

MATERIALES POLIMERICOS COMPUESTOS OBTENIDOS A PARTIR DE LOS RESIDUOS GENERADOS POR LA AGROINDUSTRIA DE LA CAÑA DE AZUCAR. UNA ALTERNATIVA ADICIONAL. II.

José Vega-Baudrit, Karina Delgado-Montero, María Sibaja Ballester, Patricia Alvarado Aguilar

Laboratorio de Polímeros (POLIUNA). Universidad Nacional, 86-3000 Heredia, Costa Rica. Correo electrónico: jvegab@una.ac.cr

Recibido: Junio de 2007; Aceptado: Marzo 2008

RESUMEN

En trabajos previos, en los que se ha utilizado residuos generados por la agroindustrialización de la caña de azúcar, se determinó que la utilización de un 70 % de melaza de caña de azúcar como sustituyente parcial del PEG-300, reactivo utilizado para la preparación de espumas de poliuretano, generaba propiedades mecánicas adecuadas, así como una densidad aparente acorde a lo requerido. En esta investigación se emplearon los resultados obtenidos en la preparación de poliuretanos con melaza de caña de azúcar y se reforzaron con fibra del bagazo de la caña de azúcar para obtener un material compuesto.

Inicialmente se caracterizó física y químicamente la fibra molida de bagazo de la caña de azúcar, mediante análisis de humedad, cenizas, contenidos de α -celulosa, de hemicelulosa y de lignina, así como extractos acuosos y orgánicos. Los valores más representativos correspondieron a la α -celulosa (47,3%), a la lignina (24,4%) y a la holocelulosa (66,1%).

Posteriormente, se prepararon espumas de poliuretano con la fibra natural como refuerzo. Se utilizaron cuatro diferentes porcentajes de fibra molida 5, 10, 15, 20% (p/p) con un tamaño de partícula de 60 mallas; se utilizó una mezcla PEG-Melaza en una relación de 30:70% (p/p), difenilmetilidisiocianato (MDI) y dibutil dilaurato de estaño como catalizador. Los materiales compuestos sintetizados fueron caracterizados mediante la determinación de la densidad aparente, se realizaron análisis térmicos por termogravimetría -TGA y mecánicos de compresión. Asimismo, se sintetizó espuma de poliuretano de referencia, la cual no contenía el bagazo de caña de azúcar.

De los resultados obtenidos en la caracterización de las espumas de poliuretano, se observó que la muestra con 10% de fibra de caña de azúcar presentaba la menor densidad aparente. 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. Finalmente, las pruebas mecánicas mostraron un valor máximo tanto en el esfuerzo a la compresión como en el módulo, en la muestra que contiene 10% de fibra de bagazo de caña de azúcar.

De lo anterior se concluye que la utilización de los desechos de la actividad agroindustrial de la caña de azúcar, permite elaborar materiales compuestos con propiedades adecuadas a las aplicaciones requeridas. Las espumas de poliuretano sintetizadas con la sustitución parcial del PEG por la melaza y reforzadas con el bagazo de caña de azúcar, pueden ser utilizadas en la industria del embalaje; en este caso, los materiales se emplean por periodos cortos, y por lo general son muy voluminosos, poco densos. Así, el uso de este tipo de espuma es muy adecuado porque además de que los materiales empleados en su síntesis son de fácil adquisición y de bajo costo, el material adquiere características de ser potencialmente biodegradable, y se da un uso más adecuado a los materiales considerados como residuos.

Palabras claves: poliuretano, melaza, biodegradable, espumas de poliuretano, azúcar.

ABSTRACT

In previous work, which has been used waste generated by the agro-industrialization of sugar cane, it was determined that the use of 70% of sugar cane molasses generated adequate

mechanical properties and a bulk density consistent with what is required. In this research, results were used in the preparation of polyurethanes with sugar cane molasses; finally they were reinforced with fiber bagasse from sugar cane to produce a composite material.

Initially, fiber of milled bagasse was characterized physically and chemically. It was obtained the contents of α -cellulose, moisture, ashes, hemicelluloses and lignin, as well as organic and aqueous extracts. The most representative values were α -cellulose (47.3%), lignin (24.4%) and hollocelulose (66.1%).

Subsequently, polyurethane foams were prepared with the natural fiber as reinforcement. It was used four different percentages of fiber ground 5, 10, 15, 20% (w/w) with a particle size of 60 mesh, it was used a PEG-molasses mixture in a ratio of 30:70% (w/w), diphenylmethane diisocyanate (MDI) and dibutyltin dilaurate as a catalyst. Composite materials synthesized were characterized by determining the bulk density, thermal analyses (thermogravimetry-TGA) and mechanical compression. Also, it was synthesized reference polyurethane foam.

The results showed that the sample with 10% of sugar cane fiber had the lowest bulk density. Also, in the thermal analysis showed a general trend to reduce both the initial temperature of decomposition as the temperature at the maximum rate of degradation, compared with the foam reference. Finally, the mechanical tests showed a maximum value in the effort to compression as in the module, in the sample containing 10% fiber sugar cane bagasse.

It was concluded that the use of agro-industrial waste from the activity of sugar cane, lets develop composite materials with properties suitable for applications required. The polyurethane foam synthesized with the partial replacement of PEG for molasses and reinforced with sugar cane bagasse, can be used in the packaging industry, in this case, materials are used for short periods, and are usually very bulky, little dense. So, using this type of foam is very appropriate because in addition to the materials used in its synthesis are easy and inexpensive purchases, the material acquired characteristics to be potentially biodegradable, and is better use of materials regarded as waste.

Keywords : polyurethanes, biodegradable, molasses, polyurethane foams, sugar.

INTRODUCCIÓN

Costa Rica es un país en el cual la agricultura ha sido durante muchos años una de las principales actividades económicas, la cual se ha orientado hacia la exportación y ha constituido una fuente importante de ingreso de divisas, a pesar de que la evolución del país ha producido una disminución relativa de la importancia de este sector en la economía nacional [1].

Por otra parte, la industrialización de productos agrícolas en nuestro país, tales como café, banano, caña de azúcar, piña, entre otros; produce miles de toneladas de desechos y residuos agroindustriales, teniendo un especial interés los materiales vegetales, debido a sus múltiples usos potenciales [2].

Entre los desechos y residuos formados durante el proceso de industrialización de la caña de azúcar, se encuentran la melaza y el bagazo que conforman más del 25% del desecho, el cual está constituido principalmente por materiales lignocelulósicos. El uso más común del bagazo es el aprovechamiento de su capacidad calórica para producir energía, el cual se utiliza en el proceso de refinación del azúcar [1]. Sin embargo, existe un excedente que se acumula en los vertederos del ingenio o el campo sin aprovechamiento alguno [3].

