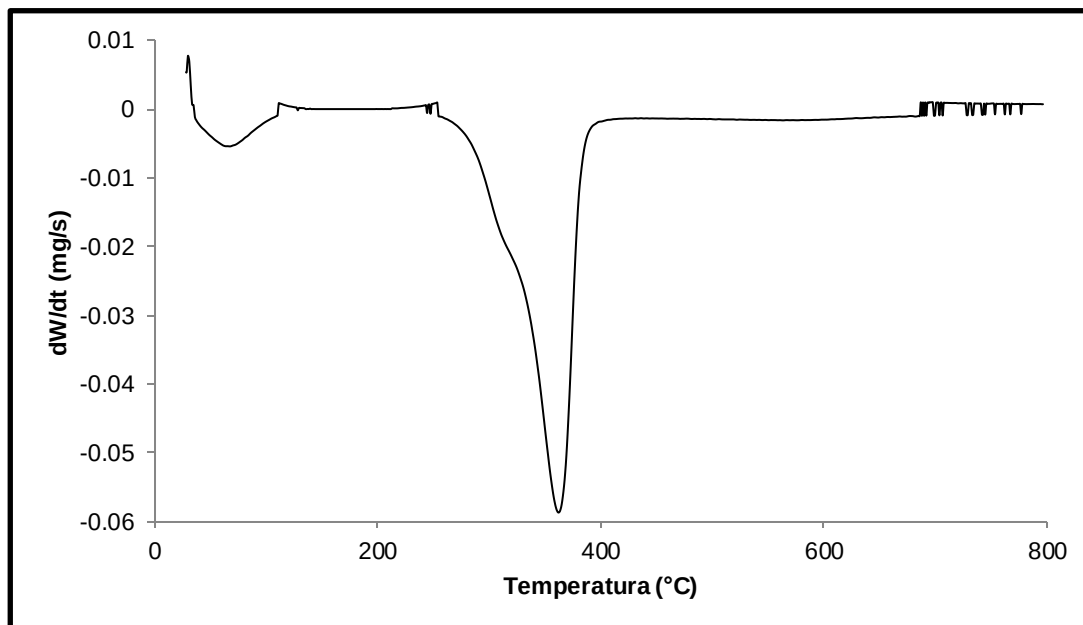


Figura 26. Velocidad de pérdida de peso para las fibras de celulosa

En la Figura 25 se observa dos pérdidas de peso a diferentes temperaturas. La primera pérdida comienza aproximadamente en 60°C y termina en 110°C, lo anterior puede atribuirse a la pérdida de agua contenida dentro de la estructura de celulosa. La segunda pérdida se debe a la degradación térmica de la celulosa que comienza aproximadamente a 270°C y termina en 370°C.

Estas pérdidas de peso mencionadas anteriormente se pueden describir además mediante la velocidad de pérdida de peso como se muestra en la Figura 26 donde se muestran dos pérdidas de peso definidas por dos picos determinados en las temperaturas de 60°C y 360°C.

Los comportamientos anteriores son similares a los reportados por algunos autores (Osorio A. , 2010), (Restrepo, 2010) que indican además que una disminución en la temperatura de degradación de la celulosa es debido a un alteración en su grado de cristalinidad (Nishino & Arimoto, 2007). Este fenómeno se puede confirmar debido a que la celulosa posee zonas amorfas que permiten que la molécula se degrade de forma apreciable.

De igual forma se realiza la comparación de la pérdida de peso con el aumento de la temperatura para las espumas de poliuretano que presentan un contenido de

celulosa en su estructura. En las Figuras 27 y 28 se presentan los termogramas para cada una de las condiciones de sustitución en las espumas de poliuretano.

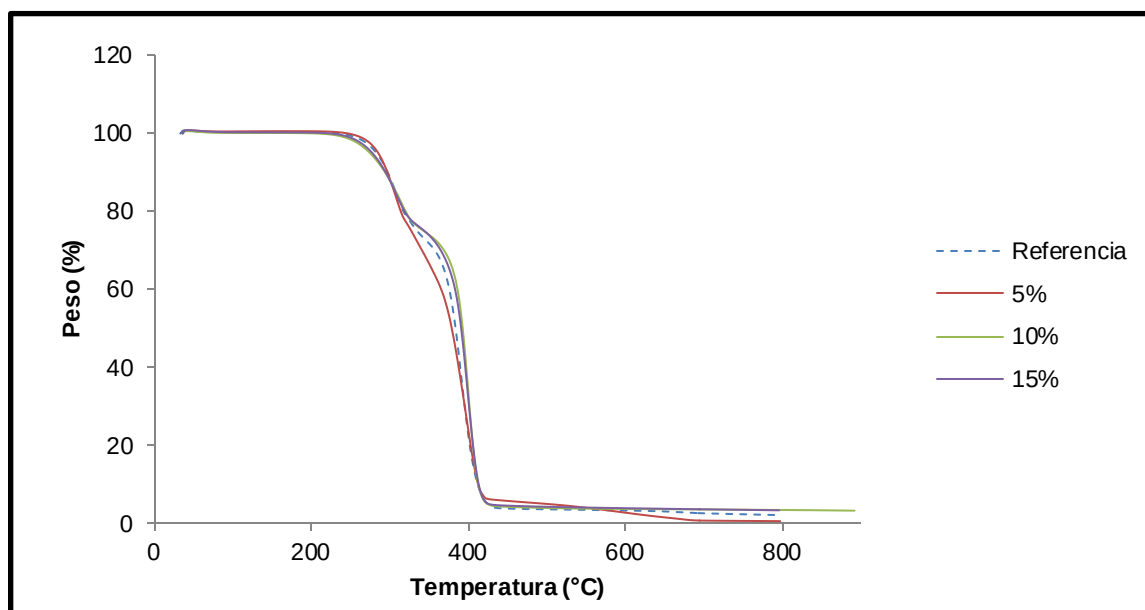


Figura 27 Comportamiento del peso de las espumas de poliuretano con respecto a la temperatura

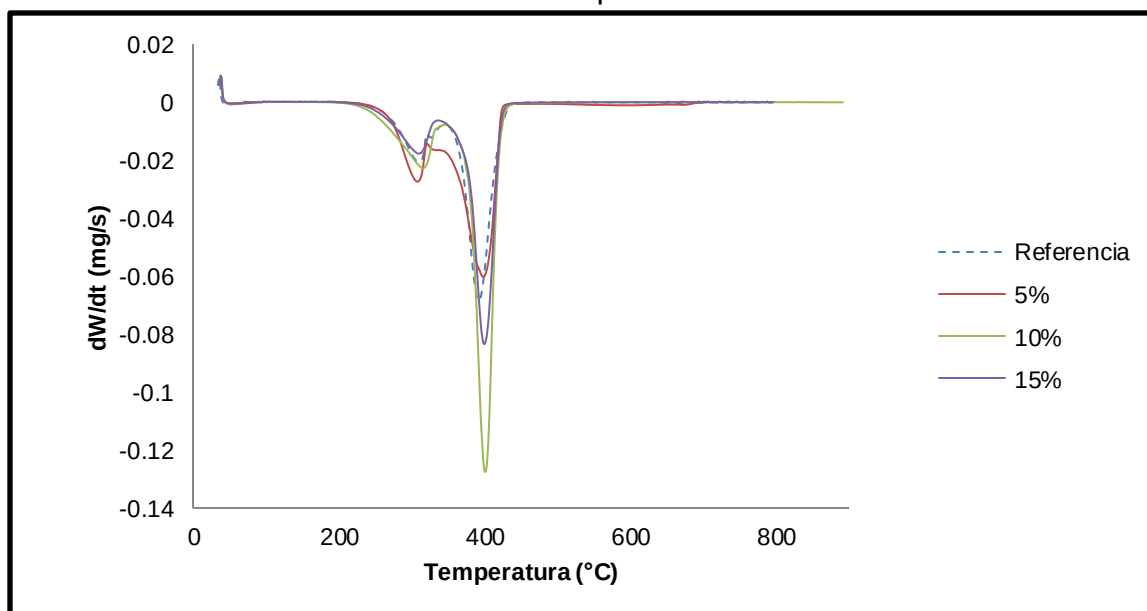


Figura 28. Velocidad de pérdida de peso de las espumas de poliuretano con respecto a la temperatura

De acuerdo a las Figuras 27 y 28 se observa la degradación que sufre el material a temperaturas mayores. En la Figura 27 la pérdida de peso comienza en 225°C y termina en 300°C indicando la degradación de las fibras de celulosa, sin embargo en la Figura 28 se refleja una pérdida de peso alrededor de 110°C por efecto del agua que contiene la fibra y que se evaporó y se comprueba la degradación de la fibra de celulosa. Este efecto representa aproximadamente el 20% de la masa inicial de la espuma de poliuretano.

