

EMPLEO DE MELAZA DE CAÑA DE AZÚCAR PARA LA OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE POLIURETANOS POTENCIALMENTE BIODEGRADABLES. I.

José Vega-Baudrit¹, Karina Delgado-Montero¹, María Sibaja Ballester¹, Patricia Alvarado Aguilar¹, Sergio Barrientos Ramírez²

1. Laboratorio de Polímeros (POLIUNA). Universidad Nacional, 86-3000 Heredia, Costa Rica. Correo electrónico: jvegab@una.ac.cr
2. Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas-CIATEC, AC. Omega 201, Fracc. Ind. Delta, León, Guanajuato, México

Recibido: Junio de 2007; Aceptado: Marzo 2008

RESUMEN

Se realizó un estudio para comprobar la efectiva sustitución parcial de los reactivos de uso común en la elaboración de espumas rígidas de poliuretanos (EPU) provenientes de los residuos de la agroindustria azucarera como la melaza de caña de azúcar.

La melaza fue utilizada para sustituir parcialmente el polietilenglicol (PEG-300) que es uno de los reactivos comerciales utilizados tradicionalmente para la obtención de espumas de poliuretano. Este subproducto poseía un 4% de humedad, un grado *Brix* de 79,3. Mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) se determinaron los porcentajes de los principales azúcares presentes en la melaza, los cuales fueron de 30,6; 8,4 y 8,2% de sacarosa, glucosa y fructuosa, respectivamente. Finalmente se determinó la cantidad de grupos hidroxilo (-OH) presentes en este sustrato, dando como resultado un valor de 7,71 miliequivalentes de grupos -OH por gramo de sustrato analizado.

Las espumas sintetizadas con la melaza de caña de azúcar, fueron caracterizadas mediante la determinación de la densidad, análisis térmicos y mecánicos. De igual forma se sintetizó una espuma de referencia, la cual contenía todos los materiales de partida excepto la melaza de la caña de azúcar.

Los resultados obtenidos indican que la espuma rígida de poliuretano que presenta la menor densidad es aquella que contiene un 70% de melaza de la mezcla PEG-Melaza. Asimismo, las pruebas térmicas indican una tendencia a la disminución de la temperatura inicial de descomposición comparada con la espuma de referencia y conforme aumenta la cantidad de melaza utilizada en la preparación de espumas rígidas de poliuretanos. En general, las pruebas mecánicas de compresión presentan una tendencia a aumentar el esfuerzo a la compresión y el módulo conforme se adiciona melaza a las espumas sintetizadas.

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

ABSTRACT

A study to substitute of reagents commonly used in the preparation of rigid polyurethane foam (EPU) from the waste of sugar cane agroindustry was made.

The molasses was used to partially replace the polyethylene glycol (PEG-300) which is one of the commercial reagents traditionally used to obtain polyurethane foams. This product shows 4% humidity, a level of 79.3 *Brix*. By high performance liquid chromatography (HPLC) identified the percentages of the main sugars in molasses, which were 30.6, 8.4 and 8.2% sucrose, glucose and fructose, respectively. Finally it was determined the amount of hydroxyl group (-OH) in this substrate, resulting in a value of 7.71 miliequivalentes groups-OH per gram of substrate.

The foam synthesized with sugar cane molasses, were characterized by determining the density, thermal and mechanical analysis. Similarly, it was synthesized a foam reference.

The results indicate that the rigid polyurethane foam that presents the lowest density is one that contains 70% of molasses mixture PEG-Molasses. Also, the thermal evidence suggests a

trend to lower the temperature initial decomposition compared with the foam under reference and increases the amount of molasses used in the preparation of rigid polyurethane foam. In general, mechanical compression tests show a tendency to increase the effort to compression and the module as molasses added to foams synthesized.

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

INTRODUCCIÓN

Residuos agroindustriales. El desarrollo de los países debe considerar, entre otros aspectos, el avance tecnológico, científico y económico, lo que implica evaluar también la transformación de los residuos que se generan y utilizarlos para obtener productos útiles que contribuyan a disminuir la presión que ellos ejercen sobre el ambiente. 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 (1).

En el caso de la caña de azúcar, la estimación de derivados, según la Liga Agrícola Industrial de la Caña de Azúcar (LAICA), obtenidos por la agroindustria azucarera costarricense en la zafra 2001/2002, indica que de 3.500.000 TM de caña recibida se reportó una producción total de azúcar de 360.000 TM y 120.000 TM de miel final. Entre los desechos y residuos formados durante este proceso, se encuentran la melaza y el bagazo que constituyen más del 25% del desecho, el cual está constituido principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina.

