



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Degradación de hules y desechos industriales  
a base de hules vía metatesis usando  
catalizadores de nueva generación

**Dra. Selena Gutiérrez Flores**

**Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev**

**Asesor**



**Ciencia Nueva**  
por todos UNAM

**JURADO ASIGNADO:**

Presidente: Dr. Olayo González Roberto  
Secretario: Dr. Cruz Gómez Modesto Javier  
Vocal: Dra. Burillo Amezcua Sofía Guillermina  
1<sup>er</sup>. Suplente: Dr. Zolotukhin Mikhail  
2<sup>do</sup>. Suplente: Dr. Tlenkopatchev Mikhail A.

LABORATORIO DE PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES DE MATERIALES  
UNAM

**TUTOR DE TESIS:**

DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV

---

**FIRMA**

## ***Mi agradecimiento para:***

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por su valioso apoyo en la dirección de ésta investigación.
- Al Dr. Seguei Fomine por su colaboración en el modelado molecular.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología *CONACyT* por el apoyo otorgado a través de la Beca con número de registro: 209907.
- Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal *ICyT* y los Fondos Mixtos *CONACyT-SEMARNAT* por su apoyo otorgado a través de los proyectos con número de contrato 4312 y 23432, respectivamente.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales *IIM* y Facultad de Química *FQ* de la *UNAM* por las facilidades otorgadas.
- A Alejandrina Acosta, Gerardo Cedillo, Salvador López y Miguel Ángel Canseco por su colaboración en las determinaciones realizadas, fundamentales en el desarrollo de éste trabajo.
- Al Lic. Marcos Fuentes Franco. Director del *Instituto Cultural y Educativo Coapa S. C.* Av. Delfín Madrigal casi esq. con Dalias, Col. Santo Domingo, Coyoacán.

A mis padres:  
***Alfonso y María Elena.***

A mis hermanos:  
***Liliana, Alfonso Vladimir, Claudia, Víctor Hugo y Carina.***

A:  
*Jorge A. Cruz Morales*

*y mis amigos:*

*Ariadna L. Pico Rojas, Sergio Martínez Vargas, Joel Vargas Ortega, Araceli Martínez Ponce, Arlette Santiago de la Cruz, Gabriela I. Hernández Pérez, Eduardo Alvarado Ibarra, Olivia Zamora Martínez, Víctor Manuel Ortegón Gómez, Claudia Guerrero Ortega, Eric S. Cruz Guerrero, Víctor Alcántara Concepción, Jaquelina Camacho Casares, Erika E. Núñez Jordán, Joaquín Efrén Fuentes Zamora, Araceli Ordoñez Medrano†, ...*

## Algunos resultados relacionados con esta investigación fueron presentados en:

### Revistas Internacionales:

- Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 1029-1038.
- Fomine, S.; Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3287–3296.
- Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, **2009**, *SI (4)*, 1463-1467.
- Gutiérrez, S.; Fulgencio, A.; Tlenkopatchev, M. A. *J. Chem. Thermodyn.*, **2006**, *38*, 383-387.

### Revistas Nacionales:

- Gutiérrez, S.; Pineda, A.; Tlenkopatchev, M. A. *Materiales Avanzados*, IIM-UNAM, **2007**, año 4, núm. 8, 31-35.

### Congresos:

- Semana de la Ciencia y la Innovación **ICyTDF 2010, México**. “*Procesamiento de desechos industriales a base de hules. Reciclaje de llantas usadas de vehículos* “. Cartel y Abstract en Memorias.
- XIX International Materials Research Congress, **IMRC 2010, México**. “*Degradation of natural rubber via cross-metathesis with  $\beta$ -pinene*”. Abstract en Memorias.
- 8th Green Chemistry Conference, **8GCC 2009, España**. “*Degradation of natural rubber via cross-metathesis with high functionalized olefins*”. Cartel y Abstract en Memorias.
- XVI Congreso Internacional de la Industria Mexicana del Reciclaje, **INARE-2008, México**. “*Degradación de llantas*”. Presentación Oral por invitación.

- 1er US-México Symposium on Advances in Polymer Science, **MACROMEX 2008, México**. “*Degradation of natural rubber with alkylidene ruthenium catalysts*”. Cartel y Abstract en Memorias.
- X Congreso Iberoamericano de Metalurgia y Materiales **IBEROMET 2008, Colombia**. “*Degradación catalítica de hule natural para la obtención de hidrocarburos bien definidos*”. Presentación Oral y Artículo en Extenso en memorias.
- XI Simposio Latinoamericano de Polímeros, **SLAP 2008, Perú**. “*Degradación por metátesis vía intermolecular del hule natural con catalizadores alquilideno de rutenio*”. Cartel y Abstract en Memorias.
- 10<sup>th</sup> biannual Bayreuth Polymer Symposium, **BPS 2007, Alemania**. “*Controlled degradation of natural rubber via cross-metathesis with functionalized olefins using ruthenium alkylidene catalysts*”. Cartel y Abstract en Memorias.
- XXII Congreso Nacional de Termodinámica, **SMT 2007, México**. “*Apertura de anillo de ciclohexeno vía metátesis. Estudio termodinámico*”. Cartel y Artículo en extenso en Memorias.
- International Conference on Polymers and Advanced Materials **POLYMEX 2006, México**. “*Controlled degradation of natural rubber via cross-metathesis with functionalized olefins*”. Cartel y Abstract en Memorias.
- XXI Congreso Nacional de Termodinámica **SMT 2006, México**. “*Estudio computacional termodinámico de la polimerización del acenaftaleno e indeno vía metátesis cruzada por apertura de anillo con olefinas lineales*”. Abstract en Memorias.

**Difusión:**

- Libro: 100 preguntas en Ciencia de Materiales. IIM – UNAM.

- Revista GACETA, UNAM, **2008**, no. 4067, págs.10-11. “Desarrollan en Materiales método para reciclar llantas”.
- Boletín de la Universidad Nacional Autónoma de México. UNAM-DGCS-262, **2008**.
- Programas en Televisión:
  - Programa: Animal Nocturno con Ricardo Rocha, TV AZTECA. Transmitido 06-02-2009. Tema: “Reciclaje de llantas” grabado por TV-UNAM.
  - Programa: EUREKA, CANAL 11 del IPN. Transmitido 09-05-2009. Tema: “Novedades en el reciclaje de materiales”.
- Programas en Radio:
  - Programa de radio “Hoy por Hoy en la ciencia”, grupo Televisa Radio, W Radio FM, transmitido 26-09- 2009.
  - Entrevista para el IMER (Instituto Mexicano de la Radio). Campaña de radiodifusión de Proyectos considerados como “Caso de éxito de CONACyT”, Grabado 10-12-2009.
- Medios Impresos:
  - Periódico EL INFORMADOR (Guadalajara). Publicado 19-01-2010. “Crean en la UNAM método para reciclar llantas”.
  - Periódico REFORMA, Sección CIENCIA, Publicado 5-02-2009. “Transforman llantas en diesel y pintura”.
  - Periódico El SIGLO DE TORREÓN. Publicado 24-04-2008. “Crean en la UNAM método para reciclar llantas”.
  - Periódico EL UNIVERSAL, Sección CIENCIA. Publicado 23-04-2008. “Crea UNAM método económico para reciclar llantas”.
  - Periódico EL UNIVERSAL, Sección CIENCIA. Publicado 3-12-2007. “Nueva alternativa para reciclar llantas”.
- Páginas electrónicas:
  - Página de la Presidencia de la Republica. <http://www.presidencia.gob.mx>  
“Transforman llantas en diesel y pintura”. Transmitido por internet 5-02- 2009.
  - Página del CANAL 11 del IPN: <http://oncetv-ipn.net/webcast/>  
“Novedades en el reciclaje de materiales”. Transmitido 09-05-2009.

# CONTENIDO

i.	GLOSARIO.....	10
ii.	RESUMEN.....	11
iii.	ABSTRACT.....	12
iv.	ÍNDICE DE ESQUEMAS.....	13
v.	ÍNDICE DE FIGURAS.....	16
vi.	ÍNDICE DE TABLAS.....	19
vii.	JUSTIFICACIÓN.....	21
viii.	HIPÓTESIS.....	24
ix.	OBJETIVOS.....	25

## **Capítulo 1: *Antecedentes*..... 27**

Aspectos generales de la reacción de metátesis..... 27

Aspectos generales del hule natural e industrial..... 50

Aspectos generales de las llantas de desecho..... 61

Aspectos generales de los terpenos y otros extractos naturales..... 67

Aspectos generales del biodiesel..... 71

## **Capítulo 2: *Parte experimental*..... 83**

### **Capítulo 3: *Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales empleando olefinas lineales funcionalizadas como ATC*..... 108**

Degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno y hule natural empleando maleato de dimetilo como ATC..... 111

Metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con maleato de dimetilo..... 118

<b>Capítulo 4:</b>	<b><i>Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales empleando <math>\beta</math>-pineno como ATC.....</i></b>	<b>123</b>
	Degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-PB empleando $\beta$ -pineno como ATC.....	125
	Degradación vía metátesis del hule natural empleando $\beta$ -pineno como ATC.....	134
<b>Capítulo 5:</b>	<b><i>Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales empleando aceite de soya como ATC para la obtención de productos de alto valor comercial.....</i></b>	<b>144</b>
	Degradación intermolecular vía metátesis del aceite de soya....	147
	Degradación de hules vía metátesis empleando aceite de soya como ATC.....	151
<b>Capítulo 6:</b>	<b><i>Degradación vía metátesis de desechos a base de hules (llantas de desecho) empleando como catalizadores complejos carbenos alquilidenos y vinilidenos de rutenio.....</i></b>	<b>160</b>
	Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho empleando catalizadores alquilidenos de rutenio.....	163
	Síntesis y aplicación de los catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio en la degradación de desechos de hules.....	176
<b>Capítulo 7:</b>	<b><i>Síntesis de biocombustibles.....</i></b>	<b>188</b>
<b>Capítulo 8:</b>	<b><i>Conclusiones .....</i></b>	<b>200</b>
<b>x.</b>	<b>PERSPECTIVAS.....</b>	<b>205</b>
<b>xi.</b>	<b>REFERENCIAS.....</b>	<b>207</b>
<b>xii.</b>	<b>APÉNDICE.....</b>	<b>218</b>

## ***i-* GLOSARIO**

<b><math>\Delta G</math></b>	Cambio de energía libre de Gibbs.
<b><math>\Delta H</math></b>	Cambio de entalpía.
<b><math>\Delta S</math></b>	Cambio de entropía.
<b>ADMET</b>	Polimerización vía metátesis de dienos acíclicos.
<b>ATC</b>	Agente de transferencia de cadena.
<b><math>CDCl_3</math></b>	Cloroformo deuterado.
<b>CG/EM (IE)</b>	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas.
<b>CM</b>	Metátesis cruzada.
<b>FAME</b>	Ésteres metílicos de ácidos grasos.
<b>GPC</b>	Cromatografía de permeación en gel.
<b>HNG</b>	Hule natural de Guatemala.
<b>HNT</b>	Hule natural de Tabasco.
<b>IR-FT</b>	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.
<b>K</b>	Constante de equilibrio.
<b><math>Me_4Si</math></b>	Tetrametil silano.
<b>MHz</b>	MegaHertz.
<b><math>M_n</math></b>	Peso molecular promedio en número.
<b><math>M_w</math></b>	Peso molecular promedio en peso.
<b>N</b>	Concentración Normal [equivalentes/litros].
<b>PB</b>	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno.
<b>PI</b>	Poliisopreno.
<b>PS</b>	Poliestireno.
<b>RMN <math>^1H</math> (<math>^{13}C</math>)</b>	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear protónica (carbono).
<b>ROM</b>	Metátesis por apertura de anillo.
<b>ROMP</b>	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo.
<b>SBS 21</b>	Copolímero en bloque estireno-butadieno, 21% en peso de estireno.
<b>SBS 30</b>	Copolímero en bloque estireno-butadieno, 30% en peso de estireno.
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano.

## **ii- RESUMEN**

En la presente investigación fue estudiada la degradación vía metátesis de diversos hules, tanto naturales como industriales, así como de los desechos industriales a base de hules (llantas); con la finalidad de obtener productos de alto valor comercial. Para ello, las degradaciones fueron realizadas empleando como catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio disponibles comercialmente y complejos carbenos vinilidenos de rutenio sintetizados en nuestro laboratorio, siendo nuestro grupo de investigación pionero a nivel mundial en la síntesis de tales catalizadores. Así mismo, las degradaciones fueron realizadas empleando como agentes de transferencia de cadena ATC, diversas olefinas funcionalizadas y sustancias naturales como:  $\beta$ -pineno y aceite de soya; siendo éstas últimas, empleadas por primera vez en reacciones de degradación vía metátesis.

Así, la degradación vía metátesis del hule natural HN y del *cis*-1,4-polibutadieno PB fue realizada empleando maleato de dimetilo como ATC. Los resultados obtenidos mostraron que esta olefina permite obtener oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi, pero no controla el peso molecular y provoca la inhibición del catalizador. Por otro lado, cuando la degradación fue realizada en presencia de  $\beta$ -pineno, los resultados mostraron que es posible obtener oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno y, que el peso molecular puede ser controlado en gran medida. Estos resultados fueron confirmados por la metátesis cruzada entre el *cis*-3-metil-2-penteno, un modelo de HN, y el maleato de dimetilo y; el *cis*-3-metil-2-penteno y el  $\beta$ -pineno, respectivamente.

Además, fue realizada la degradación vía metátesis del HN, PB y SBS (copolímero estireno-butadieno), empleando aceite de soya como ATC. Los productos obtenidos son una mezcla de oligómeros y triésteres de ácidos grasos, que al ser transesterificados en un paso subsecuente, pueden ser empleados para la elaboración de biocombustibles.

Finalmente, fue realizada la degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho con catalizadores alquilidenos y vinilidenos de rutenio, para obtener: hule reutilizable, negro de humo y oligómeros de bajo peso molecular, los cuales pueden ser empleados en la elaboración de productos tales como: pinturas, adhesivos, plastificantes, entre otros.

### ***iii-ABSTRACT***

The aim of this research was to study metathesis degradation of rubbers, both natural and industrial, as well as waste industrial rubber (tires), in order to obtain products of high commercial value. Thus, degradations were carried out using commercially available ruthenium-alkylidene carbene complex catalysts and ruthenium-vinylidene carbene complex catalysts which were synthesized in our lab, it is worth noting that our research group is a worldwide pioneer in the synthesis of such catalysts. Likewise, the degradations were performed using functionalized olefins and several natural substances as chain transfer agents ATC, such as  $\beta$ -pinene and soybean oil, which were used for the first time in metathesis degradation reactions.

Thus, metathesis degradation of natural rubber HN and *cis*-1,4-polybutadiene PB was performed using dimethyl maleate as a ATC. The results showed that this olefin leads to the formation of oligomers with bis-carbomethoxy end groups. However, it does not control the molecular weight and inhibits the catalyst. On the other hand, when the degradation was performed in the presence of  $\beta$ -pinene, the results indicated that it is possible to obtain oligomers with methylene and monoterpene end groups and that the molecular weight can be controlled to a great extent. These results were confirmed by the cross-metathesis between *cis*-3-methyl-2-pentene, a HN model, with dimethyl maleate and the *cis*-3-methyl-2-pentene with  $\beta$ -pinene, respectively.

Furthermore, HN, PB and SBS (styrene-butadiene copolymer) underwent degradation via metathesis using soybean oil as an ATC. The products obtained are a mixture of hydrocarbons and triesters of fatty acids, that after being transesterified in a subsequent step, they may be used for the production of biofuels.

Finally, waste tire rubber was degraded via metathesis with both ruthenium-vinylidene and ruthenium-alkylidene complex catalysts, to give: reusable rubber, carbon black and low molecular weight hydrocarbons; which can be used in the manufacture of products such as paints, adhesives, plasticizers, among others.