Posteriormente en la región entre 300°C y 400°C se presencia una disminución notable en la masa para todas las condiciones de sustitución de fibras en las espumas de poliuretano, indicando esto que el efecto de la degradación del material se produce en este rango de temperaturas. Sin embargo esta pérdida es mayor para las espumas de poliuretano que contienen mayor cantidad de fibras de celulosa en su estructura, posiblemente debido al grado de entrecruzamiento del material en comparación con la espuma de referencia. Lo anterior indica cierta afinidad aceptable en la interacción de la fibra de celulosa y la espuma de poliuretano. Posteriormente las espumas que contienen fibras de celulosa y la de referencia se estabilizan alrededor de una temperatura de 425°C en el que las espumas representan aproximadamente un 95% de la masa inicial.

Según experimentos reportados por investigadores de los Laboratorios de POLIUNA (Vega-Braudit, Moya, Sibaja, & Durán, 2008b) indican que las espumas de poliuretano que incluyen fibras lignocelulosicas en su estructura como el bagazo de caña, la temperatura de degradación de las espumas esta aproximadamente en 320°C, indicando que la fibra natural se asocia como refuerzo a la matriz polimérica y que se degrada a menor temperatura en comparación con la espuma de referencia. Esto se debe posiblemente a la cantidad de hemicelulosa que contenga la fibra pues esta degrada a menor temperatura en comparación con la celulosa y lignina.

De acuerdo a Rivera et al. demuestran que las espumas de poliuretano que contienen derivados de la celulosa como Trimetilsilil celulosa, sulfato de celulosa, entre otros la temperatura de degradación esta alrededor de 220°C y 500°C indicando una mayor degradación para el sulfato de celulosa en comparación con la espuma de referencia, atribuido a que el sulfato es tratado como (Rivera-Armenta, Heinze, & Mendoza-Martinez, 2004) una sal que presenta fuertes enlaces y hace que el grado de entrecruzamiento sea mayor.

- **Absorción de Agua**

Se analizó la cantidad de agua que las espumas de poliuretano son capaces de absorber por acción de la humedad del ambiente. En la Figura 30 se presenta la absorción de agua en las espumas de poliuretano, según los valores reportados en la Tabla 8.

Tabla 8. Absorción de agua en las espumas de poliuretano

%Sustitución de Hidroxilos de celulosa	Peso Inicial (g)	Peso Final (g)	Humedad (%)
0	1.22	1.23	0.80
5	1.38	1.39	1.02
10	1.80	1.83	1.26
15	1.13	1.15	1.77

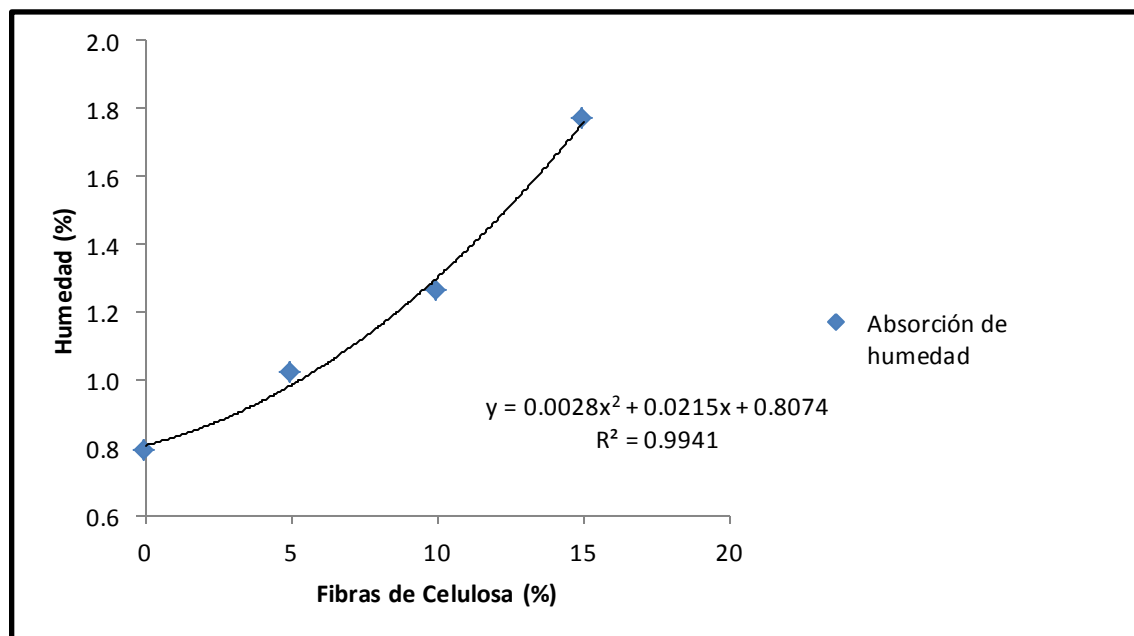


Figura 29. Absorción de agua de las espumas de poliuretano con 0, 5, 10 y 15% de sustitución.

De acuerdo a la Figura 29 se observa un aumento de la cantidad de agua que presentan las espumas de poliuretano. En la medida que aumenta la cantidad de fibras de celulosa en la espuma de poliuretano aumenta el agua absorbida, por

tanto para la espuma que contiene un 15% de sustitución de fibras de celulosa corresponde un valor de 1.77 ± 0.65 % aumentando aproximadamente en un 55% en comparación con la espuma de poliuretano de referencia. Este aumento en la absorción de agua por la espumas se debe a que la celulosa es higroscópica la cual es capaz de retener agua en su interior y por tanto al aumentar la cantidad de celulosa en las espumas aumenta la absorción de agua.

- **Densidad**

La densidad de las espumas de poliuretano es una de las propiedades de mayor importancia pues permitirá determinar el rendimiento de la espuma en cuanto a la durabilidad, conservación de sus propiedades originales y de su aspecto físico. Adicional la densidad de la espuma se relaciona con la cantidad de agua y agente espumante auxiliar empleados en la formulación (Padrón, y otros, 2004). En la Figura 30 se muestra la variación del valor de la densidad de la espuma de poliuretano con respecto a la concentración de celulosa incorporada, de acuerdo a los valores reportados en la Tabla 9.

Tabla 9. Densidad de las espumas de poliuretano.

%Sustitución de Hidroxilos de celulosa	Peso(Kg)	Volumen (m³)	Densidad (Kg/m³)
0	2.37E-04	5.28E-06	44.96
5	2.44E-04	4.94E-06	49.41
10	2.39E-04	4.54E-06	52.66
15	4.00E-04	4.06E-06	98.55

De acuerdo a la Figura 30 se observa una tendencia de la densidad a aumentar conforme aumenta la concentración de fibras de celulosa en las espumas de poliuretano, lo que indica que la incorporación de fibra interfiere en la estabilización y/o desestabilización de las burbujas producto del CO₂ que se forma dentro de la espuma.

Es así que entre un 0 y 5% de fibra, se observa un incremento en el valor de la densidad pasando de un 44.98 a 49.40 Kg/m³. Indicando esto una desestabilización en la formación de las burbujas en el periodo de espumación,

debido a que las fibras de celulosa presentan un leve impedimento en la formación libre de las burbujas.

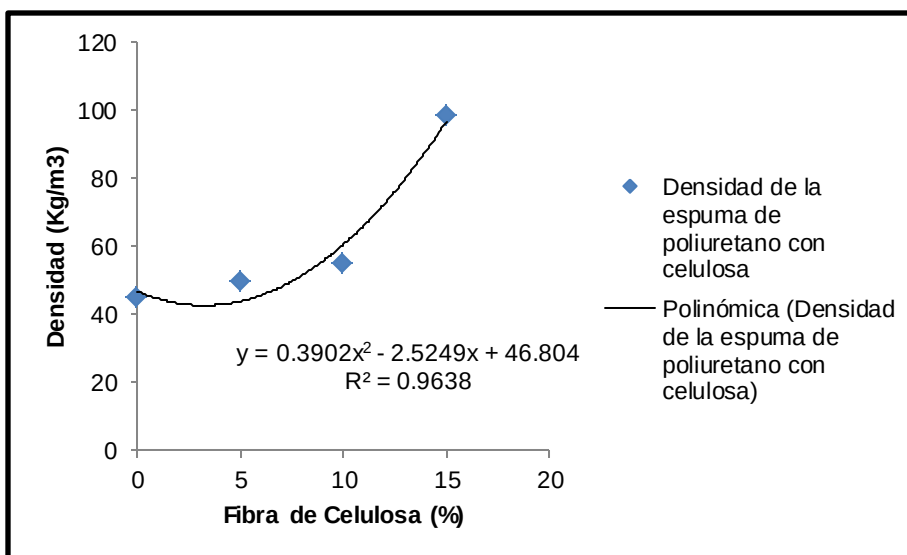


Figura 30. Efecto del contenido de fibra de celulosa de bagazo de caña en la densidad de las espumas de poliuretano.