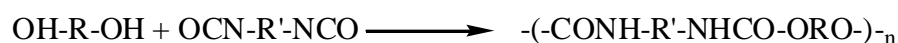
Como se ha determinado en diversas investigaciones realizadas en el Laboratorio de Polímeros-POLIUNA, estos productos pueden ser utilizados para sustituir parcialmente algunos componentes en materiales poliméricos de uso común. Específicamente, para la síntesis de poliuretanos con características de ser biodegradables, se han utilizado residuos de la agroindustria de piña, maíz y café principalmente [2-8, 10, 11, 14, 17].

Específicamente, en el caso de los residuos de la caña de azúcar, la melaza es un subproducto del proceso fabril de cristalización del jugo, una parte es empleada para la alimentación animal y otra se utiliza en la elaboración de alcohol carburante para la exportación y para la producción de lácteos. Los principales componentes de la melaza son el agua y los carbohidratos. Los valores promedio de los componentes de la melaza se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Composición de la melaza de caña de azúcar.

Componente	Composición (%)
Agua	20
Sacarosa	35
Glucosa	7
Levulosa	9
Otras sustancias reductoras	3
Otros carbohidratos	4
Cenizas	12
Compuestos nitrogenados	4,5
Compuestos no nitrogenados	5
Ceras, esteroides y esterofosfolípidos	0,4

Los poliuretanos. En términos generales, los poliuretanos son el producto de la condensación de un poliisocianato con un polioliol, en presencia de otros reactivos. Durante el proceso de policondesación, se producen reacciones químicas que producen diversos enlaces, entre ellos el grupo uretano según la siguiente ecuación:



En la síntesis de un poliuretano, son muchas las variables que se deben controlar para la obtención de un producto adecuado a las aplicaciones requeridas. Entre esas variables se incluyen la optimización de las cantidades relativas de los reactivos, las variaciones en la funcionalidad del polioliol, la relación isomérica del isocianato, y el proceso de mezclado de los reactivos, entre otras [15].

Considerando que los residuos de la melaza poseen un contenido importante de grupos OH, los cuales podrían estar disponibles para la reacción con el isocianato, se consideró su utilización como sustituyente parcial del polioliol que se usa comúnmente en la elaboración de bioespumas de poliuretano.

Los poliuretanos son polímeros de importancia económica por la gran variedad de usos en la industria [9]. Pero la ventaja de los poliuretanos elaborados con melaza de caña de azúcar es la de ser potencialmente biodegradables, es decir, se descomponen más rápido que los materiales obtenidos con reactivos derivados del petróleo [10, 11].

Por otro lado, uno de los puntos que debe ser considerado y controlado durante la elaboración de las BEPU es el contenido de agua de los polioliol y en este caso de la melaza, pues de su contenido va a depender las características finales del poliuretano sintetizado [3, 10, 15]. Para la elaboración de las espumas de poliuretano con las características óptimas, es

necesario utilizar una razón estequiométrica de grupos NCO respecto a los OH de 1,2. Lo anterior se debe a la necesidad de que exista un exceso de isocianato durante el proceso de polimerización, pues se producen reacciones secundarias, que en este caso, brindan las características finales del material como es el espumado. La reacción de este proceso es el producto de la descomposición del isocianato en presencia del agua según la siguiente reacción:



Otros tipos de reacciones secundarias que se producen durante la elaboración de poliuretanos implican la reacción isocianato-uretano y la reacción isocianato-urea, las cuales producen enlaces alofanato y biurete, respectivamente [15].

En esta investigación se utilizaron distintas relaciones de mezclas de poliol-melaza. Posteriormente, estas mezclas se hicieron polimerizar con el isocianato en distintas proporciones de (NCO/OH), en presencia de un catalizador de estaño. Las espumas de poliuretano sintetizadas fueron caracterizadas mediante la determinación de la densidad aparente y las propiedades térmicas y mecánicas. Los resultados obtenidos fueron comparados con un poliuretano de referencia que no contenía melaza de caña de azúcar.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales. La melaza de caña de azúcar fue donada por una industria dedicada al procesamiento del azúcar. Se mantuvo bajo refrigeración ($< 10^\circ\text{C}$) y se le añadió zeolita como desecante. Se determinó el contenido de humedad mediante el método de *Karl-Fisher* (Equipo *Karl-Fisher* Coulometer 684 Marca *Metrohm*) [17].

