

# Obtención de Polímeros a partir de Biomasa: síntesis y caracterización de polímeros potencialmente biodegradables derivados de cáscara de piña (*Ananas comusus*)

J. Vega-Baudrit, M. Moya P., M. Sibaja B. y M. Durán Ch.

Laboratorio de Polímeros. POLIUNA. Escuela de Química. Universidad Nacional. Heredia, Costa Rica

## RESUMEN

Se realizó un estudio para la obtención de espumas rígidas de poliuretano (PU) a partir de disoluciones de cáscara de piña en polietilenglicol (PEG-400). Dicho material fue posteriormente caracterizado mediante análisis mecánicos, gravedad específica y solubilidad.

De los resultados obtenidos, se observó que algunas propiedades de las espumas rígidas obtenidas a partir de la cáscara de piña, fueron mejores que las de espumas de poliuretano comerciales preparadas bajo las mismas condiciones.

## ABSTRACT

*It was carried out a study to obtain rigid polyurethane foams (PU) starting from a pineapple peel solution in polyethylenglycol (PEG-400). Material was subsequently characterized by mechanic analysis, specific gravity and solubility.*

*From the gotten results, it was observed that some properties of rigid foams starting from pineapple peel were better than those of commercial polyurethanes prepared under the same conditions.*

## INTRODUCCIÓN

Debido a sus múltiples usos, los poliuretanos (PU) se encuentran entre los polímeros tridimensionales más utilizados en la actualidad. Se les puede obtener en varias formas tales como láminas, espumas, adhesivos y pinturas; otra característica es que sus propiedades pueden ser fácilmente controladas.

Los poliuretanos son polímeros de adición formados por la reacción entre poliisocianatos y polioles con dos o más grupos hidroxilo reactivos. Dependiendo del tipo de reactivos y de la proporción entre ellos, es posible obtener materiales poliméricos termoplásticos lineales o termoestables tridimensionales (1).

Se ha descrito varias maneras de utilizar la lignocelulosa como fuente de grupos hidroxilo para la síntesis de PU. Glasser y col., prepararon y estudiaron las propiedades de PU preparados a partir de ligninas sustituidas con grupos hidroxialquilo (2,3). Yoshida y col. (4,5) y Reimann y col. (6), prepararon PU utilizando ligninas del tipo Kraft no modificadas. Hirose y col. obtuvieron PU resistentes al calor empleando lignina obtenida por solvólisis (7), y Yano y col. describieron la utilización de aserrín de madera y pergamino de café para producir PU (8). Hatakeyama y col. utilizaron lignocelulosa y melazas para obtener PU y estudiaron sus propiedades mecánicas (9).

Una fuente muy interesante de material lignocelulósico es el que proviene de los desechos agroindustriales. Su utilización para obtener productos de mayor valor

agregado genera simultáneamente soluciones a los problemas de contaminación ambiental. En el caso de la cáscara de piña (*Ananas comusus*), en artículos previos se ha reportado su utilización para obtener celulosa y sus derivados (10, 11, 12) y su oxidación para producir vainillina (13), así como también se ha reportado que este sustrato, al poseer un alto contenido de lignina y hemicelulosa, posee un gran potencial para usarse como fuente de grupos hidroxílicos (14). Igualmente se ha determinado la baja cristalinidad de la celulosa presente en la cáscara de piña, lo cual le permitiría ser más fácilmente tratada para la preparación de una disolución en el PEG (15).

En esta investigación se describe la utilización de este desecho agroindustrial para la obtención de espumas rígidas de PU. Se realizó su polimerización con polietilenglicol de masa molar promedio 400 g/mol y diisocianato de difenilmetilo (MDI). Se usó dibutilaurato de estaño (DBTL) como catalítico. Se estudiaron algunas propiedades mecánicas de los materiales obtenidos, y los resultados obtenidos se compararon con polímeros comerciales sintetizados bajo las mismas condiciones.