De igual forma este efecto se presenta cuando el incremento en la fibra de celulosa se encuentra entre un 5 y 10%, pasando de un 49.40 a 55.11Kg/m³. Sin embargo cuando el incremento en la fibra esta entre 10 y 15% se observa un fenómeno particular pues los valores de densidad oscilan entre 55.11 y 98.54 Kg/m³ respectivamente incrementando su valor en un 55%, siendo este último valor aproximadamente el doble a la obtenida en las demás sustituciones, lo que indica que existe un mayor impedimento por parte de la fibras de celulosa en la espumación, aun cuando la cantidad de agua requerida es aportada en mayor medida por la fibra.

Este fenómeno es coherente con lo que reporta Vega Baudrit y otros en trabajos realizados para fibras de bagazo de caña como reforzante para las espumas de poliuretano pues al adicionar entre 5% y 10% (p/p) la densidad aparente fue aproximadamente la mitad de la obtenida con concentración entre 15 y 20% (p/p), obteniendo resultados óptimos con una concentración de 10% pues permitía obtener espumas con características físicas adecuadas para su aplicación (Vega-Braudrit, Moya, Sibaja, & Durán, 2008b). Asimismo estudios realizados por Padrón y otros, reportaron este incremento en la densidad pues obtuvieron valores de densidad entre 12 y 38 Kg/m³ con incrementos de fibra entre 5 y 30% (p/p) (Padrón, y otros, 2004).

De esta forma de acuerdo al rango de valores para la densidad reportada por la industria en el que indican que las espumas flexibles oscilan su valor de densidad entre 10 y 80 Kg/ m³ (Poliuretano Insumos), se puede indicar que las sustituciones de 5 y 10% se encuentran en los intervalos para espumas flexibles.

- **Estabilidad Dimensional**

Las dimensiones de una espuma pueden ser afectadas cuando son expuestas a condiciones extremas de temperatura (AIR PRODUCTS). En este trabajo se evaluó el cambio que se representa en cuanto a estructura y dimensiones de las espumas de poliuretano en temperaturas de 40°C y 105°C. Se eligieron estos rangos de temperatura por las posibles aplicaciones que puedan tener las espumas a nivel industrial. En las Figuras 31 y 32 se muestra el cambio del volumen de las espumas de poliuretano con incorporación de celulosa cuando son sometidas a condiciones extremas en diferentes periodos de tiempo, de acuerdo a los valores reportados en las Tablas 10 y 11.

Tabla 10. Cambios de volumen de las espumas de poliuretano a 105°C

%Sustitución de Hidroxilos de celulosa	Tiempo (Días)	Volumen (cm³)	Pérdida de Volumen (%)
0	0	5.28	-
	1	5.21	1.37
	7	5.04	3.15
	14	4.87	3.43
5	0	4.59	-
	1	4.44	3.12
	7	4.23	4.78
	14	3.96	6.51
10	0	4.54	-
	1	4.21	7.40
	7	3.84	8.80
	14	3.47	9.57
15	0	4.72	-
	1	4.45	5.64
	7	4.15	6.83
	14	3.83	7.72

Tabla 11. Cambios de volumen de las espumas de poliuretano a 40°C

%Sustitución de Hidroxilos de celulosa	Tiempo (Días)	Volumen (cm ³)	Pérdida de Volumen (%)
0	0	3.90	-
	1	3.90	0.00
	7	3.83	1.77
	14	3.70	3.53
5	0	3.46	-
	1	3.42	0.97
	7	3.34	2.48
	14	3.21	3.88
10	0	3.43	-
	1	3.37	1.71
	7	3.25	3.72
	14	3.10	4.62
15	0	2.86	-
	1	2.78	2.54
	7	2.66	4.47
	14	2.52	5.27

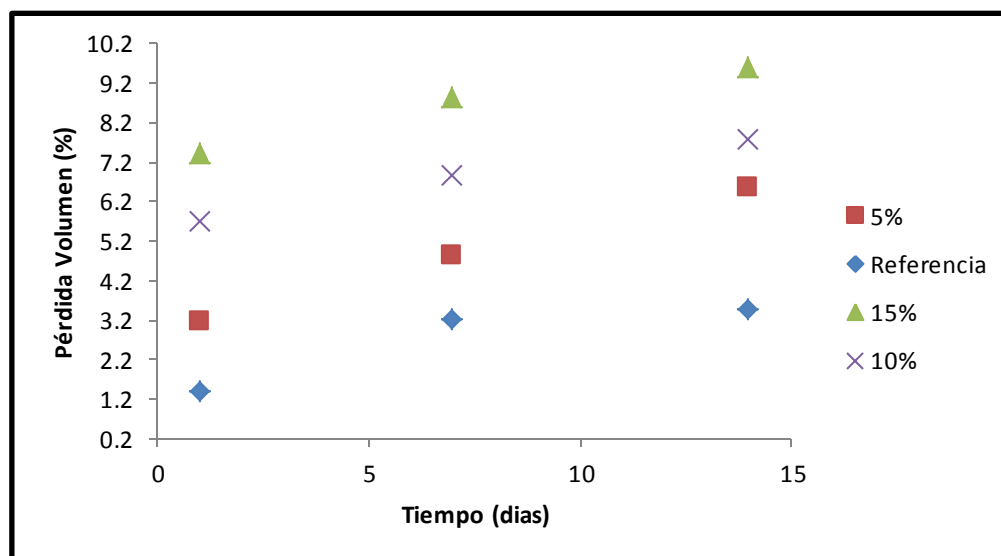


Figura 31. Pérdida de volumen de las espumas de poliuretano con el tiempo a temperatura de 105°C

De acuerdo a la Figura 31 cuando las espumas se exponen a temperaturas altas como 105°C en comparación con el ambiente las espumas comienzan a perder volumen gradualmente luego de 24 horas, esto se debe a que las espumas al ser formuladas con agua como agente espumante pueden contener trazas de agua que no reaccionó en su totalidad con el isocianato y quedar moléculas libres que pueden ser evaporadas. Estas trazas de agua pueden ser aportadas por la humedad que contiene la celulosa, la humedad el poliol y/o la que se adiciona como agente espumante. Estas trazas de agua pueden estar contenidas dentro de los poros haciendo que el volumen de la espuma reduzca su volumen a medida que transcurre el tiempo. Para todas las condiciones de sustitución en las espumas la pérdida de volumen aumenta desde el primer día hasta el séptimo día, pasado este período la pérdida de volumen se hace constante y en menor proporción.

Además las espumas no presentan cambios en el área superficial como textura y flexibilidad. Sin embargo las espumas presentan un cambio en el color luego de 24 horas de ser expuestas a esta temperatura tornándose un color amarillo en la superficie, que se torna oscuro cuando transcurre el tiempo. Este efecto se puede producir debido a que al aumentar la temperatura se acelera el proceso de envejecimiento de las espumas producto de su oxidación y presencia de los grupos cromóforos que entregan el color amarillo

Este efecto es similar para las espumas de poliuretano que pasan por una temperatura de 40°C sin embargo la pérdida en las dimensiones de las espumas es menor en comparación con las espumas expuestas a temperatura de 105°C. El cambio de color se percibe luego de 7 días tornándose un amarillo en todas las espuma. En la Figura 32 se muestra este comportamiento.

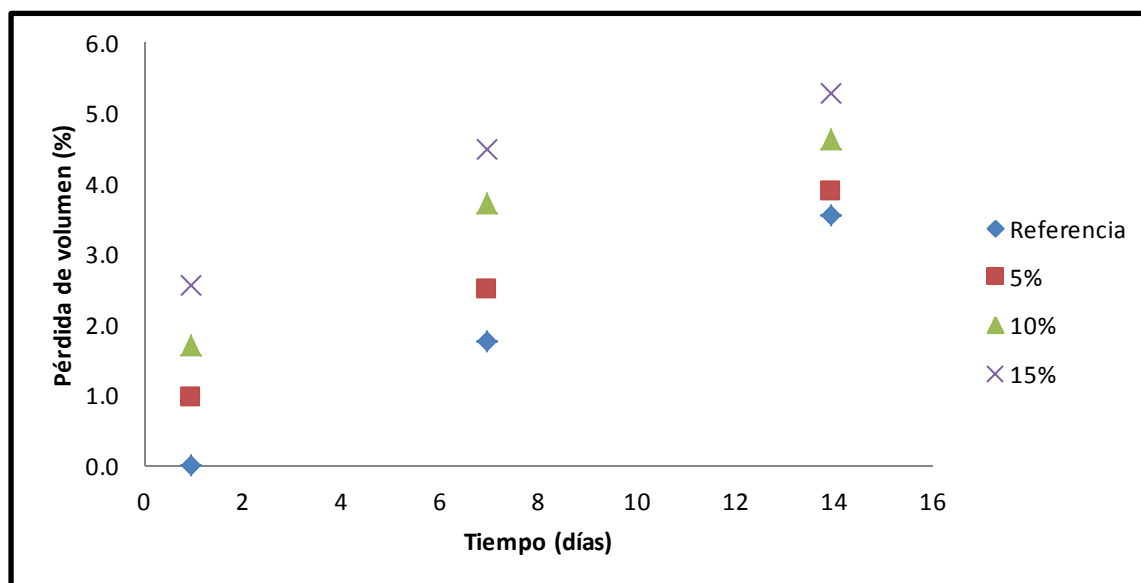


Figura 32. Cambio en el peso de las espumas de poliuretano con el tiempo a temperatura de 40°C.