Se utilizó como poliol el polietilenglicol PEG-300 (*Aldrich*, 20,237-1), el cual se llevó al 1,7% de humedad mediante rotaevaporación. La humedad se determinó mediante el método de *Karl-Fisher* [17].

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, Microprocessor *Bench* pH-Meter) [17], 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 $40\text{-}45^\circ\text{C}$. Se utilizó dibutil dilaurato de

estaño (DBTL, Aldrich 29,123-4) como catalizador.

Caracterización de los materiales de partida. El análisis del contenido de grupos OH presentes en el poliol PEG-300 y en la melaza se realizó según el método ASTM D4274-88. Para la determinación de grupos ácido libre (COOH) de los materiales utilizados, se usó el método descrito en JIS K 1557-1970. En ambos casos se utilizó un pH-metro *Hanna Instruments* (Serie #372887, Microprocessor *Bench* pH-Meter) [17].

El contenido de azúcares de la melaza fue determinado mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) bajo las siguientes condiciones: Columna de aminopropil, cromatógrafo para HPLC *Hewlett Packard* 1050, detector IR *Hewlett Packard* Mod.1047-A, agua tridestilada desionizada, filtros nucleopore policarbonato 0,2 μm , patrones estándar de glucosa, fructosa, sacarosa, fase móvil acetonitrilo/agua en una relación 80/20, a 30°C, y con un flujo de la fase móvil de 2 mL.min⁻¹. Para la determinación de los grados *Brix*, se utilizó la técnica de índice de refracción mediante la utilización de un refractómetro *Bellingham Stanley Ltd.*, modelo RFM 330.

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 de melaza	Masa (g)		Nomenclatura
		mezcla	MDI	
1	0	28,95	30,00	EPU0
2	50	24,70	30,00	EPU50
3	70	25,97	30,00	EPU70
4	80	27,09	30,00	EPU80
5	90	27,60	30,00	EPU90

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:

$$\frac{\text{NCO}}{\text{OH}} = \frac{\text{masa MDI} \times \text{meq}}{\text{masamezcla} \times \text{meq}}$$

La metodología empleada para la preparación de las espumas de poliuretano es similar a la mencionada en artículos previos [13, 14, 17].

Se utilizó un agitador mecánico que giraba en torno a los 900 rpm. Cuando se alcanza la gelación, proceso que se observa por un aumento de la temperatura y viscosidad de la mezcla de reacción, se retiró la propela y se dejó crecer la espuma. Se mantuvo el poliuretano en reposo (curado) por 24 horas a temperatura ambiente. Asimismo, se sintetizó una espuma de referencia, la cual no contenía melaza.

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⁻¹, una velocidad de calentamiento de 20 grados/minuto y un intervalo de temperatura de 70 a 675°C, según el método descrito por *Hirose* [13]. El equipo utilizado fue un TGA 6 de *Perkin-Elmer*.

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 (cm³)).

Propiedades mecánicas: se tomó como base el método de compresión ASTM-D695M (17), 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 travesas 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 [13]. Para esta caracterización se empleó un equipo de pruebas mecánicas universal marca *Orientec* RTM-100.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización de las materias primas. Como se ha mencionado, debido al importante contenido de grupos hidroxilo (-OH), la melaza es utilizada como un sustituto parcial del PEG. Lo anterior justifica la necesidad de caracterizar este sustrato en cuanto a su contenido de grupos hidroxilo, ya sea de tipo alcohol o ácido carboxílico. La melaza es principalmente una mezcla de sacáridos con grupos hidroxilo de tipo primario y secundario [16]. En la Tabla 2 se observan los resultados obtenidos para el análisis de los principales

azúcares de la melaza mediante cromatografía HPLC.

Tabla 2. Resultados obtenidos en el análisis de azúcares de la melaza mediante cromatografía HPLC.

Azúcar	Contenido (%)
Sacararosa	30,6
Glucosa	8,4
Fructuosa	8,2

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.

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	3,49	-
MDI	-	-	-	7,50

* Determinado mediante el método de *Karl-Fischer*.