## MATERIALES Y MÉTODOS

### Obtención del sustrato

La cáscara de piña fue suministrada por una empresa dedicada a la producción de alimentos envasados. Dicho sustrato se cortó en trozos, se lavó y secó en un horno de aire circulante (VWR 1350 FD) a 40° C durante 3 días. Finalmente las cáscaras se mo-

lieron (Hammer Mill, modelo 1018-ST), a un tamaño de la partícula de 40 micrones. El producto final se almacenó en recipientes plásticos.

#### Obtención de la disolución de material lignocelulósico en PEG-400

Se mezclaron 100 g del material (100-120 micrones) con PEG-400 (Aldrich) en una relación en peso de 1/1 y se calentó a 225° C durante tres horas en un reactor PARR de un litro de capacidad. La solución resultante se analizó para conocer el contenido de material insoluble, el de grupos hidroxilo y carboxilo, y la humedad (14).

#### Síntesis del poliuretano comercial

Se utilizó la metodología descrita por Yano y col. (8). En un frasco plástico de polipropileno, se agregaron 0,1 g de catalítico (DBTL- Aldrich), 10 g de PEG-400 (Aldrich) y 0,25 g de agua. Se mezcló utilizando un agitador (Fischer-Scientific) con hélice de 4 aspas (44 mm de diámetro), a una velocidad controlada de 900 r.p.m. por 2 minutos. Se agregó 10 g del MDI (Merck) y se agitó fuertemente a 900 r.p.m. hasta que se inició la formación de la espuma (gelación). Esto último se comprobó tanto por un aumento de la viscosidad de la mezcla como por un aumento en la temperatura del recipiente donde se realizó la reacción; en ese momento se separó la hélice y se dejó la mezcla en reposo por 48 horas (curado) para que el material alcanzara las propiedades finales. Finalmente el PU obtenido se separó del molde.

Se prepararon tres series de muestras (15 en total), en donde se evaluó el efecto sobre la gravedad específica y la apariencia física del producto al variar el contenido agregado a la mezcla de reacción del agua (0; 0,05; 0,10; 0,15; y 0,30 g), del catalítico (0; 0,02; 0,06 y 0,10 g) y finalmente al evaluar distintas relaciones de grupos hidroxilo en función de los grupos isocianato (3,2; 2,3; 2,0; 1,6; 1,3 y 1,0), al variar la cantidad del PEG-400 incorporada, dicha relación se define según la relación 1.

$$\text{Relación NCO/OH: } \frac{(M \times \text{meq/g}) \text{ NCO}_{\text{MDI}}}{(M \times \text{meq/g}) \text{ OH}_{\text{PEG-400}}} \quad (1)$$

donde M es la masa (g) de MDI y del PEG-400 añadidas, meq/g son los miliequiva-

lentes por gramo de los grupos NCO del MDI y los OH del PEG-400.

#### Síntesis del poliuretano con la disolución de cáscara de piña

Para la síntesis de las espumas de PU utilizando el material lignocelulósico preparado, se siguió el mismo método descrito en la sección 3. Se utilizaron 10,00; 8,00; 6,00; 4,00; 2,00 y 0 g de la disolución de cáscara de piña como sustituto en parte del PEG-400. Se tomó en consideración el valor de los grupos hidroxilo calculado para la disolución del material lignocelulósico según la expresión 2 (14).

$$\text{Relación NCO/OH: } \frac{(M \times \text{meq/g}) \text{ NCO}_{\text{MDI}}}{(M \times \text{meq/g}) \text{ OH}_{\text{PEG-400}} + (M \times \text{meq/g})_{\text{ML}}} \quad (2)$$

donde M y meq/g indican la masa (g) y los miliequivalentes por gramo del MDI, del PEG-400 y del material lignocelulósico (ML) añadidos respectivamente.

#### Caracterización de los poliuretanos

- **Gravedad específica:** Se siguió el ASTM D792 (16). Se cortó una sección del material con un volumen de por lo menos 1 cm<sup>3</sup>, evitando cambiar la densidad del material por esfuerzos de compresión. Se utilizó una balanza analítica de monoplato Mettler H 33AR.
- **Solubilidad:** Se colocaron 0,50 g de cada una de las muestras de poliuretano en un sistema Soxhlet por 2 horas. Se utilizaron los siguientes disolventes: agua, tolueno, acetona, éter de petróleo, etanol y diclorometano. Se calculó fracción soluble (fs) con cada uno de los disolventes. Dicha fracción se definió como se indica en 3.

$$fs: \frac{M_m - M_i}{M_i} \quad (3)$$

donde M<sub>m</sub> es la masa perdida del poliuretano sintetizado con materiales lignocelulósicos luego del proceso de extracción y M<sub>i</sub> es la masa perdida por la muestra referencia obtenida sólo con reactivos comerciales.