El bagazo es un residuo lignocelulósico fibroso que se obtiene después de ser molidos los tallos de la caña de azúcar con el propósito de extraer el jugo de los mismos. El rasgo más característico del bagazo es la abundancia de grandes células parenquimatosas y segmentos de vasos. El bagazo seco es claro y varía en color de blanco parduzco a verde claro, dependiendo de la variedad y edad de la caña. La médula es blanca, compuesta en gran parte por tejido parenquimatoso [4,5].

Las fibras de bagazo son rígidas y de contornos irregulares, presentándose fibras partidas como consecuencia del trabajo mecánico al que son sometidas durante su procesamiento. En promedio, las fibras tienen una longitud de 1,7 mm, un diámetro de 20 μm y un grosor de pared de 4,0 μm , por lo que se clasifican como cortas, comparables con las de las maderas duras. La Figura 1 representa la constitución del bagazo de caña de azúcar, cuyo contenido de fibras alcanza el 65% [5].

En previas investigaciones, se ha determinado que las fibras naturales ofrecen grandes ventajas técnicas, económicas, ecológicas y ambientales pues dentro de sus características se destacan la amplia disponibilidad, diversidad y renovabilidad, resistencia, reciclabilidad y adecuadas propiedades mecánicas [6]. El bagazo de caña de azúcar no es la excepción, es un material que por sus características podría ser utilizado como material reforzante en la elaboración de materiales compuestos [1].

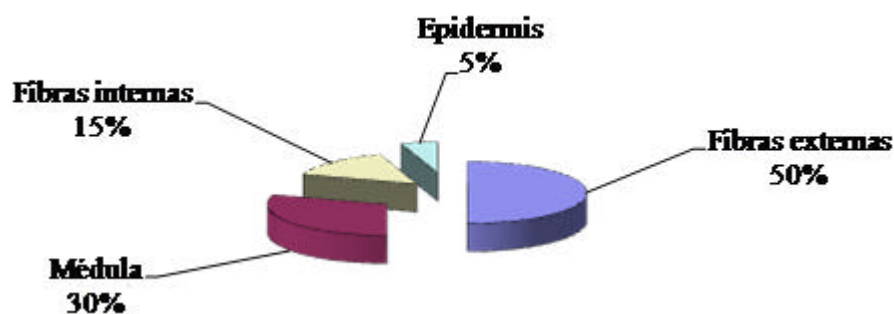


Figura 1. Composición porcentual del bagazo de caña de azúcar [5].

Por otra parte, la caída de precios que atraviesa la agroindustria mundial del azúcar, donde no se vislumbra un cambio favorable importante a corto plazo, hace necesario realizar esfuerzos que busquen el aprovechamiento integral de los materiales residuales de esta actividad que permita un mayor valor agregado, un beneficio económico para este sector agroindustrial y un mejoramiento ambiental. En este sentido, una posibilidad es la utilización de los desechos y residuos antes mencionados para la producción de materiales alternativos como polímeros, específicamente la producción de poliuretanos reforzados. Existen estudios

tales como los realizados por *Arribas y López*, que han tratado de incorporar a los materiales sintéticos obtenidos de fuentes no renovables, otros componentes que provengan del agro que mejoren las propiedades del material y que a la vez permitan aumentar la biodegradabilidad de los mismos, característica deseable en muchos polímeros [7,8].

Asimismo, otras investigaciones incluyen la preparación y determinación de propiedades físicas de poliuretanos derivados de melazas [9,10]; se han realizado estudios de la biodegradabilidad de espumas de poliuretano derivadas de las melazas de distintos sustratos agroindustriales [11-14]; la obtención biotecnológica de poliuretano a partir de residuos agroindustriales [15]; la preparación de espumas de poliuretano a partir de pergamino de café [16]; la síntesis y caracterización de espumas de poliuretano derivadas de los residuos generados de la industrialización de la piña (*Ananas comusus*), así como de otros sustratos como el olote de maíz [17-20].

La utilización de fibras naturales ha sido empleada como refuerzo de matrices poliméricas tipo poliéster [19]. Asimismo, se han utilizado fibras de sisal para reforzar compuestos de polipropileno como una alternativa ecológica en la industria del automóvil [7]. También se ha estudiado el uso de fibras orgánicas cortas de poliamida como refuerzo de matrices poliméricas termoplásticas [22].

Recientemente, en el Laboratorio de Polímeros, POLIUNA, de la Universidad Nacional de Costa Rica, se han realizado estudios de la incorporación de la melaza residual proveniente de la agroindustria de la caña de azúcar, para la obtención y caracterización de espumas de poliuretano [23]. En este último caso, se sustituyó el polietilenglicol de forma parcial, empleando para ello la melaza. Esta investigación incluye los mejores resultados obtenidos en la preparación de dichos poliuretanos, pero se utiliza además el bagazo de la misma fuente, como material de refuerzo.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. La melaza de caña de azúcar fue donada por una industria dedicada al procesamiento del azúcar. Se mantuvo bajo refrigeración (< 10°C). Se le colocó zeolita como desecante. Se determinó su contenido de humedad mediante el método de *Karl-Fisher* (Equipo *Karl-Fisher* Coulometer 684 Marca *Metrohm*) [24]. El bagazo de caña fue donado por la misma empresa. Se le eliminó manualmente la médula y algunas secciones externas de la caña, que pueden interferir en su uso como refuerzo. Se colocó en una estufa de aire

circulante (marca VWR 1350 FD), a una temperatura entre 50-60°C. Posteriormente se siguió con el proceso de molienda (molino *Yoshida Seisa Kusho Co.*, LTD Tipo 1029-B), y de tamizado en un tamiz de 40 y 60 mesh (Tamizador *W.S. Tyler*, Incorporated Tipo *Sieve Shaker* Modelo RX-86).

Caracterización de los materiales de partida.

1. Bagazo de caña de azúcar. Para la determinación del contenido de cenizas se empleó la norma ASTM D 1102-56 a una temperatura de 500°C [25]. Para la humedad se empleó una balanza de humedad *O'Haus* [24]. Tanto la solubilidad en agua fría como la caliente fueron determinadas empleando la norma ASTM D 1110-56 [26]. Para la solubilidad en ciclohexano/etanol se usó la norma ASTM D1107-56 modificada por la sustitución del benceno por ciclohexano [27]. La determinación del contenido de holocelulosa se realizó bajo la norma ASTM D 1104-56 [28]. Para la determinación del contenido de lignina, se empleó la norma ASTM D1106-56 [29]. Finalmente, en la determinación de a-celulosa, se usó la norma ASTM D 1103-60 [30].