Asimismo, es importante la determinación del contenido de humedad de los sustratos empleados durante la síntesis del poliuretano, pues permite controlar la formación de la espuma del polímero. En el caso de existir abundancia de humedad en el sistema de estudio,

el espumado es excesivo y se obtienen espumas de poliuretano con propiedades físicas no deseadas. El resultado obtenido (Tabla 3) en la humedad de la melaza de caña de azúcar mediante *Karl-Fischer* fue de 3,49%. Por otra parte, se realizó el análisis de *Brix* por la técnica de índice de refracción, del cual se obtuvo un valor de 79,3° dato que representa la cantidad de sólidos disueltos expresados como sacarosa. El anterior resultado implicaría el 20,7% de agua, el cual no concuerda con el obtenido por la técnica de *Karl-Fisher* debido probablemente a la complejidad del material evaluado. Este último valor está más acorde con el observado en la composición de la melaza de caña de azúcar mostrada en la Tabla 1.

Propiedades físicas de las espumas de poliuretano. Si se pretende utilizar las espumas de poliuretano como material de relleno, la densidad de una espuma es una característica esencial, ya que permite la obtención de mayor volumen de material con el menor peso posible. Al mismo tiempo, por razones económicas, es importante determinar el contenido óptimo de melaza que se puede introducir en una formulación y su efecto sobre la densidad de la espuma. Además es conocido que los azúcares por tener tres grupos hidroxilo por unidad de grupo piranósico aumenta el grado de entrecruzamiento de los poliuretanos, afectando por lo tanto sus propiedades térmicas y mecánicas.

Por tal motivo, se prepararon cuatro mezclas (% peso:peso) de 50:50 (EPU50), 30:70 (EPU70), 20:80 (EPU80), y 10:90 (EPU90) % de PEG:Melaza. Como patrón comparativo, se preparó una espuma de poliuretano que no contenía melaza (EPU0).

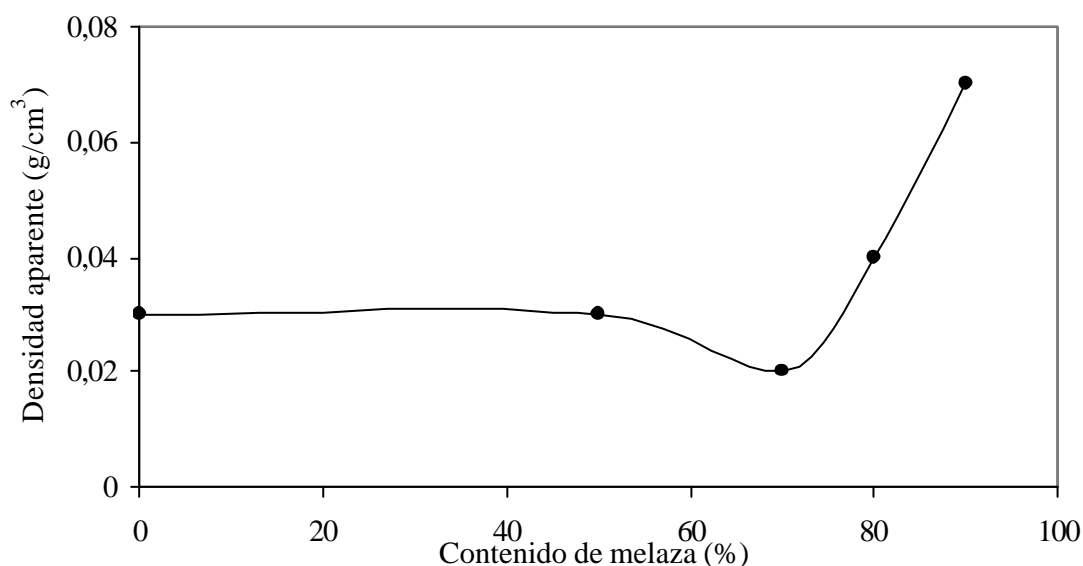


Figura 1. Efecto del contenido de melaza en la densidad de las espumas de poliuretano que contienen melaza de caña de azúcar.

La Figura 1 muestra la variación de la densidad de las espumas de poliuretano en función del contenido de melaza. La muestra que no contiene melaza (EPU0) presentó una densidad aparente de $0,03 \text{ g/cm}^3$, valor similar a la de la muestra EPU50.

De esta figura se deduce que la espuma sintetizada con un 70% de melaza es la que presenta un valor más bajo para dicho parámetro, lo que la hace ideal para los propósitos mencionados. Las muestras con mayor contenido de melaza (EPU80 y EPU90), mostraron los valores mayores en la densidad aparente, incluso superiores a la que presenta la muestra utilizada como referencia (EPU0).