Sin embargo la pérdida de volumen para todas las condiciones no supera un 9% cuando son sometidas a 105°C mientras que para la temperatura de 40°C la máxima pérdida de volumen se da de un 5%, en las dimensiones totales de las espumas, entendiéndose como largo, alto y ancho.

Según experimentaciones realizadas por Ashida reporta que las espumas de poliuretano no presentan una estabilidad dimensional adecuada cuando los agentes de soplado en las espumas son gases como HFC entre otros debido a que se produce una difusión rápida del CO₂ dentro de la espuma. Luego una estabilidad dimensional adecuada en una espuma se logra cuando la densidad de la espuma es mayor y cuando se alcanza una estabilidad térmica, la cual se logra cuando se utiliza amida como agente modificador (Ashida, 2007).

Este hecho es reflejado en las dos condiciones a las que son expuestas las espumas de poliuretano pues se alcanza una estabilidad en cuanto a dimensiones en la medida que la cantidad de celulosa aumenta.

- **Resistencia Química**

Debido a que las espumas de poliuretano flexibles tienen múltiples aplicaciones tanto en el área de transporte como textil o mobiliario es importante evaluar el

efecto que pueden tener frente a algunos solventes a los que posiblemente pueden ver expuestos.

La resistencia a reactivos químicos se evaluó de acuerdo al porcentaje absorbido del solvente en la espuma, el cambio en el peso y en las dimensiones, además de la apariencia física (color, textura al tacto) que la espuma presenta luego de un período de tiempo. En la Figura 33 se presentan los diferentes solventes en los cuales se sumergieron las espumas de poliuretano con las diferentes concentraciones de fibra incluida, según los valores reportados en la Tabla 12. Se evaluaron cuatro solventes como tolueno, acetona, ácido clorhídrico e hidróxido de amonio.

Tabla 12. Porcentaje de Hinchamiento de las espumas de poliuretano en diferentes solventes

Solvente	%Sustitución número de hidroxilos	Peso inicial (g)	Peso final (g)	Hinchamiento (%)
Acetona	0	0.11	0.25	127.93
	5	0.10	0.22	112.41
	10	0.09	0.16	99.42
	15	0.17	0.30	80.21
Hidróxido de Amonio	0	0.10	0.14	51.38
	5	0.10	0.12	16.80
	10	0.10	0.21	13.63
	15	0.17	0.19	12.39
Tolueno	0	0.09	0.16	76.47
	5	0.11	0.17	57.15
	10	0.10	0.21	27.39
	15	0.16	0.18	14.70
Ácido Clorhídrico	0	0.10	0.16	67.67
	5	0.10	0.17	62.94
	10	0.11	0.15	47.14
	15	0.16	0.18	13.42

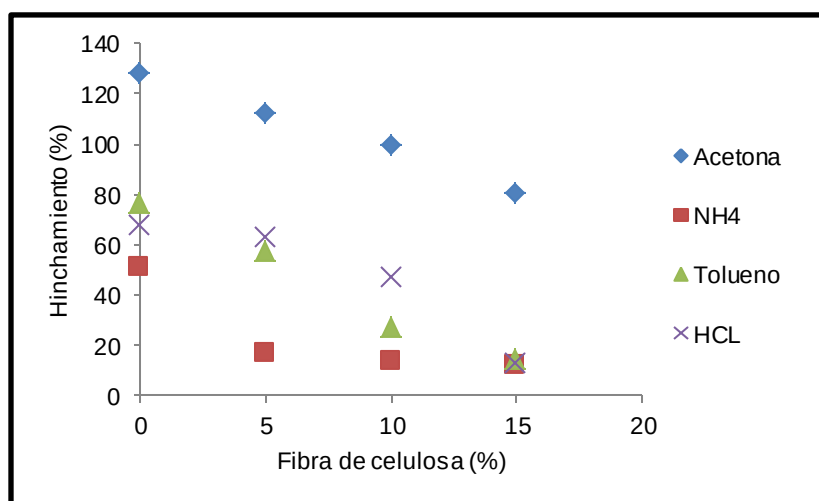


Figura 33. Porcentaje de hinchamiento de las espumas de poliuretano para todas las condiciones de sustitución de polirol luego de 7 días.

De acuerdo a lo reportado a la Figura 33 se confirma el cambio del peso y por tanto en el volumen en todas las condiciones de sustitución de las espumas de poliuretano con respecto a las espumas sin solventes en su estructura. De esta forma el grado de hinchamiento depende de la interacción con el disolvente el cual entre mayor sea la interacción con el material mayor será el hinchamiento (Gonzalez).

Para las espumas de poliuretano sin adición de celulosa fue representativo el hinchamiento de los solventes en particular para la acetona. En general puede atribuirse a la polaridad de este solvente.

De igual forma se conservó la propiedad de hinchamiento de este componente cuando la espuma contiene celulosa en su estructura, sin embargo el grado de hinchamiento disminuyó en la medida que aumenta la cantidad de celulosa en la espuma de poliuretano, lo que hace que las espumas sean más estables con el incremento de celulosa. Este fenómeno también se observó con los demás solventes (hidróxido de amonio, ácido clorhídrico y tolueno). En general esta disminución puede atribuirse a que al contener mayor cantidad de fibras mayor es el grado de entrecruzamiento y por tanto no puede captar el solvente dentro de los poros. Sin embargo las espumas que se sumergieron en hidróxido de amonio y ácido clorhídrico presentaron cambios de color en su estructura pasando de un color blanco a amarillo, esto se puede atribuir a que la celulosa al ser soluble en ácido clorhídrico, comenzó a degradarse químicamente tomando este color.

En general cuando las espumas fueron sumergidas en los solventes no sufrieron cambios apreciables en lo referente a la textura y su estructura, sin embargo las espumas sumergidas en tolueno presentaron un desprendimiento del material pasado los 7 días para las condiciones que contienen fibra en su estructura. Según la literatura reportada los poliuretanos son materiales insolubles en compuestos polares y no polares, implicado que ni las consideraciones termodinámicas ni las interacciones entre disolvente y soluto son lo suficientemente fuertes para solvatar las cadenas de los poliuretanos y por tanto disolver el material (Vega, Ballesteros, Hernandez , & Alvarado, 2006). Por lo anterior se puede inferir que el material desprendido pasado los 7 días posiblemente fueron las fibras de celulosa que no quedaron completamente inmersas y no reaccionaron con el isocianato durante la formación de la espuma siendo capaces de ser extraídas por el tolueno.

- **Fotodegradación**

El efecto de la fotodegradación de las espumas de poliuretano sin y con incorporación de celulosa en su estructura es evaluado por la afectación del color en las espumas en un determinado tiempo, además de las variaciones físicas y químicas que presenten las espumas. Pues los rayos UV y las condiciones ambientales aceleran el envejecimiento natural de los objetos alterando progresivamente la textura, apariencia y superficie de las espumas (Marín C. , 2012).

El efecto del color que adquieren las espumas de poliuretano luego de un período de tiempo fue determinado mediante el Sistema *CIELab*, que permitió determinar el rango de luminosidad y escala de colores a los que las espumas de poliuretano alcanzaron a llegar, además del comportamiento de blancura que estas presentaron con la fotodegradación, como se presenta en la Figura 34, de acuerdo a los valores reportados en la Tabla 13.