- **Análisis Mecánicos:** El método utilizado se basó en el ASTM D1621-73 (17). Se cortaron muestras de aproximadamente 20 mm de largo por 10 mm de fondo y 10 mm de ancho, evitando ejercer presión sobre el material y siguiendo en todos los

casos la misma dirección del corte (longitudinal). El análisis se realizó a temperatura ambiente (50% de humedad y 23° C). El equipo utilizado fue un Analizador Mecánico Universal Tensión, modelo RTM-100, Orientec Corp. Se determinó la resistencia a la compresión (medida al 10%) y el módulo de compresión.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### a) Condiciones de preparación de poliuretanos: Gravedad específica

Como criterio de selección de las mejores condiciones de preparación de las espumas rígidas de poliuretano comercial, se estableció las siguientes estipulaciones:

- La muestra seleccionada debe poseer gravedad específica baja, pues esto le permite ocupar un mayor espacio con el menor peso posible.
- El material sintetizado deberá presentar uniformidad de crecimiento y tamaño de poro pequeño, así como rigidez a la compresión manual.

En el estudio de la variación en la formulación del contenido de agua, se observó que una cantidad de agua correspondiente a 0,15 g en el material denominado PU-E1 (*cuadro 1*), produjo una excesiva descomposición del MDI. En dicho proceso se da la formación de dióxido de carbono, el cual queda ocluido en el seno del material. Esto a su vez fomentó la generación de grandes burbujas, falta de rigidez a la compresión manual y un crecimiento poco uniforme.

Por otro lado, a una menor cantidad de agua presente (PU-A1 y PU-B1), se observó el efecto opuesto, ya que dichas espumas se caracterizaron por tener un crecimiento pobre y desigual, así como baja rigidez. Con esto se determinó la importancia de la presencia de una cantidad controlada de agua durante el proceso de formación del poliuretano.

Se determinó, según el criterio de gravedad específica y características físicas, que la muestra PU-D1 presentó los mejores resultados en cuanto a rigidez, tamaño de poro y crecimiento, asimismo la menor gravedad específica en comparación con las demás muestras.

En el *cuadro 2*, se muestra el efecto de la cantidad de catalizador sobre algunas características físicas de las espumas. En aquellos casos en los que no se utilizó catalizador, no se formó la espuma (muestra PU-A2), y en aquellos materiales con bajas cantidades de catalítico, presentaron una rigidez media o baja, y con burbujas poco uniformes como en los casos PU-B2 y PU-C2.

MUESTRA	Contenido Agua/g	Gravedad Específica	OBSERVACIONES
PU-A1	0	0,20	Poco crecimiento y desigual, rígido en partes.
PU-B1	0,05	0,13	Poco rígido, grandes burbujas. Poco uniforme.
PU-C1	0,10	0,12	Rígido, burbuja pequeña.
PU-D1	0,15	0,10	Rígido, burbuja pequeña.
PU-E1	0,30	0,13	No rígido, grandes burbujas y poco uniforme.

Condiciones: relación NCO/OH: 2, PEG-400: (9,0 ± 0,5) mL, MDI: (10,00 ± 0,05)g., Catalítico: (0,10 ± 0,05)g.

*Cuadro 1. Características físicas de los poliuretanos comerciales con respecto a la variación del contenido de agua.*

De los resultados obtenidos se determinó que con la adición de 0,1 g de catalítico (muestra PU-D2), los poliuretanos obtenidos presentaron una calidad adecuada según los criterios establecidos previamente. Otros estudios realizados con materiales lignocelulósicos han llegado a conclusiones similares (18).