Propiedades térmicas de las espumas de poliuretano. Los datos obtenidos para la primera temperatura de descomposición (T_{d1}) conocida también como temperatura “onset” se muestran en la Figura 2 y para la segunda temperatura de descomposición (T_{d2}) o temperatura a la máxima velocidad de degradación térmica, se muestran en la Figura 3. En la Tabla 4 se muestran los datos de materiales residuales inertes obtenidos mediante este análisis.

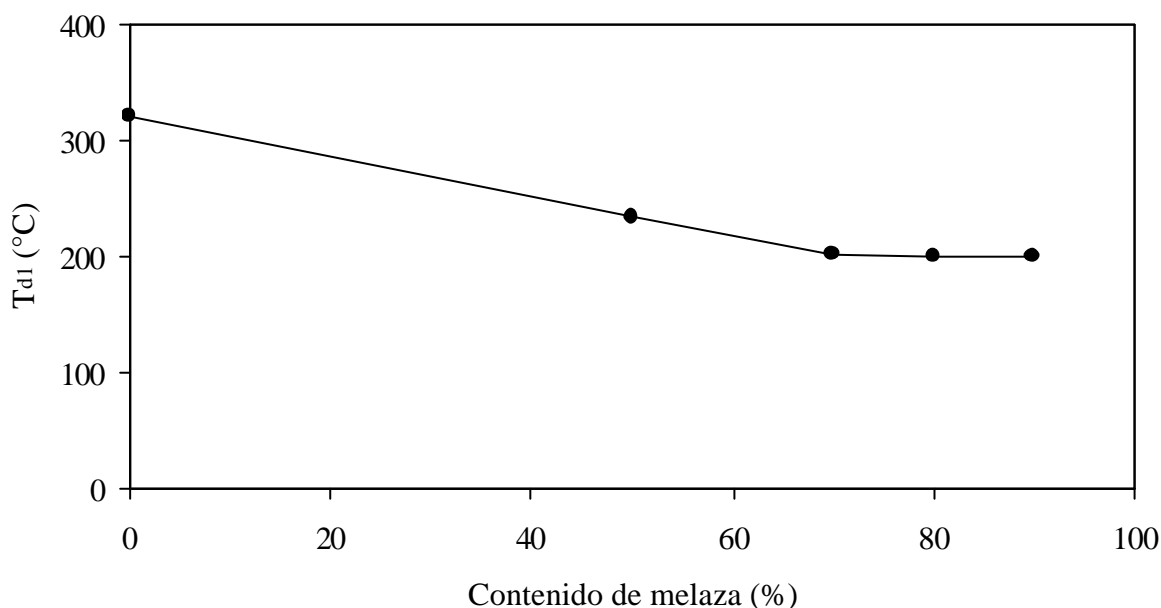


Figura 2. Efecto del contenido de melaza en la temperatura inicial de descomposición (T_{d1}) de las espumas de poliuretano.

Se determinó que la incorporación de melaza disminuye la estabilidad térmica de los poliuretanos (Figura 3), pues el valor de T_{d1} de la espuma de referencia es cercano a los 320°C , mientras que el de las espumas con melaza muestran valores entre 200 y 235°C , manteniéndose casi constante a partir del 70% de contenido de melaza. Hirose y col., observaron que los materiales que contienen mono y disacáridos, inician su temperatura de

descomposición alrededor de los 200°C [13], unido al hecho de que los enlaces uretano se disocian para formar grupos (-OH) y grupos (NCO) a temperaturas alrededor de los 250°C [18]. Por lo tanto, los poliuretanos que contengan disacáridos en su estructura van a mostrar una disminución de su temperatura inicial de descomposición (T_{d1}).