Tabla 13. Fotodegradación de las espumas de poliuretano

%Sustitución de Hidroxiolos de celulosa	Tiempo (horas)					
	0	0.5	1	1.5	2	2.5
0	80.72	54.46	47.95	45.56	37.85	34.64
5	72.07	57.16	49.49	47.09	39.01	35.22
10	65.5	59.55	52.52	48.3	40.54	36.04
15	62.44	60.01	52.98	49.83	41.97	36.35

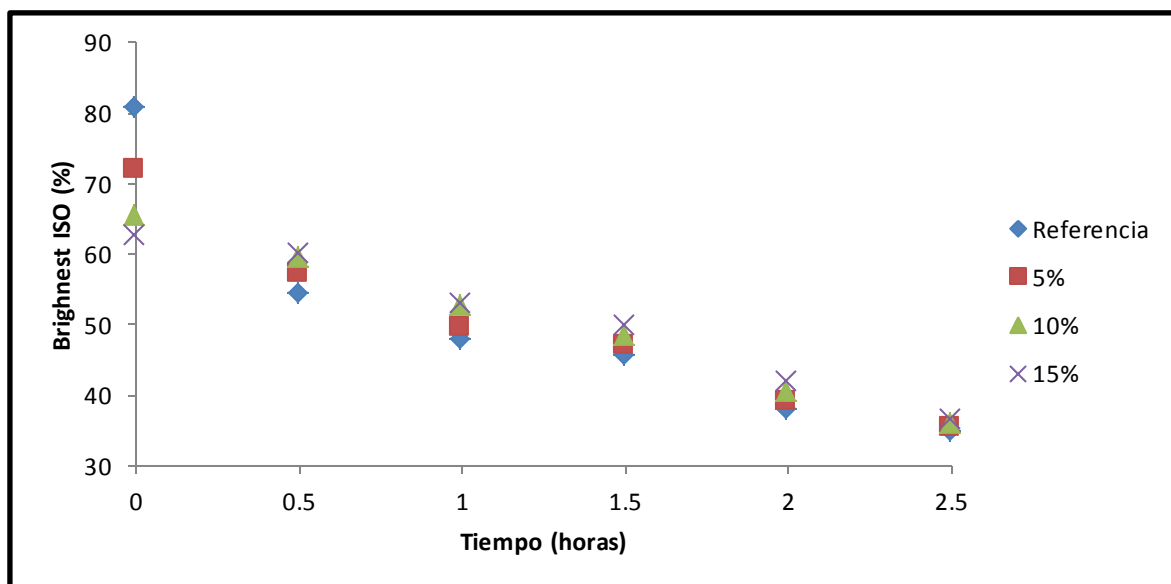


Figura 34. Efecto de fotodegradación de las espumas de poliuretano, medida de la blancura.

En la Figura 34 se observa la disminución de los valores de blancura en las espumas de poliuretano luego de un período de tiempo. De esta se infiere que las espumas presentan una pérdida de blancura en la medida que aumenta la cantidad de fibras de celulosa incorporadas en las espumas de poliuretano; lo anterior se da cuando aún no se encuentran expuestas a radiación. Sin embargo luego de 0.5 horas se observa la pérdida de blancura en las espumas siendo menor la diferencia cuando las espumas contienen mayor cantidad de fibras en su estructura. Este efecto se presencia hasta cuándo se encuentran expuestas por 2 horas. En el tiempo de 2.5 horas la diferencia de blancura es menor para las

condiciones de 5, 10 y 15% en comparación con la referencia. Lo anterior indica que las espumas de poliuretano al contener fibras de celulosa blanqueada en la estructura de las espumas retrasa en una unidad el proceso de amarillamiento de las espumas por fotodegradación en el tiempo.

Siguiendo el sistema *CIE Lab* se encontró que la coordenada de luminosidad (L) presenta una tendencia similar que la propiedad de blancura en cuanto a que disminuye con la adición de celulosa en la espuma de poliuretano en comparación con la de referencia sin estar aún expuesta a los rayos UV, sin embargo en el tiempo de 1.5 horas las espumas presentan valores similares de luminosidad que al encontrarse en 2 horas la disminución de la luminosidad es notable en la espuma de referencia en comparación con las espumas con fibras de celulosa. En la Figura 35 se presenta este comportamiento en las espumas de poliuretano, de acuerdo a los valores reportados de la Tabla 14. Con respecto a la coordenada a^* las espumas presentan tendencia a la región de color verde y luego aumentar para llegar a la región azul; asimismo para la coordenada b^* la espuma de poliuretano de referencia sin adición de celulosa tiende al color azul que luego tiende a aumentar para luego pasar a la región de color amarillo.

La espuma presenta una menor tendencia a aumentar en la región amarilla corresponde para aquella que contiene un 5% en sustitución de fibras de celulosa, en comparación con la espuma de referencia. Así mismo si se compara con la blancura reportada en la Figura 34 indica que la rapidez de pérdida de blancura es menor que la espuma de referencia.

En las Figuras 36 y 37 se presentan el patrón de comportamiento de fotodegradación en cuanto a la región de colores para las espumas de poliuretano sin y con adición de fibras de celulosa, de acuerdo a los valores reportados de las Tablas 15 y 16.

Tabla 14. Valores de la Coordenada a^* (Rojo – Verde)

%Sustitución de Hidroxilos de celulosa	Tiempo (horas)					
	0	0.5	1	1.5	2	2.5
0	-0.08	-1.62	-1.31	-1.11	-0.73	0
5	-0.11	-1.14	-0.67	-0.2	0.28	0.37
10	-0.17	-0.72	-0.5	-0.17	0.47	0.77
15	-0.21	-0.61	-0.35	0.05	0.81	1.38

Tabla 15. Valores de la coordenada b* (Amarillo – Azul)

%Sustitución de Hidroxilos de celulosa	Tiempo (horas)					
	0	0.5	1	1.5	2	2.5
0	-0.61	12.73	14.72	16.02	19.19	21.5
5	0.24	12.06	15.16	15.18	15.26	17.79
10	0.86	8.85	15.04	16.55	17.4	18.19
15	2.63	11.93	14.28	15.16	18.2	20

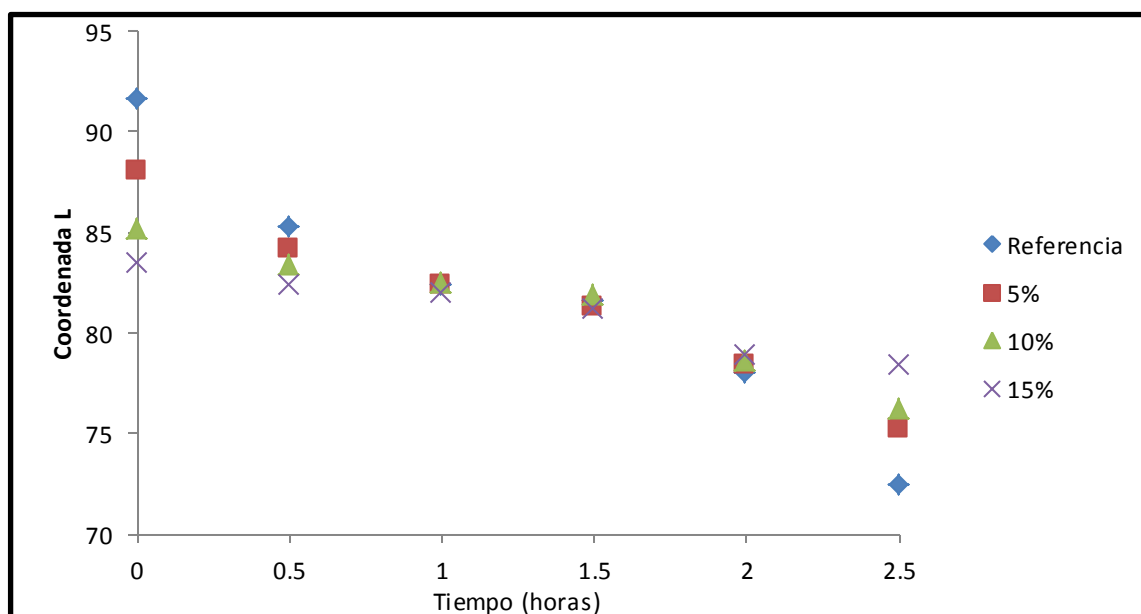


Figura 35. Efecto de la fotodegradación en la Luminosidad de las espumas de poliuretano.