En el estudio sobre el efecto de la variación de la relación NCO/OH, al cambiar la cantidad de PEG-400 añadida al sistema, se evaluaron relaciones mayores y menores a 1,2. Resultados obtenidos en otras investigaciones (4,5), indican que para la formación adecuada de este tipo de materiales, la relación total de equivalentes de isocianato respecto al total de equivalentes de OH activos, debe ser cercana a 1,2. Los resultados se presentan en el cuadro 3.

Al utilizarse bajas cantidades de PEG-400, la mezcla de reactivos fue poco uniforme, por lo tanto los materiales PU-A3 y PU-B3 no fueron homogéneos, debido a que la cantidad de agua y de catalítico promovieron una mayor descomposición del MDI provocando la producción de grandes burbujas y por consiguiente una disminución en la rigidez de los productos finales.

Por otro lado, las muestras PU-E3 y PU-F3 no tuvieron una rigidez adecuada, además la muestra PU-F3, se colapsó luego del período de curado. Se consideró que una de las mejores espumas fue aquella que presentó un valor bajo en la gravedad específica (PU-C3 ó PU-D3), sin embargo se escogió la PU-D3 por mostrar una mayor uniformidad en el crecimiento de las burbujas.

Finalmente se determinó que con 10 mL de PEG-400, 0,1 g de catalítico y 0,15 g de agua, se obtuvieron espumas de poliuretano comerciales con las condiciones más adecuadas. Posteriormente, el material sintetizado con esas condiciones se utilizó como patrón de comparación respecto a las muestras que contenían disolución del material lignocelulósico.

#### b) Preparación de poliuretanos con la disolución de cáscara de piña

Con las condiciones más apropiadas determinadas en 3, se procedió a la elaboración de una serie de espumas de poliuretano utilizando la disolución de la cáscara de piña en PEG-400. En dicha serie, se evaluó la variación en algunas propiedades físicas de las espumas de poliuretano al cambiar las cantidades del material lignocelulósico añadido a la formulación. Los resultados se muestran en el cuadro 4.

Se determinó que el poliuretano con mejores propiedades en cuanto a tamaño

y forma de los poros y rigidez, le correspondió a la muestra preparada utilizando 10,00 g de material lignocelulósico (PU-A4). Además, a diferencia de las otras muestras, ésta no tiende a colapsarse y muestra la relación NCO/OH más cercana al valor reportado (4,5).

Como se observa en la figura 1, todos los poliuretanos obtenidos con materiales lignocelulósicos—incluyendo PU-A4—, presentan gravedades específicas menores que el poliuretano de referencia que sólo contiene reactivos comerciales.

La muestra con 10 g de disolución de cáscara de piña (PU-A4), presentó una de las

gravedades específicas menores. Lo anterior sumado a la buena apariencia física, definió que dicha muestra cumplía con las características consideradas como óptimas.

En el análisis de solubilidad se cuantificó la fracción soluble ( $f_s$ ) de las espumas preparadas con material lignocelulósico en comparación con la espuma de referencia que sólo contiene reactivos comerciales. De acuerdo a la definición de  $f_s$ , un valor positivo indica una mayor solubilidad que la referencia y uno negativo lo contrario (cuadro 5).

Todos los materiales sintetizados son básicamente insolubles debido al entrecru-

MUESTRA	Contenido DBTL/g	Gravedad Específica	OBSERVACIONES
PU-A2	0	—	No produce espuma de poliuretano.
PU-B2	0,02	0,15	Rigidez media, burbujas medias y poco uniforme.
PU-C2	0,06	0,10	Rigidez baja, burbuja mediana.
PU-D2	0,10	0,10	Rígido, burbuja pequeña y uniforme.

Condiciones: relación NCO/OH: 2, PEG-400: (9,0 ± 0,5) mL, MDI: (10,00 ± 0,05)g, Agua: (0,15 ± 0,05) g.

Cuadro 2. Características de los poliuretanos comerciales obtenidos al variar la cantidad del catalítico en la mezcla de reacción.