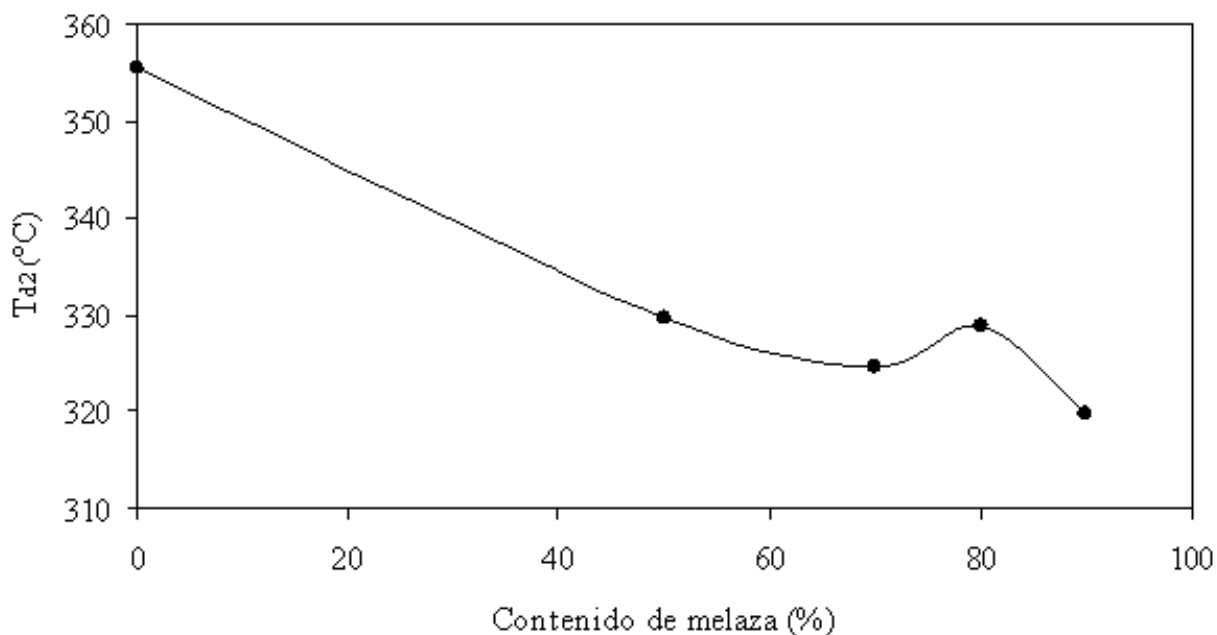


Figura 3. Efecto del contenido de melaza en la temperatura a la máxima velocidad de degradación térmica (T_{d2}) de las espumas de poliuretano.

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

Muestra	Masa residual (mg)
EPU0	18
EPU50	24
EPU70	25
EPU80	27
EPU90	26

Con respecto a la temperatura de máxima velocidad de descomposición (T_{d2}), la espuma de referencia (EPU0) presenta una mayor T_{d2} , indicando una mayor estabilidad térmica (Figura 3). Con respecto a las espumas de poliuretano que contienen melaza de caña

de azúcar, no se encontró una diferencia significativa en el valor de Td_2 . Sin embargo, en términos generales, se observa una tendencia a disminuir la estabilidad térmica del poliuretano, conforme se incrementa el contenido de melaza utilizado.

Finalmente, respecto al contenido de ceniza, la tendencia general mostrada (véase la Tabla 4), indica que las muestras que contienen la melaza de caña de azúcar, poseen una mayor masa residual que la muestra de referencia (EPU0).

Propiedades mecánicas de las espumas de poliuretano. Las tendencias mostradas por las espumas de poliuretano en los análisis mecánicos se muestran en las Figuras 5 y 6.