2. Melaza. La caracterización de la melaza empleada fue discutida en un trabajo previo [23].

3. Otros reactivos. Se utilizó como poliol el polietilenglicol PEG-300 (Aldrich, 20,237-1), el cual se llevó a 1,7% de humedad mediante rotaevaporación. La humedad se determinó mediante el método de *Karl-Fisher* (Equipo *Karl-Fisher* Coulometer 684 Marca *Metrohm*) [24]. El contenido de grupos OH fue determinado mediante el ASTM D 4274-88 [31]. El isocianato utilizado fue el difenilmetildiisocianato (MDI) de grado comercial, utilizado para la obtención de paneles de aislamiento y en construcción. Los grupos isocianato del MDI fueron cuantificados utilizando el método ASTM D 4666-8 (pH-metro *Hanna* Instruments, serie #372887, Microprocesor *Bench* pH-Meter) (32), bajo las siguientes modificaciones: la cantidad de material empleado fue de 1 g, y se utilizó dietilamina en lugar de dibutilamina. El intervalo de temperatura fue de 40-45°C. Se utilizó dibutil dilaurato de estaño (DBTL, *Aldrich* 29,123-4) como catalizador.

Preparación de las espumas de poliuretano. En la Tabla 1 se muestran las cantidades utilizadas para elaborar las espumas de poliuretano, así como la nomenclatura empleada durante esta investigación. Las mezclas de la melaza con el PEG-300 se realizaron en recipientes plásticos. La relación de grupos isocianato - grupos OH empleada en esta investigación fue de 1,2. Para determinar la cantidad de la mezcla a ser empleada se utilizó la siguiente relación:

$$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} : \frac{\text{masa MDI} \times \text{meq}}{\text{masa mezcla} \times \text{meq}}$$

Se utilizaron cuatro diferentes porcentajes de fibra molida 5, 10, 15 y 20% en peso, con un tamaño de partícula de 60 mallas, empleando la mezcla PEG:Melaza 30:70% en peso, MDI y catalizador. El MDI se adicionó después de la adición de la fibra y se agitó con el agitador mecánico hasta obtener una mezcla lo más homogénea posible. Una vez iniciado el calentamiento se retira la propela y se dejó crecer la espuma.

La metodología empleada para la preparación de las espumas de poliuretano es similar a la mencionada en artículos previos [9, 18, 19].

Metodologías empleadas para la caracterización de las espumas de poliuretano sintetizadas.

Análisis de termogravimetría (TGA). Se empleó atmósfera de nitrógeno a un flujo de 40 mL/min; velocidad de calentamiento de 20 grado/minutos y un intervalo de temperatura de 70 a 675°C, según el método descrito por *Hirose* [9]. El equipo utilizado fue un TGA 6 de *Perkin-Elmer*.

Tabla 1. Cantidades utilizadas para la preparación de espumas de poliuretano BEPU a partir de la melaza de caña de azúcar y la nomenclatura empleada.

Muestra	% en peso fibra	Masa (g)			Nomenclatura
		mezcla	fibra	MDI	
1	0	25,97	-	30,00	PU0
2	5	13,00	1,42	15,16	PU5
3	10	13,08	2,82	15,02	PU10
4	15	13,11	4,22	15,70	PU15
5	20	13,05	5,68	15,05	PU20

Catalítico: 0,07 g

Densidad aparente. Se cortaron las espumas en forma de cubos de 2,00 cm de lado y su masa fue determinada con una balanza analítica (Densidad (ρ) = Peso (g)/Volumen (cm^3)).

Propiedades mecánicas. Se tomó como base el método de compresión ASTM-D695M [34], modificando las dimensiones recomendadas en el método por cubos de 2 cm de lado. El análisis se realizó a temperatura ambiente con una velocidad para las transversas de 10 mm/min. Se realizaron cinco repeticiones para cada tipo de muestra sintetizada, tomando

como datos de análisis el esfuerzo de compresión a un 10% de deformación. Los datos de esfuerzo de compresión y el valor obtenido para el módulo de *Young* (E) fueron divididos entre la densidad aparente para normalizar el efecto de ésta sobre los resultados de las pruebas mecánicas [9]. Para esta caracterización se empleó un equipo de pruebas mecánicas universal marca *Orientec* RTM-100.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de la fibra de bagazo de caña de azúcar. Este material es utilizado como reforzante de las espumas de poliuretano debido a sus propiedades mecánicas y a la posibilidad de disminuir costos al adicionar una fibra vegetal proveniente de un desecho de alta accesibilidad. Los usos destinados para dicha espuma podrían ubicarse dentro de la línea de embalaje; utilizarse en lo que se conoce como laminación en continuo, que ofrece un método económico de obtener elementos aislantes de distinto espesor, para la industria de la construcción. Asimismo, los paneles tipo emparedado se utilizan para el aislamiento de cubiertas y muros, techos falsos, pavimentos flotantes, conductos de aire, construcción, entre otros [35].

Al ser el bagazo una fibra de origen natural, su composición está regida básicamente por su naturaleza celulósica. Sus propiedades químicas están determinadas en gran medida por las características que presentan sus constituyentes, que a su vez dependen de la ubicación dentro de la estructura. En general, por tratarse de materiales lignocelulósicos no maderables, el bagazo de caña de azúcar presenta un alto contenido de tejido parenquimatoso muy rico en pentosas, por lo que las proporciones de los constituyentes químicos que la integran variarán en función del contenido de parénquima o médula [5]. Los resultados de los análisis de su composición se presentan en la Tabla 2.

El valor obtenido en la determinación del contenido de cenizas del bagazo de la caña de azúcar es alto con respecto a los reportados por otros autores [5, 36], quienes presentan valores entre 2 y 3%. Esta diferencia se atribuye a que la cantidad de componentes minerales de los vegetales fibrosos varían mucho entre las diferentes especies analizadas, así como de las características del suelo en el cual el vegetal fue cultivado, las condiciones climáticas donde la especie se ha desarrollado, entre otras [5]. Los principales componentes de las cenizas son el potasio, calcio, magnesio, sodio, fósforo y cloro; y aniones como carbonatos, fosfatos, silicatos y sulfatos [5].

Tabla 2. Composición de la fibra de bagazo de caña de azúcar.