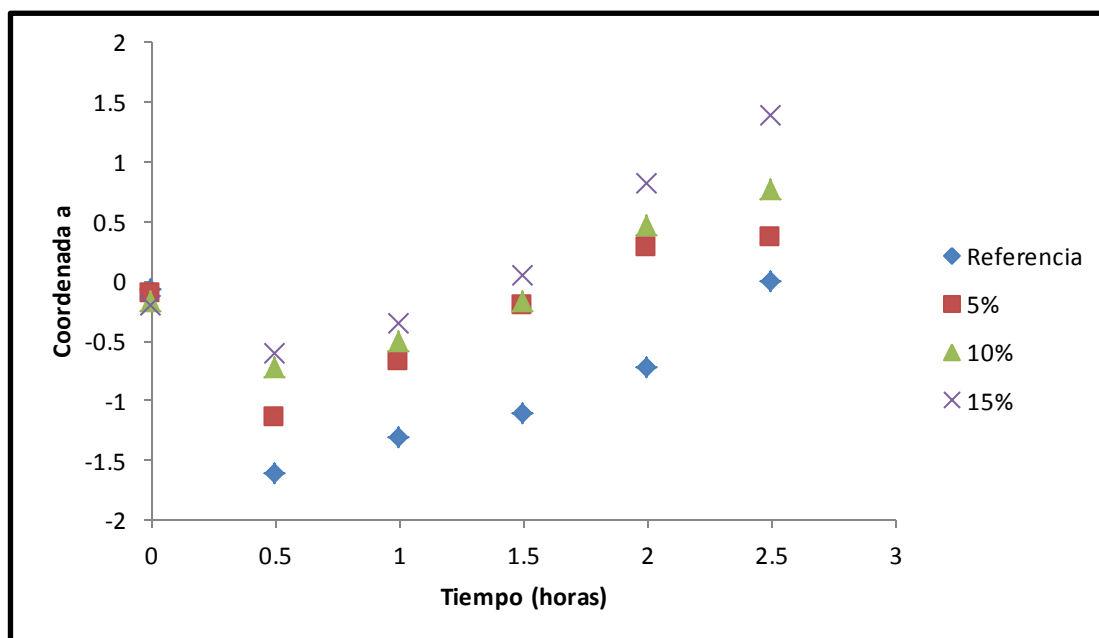


Figura 36. Efecto de la fotodegradación en la coordenada rojo-verde de las espumas de poliuretano

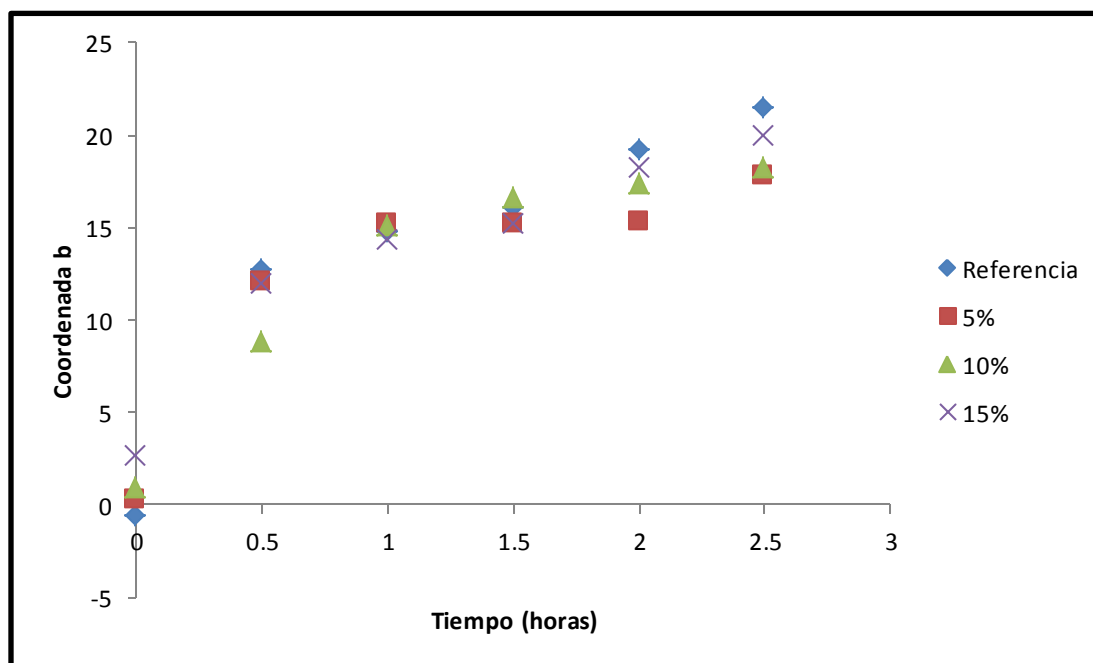


Figura 37. Efecto de la fotodegradación en la coordenada amarillo-azul de las espumas de poliuretano

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se desarrolló satisfactoriamente un material compuesto con inclusión de fibras de celulosa con reforzante para la formación de espumas de poliuretano flexibles presentando mejoras en las propiedades fisicomecánicas y de fotodegradación respecto a las espumas de referencia.

Se caracterizó fisicoquímicamente las fibras de celulosa blanqueada midiendo principalmente propiedades de viscosidad, alfacelulosa y número de hidroxilos, cuyos valores fueron de 648 ± 0.17 mL/g, $79 \pm 0.22\%$ y 44.76 ± 0.964 mgKOH/gPoliol respectivamente.

Se determinó las condiciones óptimas de formulación de espumas flexibles con sustitución parcial del polioliol comercial por fibras de celulosa blanqueada de bagazo de caña en cantidades de 5, 10 y 15% en sustitución del número de hidroxilos aportados por las fibras de celulosa.

Se evaluaron las propiedades fisicomecánicas de las espumas de poliuretano para cada una de las sustituciones de fibra de celulosa, presentando mejores condiciones para las espumas con un 5% de sustitución cuyos valores en las propiedades como la densidad aumentan el cual es de 49.40 Kg/m^3 , la absorción de agua aumentó en un 0.2% en comparación con la espuma de referencia.

El comportamiento térmico de las espumas de poliuretano con celulosa presentan mayores temperaturas de degradación en comparación con la espuma de referencia, mostrando una estabilidad térmica y confirmando el grado de entrecruzamiento entre las fibras de celulosa y la espuma de poliuretano.

Las espumas de poliuretano presentaron mayor hinchamiento con el solvente acetona que disminuye con la cantidad de fibras de celulosa y confirmando el aumento del grado de entrecruzamiento en la medida que aumenta la concentración de fibras de celulosa en las espumas de poliuretano.

Se confirmó la efectividad de la propiedad de protección de los rayos ultravioleta con la adición de fibras de celulosa en las espumas de poliuretano, pues de acuerdo a las coordenadas de color, la blancura disminuye cuando se adiciona las fibras de celulosa, sin embargo con el aumento de fibras celulosa se retarda el proceso de amarillamiento de las espumas de poliuretano.

El amarillamiento reportado por la coordenada de color (b^*) indicó que la espuma que presenta una menor tendencia al aumento del color amarillo se observó para las espumas de poliuretano con un 5% en sustitución del número de hidroxilos.

RECOMENDACIONES

Se recomienda evaluar la incorporación de aceite de higuerilla con extensor de cadena el cual puede brindar mejores características físico-mecánicas a las espumas de poliuretano lo que lleva a que sea un poliuretano verde.

Se recomienda realizar las espumas de poliuretano en cuartos con temperatura controlada para evitar que las espumas presenten colapsos.

Se recomienda realizar pruebas de biodegradabilidad para evaluar las espumas de poliuretano para futuras aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

- Aene. (2003). Potencialidades de los cultivos energéticos y residuos agrícolas en Colombia. Bogotá: *Resumen Ejecutivo*. ANC-631 – 03 .
- Agoda, G., Durand, S., Berot, S., Blassel, C., & Gaillard, C. (2012). Rheological characterization of microfibrillated cellulose suspensions after freezing. *Carbohydrate Polymers*, 80, 677-686.
- Agrocadenas, O. Colombia. Observatorio Agrocadenas. Estadísticas de la cadena de azúcar en Colombia. [En Línea] [Citado: 18 de Marzo de 2012]. http://www.agrocadenas.gov.co/azucar/documentos/anexos_azucar.zip
- AIR PRODUCTS. (s.f.). Cell Stabilizing Polyurethane Flexible Foam. [En Línea] [Citado: 17 de Noviembre de 2013]. www.airproducts.com/~media/Files/PDF/company/tech-chemicals-cell-stabilized-flexible-pi-foam.pdf
- Anónimo. (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.
- Anónimo. (2011). Elaboración del Poliuretano. [En Línea] [Citado: 03 de Marzo de 2013], <http://www.calzawebperu.com/PDF/poliuretanos.pdf>
- Anonimo. (s.f.). Determinación de la cristalinidad y accesibilidad de las fibras de celulosa, mediante diferentes técnicas. [En Línea] [Citado: 25 de Julio de 2012,] <http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/6489/16Brv16de20.pdf?sequence=16>
- Arán, F. (2000). Síntesis y caracterización de poliuretanos termoplásticos que contienen resinas de colofonia y su aplicación como adhesivos. Tesis Doctoral (Doctor en Ciencia Químicas), 7-265.
- Ashida, K. (2007). Polyurethane and related foams: chemistry and technology. New York: Taylor y Francis.
- Asocaña. (2012). ASOCIACIÓN DE CULTIVADORES DE CAÑA DE AZÚCAR. Informe anual 2010 - 2011. [En Línea] [Citado 03 de Julio de 2012] http://www.asocana.com.co/informes/i2010_2011/informe.pdf