## iv. ÍNDICE DE ESQUEMAS

<b>Capítulo 1:</b>	<b>Esquema 1.</b>	Reacción de metátesis.....	<b>27</b>
	<b>Esquema 2.</b>	Mecanismos propuestos para la metátesis olefínica, actualmente no aceptados.....	<b>29</b>
	<b>Esquema 3.</b>	Mecanismo Metal carbeno, actualmente aceptado para la metátesis.....	<b>29</b>
	<b>Esquema 4.</b>	Tipos de reacciones de metátesis.....	<b>32</b>
	<b>Esquema 5.</b>	Catalizadores alquilidenos de Primera Generación.....	<b>37</b>
	<b>Esquema 6.</b>	Catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio.....	<b>39</b>
	<b>Esquema 7.</b>	Síntesis de catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio	<b>40</b>
	<b>Esquema 8.</b>	Complejos alquilidenos de rutenio solubles en agua.....	<b>42</b>
	<b>Esquema 9.</b>	Síntesis del primer complejo metal carbeno.....	<b>43</b>
	<b>Esquema 10.</b>	Formas de resonancia para un complejo carbeno de metal de transición.....	<b>44</b>
	<b>Esquema 11.</b>	Síntesis del carbeno tipo Schrock.....	<b>45</b>
	<b>Esquema 12.</b>	Carbeno tipo Schrock, carbeno nucleófilo.....	<b>45</b>
	<b>Esquema 13.</b>	Proceso Triolefínico Phillips.....	<b>46</b>
	<b>Esquema 14.</b>	Obtención de Norsorex.....	<b>47</b>
	<b>Esquema 15.</b>	Obtención de Vestenamero.....	<b>48</b>
	<b>Esquema 16.</b>	Obtención de PDCP.....	<b>48</b>
	<b>Esquema 17.</b>	Estructura del <i>cis</i> -1,4-poliisopreno.....	<b>52</b>
	<b>Esquema 18.</b>	Estructura del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.....	<b>56</b>
	<b>Esquema 19.</b>	Estructura del SBR.....	<b>57</b>
	<b>Esquema 20.</b>	Hule vulcanizado.....	<b>62</b>
	<b>Esquema 21.</b>	Ejemplos de polifenoles: Taninos, Ligninas, Flavonoides.....	<b>67</b>
	<b>Esquema 22.</b>	Ejemplos de tocotrienoles.....	<b>68</b>
	<b>Esquema 23.</b>	Ejemplos de Terpenos y Terpenoides.....	<b>69</b>
	<b>Esquema 24.</b>	Transesterificación de triglicéridos con metanol.....	<b>71</b>
	<b>Esquema 25.</b>	Métodos empleados en la transesterificación de aceites o grasas...	<b>72</b>
	<b>Esquema 26.</b>	Método Hanus: reacciones para la determinación del índice de yodo.....	<b>78</b>

	<b>Esquema 27.</b>	Reacciones para determinar el yodo presente en el reactivo Hanus.....	<b>79</b>
	<b>Esquema 28.</b>	Descomposición de una solución de tiosulfato en medio ácido.....	<b>80</b>
	<b>Esquema 29.</b>	<b>Esquema 29.</b> Reacciones involucradas en la estandarización de la solución de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	<b>82</b>
<b>Capítulo 2:</b>			
<b>Capítulo 3:</b>	<b>Esquema 30.</b>	Degradación vía metátesis del <i>cis</i> -PB y HN empleando maleato de dimetilo como ATC.....	<b>111</b>
	<b>Esquema 31.</b>	Complejo acetoxi etilideno de rutenio, estabilizado por el oxígeno del carbonilo (Ru-O).....	<b>116</b>
	<b>Esquema 32.</b>	Complejación entre al catalizador de Grubbs de la segunda generación y la olefina maleato de dimetilo: <b>(a)</b> Complejo <i>carbometoxi carbeno de rutenio</i> estabilizado por el oxígeno del carbonilo (Ru-O), <b>(b)</b> coordinación entre el catalizador y el doble enlace olefínico y <b>(c)</b> coordinación entre el catalizador y el carbonilo olefínico.....	<b>117</b>
	<b>Esquema 33.</b>	Metátesis cruzada del <i>cis</i> -3-metil-2-penteno con maleato de dimetilo. Productos: <b>I</b> : 2-butenato de metilo, <b>II</b> : 3-metil-2-pentenoato de metilo, <b>III</b> : 2-buteno y <b>IV</b> : 3,4-dimetil-3-hexeno.....	<b>118</b>
	<b>Esquema 34.</b>	Metátesis cruzada del <i>cis</i> -3-metil-1-penteno con maleato de dimetilo. Productos: <b>V</b> : 2-propenoato de metilo, <b>VI</b> : 4-metil-2-hexenoato de metilo, <b>VII</b> : etileno y <b>VIII</b> : 3,6-dimetil-4-octeno.....	<b>120</b>
<b>Capítulo 4:</b>	<b>Esquema 35.</b>	Degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-PB empleando $\beta$ -pineno como ATC.....	<b>125</b>
	<b>Esquema 36.</b>	Composición y rendimiento de los productos obtenidos de la metátesis cruzada del <i>cis</i> -1,4-PB con $\beta$ -pineno.....	<b>129</b>
	<b>Esquema 37.</b>	Reacción de <i>self</i> -metátesis del $\beta$ -pineno.....	<b>133</b>
	<b>Esquema 38.</b>	Degradación vía metátesis del HN empleando $\beta$ -pineno como ATC.....	<b>135</b>
	<b>Esquema 39.</b>	Composición y rendimiento de los productos obtenidos de la metátesis cruzada del HN con $\beta$ -pineno.....	<b>139</b>
	<b>Esquema 40.</b>	Metátesis cruzada del <i>cis</i> -3-metil-2-penteno con $\beta$ -pineno. Productos: <b>G</b> : 2-etiliden-6,6-dimetil biciclo [3.1.1] heptano, <b>H</b> : 2-metil-1-buteno y <b>I</b> : 2- <i>sec</i> -butiliden-6,6-dimetil biciclo [3.1.1] heptano.....	<b>141</b>
<b>Capítulo 5:</b>	<b>Esquema 41.</b>	Productos de <i>self</i> -metátesis del aceite de soya (distribución relativa).....	<b>147</b>
	<b>Esquema 42.</b>	Degradación vía metátesis de los hules empleando aceite de soya como ATC.....	<b>151</b>
<b>Capítulo 6:</b>	<b>Esquema 43.</b>	Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho.....	<b>163</b>

	<b>Esquema 44.</b>	Ruta de síntesis de los catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio (III, IV y V).....	<b>178</b>
<b>Capítulo 7:</b>	<b>Esquema 45.</b>	Reacción de Transesterificación por catálisis básica.....	<b>188</b>
	<b>Esquema 46.</b>	Transesterificación por catálisis homogénea básica de los oligómeros de metátesis.....	<b>189</b>

## v. ÍNDICE DE FIGURAS

### Capítulo 1:

<b>Capítulo 2:</b>	<b>Figura 1.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.....	<b>97</b>
	<b>Figura 2.</b>	Espectro de RMN <sup>13</sup> C del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.....	<b>98</b>
	<b>Figura 3.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H del hule natural de Guatemala.....	<b>99</b>
	<b>Figura 4.</b>	Espectro de RMN <sup>13</sup> C del hule natural de Guatemala.....	<b>99</b>
	<b>Figura 5.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H del hule natural de Tabasco.....	<b>100</b>
	<b>Figura 6.</b>	Espectro de RMN <sup>13</sup> C del hule natural de Tabasco.....	<b>101</b>
	<b>Figura 7.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H del copolímero en bloque estireno-butadieno, con un porcentaje de estireno del 30%.....	<b>102</b>
	<b>Figura 8.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H del copolímero en bloque estireno-butadieno, con un porcentaje de estireno del 21%.....	<b>103</b>
	<b>Figura 9.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H en gel del hule de las llantas de desecho.....	<b>107</b>

### Capítulo 3:

<b>Figura 10.</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H de los oligómeros con grupos terminales <i>bis</i> -carbometoxi obtenidos de la degradación vía metátesis del <i>a</i> -PB, <i>b</i> -HNT y <i>c</i> -HNG.....	<b>113</b>
<b>Figura 11.</b>	Espectros de masas de los productos <b>I</b> : 2-butenato de metilo ( <b>a</b> ) y <b>II</b> : 3-metil-2-pentenoato de metilo ( <b>b</b> ), obtenidos de la metátesis cruzada del <i>cis</i> -3metil-2-penteno con maleato de dimetilo.....	<b>120</b>
<b>Figura 12.</b>	Espectro de RMN <sup>1</sup> H de la isomerización <i>cis/trans</i> del maleato de dimetilo a fumarato de dimetilo.....	<b>121</b>

### Capítulo 4:

<b>Figura 13.</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H: ( <b>a</b> ) <i>cis</i> -1,4-PB antes de ser degradado y ( <b>b</b> ) oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno (Reacción 5, Tabla 11).....	<b>127</b>
<b>Figura 14.</b>	Degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-PB ( $M_n = 9.5 \times 10^5$ , PDI=2.2) empleando $\beta$ -pineno como ATC, para obtener oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno.....	<b>128</b>
<b>Figura 15.</b>	Espectro de masas del trímero cíclico <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-dodecatrino, formado por metátesis intramolecular durante la degradación por metátesis intermolecular del <i>cis</i> -1,4-PB.....	<b>132</b>
<b>Figura 16.</b>	Espectros de RMN <sup>1</sup> H: ( <b>a</b> ) HN de Guatemala antes de ser degradado y ( <b>b</b> ) oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno (Reacción 9, Tabla 13).....	<b>137</b>
<b>Figura 17.</b>	Degradación vía metátesis del HN de Tabasco ( $M_n = 4.9 \times 10^5$ , PDI = 2.1) empleando $\beta$ -pineno como ATC, para obtener oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno.....	<b>138</b>
<b>Figura 18.</b>	Espectro de masas del trímero cíclico <i>trans,trans,trans</i> -1,5,9-trimetil-	

	1,5,9-dodecatrieno.....	141
<b>Figura 19.</b>	Espectro de masas del producto <b>G</b> : 2-etiliden-6,6-dimetil biciclo [3.1.1] heptano, obtenido de la metátesis cruzada del <i>cis</i> -3metil-2-penteno con $\beta$ -pineno.....	142
<b>Capítulo 5:</b>	<b>Figura 20.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ del aceite de soya. Estructura: modelo del aceite de soya con los tres ésteres insaturados más abundantes en su composición.....	146
	<b>Figura 21.</b> Cromatograma los oligómeros de la <i>self</i> -metátesis del aceite de soya....	148
	<b>Figura 22.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ de los productos de degradación del <i>cis</i> -1,4-PB empleando aceite de soya como ATC .....	153
	<b>Figura 23.</b> Cromatograma de gases de los productos de degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-PB empleando aceite de soya como ATC.....	154
	<b>Figura 24.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ de los productos de degradación del HNG empleando aceite de soya como ATC .....	156
	<b>Figura 25.</b> Cromatograma de GPC para los productos de degradación del copolímero SBS con 30% en peso de estireno. La distribución bimodal indica la presencia de dos fracciones: Fracción microbloques de estireno $M_n = 16,761$ ; PDI = 1.2 con 28% y Fracción de oligómeros de butadieno $M_n = 1,473$ ; PDI = 1.8 con 78%.....	157
	<b>Figura 26.</b> <b>Figura 26.</b> Espectros de RMN $^1\text{H}$ de los productos de degradación del copolímero en bloque SBS-30% empleando aceite de soya como ATC: <b>(a)</b> - Fracción oligómeros y <b>(b)</b> - Fracción microbloques .....	159
<b>Capítulo 6:</b>	<b>Figura 27.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ en gel del hule de las llantas de desecho.....	162
	<b>Figura 28.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ de los oligómeros obtenidos de la degradación vía metátesis del hule de la llantas, empleando 1,7-octadieno como ATC.....	166
	<b>Figura 29.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ de los oligómeros obtenidos de la degradación vía metátesis del hule de la llantas, empleando $\beta$ -pineno como ATC. % rendimiento 80.....	167
	<b>Figura 30.</b> Espectros de RMN $^1\text{H}$ de los oligómeros con grupos terminales <i>bis</i> -carbometoxi, obtenidos de la degradación del hule de la llantas.....	168
	<b>Figura 31.</b> Espectros de RMN $^1\text{H}$ : <b>(a)</b> isomerización <i>cis/trans</i> de la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-butenos, aislada de la reacción <b>7</b> y <b>(b)</b> Oligómeros con grupos con grupos terminales <i>bis</i> -acetoxi, formados de la degradación del hule de las llantas.....	170
	<b>Figura 32.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ de los oligómeros de bajo peso molecular (a) obtenidos de la degradación del hule de las llantas de desecho, empleando aceite de soya como ATC.....	174
	<b>Figura 33.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ del catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes trifenil fosfina.....	179
	<b>Figura 34.</b> Espectro de RMN $^1\text{H}$ del catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes triciclohexil fosfina <b>IV</b> .....	180
	<b>Figura 35.</b> Espectro de RMN $^{13}\text{C}$ del catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes triciclohexil fosfina <b>IV</b> .....	181

	<b>Figura 36.</b>	Espectro de RMN $^{31}\text{P}$ del catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes triciclohexil fosfina <b>IV</b> .....	<b>182</b>
	<b>Figura 37.</b>	Espectro de Rayos X del complejo carbeno vinilideno de rutenio <b>V</b> .....	<b>183</b>
	<b>Figura 38.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ del complejo carbeno vinilideno <b>V</b> , preparado usando <i>p</i> -cloro fenil acetileno como fuente de carbenos.....	<b>184</b>
	<b>Figura 39.</b>	Espectro de RMN $^1\text{H}$ de los productos de degradación del hule de las llantas de desecho, empleando aceite de soya como ATC.....	<b>186</b>
<b>Capítulo 7:</b>	<b>Figura 40.</b>	Espectros de RMN $^1\text{H}$ de los ésteres metílicos obtenidos por transesterificación del: <b>(a)</b> aceite de soya, <b>(b)</b> de oligómeros de metátesis del PB, <b>(c)</b> de oligómeros de metátesis del HNG y <b>(d)</b> de oligómeros del copolímero SBS.....	<b>192</b>
	<b>Figura 41.</b>	Espectros de RMN $^1\text{H}$ de los ésteres metílicos obtenidos por transesterificación de los oligómeros de metátesis del hule de las llantas.....	<b>193</b>

## vi. ÍNDICE DE TABLAS

<b>Capítulo 1:</b>	<b>Tabla 1.</b>	Producción mundial de hule natural.....	<b>53</b>
	<b>Tabla 2.</b>	Consumo mundial de hule natural.....	<b>53</b>
	<b>Tabla 3.</b>	Formulaciones empleadas para la elaboración de llantas. Base 100 partes de hule.....	<b>61</b>
	<b>Tabla 4.</b>	Clasificación de los Terpenos.....	<b>70</b>
<b>Capítulo 2:</b>	<b>Tabla 5.</b>	Características del tamiz.....	<b>104</b>
	<b>Tabla 6.</b>	Determinación del tamaño de partícula del hule de las llantas.....	<b>104</b>
	<b>Tabla 7.</b>	Composición del hule de las llantas determinada por análisis elemental.	<b>105</b>
	<b>Tabla 8.</b>	% de hinchamiento del hule de las llantas empleando diversos disolventes.....	<b>106</b>
<b>Capítulo 3:</b>	<b>Tabla 9.</b>	Degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-PB, HNT y HNG, empleando maleato de dimetilo como ATC.....	<b>112</b>
	<b>Tabla 10.</b>	Productos de la metátesis cruzada entre <i>cis</i> -3-metil-2-penteno y maleato de dimetilo.....	<b>119</b>
<b>Capítulo 4:</b>	<b>Tabla 11.</b>	Degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-PB empleando $\beta$ -pineno como ATC.....	<b>126</b>
	<b>Tabla 12.</b>	Productos de degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-PB empleando $\beta$ -pineno como ATC.....	<b>130</b>
	<b>Tabla 13.</b>	Degradación vía metátesis del HNT y HNG empleando $\beta$ -pineno como ATC.....	<b>136</b>
	<b>Tabla 14.</b>	Productos de degradación vía metátesis del HN empleando $\beta$ -pineno como ATC.....	<b>140</b>
<b>Capítulo 5:</b>	<b>Tabla 15.</b>	Composición del aceite de soya.....	<b>145</b>
	<b>Tabla 16.</b>	Composición de los oligómeros de <i>self</i> -metátesis del aceite de soya.....	<b>149</b>
	<b>Tabla 17.</b>	Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales empleando aceite de soya como ATC.....	<b>152</b>
	<b>Tabla 18.</b>	Composición de los productos de degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-PB empleando aceite de soya como ATC.....	<b>155</b>
<b>Capítulo 6:</b>	<b>Tabla 19.</b>	Composición del hule de las llantas de desecho.....	<b>161</b>

	<b>Tabla 20.</b>	<b>Tabla 20.</b> Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho empleando diversos ATC. Condiciones: catalizadores de Grubbs (I) y (II), relación molar hule/ATC = 1:1, sin disolvente, tiempo de reacción 24 horas, temperatura 45 °C.....	<b>164</b>
	<b>Tabla 21.</b>	Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho empleando aceite de soya como ATC.....	<b>171</b>
	<b>Tabla 22.</b>	Composición de los <b>oligómeros</b> obtenidos de la degradación del hule de las llantas empleando aceite de soya como ATC (reacción <b>3</b> , Tabla 21).....	<b>173</b>
	<b>Tabla 23.</b>	Composición del <b>hule no degradado</b> (reacción <b>3</b> , Tabla 1).....	<b>173</b>
	<b>Tabla 24.</b>	Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho empleando aceite de soya como ATC.....	<b>185</b>
<b>Capítulo 7:</b>	<b>Tabla 25.</b>	Reacciones de transesterificación del aceite de soya y de los oligómeros de metátesis.....	<b>191</b>
	<b>Tabla 26.</b>	Composición de los productos de transesterificación de los oligómeros de metátesis del SBS (reacción <b>6</b> , Tabla 25) empleando aceite de soya como ATC.....	<b>195</b>
	<b>Tabla 27.</b>	Composición de los productos de transesterificación de los oligómeros de metátesis del hule de las llantas (reacción <b>2</b> , Tabla 25) empleando aceite de soya como ATC.....	<b>196</b>
	<b>Tabla 28.</b>	Composición los productos de la reacción <b>2</b> , Tabla 25.....	<b>197</b>
	<b>Tabla 29.</b>	Resultados de las titulaciones y determinación del índice de yodo.....	<b>198</b>

## **vii. JUSTIFICACIÓN**

La conservación de los recursos naturales y de la defensa del medio ambiente demandan realizar una investigación que permita lograr la degradación y el reciclaje de los diversos materiales a base de hules, en forma amigable con el medio ambiente; para obtener productos de alto valor comercial.