MUESTRA	Contenido de PEG-400/g	Relación NCO/OH	Gravedad Específica	OBSERVACIONES
PU-A3	5,00	3,2	0,16	Grandes burbujas, poco rígido.
PU-B3	7,00	2,3	0,13	Poco rígido, burbujas medianas.
PU-C3	9,00	2,0	0,10	Rígido, burbuja pequeña.
PU-D3	10,00	1,6	0,11	Rígido, burbuja pequeña y uniforme.
PU-E3	12,00	1,3	0,13	Rigidez media, burbuja pequeña y uniforme.
PU-F3	15,00	1,0	0,19	Poco rígido y colapsa.

Condiciones: MDI: (10,00 ± 0,05)g., Catalítico: (0,10 ± 0,05)g, Agua: (0,15 ± 0,05) g.

Cuadro 3. Características físicas de los poliuretanos comerciales obtenidos al variar el contenido de polietilenglicol-400.

MUESTRA	Contenido de Material lignocelulósico/g	Relación NCO/OH	OBSERVACIONES
PU-A4	10,00	1,3	Muy rígido, burbuja pequeña.
PU-B4	8,00	1,4	Menor rigidez que la A. mayores burbujas.
PU-C4	6,00	1,5	Rígido, colapsa.
PU-D4	4,00	1,6	Rígido, colapsa.
PU-E4	2,00	1,7	Rígido, colapsa.
PU-D3	0	1,6	Burbuja pequeña y uniforme.

Condiciones: MDI: (10,00 ± 0,05)g., Catalítico: (0,10 ± 0,05)g, Agua: (0,05 ± 0,05) g, PEG-400: relación 1/1

Cuadro 4. Características del poliuretano preparado a partir de diferentes cantidades de material lignocelulósico.

DISOLVENTE* 1, de la n.º 2, en l. m	PU-A4				
	PU-B4	PU-C4	PU-D4	PU-E4	
Tolueno	0,72	0,67	0,43	0,28	-0,13
Éter de petróleo	0,13	0,04	-0,08	-0,13	-0,15
Diclorometano	1,15	-0,19	0,50	0,71	0,09
Etolanol	0,90	-0,36	0,35	0,46	-0,11
Acetona	1,33	-0,19	0,75	0,92	0,23
Agua	0,77	-0,01	0,08	0,51	-0,05

\* en ninguna muestra se observó la solubilidad total.

Cuadro 5. Fracciones solubles ( $f_s$ ) y solubilidades para las muestras de poliuretano referencia (PU-D3) y las preparadas con la disolución de cáscara de piña.



# Flores Valles

www.floresvalles.com

## Mobiliario Técnico de Laboratorio

La gama más amplia en Mobiliario de Laboratorio. Proyectada e instalada a la medida de sus necesidades, con una estética moderna y la funcionalidad y seguridad de Flores Valles.

### Nuestras últimas Instalaciones

- Centro Tecnológico Repsol YPF - Instituto Superior de la Energía, Madrid
- Centro Nacional de Investigaciones Oncológicas Carlos III - Madrid
- Parc Científic - Universidad de Barcelona
- Universidad Miguel Hernández - Elche (Alicante)
- Universidad de Jaén - Servicios Técnicos de Apoyo a la Investigación y Laboratorios Docentes.
- U. de Barcelona - Facultad de Farmacia
- U. de Extremadura - Escuela Universitaria de Enfermería y Terapia Ocupacional (Cáceres)
- U. de Barcelona - Facultad de Ciencias Químicas.
- U. Complutense de Madrid - Facultad de Ciencias Físicas.
- Laboratorio Fundación Jiménez Díaz - Unilabs (Madrid)
- U. de Alcalá de Henares (Madrid) - Planta Piloto Química Fina.
- U. Jaume I (Castellón)
- U. Int. de Cataluña - Facultad de Ciencias Experimentales
- U. Autónoma de Madrid - Facultad de Ciencias.
- U. de Oviedo - Escuela Superior de Ingeniería Industrial
- U. Pablo de Olavide (Sevilla)



## Flores Valles

[www.floresvalles.com](http://www.floresvalles.com)

Isla de Jamaica, 10 - 28034 MADRID - Tel.: 91 358 18 18

Fax: 91 358 05 67 - [madrid@floresvalles.com](mailto:madrid@floresvalles.com)

Delegaciones en: Alicante, Barcelona, Canarias, Santander y Sevilla.