- Barba Pacheco , C. (2002). Materiales lignocelulosicos. [En Línea] [Citado: 2 de mayo de 2012]
<http://www.tesisenred.net/bitstream/handle/10803/8503/Fundamentos-5.pdf?sequence=4>
- Basanta, R., Garcia, M., Cervantes, B., Mata, H., & Bustos, G. (2007). Sostenibilidad del reciclaje de residuos de la industria azucarera: Una revisión. *Redalyc: Ciencia y Tecnologia Alimentaria*, 5, 296.
- BASF Corporation. (s.f.). Poliuretano Manual del TDI. [En Línea] [Citado: 17 de Noviembre de 2013]
- Bíscaro, R. (2010). Obtenção e Caracterização de Poliuretanos sem o Uso de Isocianatos (NIPU) e con Fixação de CO₂. Tesis Doctoral. Universidad São Carlos. Instituto de Química de São Carlos. São Carlos: 3-110.
- Blair, G., Dawe, B., McEvoy, J., Pask, R., Rusan, M., & Wright, K. (2007). The Effect of Visible Light on the Variability of Flexible Foam Compression Sets.. Center for the Polyurethane Industry.
- Bledzki, A. K., & Gassan, J. (1999). Composites reinforced with cellulose based fibres. (221-274).
- Boscarol, M. (2007). El espacio de color L*a*b*. [En Línea] [Citado: 25 de Noviembre de 2013], http://gusgsm.com/espacio_color_lab
- Brasil, E. d. (2012). Embajada de brasil en colombia. Información general. [En Línea] [Citado: 3 de Abril de 2013], <http://www.brasil.org.co/htm/energia.html>
- Carey, F. (2003). Química Organica. México: Mc Graw Hill.p, 1237.
- Casey, J. (1990). Pulpa y papel: química y tecnología química. (Vol. 1). Mexico: Limusa, p. 950.
- Cenicaña. (2012). Centro de investigación de la caña de azúcar de colombia. El clúster del azúcar en Colombia. [En Línea] [Citado: 25 de Febrero de 2013] http://www.cenicana.org/quienes_somos/agroindustria/cluster_del_azucar.php
- Cerquiera, D., Rodrigues, G., & Meirles, C. (2007). Optimization of sugarcane bagasse cellulose acetylation. *Carbohydrate Polymers*, 69, 579–582.

- Chirinos, L. R. (2007). Caracterización del material particulado carbonoso derivado de los procesos de combustión de carbón y petróleo presentes en el sedimento lacustre. [En Línea] [Citado: 19 de Febrero de 2012], congreso.pucp.edu.pe/cibim8/pdf/01/01-03.pdf
- Cólas , J., Diaz, M., Alvarez, O., & Teutelo, R. (2012). Evaluación de la emisión e impacto atmosférico en una empresa de perforación y extracción de petróleo cubana. [En Línea] [Citado: 19 de Febrero de 2012], www.uaemex.mx/Red_Ambientales/docs/memorias/Extenso/CA/EC/CAC-55.pdf
- CRW-7, I. T. (2003). Yellowing of Polyurethane Foam. [En Línea] [Citado: 13 de Marzo de 2012], www.texwipe.com/technical-data/TechNotes/crw7.pdf
- Dombrow, B. (1965). Polyurethanes (2 ed.). New Jersey: Reinhold plastics applications series.
- Egale, M. (2006). Structure and properties of cellulose / NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects. Tesis Doctoral. Ecole des mines de Paris. paris.
- El Oudiani, A., Chaabouni, Y., Msahli, S., & Sakli, F. (2011). Crystal transition from cellulose I to cellulose II in NaOH treated Agave americana L. fibre. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1221-1229.
- Fengel, D., & Wegener, G. (1989). Wood: chemistry, ultrastructure, reactions. New York: Walter de Gruyter. 613.
- Fernández, N. (2000). El bagazo y las fibras anuales: presente y futuro para su industrialización. En: Congreso iberoamericano de investigación en celulosa y papel (1.:2000:Iguazú). Memorias CIADICYP. Iguazú: Universidad Nacional de Misiones, p.1-13.
- FXI-FOAMEX, INNOVATION. (2012). Information sheet: subject discoloration polyurethane foam. [En Línea] [Citado: 4 de Mayo de 2013], www.fxi.com/assets/pdf/discoloration_info.pdf
- Gonzalez, M. (s.f.). Propiedades químicas y físicas de polímeros de E.T.S.I.A.Universidad Politécnica de Madrid. [En Línea] [Citado: 17 de Noviembre de 2013], http://ruc.udc.es/dspace/bitstream/2183/9641/1/CC_32_art_3.pdf

- Hatakeyama, T., & Hatakeyama, H. (2004). Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites. *Klumer Academic Publishers*. 1-325.
- Heinze, T., & Liebert, T. (2001). Unconvencional 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.
- Hincapie, G. (2008). Biorremediación de poliuretano residual generado en la industria de fabricación de refrigeradores. Medellín. Trabajo de grado (Maestría en Ingeniería Ambiental), Universidad Pontificia Bolivariana Medellín.
- Irusta, L., & Fernandez, M. (1999). Aplicación de la Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier al estudio de recubrimientos de poliuretano. *Revista de Plásticos Modernos*, 78, 245-251.
- Ishikawat, A., Kuga, S., & Okano, T. (1998). Determination of parameters in mechanical model for cellulose III fibre. *Polymer*, 39, 1875-1878.
- Jalal, A., Yamamoto, A., Gotoh, Y., Nagura, M., & Iwata, 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*, 70, 1141–1147.
- Kataoka, Y., & Kond, T. (1999). Quantitative analysis for the cellulose la crystalline phase in developing wood cell walls. *International Journal of Biological Macromolecules*, 24, 37-41.
- Li, G. (2011). Effects of ultraviolet radiation on morpholgy and thermo-mechanical properties of shape memory polymer based syntactic foam. *Composites: Part A*, 42, 1525-1533.
- Liu, C., Sun, R., Zhang, A., Ren, J., Wang, X., Quin, H., Luo, W. (2007). Homogeneous modification of sugarcane bagasse cellulose with succinic anhydride using a ionic liquid as reaction medium. *Carbohydrate Research*, 342, 919–926.

- Loaiza de la Pava, J. (2008). Usos de los subproductos de la agroindustria de la caña en la elaboración de dos suplementos nutricionales para rumiantes en el Valle de Cauca. Manizales: Trabajo de Grado (Ingeniería de Alimentos), Universidad de Caldas.
- Lopes, M., Ramos, A., & G. de Souza, F. (2009). Síntese de espumados magnetizáveis e ecologicamente amigáveis. Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polimeros. Foz do Iguaçu, 2-3.
- Manfred, K., & Siegfried, B. (2004). Fabricación de espuma rígida de poliuretano (PUR). Obtenido de Bayer Material Science: [En Línea] [Citado: 17 de Noviembre de 2013], [http://www.pu-systems.bayermaterialscience.com/BMS/BMS_Resource_Center.nsf/id/WebsiteIndependent_Herstellung_von_Polyurethan-Hartschaumsto/\\$file/sp_PU21012_es.pdf](http://www.pu-systems.bayermaterialscience.com/BMS/BMS_Resource_Center.nsf/id/WebsiteIndependent_Herstellung_von_Polyurethan-Hartschaumsto/$file/sp_PU21012_es.pdf)
- Manual de MDI Poliuretano. (s.f.). [En Línea] [Citado: 12 de Mayo de 2012], http://www2.basf.us/urethanechemicals/pdfs/chemicals/Other/MDI_Hand_Span.pdf
- Marín, C. (2012). Formación de complejos de inclusión de protección UV en celulosa regenerada. Medellín: Tesis de grado (Ingeniería Química). Universidad Pontificia Bolivariana.
- Marín, R. (2009). Carbohydrate-based Polyurethanes and Polyamides: Synthesis, Characterization and Stereocomplex Formation. Barcelona. Tesis Doctoral (Doctor en Ingeniería), Universidad Politecnica de Cataluña. 9-239..
- Martinez, J. (2001). Riesgos por exposición a isocianatos. [En Línea] [Citado: 14 de Mayo de 2012], <http://ladep.es/ficheros/documentos/ISOCIANATOS%20IBERMUTUAMUR%20SEP%202001.pdf>
- Miléo, P., Mulinari, D., Baptista, C., Rocha, G., & Gonçalves, A. (2011). Mechanical behavior of polyurethane from castor oil reinforced sugar cane straw cellulose composites. *Procedia Engineering*, 10, 2068-2073.
- Moubarika, A., Grimmi, N., & Boussett, N. (2013). Structural and thermal characterization of Moroccan sugar cane bagasse cellulose fibers and their applications as a reinforcing agent in low density polyethylene. *Composites: Part B*, 52, 233-238.