Actualmente, se elabora una gran cantidad de artículos a base de hules tanto naturales como industriales, los cuales después de ser utilizados; son desechados sin ningún tratamiento. Así, son elaborados más de 40,000 artículos a base de hule natural, un recurso natural renovable muy importante. Por otro lado, los hules industriales como el polibutadieno y el copolímero estireno-butadieno, son sintetizados a partir de hidrocarburos obtenidos del petróleo, un recurso natural no renovable. En 2009 la producción mundial de hule ascendió a 23.6 millones de ton, siendo sin lugar a duda las llantas, el principal producto elaborado; destinándose para ello el 70% de la producción anual mundial.

Las llantas de desecho representan un serio problema de contaminación a nivel mundial. En USA son desechados 300 millones de llantas/año y en la Comunidad Europea una cifra similar. En México son desechadas 25 millones de llantas/año de las cuales el 91% no reciben ningún tratamiento y van a parar a tiraderos a cielo abierto ocasionando graves problemas como la contaminación del agua del manto freático, permitiendo la proliferación de fauna nociva como el mosquito del dengue (un problema de salud en 21 de los 32 Estados) y, por el riesgo de incendio. Una vez que ha iniciado un incendio es difícil de controlar y son emitidas una gran cantidad de sustancias contaminantes como: dióxido de carbono CO<sub>2</sub> (gas de invernadero), óxidos de nitrógeno NO<sub>x</sub> y azufre SO<sub>x</sub> (responsables de la lluvia ácida); hidrocarburos aromáticos policíclicos, benceno, dioxinas y furanos (cancerígenos, mutagénicos, altamente persistentes y prohibidas por el Convenio de Estocolmo). Así como, metales pesados como zinc, cromo, mercurio, cadmio, níquel, arsénico, etc. Al menos 34 de estas sustancias están consideradas por la EPA (*US Environmental Protection Agency*), altamente peligrosas para el ser humano.

Como una posible salida a este problema, en México se ha permitido a las industrias cementeras quemar las llantas de desecho. Esta lamentable práctica no debería ser permitida especialmente en el D.F., por que como se ha mencionado, se genera una mezcla compleja de gases contaminantes muy difícil de separar y; es emitida a la atmósfera.

Por otro lado, uno de los métodos que sido empleando a nivel mundial para el reciclaje de las llantas es la Pirólisis. Mediante éste método, el hule es transformado en una mezcla de hidrocarburos: desde gases como el metano (contribuye 23 veces más al efecto invernadero que el CO<sub>2</sub>), hidrocarburos como la gasolina, hasta asfaltenos. Las desventajas de este método son los bajos rendimientos y los altos costos por la dificultad para separar los productos, las altas temperaturas (300 °C) y la presión de vacío. En 2003 fue cerrada la última planta de Pirólisis que operaba en el mundo, en Korea del Sur. Actualmente, no existe un método que permita el reciclaje de los desechos a base de hule y su transformación en productos de alto valor comercial.

Por ello, el objetivo de la presente investigación es efectuar la degradación vía metátesis de los hules, tanto naturales como industriales, así como de los desechos a base de hules; con la finalidad de obtener productos de alto valor comercial. Las degradaciones se realizarán empleando catalizadores complejos carbenos alquilidenos disponibles comercialmente y, catalizadores complejos carbenos vinilidenos sintetizados en nuestro laboratorio, Así, nuestro grupo de investigación es pionero a nivel mundial en la síntesis de dichos catalizadores, usando una ruta basada en el uso de derivados de fenil acetileno, accesibles y no tóxicos. La ruta tradicional emplea fenil diazometano, de naturaleza peligrosa.

Así, se propone efectuar la degradación vía metátesis de los hules empleando olefinas como: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y maleato de dimetilo, para obtener oligómeros con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-carbometoxi; los cuales pueden ser fácilmente cambiados por grupos *bis*-hidroxi. Dichos oligómeros son conocidos como telequéricos y actualmente, han incrementado su demanda por que pueden ser empleados en la síntesis de polímeros de condensación como los poliuretanos y copolímeros en bloque, por que pueden ser empleados como agentes entrecruzantes, etc.

Recientemente está emergiendo una nueva filosofía química llamada *Química verde* o *Química sostenible*, la cual implica el diseño de productos y procesos enfocados a la reducción o eliminación de productos químicos peligrosos, tanto para el medio ambiente como para el ser humano.

Así, la presente investigación posee un especial interés debido a que cumple con los preceptos de la *Química verde*, por que además de proponerse una ruta para el reciclaje de los desechos a base de hule para obtener productos de alto valor comercial; se propone que las degradaciones no sólo se realicen empleando olefinas como ocurre tradicionalmente; sino que también sean empleadas sustancias naturales renovables.

Como es sabido, muchas sustancias naturales renovables además de mostrar baja toxicidad, poseen dobles enlaces carbono-carbono y por ello pueden participar en metátesis. Ejemplos de estas sustancias son los terpenos como el  $\beta$ -pineno y, los aceites naturales como el aceite de soya; los cuales serán empleados por primera vez en esta investigación, en la degradación vía metátesis de hules.

Los terpenos se encuentran disponibles en grandes cantidades, el  $\alpha$ - y  $\beta$ -pineno son extraídos del aceite de trementina (350,000 ton/año) y son ampliamente utilizados para la síntesis de sabores y fragancias.

El aceite de soya es el cultivo oleaginosos más importante a nivel mundial (219 millones ton/año) y actualmente está siendo ampliamente utilizado para la síntesis de biodiesel, especialmente por que recibe fuertes apoyos debido a que no computa a las emisiones de CO<sub>2</sub> (Protocolo de Kioto) y por que son reducidas las emisiones de NO<sub>x</sub>, hidrocarburos, “smog” y compuestos mutagénicos.

Así, se propone efectuar la degradación vía metátesis de los hules en presencia de aceite de soya para obtener oligómeros, que después de una transesterificación; pueden ser empleados en la síntesis de productos de alto valor comercial, como biocombustibles.

## **viii. HIPÓTESIS**

La conservación de los recursos naturales y la defensa del medio ambiente demandan realizar una investigación que tenga como finalidad, lograr el reciclaje de los diversos desechos a base de hules y, para ello, se ha pensado en la metátesis olefinica por que gracias a los catalizadores de nueva generación, es posible tener control sobre los productos obtenidos, entre otras ventajas. Así, en la presente investigación se consideró:

- a. Efectuar la degradación vía metátesis de los hules empleado catalizadores de nueva generación, en presencia de olefinas altamente funcionalizadas como maleato de dimetilo y *cis*-1-4-diacetoxi-2-buteno, para obtener oligómeros telequéricos lo cuales pueden ser utilizados como agentes entrecruzantes, como aditivos para mejorar las propiedades térmicas y mecánicas y como componentes clave en la síntesis de polímeros de condensación.
- b. Una vez demostrada la tolerancia de los catalizadores de metátesis a olefinas con grupos carbonilos. Se procederá a realizar la degradación de los hules, en ausencia de disolventes, empleando aceite de soya como ATC; con la finalidad de obtener productos de alto valor comercial como los biocombustibles.
- c. Además, se explorará la efectividad de los catalizadores de nueva generación en la degradación vía metátesis de los hules, empleado  $\beta$ -pineno como ATC, una sustancia renovable y ampliamente disponible; para obtener oligómeros que pueden ser empleados en la elaboración de biocombustibles y otros productos químicos.
- d. Así, además de emplear los catalizadores alquilidenos de rutenio disponibles comercialmente, se realizará la síntesis de nuevos catalizadores carbenos vinilidenos de rutenio y se emplearán en la degradación de desechos a base de hules; para obtener productos de alto valor comercial como hule reutilizable, negro de humo y oligómeros.

Con base en estas hipótesis se establecieron los siguientes objetivos:

## **ix. OBJETIVOS**

### **Objetivo Principal:**

Efectuar la degradación vía metátesis hule natural, polibutadieno, copolímero estireno-butadieno y desechos industriales a base de hules tales como las llantas, sintetizando y empleando catalizadores de nueva generación, en presencia de diversos ATC; con la finalidad de obtener productos de alto valor comercial.

### **Objetivos Particulares:**

- Degradar vía metátesis el *cis*-1,4-polibutadieno y el hule natural empleando olefinas altamente funcionalizadas como maleato de dimetilo, con la finalidad de obtener oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi, oligómeros telequéricos. Confirmar estos resultados mediante la metátesis cruzada entre el maleato de dimetilo y el *cis*-3-metil-2-penteno, modelo de hule natural.
- Degradar vía metátesis el *cis*-1,4-polibutadieno y el hule natural, en presencia y ausencia de disolventes, empleando como catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio y  $\beta$ -pineno como ATC; para obtener oligómeros con grupos funcionales terminales monoterpeno.
- Degradar vía metátesis el *cis*-1,4-polibutadieno, el hule natural, el copolímero estireno-butadieno y desechos a base de hules (llantas), en ausencia de disolventes, empleando catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio y aceite de soya como ATC; para obtener oligómeros que pueden ser transformados por transesterificación en ésteres metílicos; componentes clave de los biocombustibles.
- Degradar vía metátesis desechos a base de hules (llantas), en ausencia de disolventes, empleando como catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio y diversas olefinas como: 1,7-octadieno,  $\beta$ -pineno, *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y maleato de dimetilo; con la finalidad de obtener oligómeros telequéricos.

- Sintetizar complejos carbenos vinilidenos de rutenio y emplearlos como catalizadores en la de degradación vía metátesis de desechos a base de hules (llantas), empleando aceite de soya como ATC; para obtener hule reutilizable, negro de humo y oligómeros de bajo peso molecular, útiles para la elaboración de productos de alto valor comercial.

### 1.1 - ASPECTOS GENERALES DE LA REACCIÓN DE METÁTESIS

La palabra metátesis proviene de los vocablos griegos “*metá*” cambio y “*tíhemi*” lugar y en química es aplicada a las reacciones en las que dos moléculas intercambian átomos, específicamente; los átomos de los dobles enlaces carbono-carbono son re-arreglados en presencia de complejos metal carbenos (Esquema 1).<sup>[1]</sup> La reacción de metátesis fue mencionada por primera vez en una patente<sup>[2]</sup> y utilizada en los años sesenta, en algunos procesos industriales;<sup>[3-4]</sup> siendo Calderón y colaboradores quienes acuñaran el término “*metátesis*”.



**Esquema 1.** Reacción de metátesis.

Una de las principales características de la metátesis olefínica es que el número de dobles enlaces se conservan en los productos de reacción. Además, las reacciones de metátesis representan un verdadero equilibrio cuyo sentido depende de factores cinéticos y termodinámicos y, gracias a que todas las especies formadas durante el intercambio de dobles enlaces alcanzan dicho equilibrio,<sup>[5-6]</sup> es posible calcular los parámetros termodinámicos de las reacciones ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$ ), predecir la constante de equilibrio ( $K$ ) y las distribuciones de productos.

Gracias al desarrollo de las nuevas generaciones de catalizadores, la metátesis ha emergido como una poderosa herramienta debido a su versatilidad; ha permitido la síntesis de compuestos cíclicos y acíclicos, monómeros y polímeros especiales, productos naturales y productos en química fina.<sup>[7]</sup>

## HISTORIA DE LA METÁTESIS

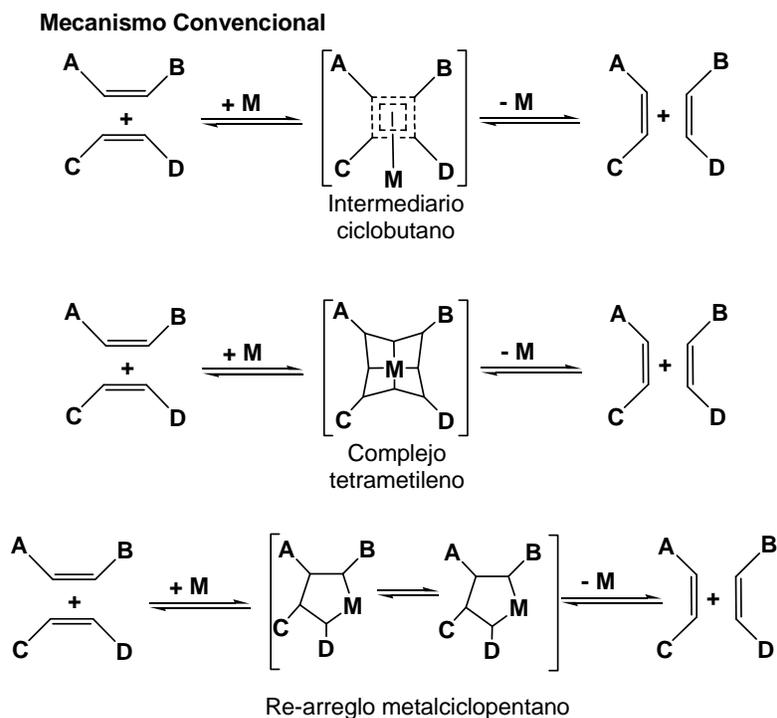
La metátesis olefínica fue observada por primera vez por químicos industriales en 1950. En 1956, H. S. Eleuterio del departamento de Petroquímica de DuPont, obtuvo a partir de propileno, una mezcla de gases formada por etileno, propileno y 1-buteno, empleando un catalizador de molibdeno y aluminio. Químicos de otras compañías petroquímicas obtuvieron los mismos resultados desconcertantes: *a*- En 1960, E. F. Peters y B. L. Evinger de la Standar Oil Co., Indiana, obtuvieron a partir de propileno una mezcla de etileno y butenos, empleando óxido de molibdeno sobre alúmina y triisobutil aluminio <sup>[8]</sup> y; *b*- en 1964, R. L. Banks y G. C. Bailey del la Phillips Petroleum, Bartlesville, Okla., reportaron la disproporción de propileno a etileno y butenos usando como catalizador hexacarbonil tungsteno soportado en alumina. <sup>[2]</sup>

En 1967 N. Calderón, *et. al.*, de la Goodyear Tire & Rubber, Akron, Ohio, explicaron qué, los inesperados productos son debidos a la ruptura y reformación de los dobles enlaces olefínicos y llamaron a la reacción “*metátesis olefínica*”. <sup>[4]</sup> Además, descubrieron una serie de catalizadores Tipo Ziegler capaces de efectuar metátesis:  $\text{MoCl}_5/\text{EtAl}_3$ ,  $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$ . <sup>[9-10]</sup> En forma independiente J. C. Mol y colaboradores de la Universidad de Ámsterdam, Holanda, llegaron a las mismas conclusiones. <sup>[11]</sup>

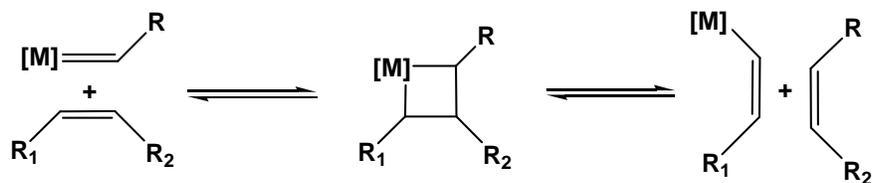
Por otro lado, el primer intento por explicar el mecanismo involucrado en la metátesis olefínica fue propuesto por N. Calderón y fue conocido como “Mecanismo Convencional”; e involucraba la formación de un complejo intermediario ciclobutano con el metal. <sup>[12]</sup> Otros mecanismos propuestos para la metátesis olefínica fueron los siguientes: *a*- En 1971, R. Pettit entonces profesor de Química en la Universidad de Austin, Texas, propuso la formación de un complejo tetrametileno, en el cual cuatro unidades metileno se unían al átomo metálico central <sup>[13]</sup> y; *b*- En 1972, R. H. Grubbs propone un mecanismo basado en el re-arreglo de un intermediario metalciclopentano. <sup>[14]</sup> (Esquema 2).

Los mecanismos mencionados anteriormente fueron desechados a favor del Mecanismo Metal carbeno propuesto en 1971, por dos químicos del French Petroleum Institute: Y. Chauvin y J.-L. Hérisson. Ellos, sugirieron que la metátesis olefínica es iniciada por un

metal carbeno. El metal carbeno reacciona con la olefina para formar un intermediario metalciclobutano, el cual se rompe para formar una nueva olefina y un nuevo metal carbeno, que propagará la reacción.<sup>[15]</sup> Este mecanismo es mostrado en el Esquema 3.



**Esquema 2.** Mecanismos propuestos para la metátesis olefínica, actualmente no aceptados.



**Esquema 3.** Mecanismo Metal carbeno, actualmente aceptado para la metátesis.

Para proponer éste mecanismo Chauvin se basó en 3 artículos publicados en 1964. El primero publicado por Fisher de la Universidad de Munich, Alemania, trataba sobre un nuevo tipo de enlace metal-carbono ejemplificado en el metal carbeno del (metilmetoxicarbeno) pentacarbonil tungsteno  $(CO)_5W=C(CH_3)(OCH_3)$ .<sup>[16]</sup> El segundo, publicado por G. Natta del Industrial Chemistry Research Institute en Milán, Italia; describía la metátesis por apertura de anillo ROMP del ciclopentadieno empleando

triethylaluminio y hexafluoruro de tungsteno <sup>[17]</sup> y; el tercero publicado por Banks y Bailey de Phillips Petroleum; hablaba de la disproporción del propileno. <sup>[2]</sup> Con estos 3 artículos que aparentemente no tenían nada en común, Chauvin concluyó que la polimerización del ciclopenteno y la disproporción del propileno, son la misma reacción y por lo tanto involucran el mismo intermediario, el metal carbeno descrito por Fisher.