Distribuidores en más de 25 países.



Servicio de Información: marque el 102

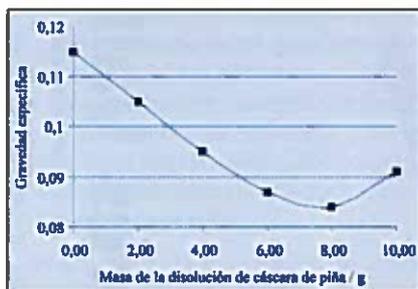


Figura 1. Gravedad específica determinada para las muestras de poliuretano sintetizadas a partir de la disolución de cáscara de piña en PEG-400.

zamiento de la matriz polimérica y a la estabilidad conferida por la interacción entre las cadenas del poliuretano. El material soluble, corresponde posiblemente a los reactivos que no reaccionaron en el proceso de polimerización y que son extraídos durante la dinámica de hinchamiento del material con el disolvente.

En general, se puede observar que las espumas que contienen material lignocelulósico son un poco más solubles que las obtenidas con reactivos comerciales.

Los resultados obtenidos en las propiedades mecánicas practicadas a las espumas de poliuretano preparadas con y sin material lignocelulósico, se presentan en las Figuras 2 y 3. Se determinó que tanto la resistencia a la compresión ( $\sigma$ ) así como el módulo de compresión ( $E$ ), tienden a aumentar conforme aumenta la cantidad de disolución de material lignocelulósico agregado en las formulaciones.

Estos resultados muestran una tendencia similar a la reportada por Morck y col. (6), cuando utilizaron ligninas en la fabricación de poliuretanos. También Yano y col. (8), al usar espumas de poliuretano sintetizadas a partir de pergamino de café, obtuvieron materiales cuyas propiedades mecánicas poseían similar comportamiento. Esto indica que el material lignocelulósico agregado actúa como un segmento duro en la matriz del polímero por lo que aumenta su rigidez. Así, es necesario aplicar un mayor esfuerzo al material para llevarlo al punto de cedencia

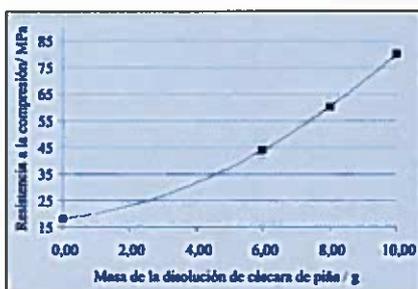


Figura 2. Resistencia a la compresión de las muestras de poliuretano preparadas con la disolución de cáscara de piña.

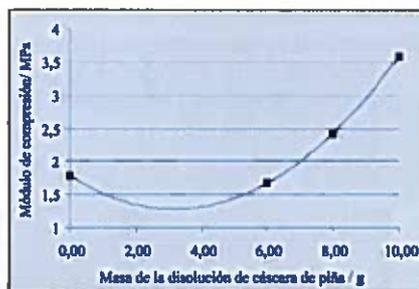


Figura 3. Módulo de compresión de las muestras de poliuretano preparadas con la disolución de cáscara de piña.

ya que opone una mayor resistencia a la compresión.

Con respecto al módulo de compresión (Figura 3), se observó que al aumentar la cantidad de material lignocelulósico incorporado al seno del poliuretano, se aumentó la capacidad de absorber energía, al elevar gradualmente el esfuerzo aplicado, por lo que el material tiene una mejor capacidad para soportar una carga aplicada antes de llegar al punto de cedencia.

Los análisis realizados muestran que los poliuretanos sintetizados con la disolución de cáscara de piña, presentaron en todos los casos una mayor resistencia a la compresión y un mayor módulo respecto al poliuretano comercial.

## CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos se determinó que algunas propiedades físicas de los poliuretanos que contienen material lignocelulósico son mejores que las de los poliuretanos referencia sintetizados únicamente con reactivos comerciales.