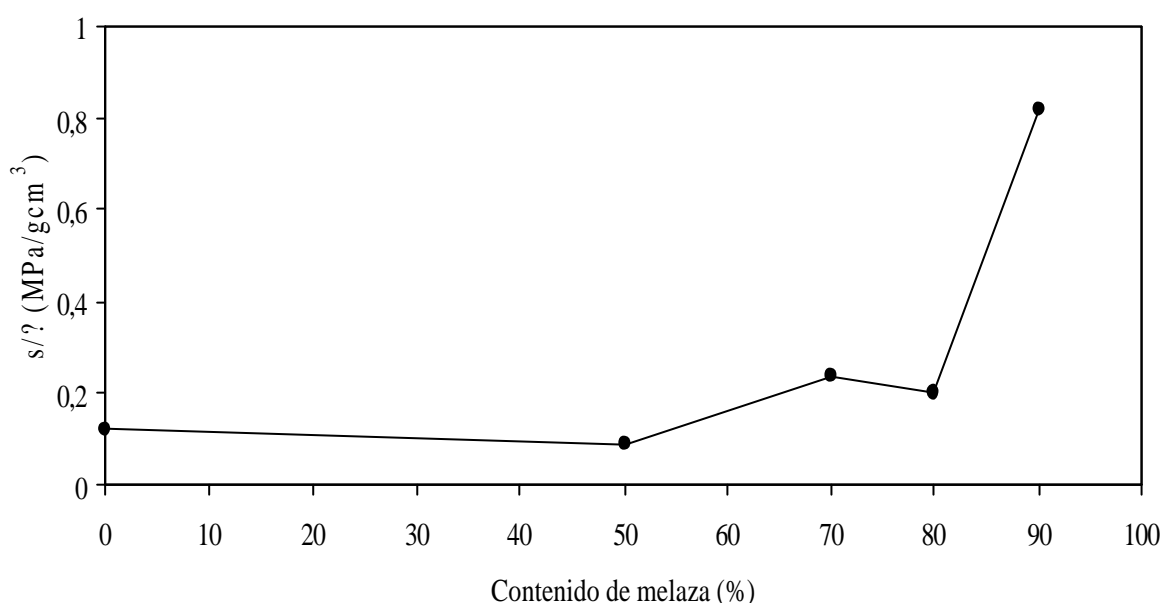


Figura 5. Efecto del contenido de melaza en el esfuerzo de compresión de las espumas de poliuretano en función de la densidad aparente del material - $s/?$ (MPa/gcm³).

Como es de esperar, en función del aumento del contenido de melaza utilizado en la preparación de las espumas de poliuretano, tanto el esfuerzo de compresión ($s/?$) y como el módulo ($E/?$), tienden a aumentar con el incremento de la cantidad de este sustrato. Es decir, la mezcla de PEG:melaza actúa como un endurecedor de la matriz polimérica del poliuretano.

En estudios previos, se ha determinado que la utilización de este tipo de materiales conlleva a un aumento de las propiedades mecánicas en general, debido probablemente a la creación de algunos puntos de entrecruzamiento entre los grupos OH del sustrato utilizado y el isocianato β , [14, 17]. Estudios realizados por *Moya*, sobre la síntesis de espumas de poliuretano a partir de desechos de la cáscara de piña, permiten verificar que materiales lignocelulósicos proveen a la matriz del poliuretano una mayor capacidad de soportar pruebas

de compresión y generar un aumento en el módulo [1].

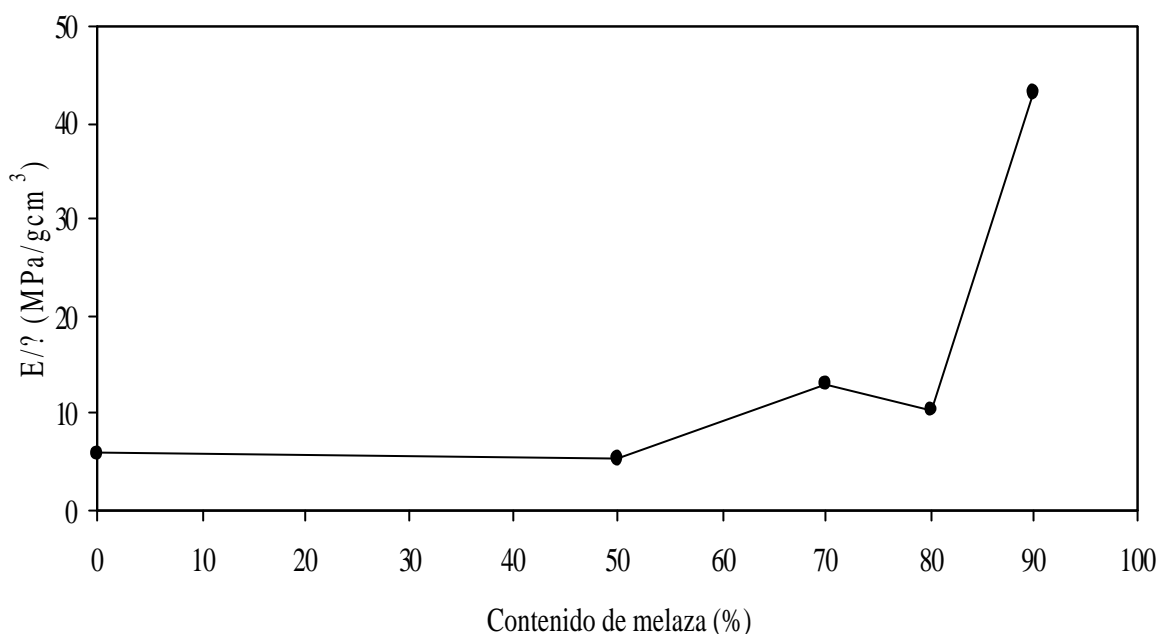


Figura 6. Efecto del contenido de melaza en el módulo de espumas de poliuretano (E) (MPa/g.cm³).