Así, para brindar un mayor soporte al Mecanismo Metal carbeno, Chauvin y Hérisson estudiaron diversas reacciones entre olefinas cíclicas y acíclicas y, encontraron que los principales productos de la metátesis entre el ciclopenteno y el 2-penteno son los dienos C<sub>9</sub>, C<sub>10</sub> y C<sub>11</sub> en relación 1:2:1, respectivamente. Estos resultados estaban acorde con el mecanismo propuesto y divergían de los resultados propuestos por el Mecanismo Convencional, el cual predice solamente la formación del dieno C<sub>10</sub>. Sin embargo, al efectuar la reacción entre el cicloocteno y el 1-penteno, en lugar de formarse los 3 productos esperados, prácticamente fue obtenido el dieno C<sub>13</sub>; es decir, el único producto predicho por el Mecanismo Convencional. Debido a que los resultados de ésta reacción no pudieron ser explicados por el mecanismo propuesto por Chauvin, J. C. Mol concluye que, la hipótesis de Chauvin no excluye otros mecanismos.

En 1972 el grupo investigación del Dr. B. A. Dolgoplosk en Moscú, publicó otro artículo estableciendo claramente que el mecanismo involucrado en la reacción de metátesis es el Mecanismo Metal carbeno. <sup>[18]</sup>

Un año después Chauvin mostró que pequeñas cantidades de propileno son formadas a partir de 2-buteno en presencia de hexafluoruro de tungsteno y metil litio o tetrametil estaño. El propileno es obtenido porque durante la reacción es formada la especie W=CH<sub>2</sub>, la cual reacciona vía metátesis con el 2-buteno. <sup>[19]</sup> Por otro lado, en 1975 Grubbs publicó un artículo a favor del Mecanismo Metal carbeno, <sup>[20]</sup> basándose en el uso de olefinas etiquetadas isotópicamente; en lugar de usar olefinas con distintos sustituyentes como lo hiciera Chauvin. Sin embargo, la prueba contundente a favor del Mecanismo metal carbeno fue publicada en 1975 por Katz, quién realizó un estudio cinético sobre la metátesis olefinica y encontró que, de la reacción entre un alqueno cíclico y un alqueno acíclico es

posible obtener tres productos o uno, dependiendo de la estabilidad de los carbenos intermediarios. Esto explica los resultados obtenidos anteriormente por Chauvin y resolvían la controversia sobre el Mecanismo Metal carbeno. <sup>[21]</sup> Así mismo, Katz señaló la importancia de emplear complejos metal carbeno en la reacción de metátesis, por lo que propuso su síntesis y uso como iniciadores y; predijo que los complejos metal carbino podrían ser empleados como iniciadores en la metátesis de acetilenos. <sup>[22]</sup>

Un año más tarde Katz reportó el uso del primer complejo metal-carbeno aislado, el (difencilcarbeno) pentacarboniltungsteno, en la metátesis de etilenos asimétricamente sustituidos <sup>[23]</sup> y en la síntesis de polímeros perfectamente alternados a partir de los monómeros: 1-metilciclobuteno y *trans*-1-metil-cicloocteno. <sup>[24]</sup> Así mismo, demostró que los complejos metal carbeno inician la polimerización de varias olefinas cíclicas <sup>[25]</sup> y que otro carbeno, el metóxilfenilcarbeno pentacarboniltungsteno, funge como iniciador en la polimerización de ciclobuteno y de norborneno. <sup>[26]</sup>

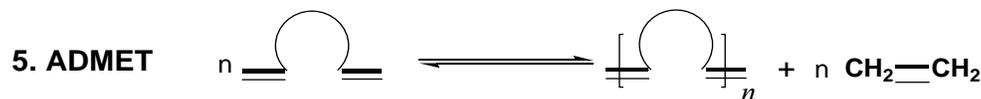
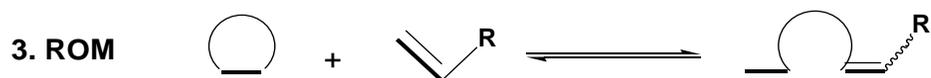
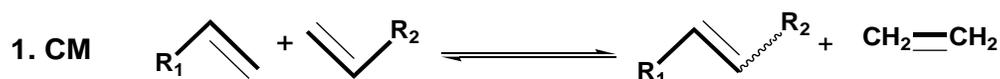
Cinco años después, Schrock confirmó la predicción de Katz al preparar complejos metal carbino de tungsteno y emplearlos en la metátesis de acetilenos, obteniendo los productos esperados. <sup>[27]</sup> Así mismo, Schrock concluyó que los complejos metal carbeno también pueden ser empleados en la polimerización de acetilenos. Esta ruta para producir poliacetileno fue propuesta por primera vez por T. Masuda y colaboradores, quienes polimerizaron fenil acetileno con hexacloruro de tungsteno o pentacloruro de molibdeno. <sup>[28]</sup>

En 1974, Schrock publicó un artículo sobre complejos a base de tantalio, estos complejos son conocidos como complejos Tipo Schrock y difieren de los complejos Tipo Fisher, por el alto estado de oxidación del metal. <sup>[29]</sup> Ambos Tipos de complejos carbenos son descritos más adelante. En 1980, Schrock reportó la metátesis del 2-penteno con complejos del tipo  $[P(CH_3)_3](O\text{-}tert\text{-}C_4H_9)_2(Cl)M=C(H)(tert\text{-}C_4H_9)$   $M=Nb$  o  $Ta$ . <sup>[30]</sup>

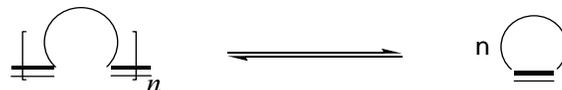
Finalmente, a partir de la década de los 90's la metátesis ha experimentado un vertiginoso desarrollo, gracias a la síntesis de los catalizadores alquilidos y vinilidos de rutenio. Dichos catalizadores y los avances logrados gracias a ellos, son descritos a continuación.

## REACCIONES DE METÁTESIS

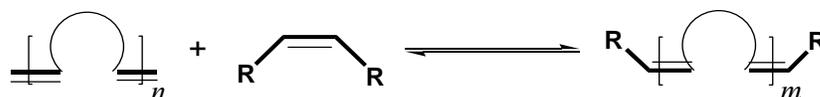
La metátesis ha demostrado ser una reacción versátil, ha sido exitosamente empleada en la síntesis de moléculas pequeñas a partir de olefinas acíclicas, vía metátesis cruzada (CM) y vía metátesis por cierre de anillo (RCM), así como a partir de olefinas cíclicas, vía metátesis por apertura de anillo (ROM). También ha sido exitosamente empleada en la síntesis de diversos materiales poliméricos vía polimerización por metátesis por apertura de anillo (ROMP) y polimerización por metátesis de dienos acíclicos (ADMET). Finalmente, la metátesis ha sido empleada en la depolimerización o degradación de diversos polialquenameros, siendo ésta vía intramolecular o vía intermolecular; para obtener diversos oligómeros cíclicos y acíclicos, respectivamente (Esquema 4).



### 6. DEPOLIMERIZACIÓN (intramolecular)



### 7. DEPOLIMERIZACIÓN (intermolecular)



Esquema 4. Tipos de reacciones de metátesis.

**CM.** La metátesis cruzada se ha convertido en una herramienta clave para resolver problemas de síntesis en Química Orgánica, especialmente para la síntesis de moléculas pequeñas las cuales puede estar funcionalizadas. <sup>[31-32]</sup>

**RCM.** La Metátesis por cierre de anillo de  $\alpha$ ,  $\omega$ -dienos ha sido empleada para sintetizar olefinas cíclicas. <sup>[33-34]</sup> En contraste con la ROMP, la RCM es entálpicamente desfavorecida. La formación del anillo está limitada por la tensión relativa en el mismo. Así, olefinas altamente tensionadas como el norborneno, no pueden ser sintetizadas por RCM; a diferencia de las cicloolefinas de 6, 7 y 8 átomos de carbono y compuestos con varios anillos que han sido exitosamente sintetizados. <sup>[35]</sup> Además, la RCM es un paso clave en la síntesis de muchos productos naturales. <sup>[36]</sup>

**ROM.** La metátesis por apertura de anillo entre una olefina cíclica y una acíclica permite obtener dienos. Durante la reacción todas las especies alcanzan el equilibrio. En éste sentido han sido publicados varios artículos sobre la ROM del ciclooctadieno, <sup>[37]</sup> ciclohexeno, <sup>[38]</sup> 1,5-dimetil ciclooctadieno <sup>[39]</sup> y norborneno. <sup>[40]</sup>

**ROMP.** La polimerización vía metátesis por apertura de anillo permite la conversión de cicloolefinas en polialquenos. <sup>[1]</sup> Esta reacción es controlada entálpicamente por que se libera la tensión del anillo asociada con el monómero. De esta forma, cicloalquenos tales como norbornenos, <sup>[41-42]</sup> ciclobutenos <sup>[43]</sup> y barrelenos <sup>[44]</sup> han sido exitosamente polimerizados usando una gran variedad de catalizadores. En contraste, monómeros que poseen relativamente baja tensión, tales como ciclopentenos, son difíciles de polimerizar y pocos catalizadores son capaces de polimerizar tales monómeros. <sup>[45]</sup> Las ventajas de la ROMP son que la funcionalidad y el peso molecular de los polímeros pueden ser controlados y, que puede ser usada en polimerizaciones vivientes y en la síntesis de copolímeros en bloque vía adición secuencial de los monómeros. <sup>[46]</sup> Así, mediante ROMP pueden ser sintetizados polímeros altamente entrecruzados, <sup>[45]</sup> polímeros conductores, <sup>[47-48]</sup> polímeros solubles en agua, <sup>[49]</sup> polímeros con actividad biológica, <sup>[50]</sup> polímeros con grupos terminales funcionales (telequéricos) <sup>[51-60]</sup> y polímeros para la elaboración de membranas para la separación de gases. <sup>[61-62]</sup>

**ADMET.** La metátesis de dienos acíclicos es una reacción de policondensación a través de la cual olefinas  $\alpha$ ,  $\omega$ -insaturadas son transformadas en polialquenos, formándose etileno como subproducto. <sup>[63-64]</sup> Así, vía ADMET han sido polimerizados el 1,5-hexadieno y el 1,9-decadieno empleando el sistema catalítico  $WCl_6/AlEtCl_2$ , para obtener polibutadieno y polioctenamer; respectivamente. <sup>[65]</sup> También, el 1,5-hexadieno ha sido polimerizado empleando como catalizadores  $WCl_6/SnMe_4/n$ -propil y catalizadores tipo Schrock. <sup>[66]</sup> Por otro lado, la ADMET ha sido empleada en la síntesis de copolímeros en bloque a partir del 1,5-hexadieno y 1,9-decadieno. <sup>[67]</sup>

**DEPOLIMERIZACIÓN.** Las reacciones de depolimerización o degradación pueden ocurrir a través de dos rutas, vía intramolecular y vía intermolecular; <sup>[1, 68]</sup> obteniéndose a partir de un polímero insaturado, un conjunto de oligómeros cíclicos y un conjunto de oligómeros lineales con una, dos o más unidades monoméricas; respectivamente.

La reacción de depolimerización por metátesis vía intramolecular ocurre a bajas concentraciones del polímero en el disolvente y, rápidamente es alcanzado el equilibrio; formándose un conjunto de oligómeros cíclicos. <sup>[69-72]</sup>

La reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular es realizada a altas concentraciones del polímero en el disolvente, en presencia de una olefina lineal la cual actúa como agente de transferencia de cadena (ATC), es decir, la olefina permite controlar la longitud de la cadena oligomérica y por ende, el peso molecular de los oligómeros; a través de la relación polímero/olefina (pol/ol) empleada en la reacción. Así, cuando es empleada la relación pol/ol=1:1 es posible obtener como producto principal el dieno monomérico, es decir, un compuesto formado por una unidad monomérica y una unidad olefínica, la cual se adiciona en ambos extremos de los oligómeros, en forma de grupos terminales. Una ventaja adicional es que cuando la olefina empleada como ATC se encuentra funcionalizada, es posible obtener oligómeros telequéricos, es decir, oligómeros con peso molecular controlado, estructura definida, pero sobre todo funcionalidad cercana a dos ( $f_n = 2$ ).

Así, han sido publicados varios artículos sobre la depolimerización por metátesis vía intermolecular del *cis*-1,4-polibutadieno y del *cis*-1,4-poliisopreno <sup>[73-75]</sup> en presencia de diversos ATC, <sup>[73, 76]</sup> obteniéndose diversos oligómeros funcionalizados (telequéricos) y no funcionalizados, llegándose a la obtención del dieno monomérico. <sup>[76-78]</sup> Dentro de los telequéricos que han sido reportados se encuentran los oligómeros con grupos funcionales terminales *bis*-cloro alil, <sup>[79]</sup> *bis*-acetoxi, <sup>[79]</sup> diéster <sup>[80]</sup> y dialilsilanos, <sup>[81]</sup> entre otros. Por otro lado, existen pocos reportes sobre la depolimerización del hule natural debido a que este contiene impurezas las cuales pueden causar la desactivación de los catalizadores de metátesis. <sup>[79, 82]</sup> Finalmente, es importante señalar que siempre está latente la posibilidad de que durante la depolimerización por metátesis vía intermolecular se formen algunos oligómeros cíclicos, presentándose así, la depolimerización intramolecular como una reacción secundaria.

## CATALIZADORES DE METÁTESIS

En décadas recientes han sido reportados un gran número de catalizadores homogéneos y heterogéneos, multicomponentes o de un sólo componente, para metátesis olefínica. <sup>[83]</sup> Ejemplos de catalizadores heterogéneos multicomponentes que han sido empleados son: MoO<sub>3</sub>/CoO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>/Si<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; siendo la temperatura de reacción fuertemente dependiente del metal del catalizador. Por ejemplo, el sistema catalítico Co/Mo es activo a 150°C, pero otros sistemas requieren temperaturas mayores a 300 °C.

Por otro lado, los sistemas catalíticos homogéneos multicomponentes conocidos como sistemas clásicos, están formados por un compuesto de un metal de transición, un segundo componente llamado cocatalizador y algunas veces es adicionado un tercer compuesto llamado promotor. Los compuestos de metales de transición comúnmente empleados están basados en cloruros, óxidos u oxiclорuros de molibdeno Mo, rutenio Ru, tungsteno W, renio Re, osmio Os, iridio Ir, titanio Ti, vanadio V, cromo Cr, cobalto Co, niobio Nb, rodio Rh, o tantalio Ta. Estos compuestos son efectivos por sí mismos a temperatura ambiente, pero su actividad aumenta considerablemente al adicionar un cocatalizador y un promotor.

Los cocatalizadores típicamente empleados son compuestos organometálicos (ácidos de Lewis) como:  $\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{AlCl}_2$ ,  $\text{R}_3\text{Al}$  y  $\text{R}_4\text{Sn}$  ( $\text{R}$  = fenil Ph, metil Me, etil Et, butil Bu); en tanto que los promotores comúnmente empleados son compuestos que contiene oxígeno como ( $\text{ROH}$ ,  $\text{ROR}$ ,  $\text{O}_2$ ): oxígeno  $\text{O}_2$ , etanol  $\text{EtOH}$ , fenol,  $\text{PhOH}$ , etc.