En el análisis de solubilidad se determinó que, si bien las muestras no son disueltas en los disolventes utilizados por efectos de entrecruzamiento, los poliuretanos preparados con material lignocelulósico muestran una mayor solubilidad, por lo que se recomienda hacer un estudio adicional con el fin de evaluar el efecto de la cantidad de poliisocianato incorporado a la mezcla de reacción y en la solubilidad de las espumas.

Los análisis mecánicos de compresión confirmaron la tendencia al mejoramiento de esas propiedades al incorporar la disolución de cáscara de piña, ya que valores como el módulo y la resistencia a la compresión aumentan.

De lo anterior se deduce que es posible aprovechar materiales considerados como subproductos de procesos industriales para producir espumas rígidas de poliuretanos con algunas características superiores a las espumas que sólo contienen reactivos comerciales.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Woods, G. The ICI Polyurethanes Book, 2<sup>o</sup> edition, John Wiley and Sons: New York (1990), pp. 7-54, 271-272.
2. Saraf, V.P., Glasser, W.G., Wilkes, G.L., Mc Grath, J.E.: J. Appl. Polym. Sci., 30, 2207 (1985).
3. Newman, W.H., Glasser, W.G.: Holzforshuny; 39, 345 (1985).
4. Yoshida, H., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H.: J. Appl. Polym. Sci. 34, 1198 (1987).
5. Yoshida, H., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H.: J. Appl. Polym. Sci. 40, 1819 (1990).
6. Reiman, A., Morck, R., Kringstad, K.P., Hatakeyama, H., Yoshida H.: J. Appl. Polym. Sci. 41, 39 (1990).
7. Hirose, S., Yano, S., Hatakeyama, J., Hatakeyama, H., Glasser, W.G., Sarkanen, S.: Lignin: Properties and Materials, ACS Symposium, Series 397, American Chemical Society, Washington DC, 382 (1989).
8. Yano, S., Hirose, S., Hatakeyama, H., en Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Williams, P.A., Eds. Wood Processing and Utilization, New York, Ellis-Horwood, 263 (1989).
9. Hatakeyama, H., Hirose, S., Nakamura, K., Hatakeyama, T., en Kennedy, J.F., Phillips, G.O., Williams, P.A., Cellulose: Chemical, Biochemical and Material Aspects, New York, Ellis-Horwood, 225 (1993).
10. Sibaja, M., Moya, M., Durán, M., UNICIENCIA; 6 (1-2), pp 23-28 (1989).
11. Durán, M., Moya, M., Sibaja, R.; Ingeniería y Ciencia Química, 13 (2), pp 12-17 (1991).
12. Moya, M., Durán, M., Sibaja, R.; Ingeniería y Ciencia Química, 12 (1-2), pp 24-28 (1988).
13. Moya, M., Durán, M., Sibaja, R., Vega, J.; Memorias XXI Congreso Latinoamericano de Química, Panamá (1994).
14. Moya, M., Sibaja, R., Durán, M., Vega, J.; UNICIENCIA, 12 (1-2), pp 39-43 (1995).
15. Vega, J., Obtención de espumas rígidas de PU a partir de cáscara de piña. Proyecto de Graduación, Universidad de Costa Rica, 1994.
16. American Society for Testing and Materials (ASTM). "Gravedad Específica y Densidad de Plásticos por Desplazamiento", D 792, 1991, pp. 1-6, traducción.
17. American Society for Testing and Materials (ASTM). "Standar Test Methods for Compressive Properties of Rigid Cellular Plastics", D 1621-73, 1991, pp. 488-490.
18. Nakamura, K., Hatakeyama, T., Hatakeyama, H.; Polymer Advanced Technology, 3, pp 151-155 (1992).
19. Oertel, G. "Polyurethane: Handbook", Mac Millan Publishing Co: New York, 1985, pp. 7-169, 234-314.
20. Kobashigawa, K.; Tobashiki, T.; Hirose, S.; Hatakeyama, H. "Preparation and Physical Properties of Biodegradable Polyurethanes Derived from Molasses", International Workshop on Environmentally Compatible Materials and Recycling Technology, AIST, Tsukuba Research Center, Japan, 1993, pp. 239-254.