Análisis	Resultado %
Cenizas	7,82
Humedad	11,67
Extractos solubles agua fría	8,13
Extractos solubles agua caliente	11,65
Extractos ciclohexano-etanol	5,74
α -celulosa	47,29
Holocelulosa	66,12
Lignina	24,41

El contenido de humedad de 11,67% es el esperado por tratarse de fibras naturales, con un gran contenido de grupos hidroxilo que les confiere sus características higroscópicas. Los extractos acuosos en agua fría y caliente fueron 8,13 y 11,65%, respectivamente. El extracto en agua fría corresponde a la extracción de taninos, gomas, azúcares y material colorante, mientras que en el agua caliente se extraen además los almidones. Otras sustancias extraíbles, tales como terpenos, compuestos fenólicos y compuestos alifáticos (principalmente ceras y grasas), también son cuantificables por este método. Estos valores son similares a los reportados en la literatura [36].

La extracción con disolventes orgánicos disuelve principalmente sustancias no polares como terpenos, ligninas, ceras y ácidos grasos entre otros [36]. La solubilidad en la mezcla de los disolventes orgánicos fue de 5,74%. Como se mencionó, las diferencias observadas respecto a los valores de la literatura mayores al 6% [36], se deben a las distintas variedades de bagazo de caña de azúcar analizados, a la distinta zafra, condiciones climáticas, forma de cultivo, entre otras [5].

El contenido de lignina obtenida para la fibra de bagazo fue de 24,41%, el cual es un valor cercano al 20,3% reportado en la literatura. Este componente es un polímero aromático heterogéneo que forma parte de los tejidos de sostén de los vegetales, y después de la celulosa, es el elemento más abundante en las plantas (5).

El contenido de α -celulosa en las fibras del bagazo de caña de azúcar fue de 47,29%. Al tratar la fibra con el hidróxido de sodio, ésta queda en la fracción insoluble que es celulosa de cadena larga y con un alto peso molecular. En esta fracción se halla la β -celulosa, que se

encuentra degradada y con un grado de polimerización entre 15 y 90, que precipita al acidificar la solución, así como la gama celulosa que está formada principalmente por hemicelulosas. El valor obtenido para holocelulosa fue de 66,12%, el término holocelulosa se refiere al total de los carbohidratos –celulosa y hemicelulosa- esta última se diferencia de la celulosa en que no son fibras [5].

En términos generales, en las fibras del bagazo de caña de azúcar, los componentes principales son la celulosa y la lignina. Ambas macromoléculas son polares pues poseen un alto contenido de grupos hidroxilo, por lo que se esperaría que se produzca una adecuada interacción con los poliuretanos mediante enlace de hidrógeno principalmente.

Caracterización de la melaza, el PEG-300 y el MDI. La discusión referente a este material fue ampliamente expuesta en artículos previos [10, 23]. La cuantificación de estos materiales se resumen en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados obtenidos en la cuantificación de grupos (-OH) y (NCO) para la determinación de la relación isométrica, la humedad del PEG-300 y la melaza.

Sustrato	Grupos OH meq. grupos – OH/g de sustrato.	Grupos COOH meq. grupos – COOH/g de sustrato.	Porcentaje de humedad	Grupos NCO meq. grupos – NCO/ g de sustrato.
PEG-300	6,45	N/A	1,17*	-
Melaza	7,71	0,95	20,7**	-
MDI	-	-	-	7,50

*) *Karl-Fischer*, **) *grados Brix*

Debido a que la relación molecular de la cantidad de grupos isocianato y la cantidad total de grupos hidroxilo (NCO/OH) es un parámetro fundamental para la síntesis de poliuretanos y sus propiedades finales, es necesario conocer tanto el contenido de grupos hidroxilo, como el contenido de grupos NCO del MDI empleado para la síntesis. En este estudio se utilizó una relación de NCO/OH de 1,2; ya que investigaciones previas (3, 11, 14) han demostrado que las espumas de poliuretano presentan mejores propiedades en general al emplear esta relación. Como se observa en la Tabla 3, la melaza mostró un valor total de grupos OH de 7,71 meq/g y un valor de ácido libre de 0,95 meq/g, mientras que el PEG-300 presentó un valor de 6,45 meq/g. Finalmente, el MDI mostró un valor de 7,50 meq/g en cuanto a su contenido de grupos NCO.

Por otra parte, el principal componente de la melaza residual de la caña de azúcar es la sacarosa, seguida de la glucosa y finalmente de la fructuosa, con valores de 30,6, 8,4 y 8,2%, respectivamente. La cuantificación los azúcares presentes en este material es importante, ya que estos componentes son fuente de grupos hidroxilo, los cuales reaccionan con el isocianato para generar el respectivo enlace uretano.

Finalmente, la determinación de la humedad, tanto en la melaza como en el PEG-300, debe ser conocida y controlada, pues de ella depende el espumado del poliuretano. La reacción de este proceso es el producto de la descomposición del isocianato para producir dióxido de carbono, el cual queda atrapado en la matriz polimérica del material durante su síntesis. Un exceso de espumado genera materiales poliméricos con propiedades no deseadas [18, 24, 37].

Análisis de las propiedades físicas de las espumas de poliuretano. Efecto del contenido de fibra de bagazo en la densidad de las espumas de poliuretano. Como se ha mencionado, la densidad de una espuma es una característica esencial, ya que permite la obtención de mayor cantidad de material con menor peso, sobretodo si la misma va a ser utilizada como material de embalaje. En la Figura 2 se muestran los resultados obtenidos en el análisis del efecto de la adición de fibra molida de bagazo en la densidad.

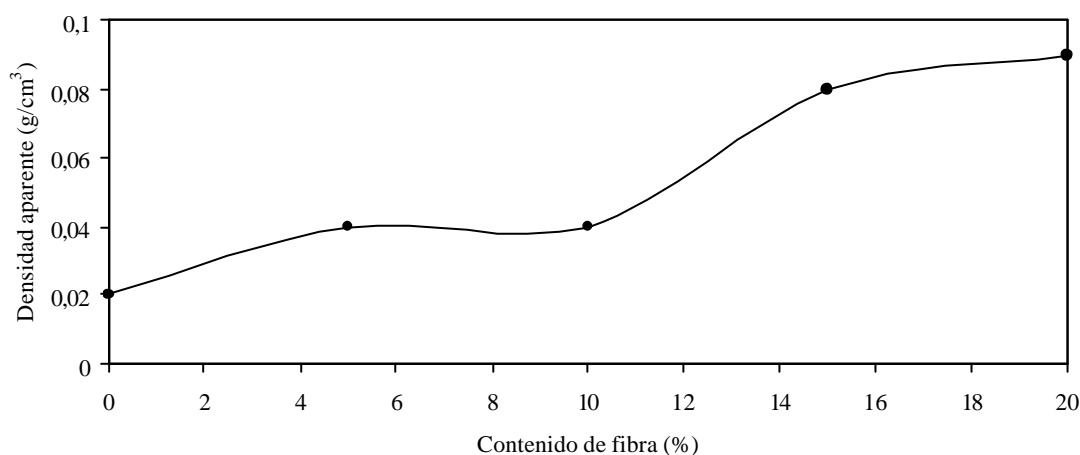


Figura 2. Efecto del contenido de fibra molida de bagazo de caña de azúcar en la densidad de espumas de poliuretano con una mezcla PEG: Melaza 30:70%