Los sistemas clásicos basados en sales de metales de transición son fácilmente obtenidos, pero no es muy claro cual es el componente catalíticamente activo, ya que sólo una parte del metal está directamente involucrado en el proceso catalítico. Algunos ejemplos de éstos sistemas catalíticos clásicos son:  $\text{WCl}_6/\text{EtOH}/\text{EtAlCl}_2$ ,  $\text{WCl}_6/\text{Et}_2\text{O}/\text{R}_4\text{Sn}$ ,  $\text{MoCl}_2(\text{NO})_2(\text{PR}_3)_2/\text{RAlCl}_2$  y  $\text{ReCl}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$ .<sup>[83]</sup> Además, dentro de estos sistemas están incluidos los catalizadores tipo Ziegler–Natta como  $\text{TiCl}_4/\text{AlR}_3$ .<sup>[84]</sup>

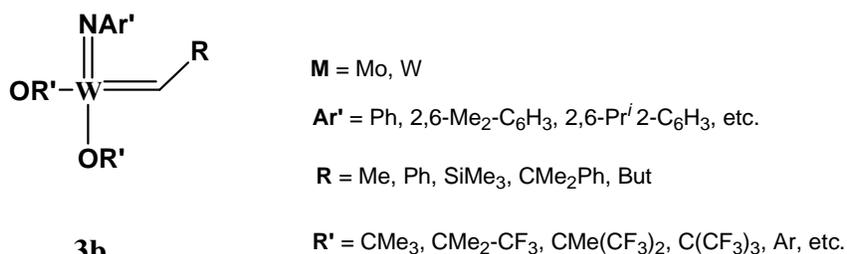
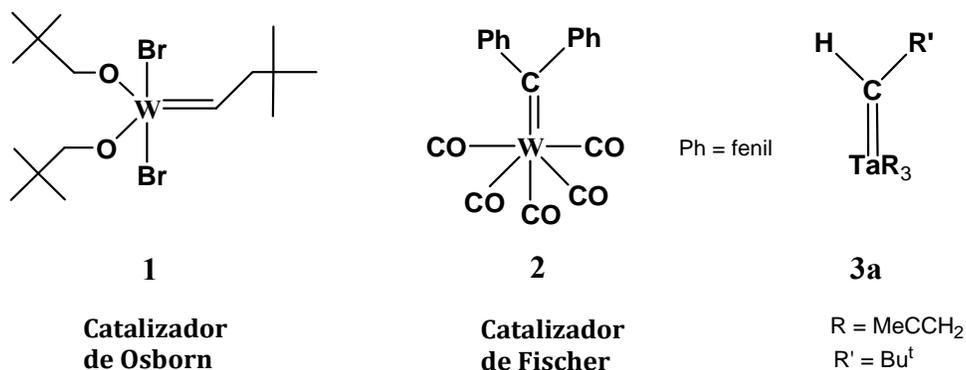
La efectividad de los catalizadores de metátesis está gobernada por la exotérmicidad de la reacción. Así, el norborneno y el ciclobuteno que son cicloolefinas altamente tensionadas pueden ser polimerizadas vía ROMP por una gran cantidad de catalizadores y sistemas catalíticos, en tanto, la metátesis de olefinas acíclicas puede llevarse a cabo sólo por catalizadores más activos; así mismo, las olefinas funcionalizadas que pueden ser empleadas como ATC está limitada por la estabilidad de los catalizadores.

Así, ha sido observado que los catalizadores basados en metales de *transición tardíos* tales como Ru y Os (como  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{tos})]$ ,  $\text{tos}=\text{MeC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-$ ) son menos activos que los catalizadores a base de los metales de *transición tempranos* (como Mo, W);<sup>[85]</sup> sin embargo, comparando ambos, los metales de *transición tardíos* toleran bastante bien a los grupos funcionales polares, incluso a los compuestos próticos tales como el agua.<sup>[86]</sup>

Con base en lo anterior, varios investigadores se dieron cuenta de la importancia de contar con catalizadores confiables y efectivos para la metátesis olefínica y, molibdeno y tungsteno parecieron ser los metales más adecuados; siendo entonces algunos catalizadores sintetizados a partir de ellos, a pesar de que existía incertidumbre en cuánto a que grupos unir al metal para formar complejos alquilidenos activos y estables. De esta forma, fue desarrollada la primer generación de catalizadores complejos alquilidenos, homogéneos, de

un sólo componente y por lo tanto bien definidos y; lo más importante, es que ya no fue requerida la presencia de cocatalizadores (ácidos de Lewis). Así, ésta nueva generación de catalizadores permitió estudiar la relación estructura-actividad y el mecanismo de la metátesis a detalle. En el Esquema 5 son mostrados los catalizadores de primera generación y en general se ha encontrado que estos exhiben buenas propiedades de iniciación y mayor actividad en condiciones medias de reacción que sus antecesores.

De acuerdo a lo mostrado en el Esquema 5, el catalizador **1** fue sintetizado por Osborn y colaboradores,<sup>[87]</sup> el catalizador **2** es conocido como catalizador de Fisher, el primero en su tipo y el primer complejo carbeno en ser sintetizado,<sup>[16]</sup> el catalizador **3a** y sus homólogos (**3b**) son los llamados catalizadores de Schrock.<sup>[88-89]</sup> Por otro lado, dentro de los catalizadores de un sólo componente ha sido establecida una clasificación de acuerdo al carbeno presente, así pueden distinguirse catalizadores complejos *tipo Fisher* y catalizadores complejos *tipo Schrock*; ambos son descritos en la siguiente sección.



**Catalizadores Tipo Schrock**

**Esquema 5.** Catalizadores alquilidenos de Primera Generación.

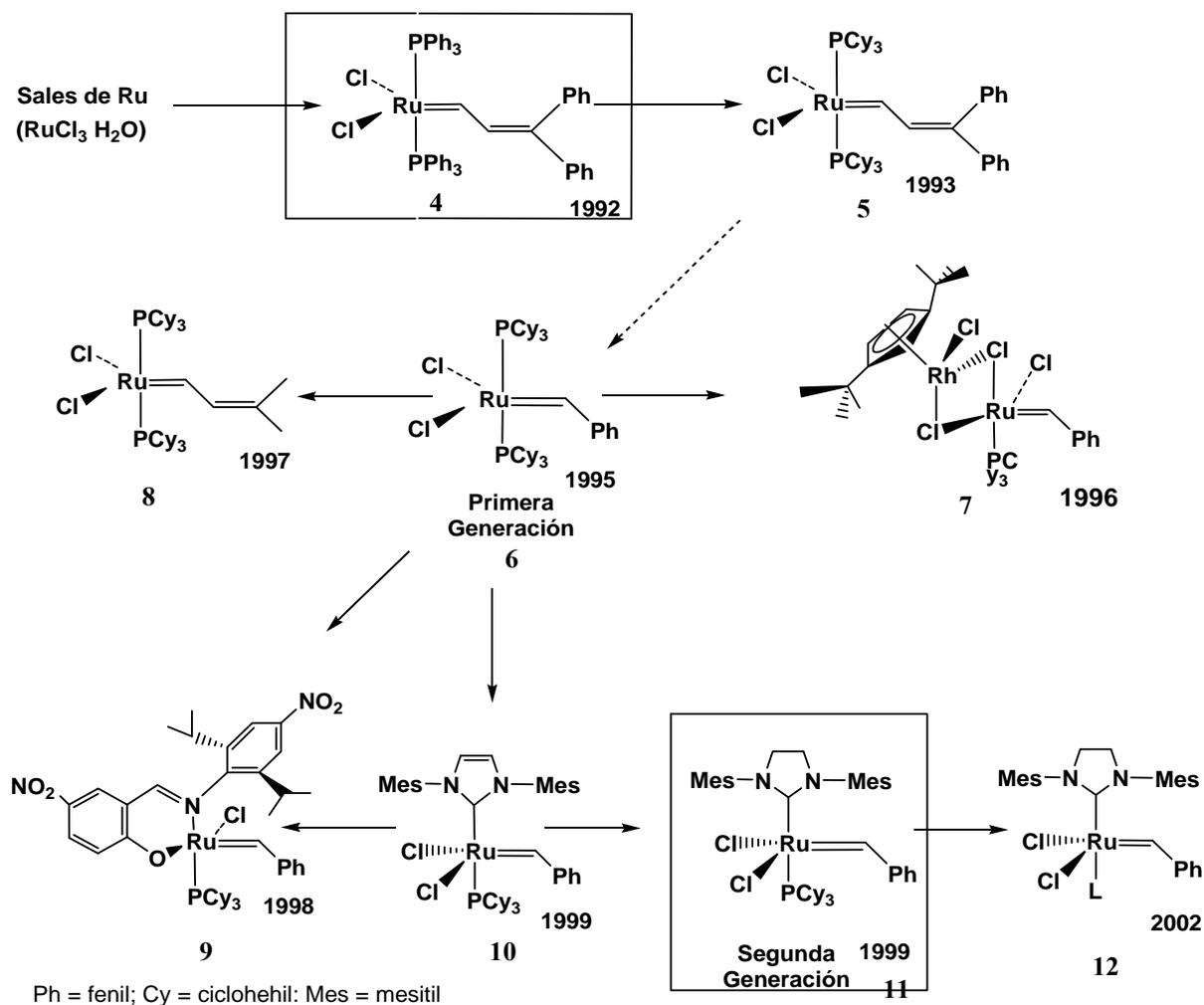
Los catalizadores tipo Schrock a base de Mo y W ayudaron a ampliar el rango de tolerancia a los grupos funcionales y a entender la naturaleza de la transferencia de cadena entre el polímero y la olefina. Se descubrió que los grupos funcionales vecinos desactivan el catalizador, a través de la coordinación o por efectos de polarización y; de esta forma, 2 ó más espaciadores metílenos son requeridos entre el doble enlace olefínico y cualquier funcionalidad presente en el ATC. <sup>[90-91]</sup> Particularmente, el catalizador de Schrock a base de Mo (**3b**) exhibe una alta actividad y permite realizar reacciones con diversas olefinas, la ROMP de monómeros de alta y baja tensión en el anillo y, reacciones de ciclización de olefinas de lineales (RCM). <sup>[92-93]</sup> Sin embargo, este catalizador presenta algunas limitaciones: *a*- debido a que su centro metálico presenta una alta afinidad con el oxígeno es extremadamente sensible a la humedad, y *b*- aunque exhibe mayor tolerancia que los sistemas clásicos multicomponentes hacia diversos grupos funcionales, ésta tolerancia va de moderada a pobre y el número de sustratos potenciales que pueden ser empleados todavía es reducido.

En general, se ha encontrado que los catalizadores a base de titanio y tungsteno reaccionan preferentemente con cetonas y éteres, por lo que estos catalizadores son preferidos en síntesis orgánicas. A su vez, los catalizadores a base de molibdeno reaccionan con las olefinas, aunque reaccionan fuertemente con aldehídos y otros grupos polares o próticos; como se mencionó anteriormente. En cambio, los catalizadores a base de rutenio reaccionan preferentemente con los dobles enlaces carbono-carbono, por lo que reaccionarán preferentemente con las olefinas y no con los otros grupos funcionales: ácidos, alcoholes, agua, aldehídos, cetonas, ésteres, amidas, etc. <sup>[94]</sup>

Así, otro gran avance en el desarrollo de los catalizadores de metátesis se dio en 1992 cuando Grubbs *et. al.*, sintetizaron el primer catalizador bien definido a base de rutenio (catalizador **4**, Esquema 6) <sup>[95-99]</sup> y a partir de este momento, fueron sintetizados toda una nueva serie de catalizadores a base de este metal (Esquema 6).

La serie de catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio mostrados en el Esquema 6, se caracterizan por ser estables al aire, tener alta selectividad y capacidad para

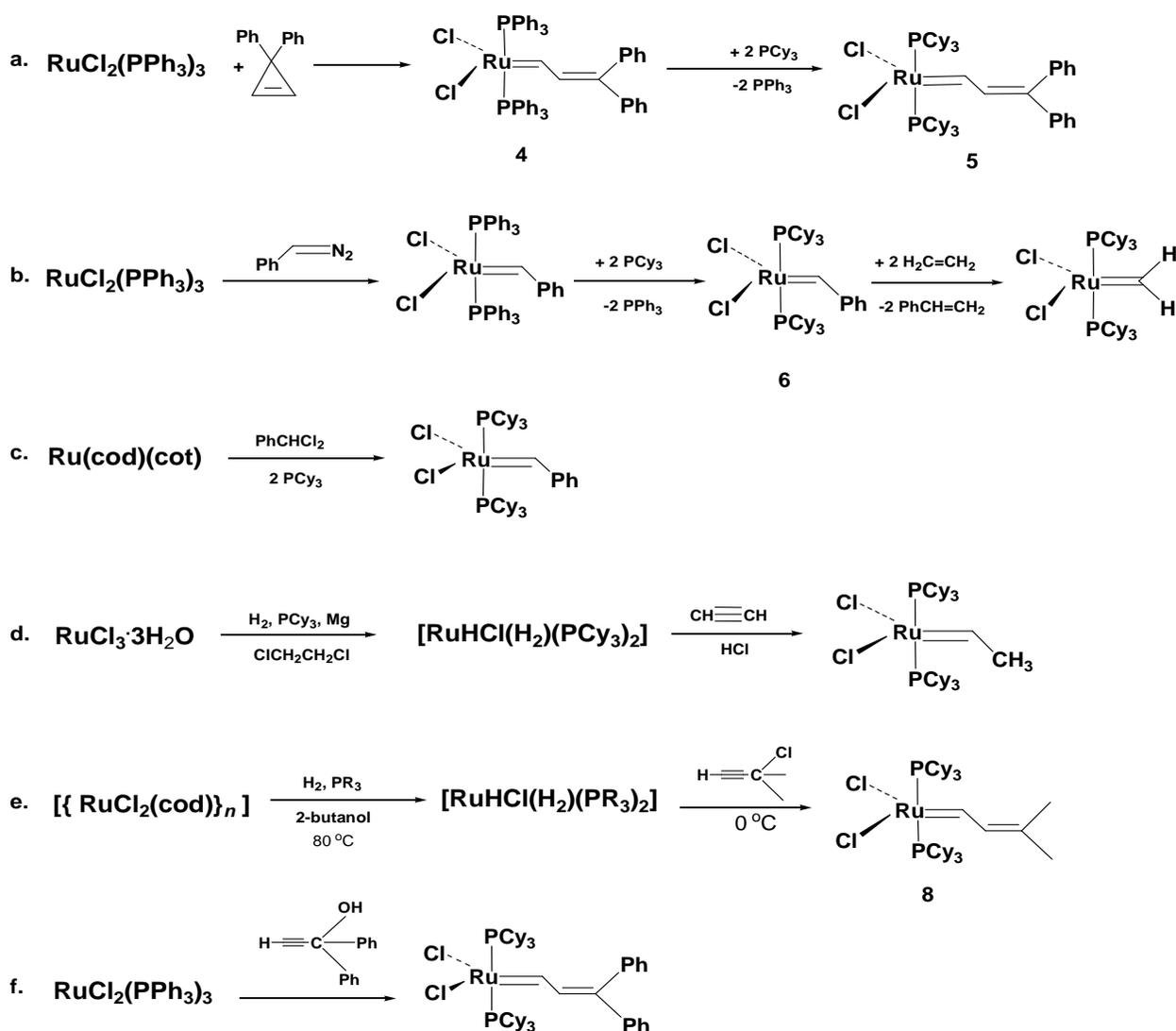
iniciar la metátesis en presencia de agua, alcoholes y ácidos carboxílicos; sin embargo, la mayoría de ellos exhibe menor reactividad que sus homólogos a base de Mo. El catalizador **4** fue sintetizado a partir de sales simples de rutenio empleando 3,3-difenil ciclopropeno como fuente de carbenos (Esquema 7, ruta a.) y, polimeriza efectivamente el norborneno en presencia o ausencia de agua o etanol; pero su actividad está limitada a la ROMP de olefinas altamente tensionadas. Sin embargo, ésta situación cambió al realizar un cambio de ligantes trifenil fosfina  $\text{Ph}_3\text{P}$  por triciclohexil fosfina  $\text{PCy}_3$ , es decir, emplear un ligante con un carácter básico, catalizador **5**.<sup>[100]</sup> Así, el catalizador **5** es efectivo en la ROMP de olefinas con alta y baja tensión en el anillo<sup>[101-103]</sup> y fue el primer complejo alquilvinilideno activo en reacciones vía metátesis de olefinas lineales.



**Esquema 6.** Catalizadores alquilidenos y alquilvinilidenos de rutenio.

Por otro lado, una limitante para el uso de los catalizadores **4** y **5** fue su la baja disponibilidad, ocasionada por la dificultad para sintetizar 3,3-difenil ciclopropano; obligando a los investigadores a buscar nuevas rutas de síntesis. La producción de los catalizadores **4** y **5** por la ruta **a.** estaba limitada a 100mg/semana. <sup>[104-105]</sup>

Así, varias rutas de síntesis empleando diversos compuestos como fuente de cabernos fueron investigadas, las más importantes son mostradas en el Esquema 7. <sup>[106]</sup>



**Esquema 7.** Síntesis de catalizadores alquilidenos y alquil-vinilidenos de rutenio.

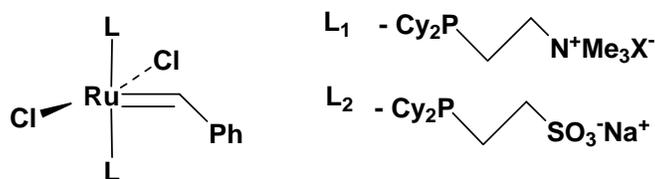
En 1995 fue reportada la síntesis del catalizador **6** conocido como catalizador de Grubbs de la primera generación. La síntesis fue realizada mediante la ruta **b**. (Esquema 7) empleado fenil diazometano como fuente de carbenos. Esta nueva ruta permitió la síntesis del catalizador **6** a una mayor escala (15kg/semana) <sup>[107]</sup> sin embargo, surgió un nuevo inconveniente, el uso de diazoalcanos como fuente de carbenos. <sup>[108-110]</sup> Como es sabido los diazocompuestos se caracterizan por su naturaleza peligrosa. <sup>[111]</sup>

El catalizador de Grubbs de la primera generación (catalizador **6**) exhibe una amplia tolerancia a una gran cantidad de grupos funcionales incluyendo ésteres, cetonas, aminas, alcoholes y amidas y, en general, sólo un espaciador metileno es requerido entre el doble enlace olefínico y el grupo funcional. <sup>[101-102, 112-113]</sup> Así, gracias a esta tolerancia puede tenerse una mayor libertad en la elección de la funcionalidad presente el ATC a emplear en la síntesis de oligómeros y polímeros telequéricos.