- Nishino, T., & Arimoto, N. (2007). All-Cellulose Composite Prepared by Selective Dissolving of Fiber Surface. *Biomacromolecules*, 8, 2712-2716.
- Nuñez, C. (2010). Química de la madera. [En Línea] [Citado: el 17 de Noviembre de 2013], www.cenunez.com.ar
- Ochoa, A. (2005). Reciclado mecánico de materiales compuestos con fibras de celulosa. Tesis Doctoral (Doctor en Ingeniería), Universidad Politécnica de Madrid. Madrid.27.
- Orozco, R., & Ospina , N. (2001). Blanqueo de pulpa de bagazo de caña de azúcar con pretratamiento enzimático-estudio experimental. Tesis de Pregrado. Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín.
- Osorio , A. (2010). Materiales compuestos basados en microfibrillas de celulosa y matriz poli (E-Caprolactona). Influencia de la fuente celulosa en el comportamiento termo-mecánico de los materiales. Tesis Doctoral en Ingeniería. Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín.
- Osorio, M., & Restrepo, D. (2011). Desarrollo in situ de materiales compuestos nanoestructurados almidón- celulosa bacteriana por bacterias del género gluconacetobacter. Tesis de Pregrado. Universidad Pontificia Bolivariana. Medellín, p. 7-97.
- 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 México*, 48 (2), 156-164.
- Pilonieta , A., Jaramillo, F., & Cruz, L. (2007). Poliuretanos degradables a partir de aceite de higuera. *Scientia Et Technica*, 13, 1-6.
- Plastemart.com. (2011). Global Polyurethane market to reach 9.6 mln tons by 2015. [En Línea]. [Citado: 15 de Septiembre de 2012], www.plastemart.com/Plastic-Technical-Article.asp?LiteratureID=1674&Paper=global-polyurethane-market-PU-foams-thermoplastic-elastomers
- Poliuretano Insumos. (s.f.). Tipos de Poliuretano. [En Línea]. [Citado: 16 de Noviembre de 2013], <http://poliuretanoinsumos.com.ar/tipos-de-poliuretano/>

- Rivera-Armenta, J., Heinze, T., & Mendoza-Martinez, A. (2004). New polyurethanes foams modified with cellulose derivatives. *European Polymer Journal*, 40, 2803-2812.
- Rodríguez, J., Meza, E., & Azevedo, M. (2012). Propiedades interfaciales del surfactante PDMS-PEG-Anhídrido maléico-ácido fumárico (PDMS-PEG-AM-AF) en solución acuosa. *Revista Colombiana de Química*, 41, 61-74.
- Rosu, D., Rosu, L., & Cascaval, C. (2009). IR-change and yellowing of polyurethane as a result of UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 94, 591.
- 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.
- San Juan, R. (1997). Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para el papel. Guadalajara: Universidad de Guadalajara, p.74.
- Seydibeyoğlu, Ö., & Oksam, K. (2008). Novel nanocomposites based on polyurethane and microfibrillated cellulose. *Composites science and technology*, 68, 908-914.
- Singh, R., Tomer, N., & Bhadraiah, S. (2001). Photo-oxidation studies on polyurethane coating: effect of additives on yellowing of polyurethane. *Polymer Degradation and Stability*, 73, 443-446.
- Sun, J., Sun, X., Zhao, H., & Sun, R. (2004). Isolation and characterization of cellulose from sugarcane bagasse. *Polymer Degradation and Stability*, 84, 331-339.
- Tanzi, M. (2003). Patente nº 2 183 249. España.
- Triana, O., Leonard, M., Saavedra, F., Fernandez, S., Galvez, G., & Peña, E. (1990). Atlas del bagazo de caña de azúcar. México, DF, 143 p: GEPLACEA.
- Trujillo, M. (2007). Desarrollo de un material compuesto de fibras naturales entrecruzadas con poliuretano. Trabajo de grado para Maestría. Universidad de Guadalajara, Departamento de Madera, Celulosa y Papel. Guadalajara, México.

- Varshney, V., Gupta, P., Naithani, S., Khullar, R., Bhatt, A., & Soni, P. (2006). Carboxymethylation of cellulose isolated from Lantana camara with respect to degree of substitution and rheological behavior. *Carbohydrate Polymers*, 63, 40–45.
- Vega, J., Ballesteros, M., Hernandez, M., & Alvarado, P. (2006). Síntesis y caracterización de redes elastoméricas de poliuretano (EPU) utilizado en la elaboración de calzado I. Estudio de la relación estructura-propiedad. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7(2), 99-112.
- 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 comunes). *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. (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.
- Vega, J., Delgado, M., Sibaja, M., Alvarado, P., & Barrientos, S. (2008a). 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-Braudt, J., Moya, M., Sibaja, M., & Durán, M. (2008b). Materiales Poliméricos compuestos obtenidos a partir de los residuos generados por la agroindustria de la caña de azúcar. Una alternativa adicional II. *Materiales poliméricos compuestos*, 9(4), 391.
- Vilar, W. (2004). Livro Química e Tecnologia dos Poliuretanos: Capítulo 1- Reagentes & Fundamentos- Mercado Mundial. [En Línea], [Citado: 18 de febrero de 2013], www.poliuretanos.com.br
- Vilar, W. (2004). Livro Química e tecnologia dos poliuretanos: Capítulo 2.7: Agentes antienvhecimento.. [En Línea], [Citado: 20 de Febrero de 2012], www.poliuretanos.com.br

- Wada, M., Ikeb, M., & Tokuyasub, K. (2010). Enzymatic hydrolysis of cellulose I is greatly accelerated via its conversion to the cellulose II hydrate form. *Polymer Degradation and Stability*, 95, 543-548.
- Zimmermman, T., Bordeanu, N., & Strub, E. (2010). Properties of nanofibrillated cellulose from different raw materials and its reinforcement potential. *Carbohydrate Polymers*, 79, 1086-1093.
- Zugenmaier, P. (2001). Conformation and packing of various crystalline cellulose fibers. *Progress in polymer science*, 26, 1341-1417.

ANEXOS

Anexo 1. Cálculo de la masa de celulosa, poliol, agua e isocianato para la formulación de espumas de poliuretano

- **Poliol Comercial:**

Partiendo del número de hidroxilos se tiene:

$$meq\ Poliol\ totales = \#OH \left(\frac{mmol\ OH}{g\ Poliol} \right) * W\ Poliol\ total\ (g) * \left(\frac{1\ meq\ OH}{1\ mmol\ OH} \right)$$

- **Agua**

$$meq\ agua = W_{agua}\ (g) * \frac{mol\ Agua}{Mw\ (g)} * \frac{1000\ mmol}{1\ mol} * \frac{1\ meq\ Agua}{1\ mmol\ Agua}$$

- **Isocianato (Iso)**

$$meq\ Poliol = meq\ Isocianato$$

$$\left(\frac{meq\ Iso}{g\ Iso} \right) = funcionalidad\ Iso * \left(\frac{mol\ Iso}{Mw\ g\ Iso} \right) * \frac{1000\ mmol}{1\ mol} * \left(\frac{2\ meq\ Iso}{1\ mmol\ Iso} \right)$$

Isocianato a adicionar

$$g\ Iso = \frac{(meq\ Poliol + meq\ H2O)}{\frac{meq\ Iso}{g\ Iso}} * \frac{1\ g\ Iso\ real}{0.48\ g\ Iso} * \%Exceso\ Iso$$

- **Celulosa**

$$HidroxilosPoliol = mmol\ OH\ Totales * \left(1 - \frac{\%Sustitución}{100} \right)$$

$$meq\ Poliol\ total - meq\ Poliol\ comercial = meq\ celulosa$$

$$\text{masa Poliol Comercial} = \frac{\text{Hidroxilos Poliol (mmol Poliol)}}{\#OH \left(\frac{\text{mmol OH}}{\text{g Poliol comercial}} \right)}$$

$$\text{masa Celulosa} = \frac{\text{Hidroxilos celulosa (mmol celulosa)}}{\#OH \left(\frac{\text{mmol OH}}{\text{g celulosa}} \right)}$$

Número de Hidroxilos: Es la cantidad de hidroxilos capaces de reaccionar con el isocianato. Son las milimoles de OH por cada gramo de poliol .

Contenido de NCO ó índice de Pureza: Es el porcentaje en peso de los grupos NCO presentes en la muestra, indicado como los gramo de isocianato puro por gramo de isocianato con impureza.

Índice de Isocianato: Es la relación entre los miliequivalentes del isocianato con respecto a los miliequivalentes de los hidroxilo.

Anexo 2. Valores de Hidroxilos de poliol comercial y celulosa.

El cálculo de los hidroxilos se hace en base a 17 g de poliol para formular la espuma de poliuretano requerida.

% Sustitución de hidroxilos	Hidroxilos de poliol (mmol)	Hidroxilos de poliol (mEq)	Hidroxilos de celulosa (mmol)	Hidroxilos de celulosa (mEq)
5	16.15	16.15	0.85	0.85
10	15.3	15.3	1.7	1.7
15	14.45	14.45	2.55	2.55
20	13.6	13.6	3.4	3.4
24	12.92	12.92	4.08	4.08