Se observa una tendencia a que la densidad aumente conforme aumenta el contenido de fibra molida de bagazo como refuerzo. Las muestras con menor contenido de fibra (PU5 y PU10), presentaron los menores valores de densidad aparente. A mayores proporciones (PU15 y PU20), se observó que el material además de ser más denso era menos resistente a la

tracción mecánica ya que se fracturaba al ser manipulado, debido probablemente a la baja interacción fibra-matriz.

Efecto del contenido de fibra molida de bagazo en las propiedades térmicas de las espumas de poliuretano. La termogravimetría (TGA) es la rama de los análisis térmicos que examina el cambio de peso de una muestra en función de la temperatura. Este análisis permite determinar las temperaturas y la cinética de descomposición de los materiales. Particularmente se representa la temperatura a la cual se inicia el proceso de degradación del sustrato denominada T_{d1} , y la T_{d2} que corresponde a la temperatura alcanzada en el punto mínimo del pico de la primera derivada de la curva del análisis, que representa la temperatura media de descomposición o temperatura a la máxima velocidad de descomposición. Además se le utiliza para estimar el contenido de materiales residuales inertes que se obtienen generalmente en la ausencia de oxígeno [38].

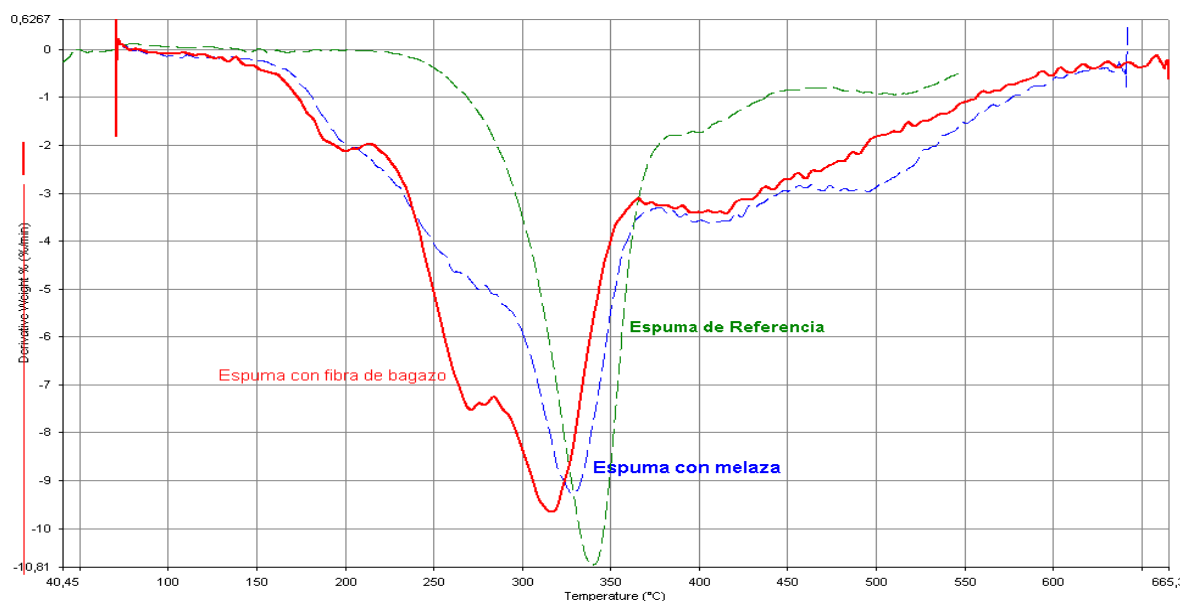


Figura 3 Termogramas de termogravimetría -TGA que muestran la primera derivada de las curvas obtenidas para las espumas de poliuretano sintetizadas.

La Figura 3 muestra un termograma que incluye tres primeras derivadas correspondientes a tres tipos diferentes de espumas sintetizadas. En color verde la espuma de referencia que no contiene ni melaza ni bagazo de caña de azúcar, es de decir, aquella que fue sintetizada utilizando únicamente PEG-300, MDI y el catalizador. La primera derivada mostrada en azul, representa la espuma sintetizada con la mezcla de PEG:Melaza, MDI y catalizador (PU0). Por último, la primera derivada mostrada en rojo es la muestra de la

espuma sintetizada con la mezcla que contenía un 70% de melaza, MDI, catalizador y fibra molida de bagazo (PUx).

Tanto la espuma de poliuretano que fue preparada por la sustitución parcial del PEG-300 con melaza (PU0), como aquella que contiene además bagazo de caña de azúcar como refuerzo (PUx), presentaron una T_{d1} y una T_{d2} , a menores temperaturas, comparadas con el material sin melaza y sin reforzar, como resultado de la presencia del material natural. Es decir, ambos materiales desmejoran las propiedades térmicas del material original. Este efecto es más pronunciado en los materiales que contienen además de la melaza, la fibra de bagazo.

Según el uso que se le de a este material (por ejemplo, embalaje), la disminución en la propiedades térmicas no son de peso para descartar el uso de estos sustratos. Hirose y colaboradores explican que la disminución de las temperaturas de descomposición así como la forma de las curvas de los termogramas de TGA, son reflejo de la descomposición de los mono y disacáridos presentes en el poliuretano. La temperatura de descomposición de estos azúcares se encuentra cercana a los 200°C [9]. Asimismo, la presencia del refuerzo evita, en las muestras con un alto contenido de fibra, la interacción entre las cadenas del polímero – probablemente enlaces de hidrógeno, por lo que el material es más inestable térmicamente.