Por otro lado, partiendo del catalizador de Grubbs de la primera generación (catalizador **6**) fueron sintetizados los catalizadores **7** y **8** y fueron realizados estudios sistemáticos para determinar la influencia de los sustituyentes sobre la actividad catalítica. Dichos trabajos demostraron que de los halógenos (X = Cl, Br, I) el cloro parece ser el sustituyente aniónico óptimo, debido a que el efecto electro-atractor de este grupo es contrarrestado por el efecto electro-donador de las fosfinas. En lo concerniente al ligante fosfina, la tendencia fue a remplazarlo por fosfinas más voluminosas y más básicas. Así, Hermann, *et. al.*, sintetizaron a partir del catalizador **6** un catalizador en el que los dos ligantes fosfinas (PCy<sub>3</sub>) fueron remplazados por dos ligantes N-heterocíclicos (1,3-dimesitilimidazol-2-ilideno). Sin embargo, comparado su actividad con la de catalizador **6**, no se observaron mejoras, esto se debió a que ambos ligantes N-heterocíclicos se encuentran unidos fuertemente al metal y es difícil su disociación; por lo que se optó por conservar un ligante N-heterocíclico y un ligante más lábil. <sup>[114]</sup> Así, fueron obtenidos los catalizadores **9** – **12**, de los cuales el catalizador **11** es conocido como catalizador de Grubbs de la segunda generación y, ha demostrado ser activo en todo tipo de reacciones de metátesis.

El catalizador de Grubbs de la segunda generación (**11**) además de ser tolerante al oxígeno, la humedad y las impurezas y ser compatible con muchos disolventes y grupos funcionales presentes en monómeros y olefinas, ha demostrado su eficiencia en metátesis de olefinas de alta y baja tensión <sup>[115]</sup> y exhibe una mayor actividad que su homólogo de primera generación, incluso mayor que los catalizadores a base de molibdeno. <sup>[116]</sup> Se ha reportado que éste es más activo para la RCM y ROMP en 2 a 3 ordenes de magnitud. <sup>[117-118]</sup>

Otro tipo de catalizadores alquilideno de rutenio, sintetizados a partir del catalizador **6**, cambiando los ligantes triciclohexil fosfina por fosfinas con grupos alifáticos voluminosos con sustituyentes sulfonato o amonio (Esquema 8). Estos catalizadores presentan actividad similar al catalizador **6**, pero pueden ser empleados en polimerizaciones vivientes vía ROMP, en agua. <sup>[49]</sup>



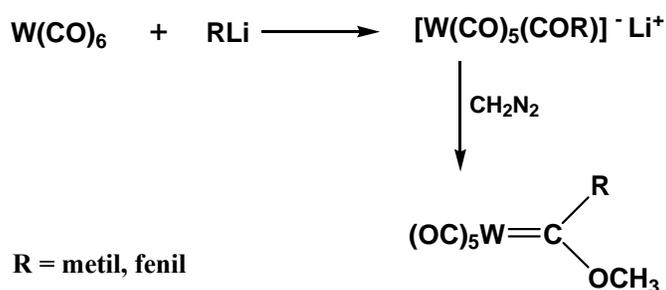
**Esquema 8.** Complejos alquilidenos de rutenio solubles en agua.

Por otro lado, tanto en nuestro grupo <sup>[119-121]</sup> de investigación, como en un grupo de investigación en Japón; <sup>[122-123]</sup> han sido desarrollados los complejos carbenos vinilidenos de rutenio a través de una novedosa ruta de síntesis, basada en el uso de fenil acetileno y derivados de fenil acetileno como fuente de carbenos. Los complejos carbenos vinilidenos de rutenio han demostrado ser eficientes en la polimerización de derivados de norborneno <sup>[120, 124]</sup> y en la degradación por metátesis vía intra e intermolecular de hule natural. <sup>[119]</sup>

## CARBENOS

De acuerdo con lo establecido anteriormente existen dos tipos de carbenos: los carbenos tipo Fischer y los carbenos tipo Schrock, ambos son descritos a detalle a continuación.

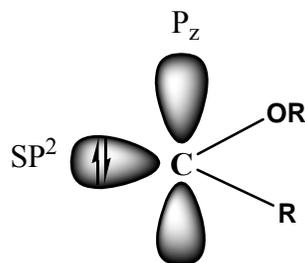
El primer complejo carbeno en ser sintetizado fue reportado por Fischer y Maasböl (1964) <sup>[125]</sup> y fue preparado mediante la reacción entre hexacarboniltungsteno y metil o fenil litio para generar un anión acíclico que después fue alquilado con diazometano.



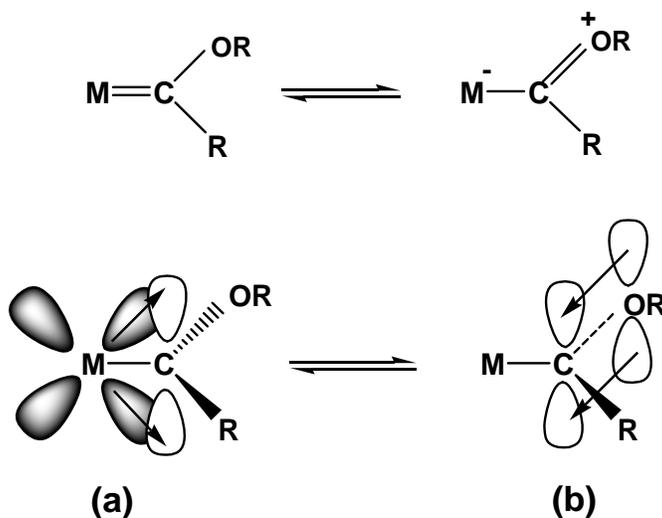
**Esquema 9.** Síntesis del primer complejo metal carbeno.

Posteriormente, el diazometano fue remplazado por otros agentes alquilantes como  $\text{R}_3\text{O}^+\text{BF}_4$  o  $\text{MeOSO}_2\text{F}$ . <sup>[126]</sup> El metilfluorosulfonato es un agente alquilante muy poderoso y tóxico.

Se conocen cientos de complejos carbenos del tipo indicado en el Esquema 9. Estos se caracterizan por tener un metal en estado de oxidación bajo, ligantes auxiliares que son aceptores  $\pi$  y sustituyentes sobre el átomo de carbeno que pueden donar densidad electrónica  $\pi$ . Cuando participan en reacciones, el carbono del carbeno se comporta como electrófilo. Los complejos que tienen estas propiedades se conocen como carbenos de “Fischer” <sup>[127]</sup> y su utilidad en síntesis orgánica actualmente está siendo investigada con intensidad. <sup>[128]</sup> Los carbenos de Fischer que contienen heteroátomos (por ejemplo O o N) pueden ser representados como sigue:

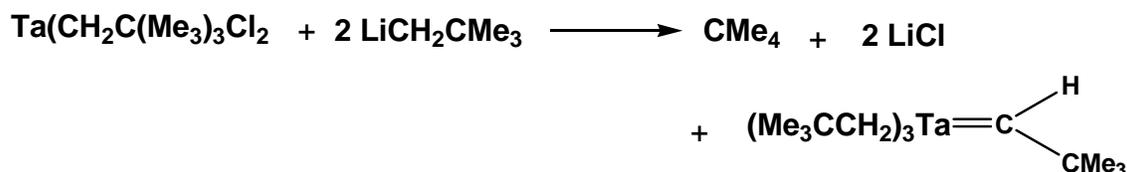


El par de electrones en el orbital  $sp^2$  puede donarse a un metal para formar un enlace  $\sigma$  y hay presente un orbital  $p_z$  vacío que acepta la densidad electrónica  $\pi$ . Los orbitales  $d$  llenos del Metal pueden donar electrones al orbital  $p_z$  para formar un enlace doble entre metal y carbono y los electrones de los orbitales  $p$  llenos del átomo de oxígeno también pueden donarse para formar un enlace doble entre el Carbono y el Oxígeno (Esquema 10). Parece que predomina la forma resonante del Esquema 10 (b), aunque el enlace M-C es más corto de lo esperado para un enlace simple, y es demasiado largo para un doble enlace M-C, lo que conduce a la conclusión de que el orden de enlace se encuentra entre uno y dos.



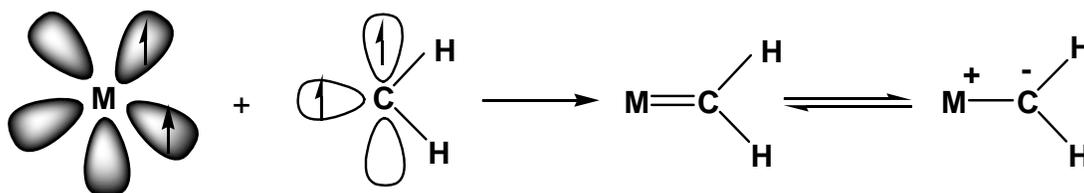
**Esquema 10.** Formas de resonancia para un complejo carbeno de metal de transición. La forma a) muestra el carácter de doble enlace Metal-Carbono, el cual se debe a la donación de la densidad electrónica  $d$  del Metal a un orbital  $p$  vacío del Carbono. La forma b) muestra el carácter del doble enlace Oxígeno-Carbono que se debe a la donación de densidad electrónica  $p$  del Oxígeno a un orbital  $p$  vacío del Carbono. La forma b) constituye la contribución predominante.

Tan sólo diez años después el de la síntesis del carbeno electrófilo de Fischer, Schrock descubrió otro tipo de carbenos (1974), los carbenos nucleófilos. <sup>[129]</sup> Los carbenos nucleófilos están formados por los primeros metales de transición en estado de oxidación alto, ligantes auxiliares que no son aceptores  $\pi$  y sustituyentes que no son donadores  $\pi$  unidos con el carbono (Esquema 11).



**Esquema 11.** Síntesis del carbeno tipo Schrock.

Estos carbenos son conocidos como carbenos tipo “Schrock” para distinguirlos de los carbenos de Fischer y pueden ser explicados en términos de que hay dos orbitales sobre el carbono y cada uno de ellos alberga un electrón desapareado y, se superponen con dos orbitales metálicos, cada uno de los cuales aporta un electrón (Esquema 12).<sup>[130]</sup>



**Esquema 12.** Carbeno tipo Schrock, carbeno nucleófilo.

La clasificación de los carbenos como de tipo Fischer o de tipo Schrock, probablemente conceda demasiada atención a sus diferencias y poca importancia a sus semejanzas. Ambos contienen un enlace metal carbono de orden mayor a uno. El carbono del carbeno tiende a aportar electrones, dependiendo del grado de enlace  $\pi$  entre el metal y los sustituyentes del carbono. Algunos complejos de carbenos se encuentran en los extremos de Fischer y de Schrock y en ciertas reacciones se comportan como nucleófilos, mientras que en otras como electrófilos. <sup>[131-132]</sup>

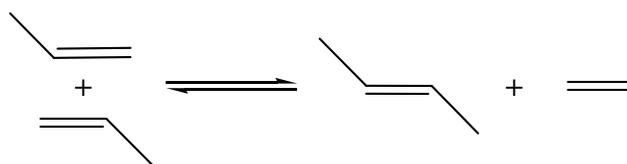
## APLICACIONES INDUSTRIALES DE METÁTESIS

Desde su descubrimiento la metátesis se ha posicionado como una herramienta poderosa tanto en la química y como a nivel industrial. Especialmente con el desarrollo de los catalizadores de nueva generación, la metátesis se ha vuelto versátil y su aplicación se ha extendido a diversos campos. A continuación son enunciados algunos ejemplos. <sup>[83, 133-135]</sup>

### 1 - QUÍMICA DE OLEFINAS

#### 1.1. Proceso Triolefínico Phillips (Phillips Triolefinic Process)

El proceso triolefínico desarrollado por la Phillips Petroleum Co., USA, fue el primer proceso vía metátesis en ser empleado a escala industrial; siendo empleado para producir etileno y 2-buteno de alta pureza a partir de propileno (Esquema 13). <sup>[136]</sup>



Esquema 13. Proceso Triolefínico Phillips.

El proceso es realizado en un reactor tubular empleando  $\text{WO}_3/\text{SiO}_2$  como catalizador a 350-425 °C. El 2-buteno (90% rendimiento) obtenido por este proceso puede ser empleado como materia prima para la elaboración de gasolinas o puede ser isomerizado a 1-buteno, el cual es demandado como co-monómero en la producción de polietileno. Este proceso fue utilizado por 6 años, a partir de 1966, por Shawanigan Chemical, en Canadá (producción 50,000 ton/año).

#### 1.2. Tecnología de Conversión de Olefinas (Olefins Conversion Technology, OCT):

Esta tecnología consiste en la reacción inversa del proceso anterior, a partir de etileno y 2-buteno, es obtenido propileno. Este cambio obedeció a un incremento en la demanda de

propileno. Actualmente, la OCT es usada por Lyondelln Petrochemical, BASF Fina Petrochemical, Mitsui Chemical (Japón) y Shanghai Secco Petrochemical. <sup>[137]</sup>

### 1.3. Proceso Shell (Shell Higher Olefins Process, SHOP)

Este proceso es actualmente la aplicación más importante a escala industrial y a través de el, etileno es convertido en alquenos de cadena larga, C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub>. Así, la OCT representa un paso intermedio en el proceso SHOP. Shell Chemicals Co. produce más de 1.2 millones de toneladas/año. <sup>[138]</sup>

### 1.4. Síntesis de olefinas

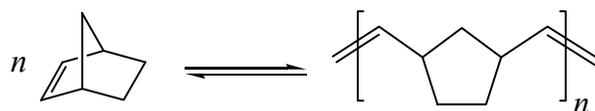
El 1-hexeno y neohexeno (3,3-dimetil-2-buteno) también son elaborados por metátesis cruzada (CM). El neohexeno es un importante intermediario en la síntesis de almizcle, componente clave para la elaboración de perfumes. <sup>[139]</sup>

## 2 - SÍNTESIS DE POLÍMEROS

Algunos ejemplos de polímeros que son producidos industrialmente vía polimerización por metátesis por apertura de anillo (ROMP) son mostrados a continuación.

### 2.1. Proceso NORSOREX

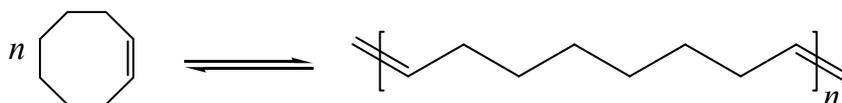
El polinorborneno conocido comercialmente como Norsorex fue el primer polímero en ser producido industrial a partir de norborneno (1967), empleando RuCl<sub>3</sub>/HCl y butanol. La producción anual asciende a 45,000 ton (Esquema 14). <sup>[140- 141]</sup>



**Esquema 14.** Obtención de Norsorex.

## 2.2. Proceso HÜLS – VESTENAMERO

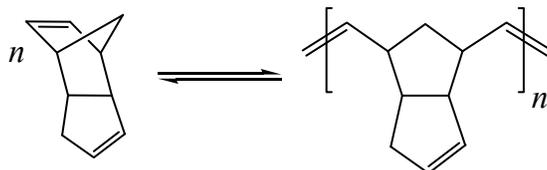
El polioctenamero también conocido como Vestenamero es producido a partir de cicloocteno con un catalizador a base de  $WCl_6$ . Este polímero también es conocido como TOR (*trans*-polioctenamero) (Esquema 15).<sup>[142]</sup>



Esquema 15. Obtención de Vestenamero.

## 2.3. Proceso Polidiciclopentadieno, PDCP

El polidiciclopentadieno PDCP es producido a partir de dicitopentadieno y se caracteriza por su alta resistencia al impacto. Por ejemplo, un bloque de PDCP con un espesor de 1.5 pulgadas es capaz de detener balas calibre 9 mm.<sup>[143]</sup> Este material también ha sido comercializado con los nombres de Metton y Teleno (Esquema 16).<sup>[144]</sup>



Esquema 16. Obtención de PDCP.

## 3 – OLEOQUÍMICA

La incursión de la metátesis en la industria oleoquímica es incipiente y está siendo considerada seriamente, debido a que los productos derivados de aceites y grasas naturales pueden ser fácilmente biodegradables.<sup>[145-146]</sup> Así, la metátesis de aceites y grasas y sus derivados (recursos renovables) ofrece nueva ruta para la obtención de materias primas baratas que, posteriormente pueden ser transformadas en valiosos productos químicos.<sup>[147]</sup>

## 4 - QUÍMICA FINA

La metátesis olefínica también ha sido empleada en síntesis de feromonas de insectos. Las feromonas pueden ser utilizadas como pesticidas amigables con el medio ambiente. La compañía Materia ha registrado ante la EPA (*Environmental Protection Agency*) la síntesis vía metátesis de tres feromonas de insectos. <sup>[148]</sup>

Por otro lado, otros productos que pueden ser elaborados en forma más eficiente a través de la metátesis olefínica son los compuestos macrocíclicos, ejemplo de ello es la *civetona*, un ingrediente clave en la elaboración de perfumes. Anteriormente, este compuesto era extraído del ciervo almizclero, pero esto implicaba su sacrificio y lo puso en peligro de extinción. Actualmente, éste compuesto es obtenido en forma sintética. Por otro lado, la metátesis olefínica ha sido empleada incipientemente, en el campo farmacéutico.