Comentario final. Aunque la espuma de poliuretano sintetizada, con el porcentaje de melaza de 90% (EPU90), es la que presenta la mayor resistencia a la compresión y su módulo también se ve beneficiado con la adición de este material en el mayor porcentaje, físicamente esta espuma presenta cierta tendencia a pulverizarse, lo que la hace poco manejable para cualquier uso. Entonces como análisis de los datos gráficos se concluye que la espuma con un 70% de melaza (EPU70) es la que presenta las mejores características mecánicas.

Tomando los datos generados por esta investigación, se emplearon residuos sólidos también generados por la agroindustrialización de la caña de azúcar, para ser utilizados como base para la elaboración de materiales compuestos. Estos resultados serán próximamente publicados en esta revista.

CONCLUSIONES

Finalizada esta investigación, se determinó la factibilidad de utilizar materiales de origen natural como la melaza de caña de azúcar, de tal forma que permita la sustitución parcial de reactivos generados de la actividad petroquímica. Lo anterior permite emplear estos materiales de forma novedosa, lo que conlleva a dar un mayor valor agregado a estos subproductos de la agroindustria.

En este estudio se sintetizaron espumas de poliuretano de baja densidad empleando melaza de caña de azúcar como sustituto parcial de los reactivos de partida. A pesar de que estos materiales, respecto al polímero de referencia, presentaron en términos generales, una disminución de su prestación en cuanto a las propiedades térmicas se refiere, tanto las propiedades mecánicas como la densidad aparente se ven favorecidas con la presencia de la melaza de caña azúcar. Lo anterior debe ser tomado en cuenta a la hora de establecer sus posibles aplicaciones industriales.

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. Arroyo M, Ibarra L “Fibras orgánicas cortas como refuerzo de matrices poliméricas”, *Revista de Plásticos Modernos*, **74**, 226 (1995)
3. 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
4. Zárate C, Aranguren MI, Reboredo M “Resol-Vegetable Composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 1832 (2000)
5. Zhu WH, Tobías BC “Banana fiber strands reinforced polyester composites”, *J. Materials Sci. Letters*, **14**, 508 (1995)
6. Quesada-Solís K, Alvarado-Aguilar P, Sibaja M, Vega-Baudrit J “Utilización de las Fibras del rastrojo de Piña (ananas comusus, variedad champaka) como material de refuerzo en resinas de poliéster”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **5 (2)**, 157 (2005)
7. Leão L, Carvalho FX, Frollini E (Editores) “Utilization of Natural Fibers in Plastic Composites: Problems and opportunities. Lignocellulosic Plastic Composites”. Editorial UNESP, San Pablo, Brasil, 1997, 23-51.
8. Marcovich N, Reboredo M, Aranguren M “Mechanical Properties of Woodflour Unsaturated Polyester Composites”, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 2121 (1998)
9. Woods G “The ICI Polyurethanes Book”. Segunda edición, Wiley and Sons. Nueva York, 1990
10. Moya M, Sibaja M, Durán M, Vega J “Obtención Potencial de Polímeros Biodegradables. Estudio de la Disolución de la Cáscara de Piña en PEG”,

Uniciencia, 12, 1995, 39-43.

11. 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)

12. Hatakeyama H, Hirose S, Nakamura K, Hatakeyama T “*Cellulosics: chemical, biochemical and material aspects*”, Ellis Horwood Series in Polymer Science and Technology, 1992, 525-536.

13. Hirose S, Kobashigawa K, Hatakeyama H “Preparation and physical properties of polyurethanes derived from molasses”, *Sen-I – Gakkaishi*, **50(11)**, 78 (1994)

14. 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)

15. Oertel G “*Polyurethane Handbook: Chemistry, Raw Materials, Processing, Application, Properties*”, Hanser, Munich, 2^a ed., 1993, 7-116.

16. Sanjuán R “*Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel*”, 1^a Edición, México, 1997

17. 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*)”, *Química e Industria (España)*, **49(2)**, 354 (2002)

18. Hernández M, Macosko C “*Thermal stability of polyurethanes: applications to thermoset recycling*”, 35th Annual Polyurethane Technical Marketing Conference, 1994, 669-674