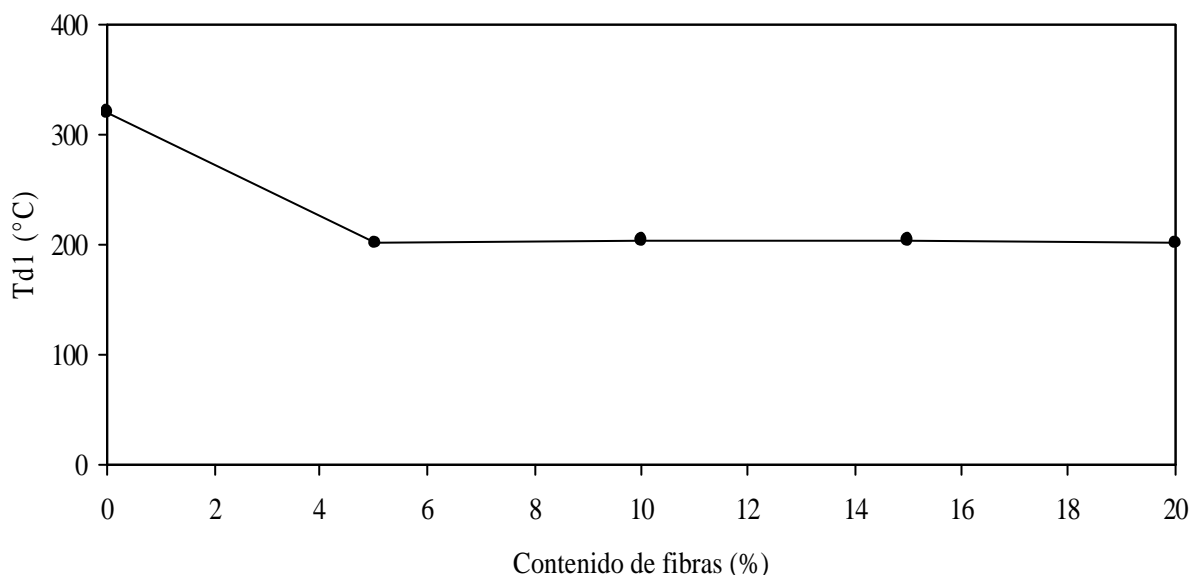


Figura 4. Efecto del contenido de fibra de bagazo de caña de azúcar en la temperatura inicial de descomposición (T_{d1}) de las espumas de poliuretano.

Si se evalúan los resultados obtenidos en la T_{d1} para los materiales que contienen fibra de bagazo de caña de azúcar y se les compara con la referencia PU0 (Figura 4), se observa que el contenido de fibra disminuye la estabilidad térmica de los poliuretanos, pues el valor de

T_{d1} de la espuma PU0 es superior a los 320°C, mientras que el de las espumas con fibra de caña de azúcar disminuye con el aumento de su contenido, situándose en 200°C para la muestras con contenido de fibra.

Tabla 4. Efecto del contenido de melaza en el peso residual de las espumas de poliuretano (a 675°C).

Muestra	Peso residual ($\pm 0,1$ mg)
PU0	17,9
PU5	23,9
PU10	24,9
PU15	25,5
PU20	26,4

Con respecto a los valores obtenidos para la temperatura a la máxima velocidad de descomposición (T_{d2}) mostrados en la Figura 5, se observa nuevamente que la espuma de referencia PU0 presenta una mayor T_{d2} , lo que se debe interpretar como una mayor estabilidad térmica. Como con el caso de T_{d1} , no se encontró una diferencia significativa en el valor de T_{d2} de las otras espumas que contienen melaza al no presentarse cambios relevantes en las temperaturas promedio de dichas muestras.

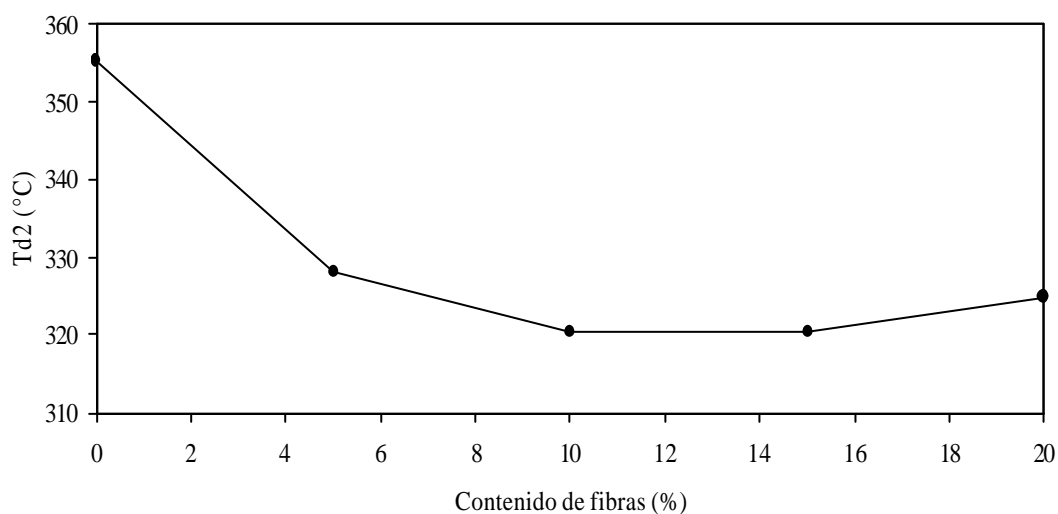


Figura 5. Efecto del contenido de fibra de bagazo de caña de azúcar en la temperatura a la máxima velocidad de descomposición (T_{d2}) de las espumas de poliuretano.

En la Tabla 4 se presenta los resultados obtenidos en la masa residual. Como es de

esperarse, los datos muestran una tendencia al aumento del peso residual conforme se aumenta la cantidad de fibra de caña de azúcar incorporada al poliuretano, siendo la muestra con 20% (PU20) la que presenta el mayor valor.

Efecto de la adición de fibra molida de bagazo de caña de azúcar en las propiedades mecánicas de compresión de las espumas de poliuretano. En previos estudios realizados, como el de la síntesis de espumas de poliuretano a partir de desechos de la cáscara de piña, indicaron que los materiales lignocelulósicos incorporados como refuerzo, proveen a la matriz del poliuretano, una mayor capacidad de soportar pruebas de compresión y generar un aumento en el módulo [18].