Como ha sido descrito en esta sección, la reacción de metátesis es muy versátil y gracias al desarrollo de los catalizadores de nueva generación, se han incrementado aún más las perspectivas. Particularmente, hablando de los procesos de degradación, la metátesis ha sido considerada como una reacción inteligente, porque permite controlar el peso molecular y la estructura de los oligómeros y, por que durante la degradación no se genera ningún tipo de residuo y/o emisión contaminante. Además, las reacciones de metátesis ocurren en condiciones suaves, es decir presión atmosférica y temperatura no mayor a 50 °C. Por todas las ventajas descritas, en la presente investigación ha sido seleccionada a la reacción de metátesis para efectuar la degradación del hule natural e industrial, así como de los desechos a base de hules como las llantas; empleando como ATC olefinas como: 1,7-octadieno, maleato de dimetilo y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y; aceites esenciales y naturales como:  $\beta$ -pineno y aceite de soya.

En la siguiente sección se esboza un panorama sobre la situación de los hules, tanto del hule natural como del hule industrial; se habla desde su estructura química y propiedades hasta del mercado y los esfuerzos que han sido realizados para lograr su degradación y reciclaje.

## 1.2 - ASPECTOS GENERALES DEL HULE NATURAL E INDUSTRIAL

### HULE NATURAL

En el Siglo XIX Brasil era el único proveedor de hule natural (HN) en el mundo, siendo éste extraído del árbol *Hevea brasiliensis*. Posteriormente, el inglés Henry Wickham trasladó 70,000 semillas a Londres (1876) y como tales plantaciones tuvieron éxito; fueron llevadas al año siguiente a Ceylán y Malasia y de ahí a Singapur, Java y la India entre otros países asiáticos.

En nuestro país, las especies endémicas de las cuales puede ser extraído el hule natural son el árbol *Castilla elástica*, originario del sureste, y del guayule (*Parthenium Argentatum*), un arbusto de las zonas áridas del norte.<sup>[149]</sup> Sin embargo, el cultivo y producción de hule natural en México, se remontan a 1882 cuando las compañías inglesas y holandesas establecieron las primeras plantaciones de *Hevea brasiliensis* en Veracruz, Oaxaca y Chiapas. Actualmente, el 99% de hule natural producido en México es extraído de ésta especie (*Hevea Brasiliensis*).

El *Hevea brasiliensis* es un árbol que alcanza hasta 20 metros de altura y puede explotarse cada tercer día en forma ininterrumpida durante más de 30 años, a diferencia del árbol *Castilla elástica* que se explota cada 6 meses con una productividad baja. Por otro lado, la extracción del hule del guayule conlleva la destrucción total del arbusto. El contenido de hule en guayule en las poblaciones silvestres varía del 5 a 17%.<sup>[150]</sup>

El guayule fue explotado comercialmente en México de 1905 a 1950. Durante éste periodo los arbustos fueron excesivamente cosechados dejando áreas con pocas plantas y en otras regiones ocasionando su extinción.<sup>[151- 152]</sup> A pesar de ésta situación el guayule actualmente ha mostrado una notable recuperación en los sitios nativos: Coahuila, Chihuahua, Durango, Nuevo León, San Luis Potosí, y Zacatecas.

## **Obtención del Hule Natural**

El proceso de obtención del hule natural empieza con el “sangrado” de los árboles haciendo cortes cuidadosos en forma de espiral al rededor del tronco y, el látex es recolectado en pequeñas cubetas. El caucho obtenido tiene un pH entre 6.5 y 7.0 y desde el momento en que entra en contacto con el aire, el pH disminuye por la acción de las bacterias causando su desestabilización. Por esta razón, al hule natural se le agrega una solución al 0.2% de amoniaco para evitar una coagulación prematura, antes de ser llevado al centro de procesamiento.

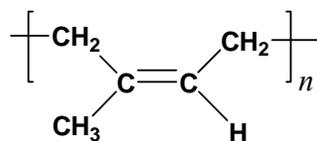
Una vez en el centro, el caucho es diluido con una solución de amoniaco a una concentración del 15%, y se le hace pasar a través de una malla para posteriormente centrifugarlo y obtener el 62% de hule y el 38% de agua.

Al hule concentrado contenido en un tanque, se le adiciona del 1 a 5 % en peso de ácido fórmico como agente coagulante para provocar el aglutinamiento de las partículas del hule y se deja reposar por varias horas, para después colocarlo en separadores y obtener un coagulo esponjoso.

El agua que contiene el coagulo esponjoso, es exprimida pasándolo a través de varios pares de rodillos para producir láminas delgadas. Las láminas son secadas en una casa de humo a 60 °C durante casi una semana, para obtener finalmente lo que se conoce como láminas ahumadas. <sup>[153]</sup>

## **Composición del Hule Natural**

El hule natural virgen contiene siempre además de hule, una cierta cantidad de impurezas las cuales también precipitan en el proceso de coagulación del látex. El hule natural esta compuesto en un 99.99% *cis*-1,4-poliisopreno lineal (Esquema 17).



**Esquema 17.** Estructura del *cis*-1,4-poliisopreno.

El peso molecular promedio en número del hule natural varía en el intervalo de  $1 \cdot 10^5$  a  $1 \cdot 10^6$ , con un índice de polidispersidad entre 2.8 y 3.4. El HN virgen es soluble en disolventes orgánicos como benceno, tolueno, gasolina, aceites vegetales, aceites minerales, tetracloruro de carbono, etc.; y forma una solución muy viscosa. En este proceso se vencen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas. <sup>[154]</sup> El hule natural sin vulcanizar se vuelve viscoso y pegajoso cuando se calienta y, duro y quebradizo cuando se enfría.

### Usos del Hule Natural

Actualmente, se fabrican más de 40,000 artículos con hule natural y cada uno de ellos tiene propiedades y usos muy específicos. De todos estos artículos, el de mayor importancia comercial son las llantas debido a que cuando son elaboradas a partir de hule natural, duran el doble que las hechas de hule sintético.

- Aproximadamente, el 70% de la producción mundial de hule natural se destina como materia prima para la elaboración de llantas.
- El 7% de la producción se destina al látex concentrado para: guantes, gorros de baño, globos, condones, juguetes, hilos elásticos, trajes de buceo, gomas, cintas adhesivas, cintas aislantes y cementos.
- El 23% de la producción es para otros usos como: colchones, almohadas, esponjas, mangueras y, materiales para laboratorio, para medicina e industria, etc.

Por otro lado, recientemente la Yule Corporation (1997) inició la comercialización del hule del guayule para la producción de guantes y otros dispositivos médicos hipoalérgicos.

## Situación actual del Hule Natural en México y el mundo

A pesar de ser originario de América, el mercado del hule natural ha sido desarrollado principalmente en Asia, en donde actualmente se cuenta con más del 90% de la superficie plantada a nivel mundial; África le sigue en importancia con aproximadamente el 7% y nuestro continente participa con cerca del 3%. La superficie mundial sembrada con árboles de hule abarca un total de 9.4 millones de hectáreas. A continuación son mostradas las cifras referentes a la producción y el consumo del HN a nivel mundial (Tabla 1 y Tabla 2).

[155]

**Tabla 1.** Producción mundial de hule natural.

<b>Producción mundial de Hule [miles de toneladas]</b>			
<b>País / Año</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
América Latina	202	228	241
África	423	445	443
Asia	9,331	9,386	9,406
<b>TOTAL</b>	<b>9,698</b>	<b>9,707</b>	<b>9,876</b>

**Tabla 2.** Consumo mundial de hule natural.

<b>Consumo mundial de Hule [miles de toneladas]</b>			
<b>País / Año</b>	<b>2006</b>	<b>2007</b>	<b>2008</b>
Norte América	1,148	1,157	1,179
Latino América	528	565	562
Unión Europea	1,302	1,377	1,189
Otros Europa	252	273	255
África	120	118	112
Asia/ Oceanía	5,961	6,391	6,453
<b>TOTAL</b>	<b>9,329</b>	<b>9,884</b>	<b>9,726</b>

La participación de México en el mundo en cuanto a producción de hule natural se refiere fue del 0.15% (15 mil tons) durante 2008. De esta producción, el 52% proviene de Veracruz, el 27% de Oaxaca, el 8% de Tabasco y el 13% Chiapas. <sup>[156]</sup> La producción nacional solamente cubre el 9% del consumo nacional, teniéndose que importar el resto principalmente de Guatemala (75,000 ton/año).

Por otro lado, el precio del HN reportado en el mercado de Malasia en agosto de 2009, fue de \$1,988 US dólar/ton. En México, los precios del HN se comportan en forma paralela a los precios del mercado internacional. El producto que más influye en el precio del HN es el petróleo crudo debido a que un alto precio de éste, eleva los costos de la producción de hule sintético.

### **Degradación y reciclaje**

El HN, un hule que no se encuentra vulcanizado y que está constituido en un 99.9% de *cis*-1,4-poliisopreno; puede ser degradado por oxidación para obtener oligómeros de bajo peso molecular. <sup>[157]</sup> La oxidación del HN es realizada mediante la adición de ácido periódico obteniéndose oligómeros con grupos terminales aldehídos y cetonas; o con fenilhidracina en presencia de oxígeno, formando productos con grupos funcionales epóxidos. Los epóxidos son ampliamente utilizados en las industrias de los adhesivos y aislantes. <sup>[158]</sup> Sin embargo en ambos casos, la oxidación y ruptura de los dobles enlaces de hule es un proceso al azar, por lo que no se tiene control en la estructura de los productos y por ende, en el peso molecular. <sup>[157]</sup> Actualmente, no existe un método que permita degradar y reciclar eficientemente los diversos materiales elaborados a base de hule natural. <sup>[159]</sup>

### **HULES INDUSTRIALES**

La producción de hules industriales o sintéticos ha sido crucial para el desarrollo de algunos países. En 1910 el científico ruso Sergei Lebedev Vasiljevich sintetizó el polibutadieno, el primer hule industrial producido a escala comercial durante la 1ª Guerra Mundial, como consecuencia de la escasez del hule natural. En 1940, la Unión Soviética tenía la mayor industria de hule industrial en el mundo, produciendo más de 50 mil toneladas/año.

En 1927 los químicos alemanes Walter IG Farben Bock y Tschunkur Eduard, dirigidos por el profesor K. Ziegler desarrollaron el hule industrial conocido como Buna-S, un

copolímero a base de butadieno-estireno. Actualmente, el Buna-S es conocido como hule estireno-butadieno SBR. Así mismo, en 1931 éstos científicos desarrollaron el Buna-N, un hule a base de nitrilo-butadieno, conocido ahora como NBR. La producción industrial de ambos hules sintéticos inició en 1935.

En 1931, el alemán H. Staudinger y W. H. Carothers de la compañía Dupont, en forma independiente, sintetizan el neopreno un hule industrial producido a partir del cloropreno.

En 1942, los Estados Unidos entraron a la 2<sup>da</sup> Guerra Mundial y quedaron aislados de sus proveedores tradicionales de hule natural, lo que los obligó a producir grandes cantidades de hule industrial. Para 1945, su producción ascendió a 700 mil ton. Esta situación cambió cuando los árabes llevaron a cabo el embargo petrolero, ocasionando que los precios de las materias primas petroquímicas aumentaran súbitamente. Este cuadro prevaleció durante más de diez años ocasionando que la balanza se inclinara en contra de los hules industriales.

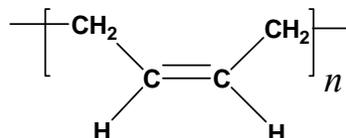
Por otro lado, los intentos por sintetizar poliisopreno (PI) llevaron siempre a un producto de baja calidad. En 1960, Shell Chemical introduce el isopreno Shell empleando catalizadores alquil-litio; sin embargo, el contenido de *cis*-1,4 era muy bajo en comparación con el hule natural. Gracias al desarrollo de los catalizadores tipo Ziegler-Natta fue posible obtener PI industrial. Así, en 1962 Goodyear introdujo el NATSYN un PI industrial con un contenido del 98.5% *cis*-1,4, obtenido con un catalizador a base de Ti-Al. Actualmente, el principal productor de PI industrial es Rusia.

En 2009, se produjeron cerca de 23.6 millones de toneladas de hule de las cuales el 42% corresponde al hule natural (9.9 millones de toneladas) y 58% a los diversos tipos de hule industrial (13.7 millones de toneladas). Dentro de los hules industriales el más importante es el copolímero SBS con una producción mundial de 6.5 millones de ton, seguido del polibutadieno con una producción de 2.5 millones de ton (2009).<sup>[155]</sup>

A continuación son descritos los dos hules industriales más importantes: el polibutadieno PB y el copolímero estireno-butadieno SBR.

### a- Polibutadieno

El polibutadieno es un polímero dieno, es decir, un polímero elaborado a partir de un monómero que contiene dos dobles enlaces carbono-carbono, específicamente el 1,3-butadieno. El *cis*-1,4-PB tiene una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  y una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de  $-13\text{ }^\circ\text{C}$ . Su estructura es mostrada en la Esquema 18.



**Esquema 18.** Estructura del *cis*-1,4-polibutadieno.

### Obtención

El PB es producido a escala industrial por algún método de polimerización como: Polimerización aniónica, polimerización por radicales libres o por catalizadores tipo Ziegler-Natta. Así, de la polimerización del 1,3-butadieno por cualquiera de los métodos mencionados, se obtiene un hule industrial con diferentes microestructuras: *cis*-1,4-PB, *trans*-1,4-PB y 1,2-PB; la proporción de cada una de ellas varía dependiendo del método de polimerización y de las condiciones de reacción. Por ejemplo, en la polimerización por radicales libres a menor temperatura de reacción, el *trans*-1,4-PB es favorecido (77% *trans*-, a  $-20\text{ }^\circ\text{C}$ ). Si la temperatura aumenta, la cantidad de *cis*-1,4-PB también aumenta (43% *cis*-, a  $233\text{ }^\circ\text{C}$ ). La cantidad de 1,2-PB se mantiene prácticamente constante independientemente de la temperatura (aproximadamente 20% de 1,2-).<sup>[160]</sup>

En el caso de la polimerización aniónica usando *n*-butil litio como iniciador, el disolvente empleado influye en la microestructura del polímero. Si la polimerización es realizada en tetrahidrofurano o hexano se produce básicamente *trans*-1,4-polibutadieno y si la reacción es realizada en tolueno el *cis*-1,4-polibutadieno es favorecido.

Por otro lado, si la polimerización del 1,3-butadieno es realizada con catalizadores tipo Ziegler-Natta, el metal de transición influye sobre la microestructura de polímero. Así,

empleando  $[Ti]I_4 - Al(C_2H_5)_3$ , es favorecido el *cis*-1,4-polibutadieno (95%) y si el catalizador empleado es  $V(acac)_3 - Al(C_2H_5)_3$  es obtenida una cantidad mayor de *trans*-1,4-polibutadieno (95%). La cantidad de 1,2-polibutadieno obtenida en cualquier caso es independiente del tipo de catalizador e inferior al 5%. <sup>[160]</sup>

El 1,2-polibutadieno no es relevante industrialmente, debido al sustituyente vinílico que reacciona fácilmente con el oxígeno. Los polímeros con un alto contenido de *trans*-1,4-polibutadieno y un alto contenido de *cis*-1,4-polibutadieno son producidos industrialmente, siendo de ambos el *cis*-1,4-polibutadieno el de mayor importancia.

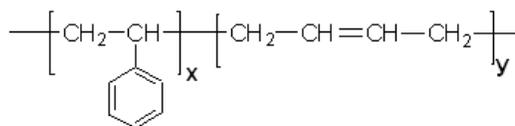
## Usos

La producción mundial de *cis*-1,4-polibutadieno en 2009 fue de 2.5 millones de toneladas. Los principales usos de éste hule industrial son los siguientes: <sup>[161]</sup>

- El 70% es utilizado en la producción de llantas, especialmente para la parte lateral.
- El 25% es utilizado como modificador de impacto para poliestireno de alto impacto (HIPS) y para la síntesis del terpolímero estireno-butadieno- acrilonitrilo (ABS).
- El 5% es utilizado en la elaboración de los núcleos de las pelotas golf y en aplicaciones especiales como adhesivos y productos no neumáticos de hule.

## b- Copolímero SBR

El copolímero SBR está constituido por los monómeros estireno y 1,3-butadieno. La estructura del SBR es mostrada en la Esquema 19.