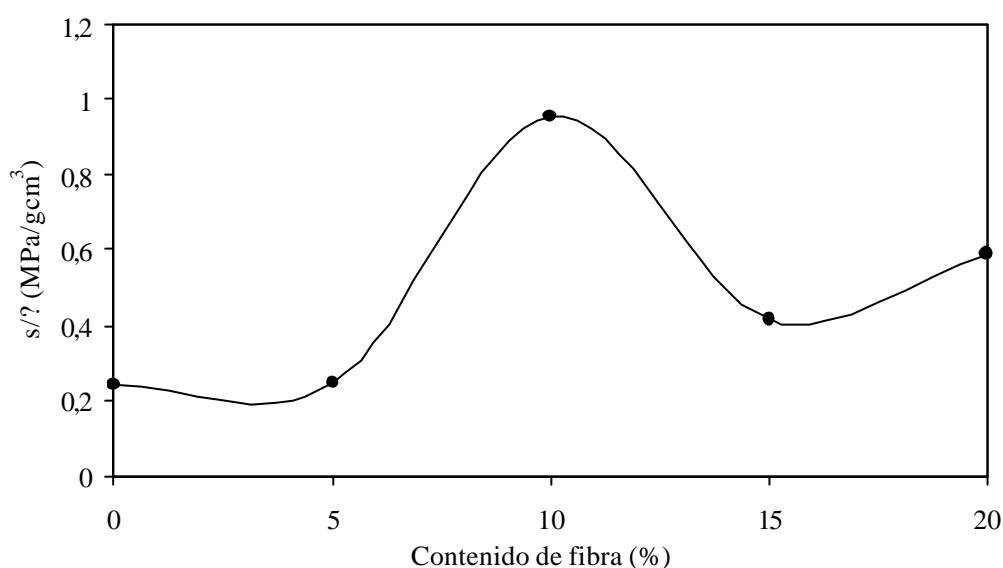


Figura 6. Efecto del contenido de fibra molida de bagazo de caña de azúcar en el esfuerzo de compresión de las espumas de poliuretano.

El análisis de compresión consiste en ejercer una determinada fuerza sobre una muestra y observar su deformación durante las condiciones de la prueba. Este análisis permite determinar el esfuerzo de compresión (σ), es decir, la carga por unidad de área y el módulo de compresión (E), que consiste en dividir el esfuerzo de compresión entre la deformación. El módulo permite conocer la capacidad del material para soportar una carga aplicada antes de llegar al punto de ruptura. Los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas se observan en las Figuras 6 y 7. Los datos de esfuerzo de compresión, σ , y el valor obtenido para el módulo (E), se dividieron entre la densidad aparente, ρ , para normalizar el efecto de ésta sobre los resultados de las pruebas mecánicas.

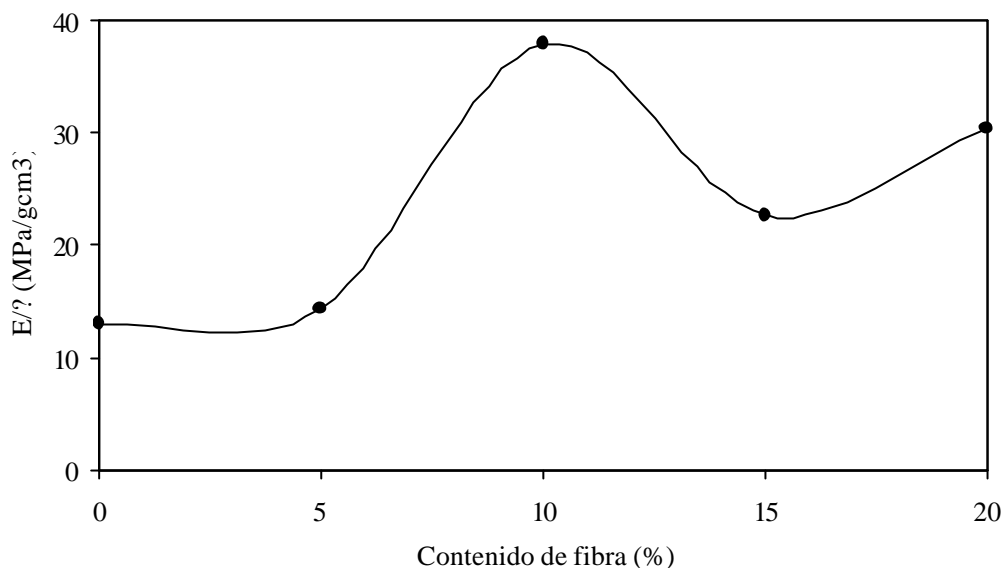


Figura 7. Efecto del contenido de fibra molida de bagazo de caña de azúcar en el módulo de las espumas de poliuretano.

Se observa un valor máximo tanto en el esfuerzo de compresión (σ_c), como en el módulo (E). Se deduce que la muestra que presenta mejores propiedades mecánicas de compresión es la que contiene un 10% de fibra de bagazo (PU10). A concentraciones de fibra superiores, los materiales sintetizados presentan valores inferiores en el esfuerzo de compresión y el módulo, probablemente como respuesta a una pobre dispersión de las fibras en la matriz polimérica, lo genera una pobre interacción entre las fibras y las cadenas del polímero. De igual forma, diversos estudios han concluido que los extremos de las fibras incorporadas a materiales poliméricos, actúan como generadores de concentraciones de esfuerzos, los cuales forman grietas en el material al ser sometidos a un esfuerzo (22, 39). Otros estudios han determinado que los materiales compuestos contienen vacíos debido a la impregnación incompleta de las fibras por la resina, los cuales son puntos débiles en el material debido a alta concentración de esfuerzos que favorecen la propagación de grietas (40). Todo esto indica que la adición de fibra en porcentajes mayores puede generar una disminución de las propiedades mecánicas tales como la compresión, según quedó demostrado en este estudio.

CONCLUSIONES

Este estudio permitió demostrar que se puede sintetizar una espuma de poliuretano de baja densidad con la adición de un 70% de material lignocelulósico proveniente de una actividad agroindustrial como es el caso de la melaza y que puede ser reforzada

posteriormente de con un 10% de fibra molida de bagazo de caña de azúcar de tal forma que permita obtener espumas con adecuadas propiedades mecánicas de compresión y con una densidad aparente baja, lo que le permite ser utilizada en una amplia variedad de aplicaciones.

BIBLIOGRAFÍA

1. Moya M “Producción y aprovechamiento de desechos agroindustriales en América Latina. Development of environmentally compatible polymers from biowaste”. San José, Costa Rica, 2001
2. Durán M, Moya M, Sibaja M “Síntesis de productos químicos especiales a partir de desechos agroindustriales”, *Ingeniería*, 3, 53 (1993)
3. Chaves M “Estimación de la cantidad de residuos y derivados producidos por la agroindustria azucarera costarricense”. Development of Environmentally Compatible Polymers from Biowaste, Costa Rica, febrero-marzo, 2001
4. Grupo de Países Latinoamericanos y del Caribe Exportadores de Azúcar (GEPLACEA). Manual de derivados de la caña de azúcar. 2ª edición, México 1990
5. Sanjuán R “Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel”, México, 1997
6. Gómez JL, Jarones C, Gañán P “Refuerzos naturales para materiales plásticos”, *Revista Plásticos Modernos*, 76, 183 (1998)
7. Arribas JM, Navarro JM, Perea JM “Compuestos de polipropileno reforzado con fibras vegetales. Una alternativa ecológica para la industria del automóvil”, *Revista de Plásticos Modernos*, 81, 467 (2001)
8. López MA, Arroyo M “Fibras naturales como refuerzos de matrices poliméricas”. *Revista de Plásticos Modernos*, 85(564), 594 (2003)
9. Hirose S, Kobashigawa K, Hatakeyama H “Preparation and physical properties of polyurethanes derived from molasses”, *Sen-1 – Gakkaishi*, 50(11), 78 (1994)
10. Hirose S, Kobashigawa K, Tokashiki T, Naka H, Hatakeyama H “Biodegradable polyurethanes foams from molasses. Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers”. Londres. 2002
11. Asano Y, Hatakeyama H, Hirose S, Hatakeyama T “Preparation and physical properties of saccharide-based polyurethanes foams. Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers”, Kennedy JF, Phillips G, Williams P (Editores). Inglaterra, 2002
12. Funabashi M, Shigeo H, Sibaja M, Moya M, Hatakeyama H “Thermal and Mechanical Properties of Polyurethanes Composites Consisting of Pineapple Molasses and Banana Fibers”. 2002
13. Hatakeyama H, Kamakura D, Kasahara H, Hirose S, Hatakeyama H “Biodegradable polyurethane composites containing coffee bean parchments. Recent Advances in Environmentally Compatible Polymers”. 1ª edición, Inglaterra, 2002
14. Hatakeyama H, Hirose S, Nakamura K, Hatakeyama H “Cellulosics: chemical, biochemical and material aspects”, Ellis Horwood. Series in Polymer Science and Technology, 1992
15. Lopretti M, Montalbán A, Martínez EL, Espino H “Obtención biotecnológica de PU a partir de residuos agroindustriales”, *Indotecnia*, 6(2), 25 (1993)

16. Durán M, Hatakeyama H, Aikawa M, Hirose S, Kasuga K “Preparation of polyurethanes foam”, *Research of Polyurethane's from lignocelluloses*, **9112**, 51 (1995)
17. Moya M, Sibaja M, Durán M, Vega-Baudrit J “Obtención potencial de polímeros biodegradables. Estudio de la disolución de la cáscara de piña en PEG”, *Uniciencia*, **12**, 39 (1995)
18. Vega-Baudrit, J, Moya M, Sibaja M, Durán M “Obtención de Polímeros a partir de Biomasa: Síntesis y caracterización de polímeros potencialmente biodegradables derivados de cáscara de piña (ananas comusus)”, *Revista Química e Industria* (España), **49 (2)**, 531 (2002)
19. Vega-Baudrit J, Moya M, Sibaja M, Pereira R, Alvarado P “Síntesis y caracterización de poliuretanos potencialmente biodegradables a partir de desechos de la agroindustria del maíz”, *Química e Industria* (España), **51(9)**, 572 (2004)
20. Vega-Baudrit J, Alvarado-Aguilar P, Sibaja-Ballesteros R, Moya-Portuguez M, Nikolaev S “Obtención y caracterización de disoluciones de 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 (2005)
21. López MA, Arroyo M “Fibras naturales como refuerzos de matrices poliméricas”, *Revista de Plásticos Modernos*, **85(564)**, 594 (2003)
22. Arroyo M, Ibarra L “Fibras orgánicas cortas como refuerzo de matrices poliméricas. Termoplásticos. *Revista de Plásticos Modernos*, **465**, 226 (1995)
23. Vega-Baudrit J, Delgado-Montero K, Moya-Portuguez M, Sibaja-Ballesteros M, Alvarado Aguilar P “Uso alternativo de la melaza de la caña de azúcar residual para la obtención y caracterización de espumas de poliuretano”, *Revista Iberoamericana de Polímeros* (en revisión).
24. Vega-Baudrit J “*Obtención de espumas rígidas de PU a partir de cáscara de piña*”. Tesis de Licenciatura en Química. Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica, 1994
25. American National Standard Institute. (R 1974) “Standard Method of Test for Ash in Wood”. Designation D 1102-56. American National Standard 013.1-1960.
26. American National Standard Institute. (R 1974) “Standard Method of Test for Water Solubility of Wood”. Designation D 1105-56. American National Standard 013.9-1960. 349, 350 p.
27. American National Standard Institute (R 1974). “Standard Method of Test for Alcohol/benzene Solubility of Wood”. Designation D 1107-56. American National Standard 013.6-1960. 346, 345.
28. American National Standard Institute. (R 1974). “Standard Method of Test for Holocellulose in Wood”. Designation D 1104-56. American National Standard 013.3-1960.
29. American National Standard Institute. (R 1974). “Standard Method of Test for Lignin in Wood”. Designation D 1106-56. American National Standard 013.5-1960. 342, 343 p.
30. American National Standard Institute. (R 1974). “Standard Method of Test for Alphacellulose in Wood”. Designation D 1103-60. American National Standard 013.2-1960.
31. American Society for Testing and Materials (ASTM). “*Standard Method of Testing Polyurethane Raw Materials: Determination of Hydroxyl Numbers of Polyols*”, D 4274-88, 1991

32. Japanese Industrial Standard (JIS). 1986 "Testing Method of Polyether for Polyurethane", K 1557-1970, Japanese Standards Association
33. American Society for Testing and Materials (ASTM). ASTM D4666-87
34. American Society for Testing and Materials (ASTM) "Standard Test Methods for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics", D 1621-73, 1991, 488-490.
35. Martín JM, Orgilés AC "Curso sobre poliuretanos", INESCOP, Alicante, España 1994
36. Pereira R "Despulpado etanol-agua de bagazo de caña de azúcar. Estudio cinético y derivatización de la pulpa obtenida". Proyecto de Graduación. Universidad de Sao Paulo, Brasil, 1995
37. Oertel G "Polyurethanes Handbook", Mc Millan Publishing, Nueva York, 1993
38. Hatakeyama T, Quinn FX 1999 "Thermal analysis", 2ª Edición, Wiley & Sons, Londres
39. Pothan L, Thomas S, Neelakantan N "Short Banana Fiber Reinforced Poliéster Composites: mechanical, failure and aging characteristics". *J. Reinforced Plastics & Composites*, **16**(8), 756 (1997)
40. Salom C, Masegosa MG, Prolongo "Fibras utilizadas en la fabricación de materiales compuestos avanzados", *Revista de Plásticos Modernos*, **80**, 661 (2000)