**Esquema 19.** Estructura del SBR.

## Obtención

El 90% de la producción mundial de SBR es obtenido mediante polimerización en emulsión por radicales libres. Antes de 1950, ésta polimerización se realizaba a 50 °C, empleando persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) como iniciador, por lo que se le llamó polimerización en caliente. A partir de 1950, ésta polimerización se efectúa a 5 °C por lo que se le ha llamado polimerización en frío. A escala industrial es empleada la polimerización en emulsión en frío, un proceso continuo, realizado en reactores enchaquetados con capacidad de 15–20 m<sup>3</sup>, a presión de 1-4 bares, en atmósfera inerte. Las materias primas empleadas son los monómeros (estireno y butadieno), agua desionizada, emulsificador, sistema iniciador (redox), modificador, retardante o shortstop (dimetil ditiocarbamato de sodio o dietil hidroxil amina) y estabilizador. El tiempo de reacción es de 10 horas y se tiene un rendimiento del 60%. El SBR obtenido exhibe una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -50 °C y tiene una composición del 23.5% en peso de estireno y 76.5% de butadieno (9% *cis*-1,4; 54.5% *trans*-1,4 y 13% 1,2-polibutadieno), esto equivale a una unidad de estireno por cada seis unidades de butadieno. <sup>[161-162]</sup> Así mismo, el SBR obtenido por polimerización por emulsión exhibe un índice de polidispersidad cercano a uno debido a que en cada micela hay un radical o cadena en crecimiento y casi todas crecen a la misma velocidad. <sup>[163]</sup>

El 10% restante de la producción mundial de SBR es obtenida por polimerización aniónica en solución usando *n*-butil litio como iniciador. La polimerización aniónica es considerada viviente y es realizada en forma secuencial: primero es polimerizado el bloque de estireno, posteriormente es adicionado el butadieno, seguido por la adición de agentes enlazantes como el diclorodimetil silano ( $CH_2SiCl_2$ ). Finalmente, es adicionado un bloque de estireno para dar como resultado un copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno SBS. La composición del SBS es 25% en peso de estireno y 75% de butadieno. La microestructura de los microbloques de butadieno es 36% *cis*-1,4, 55% *trans*-1,4 y 9% 1,2-polibutadieno. Por otro lado, las materias primas empleadas en la polimerización deben ser rigurosamente purificadas para eliminar las impurezas y para ello son empleadas diversas técnicas como la destilación y los adsorbentes activados como alúmina o malla molecular. El disolvente

empleado en las polimerizaciones es un hidrocarburo, generalmente hexano y es adicionado en una relación en peso disolvente/monómero = 8:1. Una concentración más elevada de monómero en el disolvente incrementaría la velocidad de polimerización y se traduciría en un menor número de reactores, pero una mayor área de intercambio de calor sería requerida. Además, se presentaría una limitante en el peso molecular por la alta viscosidad. La reacción es efectuada a presiones de 1.5 bares y 50 °C, con un tiempo de reacción de 4 horas y un rendimiento del 98%. Las ventajas adicionales de la polimerización aniónica viviente son que el peso molecular del copolímero se encuentra bien definido y el índice de polidispersidad es estrecho de 1.04 -1.05.

La polimerización aniónica en solución es un proceso flexible ya que puede realizarse en forma continua o en batch. Además, el SBR obtenido por este método posee mejores propiedades que el obtenido por polimerización en emulsión, y cumple con las altas exigencias de la industria llantera. Por tales motivos, actualmente se ha observado un incremento en la cantidad de SBR producido por vía aniónica y se espera que en un futuro la mayor parte del hule sea producido por esta ruta. <sup>[162]</sup>

## **Usos**

La producción mundial del copolímero estireno-butadieno en 2009 fue de 6.5 millones de toneladas. Los principales usos del SBR con un contenido del 23.5 - 25% en peso de estireno son los siguientes: <sup>[162]</sup>

- El 75% es utilizado para la elaboración de llantas.
- El 25% es empleado para la fabricación de cinturones, suelas, mangueras para maquinarias y motores, juntas y pedales de freno y embrague. En el hogar se encuentra en juguetes, esponjas y baldosas; así como en guantes quirúrgicos e incluso goma de mascar.

Los copolímeros de estireno-butadieno con un mayor contenido de butadieno, hasta el 60%, son empleados para la elaboración de pinturas y recubrimientos ahulados.

Como ha sido mencionado, las llantas representan el principal producto elaborado a base de hule, destinándose para ello el 70% de la producción mundial. El principal inconveniente de este artículo, es que después de ser utilizado es desechado sin recibir ningún tratamiento. Las llantas de desecho representan un serio problema de contaminación ambiental a nivel mundial y es por ello, que en capítulos posteriores se propone una ruta para lograr su degradación y reciclaje en productos de alto valor comercial; en tanto que en la siguiente sección, es descrito a fondo el problema de las llantas de desecho y el panorama que prevalece actualmente en cuánto a los métodos que han sido infructuosamente empleados, para su degradación y reciclaje.

### 1.3 - ASPECTOS GENERALES DE LAS LLANTAS DE DESECHO

Las llantas están constituidas por acero (2-3%), nylon (5-10%), negro de humo (20-30%) y hule (60-70%). Los hules que han sido empleados en la elaboración de las llantas son: hule natural HN, poliisopreno PI, polibutadieno PB y copolímero en bloque estireno-butadieno (SBR); siendo el copolímero estireno-butadieno el más comúnmente empleado en la elaboración de llantas de vehículos pequeños. Así, el hule SBR 1712 es el más comúnmente empleado en la industria llantera, con una composición del 23.5% estireno y 76.5% butadieno (9% *cis*-1,4-PB, 76% *trans*-1,4-PB y 15% 1,2-PB). Además de los componentes ya mencionados, para la elaboración de llantas se emplean aditivos, antioxidantes y agentes entrecruzantes como azufre elemental o compuestos de azufre. En la Tabla 3 son mostradas las formulaciones frecuentemente empleadas para la elaboración de llantas.

**Tabla 3.** Formulaciones empleadas para la elaboración de llantas. Base 100 partes de hule.

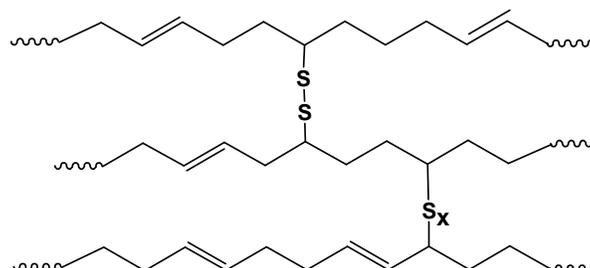
Sustancia	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
Hule	100	100	100	100
Ácido esteárico	2	2	2	2
Óxido de zinc	5	5	5	5
Antioxidante	1.5	1.5	1.5	1.5
Azufre	2	2	2	2
MBTS <sup>a</sup>	1.5	--	1	--
ZDEC <sup>b</sup>	0.1	--	--	0.3
CBS <sup>c</sup>	--	1	--	--
TMTD <sup>d</sup>	--	--	0.5	1.5

<sup>a</sup> Disulfuro de mercatobenzotiazol (acelerador), <sup>b</sup> dietilditiocarbamato de zinc, <sup>c</sup> ciclohexil benzotiazol sulfenamida (acelerador), <sup>d</sup> disulfuro de tetrametil tiuramio (acelerador).

#### Vulcanización

El hule de las llantas de desecho es difícil de reciclar por que se encuentra vulcanizado. La vulcanización, descubierta accidentalmente por Charles Goodyear en 1839, es un tratamiento químico que consiste en calentar una mezcla de hule con 1 a 3% de azufre o compuestos de azufre y, durante este proceso se forman enlaces cruzados entre las cadenas lineales del hule. El resultado final es que las moléculas elásticas del hule quedan unidas

entre sí (Esquema 20). El hule obtenido es más estable, duro, mucho más durable, resistente al ataque químico y no pierde su elasticidad natural; además, su superficie pegajosa se transforma en una superficie suave que no se adhiere al metal o a los sustratos plásticos.



**Esquema 20.** Hule vulcanizado.

De esta forma, la vulcanización modifica las propiedades del hule brindándole nuevas propiedades. Desafortunadamente, los beneficios que se alcanzan con la vulcanización son un problema para tratar de reciclar el hule de las llantas de desecho. El hule vulcanizado, con enlaces entrecruzados de azufre, no puede ser fácilmente recuperado y reusado por simples procesos de fusión, disolución o adición al hule virgen. <sup>[164]</sup>

### **Problemas de contaminación**

Las llantas de desecho representan un serio problema de contaminación ambiental. En USA son desechados 300 millones de llantas al año y en la Comunidad Europea es desechada una cifra similar.

En México son desechadas anualmente 25 millones de llantas y de éstas el 91% va a parar a tiraderos a cielo abierto ocasionando graves problemas por que provocan la contaminación del agua del manto freático, por que permiten la proliferación de fauna nociva transmisora de enfermedades mortales al hombre (el dengue representa un serio problema de salud en 21 de los 32 Estados) y, por el riesgo de incendio. Una vez que ha iniciado un incendio, es difícil de controlar y son emitidas a la atmósfera una gran cantidad de gases contaminantes como monóxidos y dióxidos de carbono (responsable de efecto invernadero), óxidos de

nitrógeno y óxidos de azufre (promotores de la lluvia ácida), hidrocarburos aromáticos policíclicos, benceno, dioxinas, furanos, metales pesados como zinc, vanadio, cromo, mercurio, níquel, cadmio, arsénico, etc. Al menos 34 de éstas sustancias están consideradas por la EPA (*Environmental Protection Agency*) como altamente peligrosas para el ser humano, por ser altamente cancerígenas y mutagénicas. Es importante señalar que México conjuntamente con otros 103 países, firmaron el Convenio de Estocolmo el cual prohíbe la emisión de sustancias altamente persistentes en el medio ambiente, como lo son las dioxinas y furanos. El Convenio entró en vigor el 17 de mayo de 2004.

Una propuesta para resolver el problema de la acumulación de las llantas de desecho, es utilizarlas como fuente de combustible alterno debido su alto poder calorífico (35,000 kJ/kg). En México el 2% de total de las llantas de desecho, son incineradas en hornos rotatorios a elevadas temperaturas que oscilan entre los 1500 °C. Sin embargo, esta medida no puede ser empleada como una solución, por la emisión a la atmósfera de los contaminantes ya mencionados y, porque no existen filtros capaces de separar y limpiar el aire del total de contaminantes emitidos. Así, esta lamentable práctica debería ser terminantemente prohibida, especialmente en la Ciudad de México, como se ha hecho en la Comunidad Europea. Por otro lado, la norma NOM 040 SEMARNAT 2002 regula las emisiones gases contaminantes a la atmósfera por la quema de llantas, pero bien valdría la pena revisarla a fondo.

El problema del reciclaje de las llanta de desecho se agrava porque actualmente no existen normas que regulen la forma de tratar este *residuo de manejo especial* y sobre todo, porque no es claro quién es el responsable de hacerlo, sí el consumidor, el productor, el gobierno Municipal, el gobierno Estatal o el gobierno Federal.

### **Métodos de reciclaje**

La trituración mecánica y la trituración criogénica <sup>[165]</sup> son métodos que han sido empleados para lograr la recuperación del hule de las llantas de desecho, siendo éste último

ampliamente utilizado debido a que es posible obtener por separado el acero, el nylon y hule finamente pulverizado. El hule recuperado por trituración puede ser mezclado con hule virgen en un pequeño porcentaje, del 3 al 4%, para la elaboración de nuevas llantas. Otra propuesta es mezclar el hule triturado en porcentajes del 5-10 % con asfalto para la elaboración de pavimento para carreteras. Éstas alternativas tampoco representan una solución al problema de las llantas de desecho debido a que el porcentaje de hule empleado es muy pequeño. Así, la trituración sólo representa el inicio en la larga cadena para la recuperación y reciclaje del hule.

Como puede observarse, la acumulación de las llantas de desecho es un problema muy serio a nivel mundial y es por ello que han sido propuestos algunos métodos para lograr su reciclaje. Por ejemplo, existe un método que consiste en realizar la devulcanización del hule de las llantas de desecho empleando para ello un agente recuperador formado por cuatro tipos de componentes: *a*- aceleradores, *b*- activadores como: Óxidos de zinc al 2% y ácido esteárico al 2%, *c*- sales de zinc de ácidos grasos al 4% y; *d*- azufre elemental o compuestos de azufre al 58%. Los aceleradores empleados son compuestos con grupos funcionales: sulfonamida, mercaptano y tiuramio. La mezcla hule vulcanizado/agente recuperador se pasa a través de un extrusor de doble husillo, en donde se rompen preferentemente de los enlaces de azufre, manteniéndose prácticamente intactas las cadenas poliméricas del hule; obteniéndose así un hule que puede volver a ser empleado en la elaboración de nuevas llantas. <sup>[164]</sup>

Por otra parte, se ha propuesto realizar la degradación del hule de las llantas de desecho en condiciones más severas por métodos térmico-catalíticos <sup>[166]</sup> como la pirólisis. En estos métodos el hule de las llantas, después de haber sido triturado, es sometido a condiciones elevadas de temperatura y presión y a la acción de diversos catalizadores. Por ejemplo:

El hule triturado de las llantas de desecho puede ser degradado en un reactor empleando catalizadores de Molibdeno a elevadas temperaturas, para obtener una mezcla de aceites sintéticos y negro de humo. <sup>[167]</sup>

La descomposición del hule de las llantas de desecho mediante cracking, a temperaturas de 250°C a 400°C y presión atmosférica, empleando una mezcla de catalizadores de óxidos de zinc, de aluminio y de níquel; para obtener gas licuado, gasolina o diesel. <sup>[168]</sup>

La degradación de una mezcla de hule de llanta y carbón por pirólisis/hidropirólisis en un reactor, empleando catalizadores basados en sulfuros, a una temperatura de 300 a 500 °C, con presión entre 10–100 atm, con un tiempo de residencia de 3 a 180 minutos. Los productos obtenidos son una mezcla de gases (CO<sub>2</sub>, CO, metano, etano, propano, butano), una mezcla de líquidos (aceites sintéticos, asfaltenos) y una mezcla de sólidos pesados. <sup>[169]</sup>

La degradación de una mezcla de hules mediante el cracking catalítico, en un horno que ópera a elevadas temperaturas; obteniéndose una mezcla gaseosa que se condensa y se fracciona para obtener: Naftas, gasolina sintética, diesel y carbón. La composición del catalizador es: 30% disolvente de nafta, 10% amonio, 15% arcillas solubles, 10% Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, 20% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 10% CH<sub>3</sub>OH y 5% CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>. <sup>[170]</sup>

La degradación térmica de desechos orgánicos con temperaturas que oscilan entre los 450 - 550°C empleando bauxita como catalizador, con un tamaño de partícula menor a 2mm. La bauxita está constituida por: Aluminio 95-98%, hierro menos de 0.5%, silicio menos de 0.2%. La eficiencia del proceso es del 60% y es obtenida una mezcla de hidrocarburos reutilizables. <sup>[171]</sup>

A pesar de que por estos métodos se realiza una degradación profunda del hule y que son obtenidos como productos hidrocarburos de bajo peso molecular, se tienen enormes desventajas: Los costos de operación son elevados por las altas temperaturas y son requeridos equipos especiales por las presiones manejadas; además, por la ruptura al azar de los enlaces, es obtenida una mezcla formada por una amplia gama de hidrocarburos que es difícil de separar y, esto repercute nuevamente en los costos tanto de operación como de distribución de los productos finales.

Además de los métodos mencionados, existen otros tratamientos que consisten en la degradación del hule de las llantas de desecho empleando para ello fluidos en condiciones supercríticas, por ejemplo agua a 474 °C y 220 atm, en estas condiciones coexiste el agua en los estados líquido y vapor y es empleada para oxidar el hule de las llantas de desecho con hidróxido de sodio, en presencia de oxígeno, para obtener dióxido de carbono, sales y agua. Sin embargo, el inconveniente de este proceso radica en las altas condiciones de operación. Empleando dióxido de carbono supercrítico, las condiciones requeridas no son tan altas, pero aún el tratamiento de degradación resulta bastante costoso. <sup>[172]</sup>

Como puede observarse, no existe actualmente un método que permita realizar el reciclaje del hule de las llantas de desecho en forma rentable o sin la generación de subproductos y por ello es imperante realizar una investigación con tales propósitos.

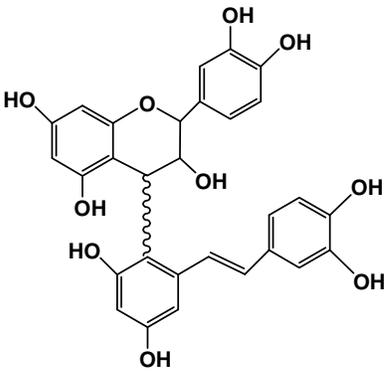
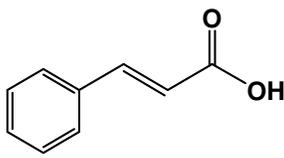
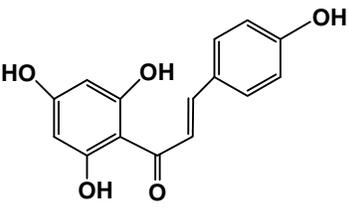
Así, en la presente investigación, además de proponerse realizar la degradación del hule vía metátesis para tener control en la estructura y peso molecular de los productos y emplear condiciones suaves de presión y temperatura; se plantea realizar las degradaciones en presencia de diversas sustancias naturales como aceites esenciales y aceites naturales, los cuales son ampliamente accesibles, son biodegradables, no son tóxicos y por lo tanto amigables con el medio ambiente. En la siguiente sección son descritas algunas características de los terpenos y de otros extractos naturales.

## 1.4 - ASPECTOS GENERALES DE LOS TERPENOS Y OTROS EXTRACTOS NATURALES

En años recientes, el interés por sintetizar productos a partir de sustancias naturales se ha incrementado, especialmente por que estas son recursos renovables y por que los productos sintetizados tienen aplicación como fuente de energía, en la elaboración de productos químicos y otros materiales especiales. <sup>[173-174]</sup> Es interesante mencionar que muchas de las sustancias naturales contienen dobles enlaces carbono-carbono en su estructura y por ende, pueden participar en reacciones de metátesis. Ejemplos de estas sustancias son las feromonas y los extractos de plantas como los polifenoles, los tocotrienoles, la vitamina K1, los terpenos y terpenoides y el hule natural. <sup>[160, 175-176]</sup>

### a- Polifenoles

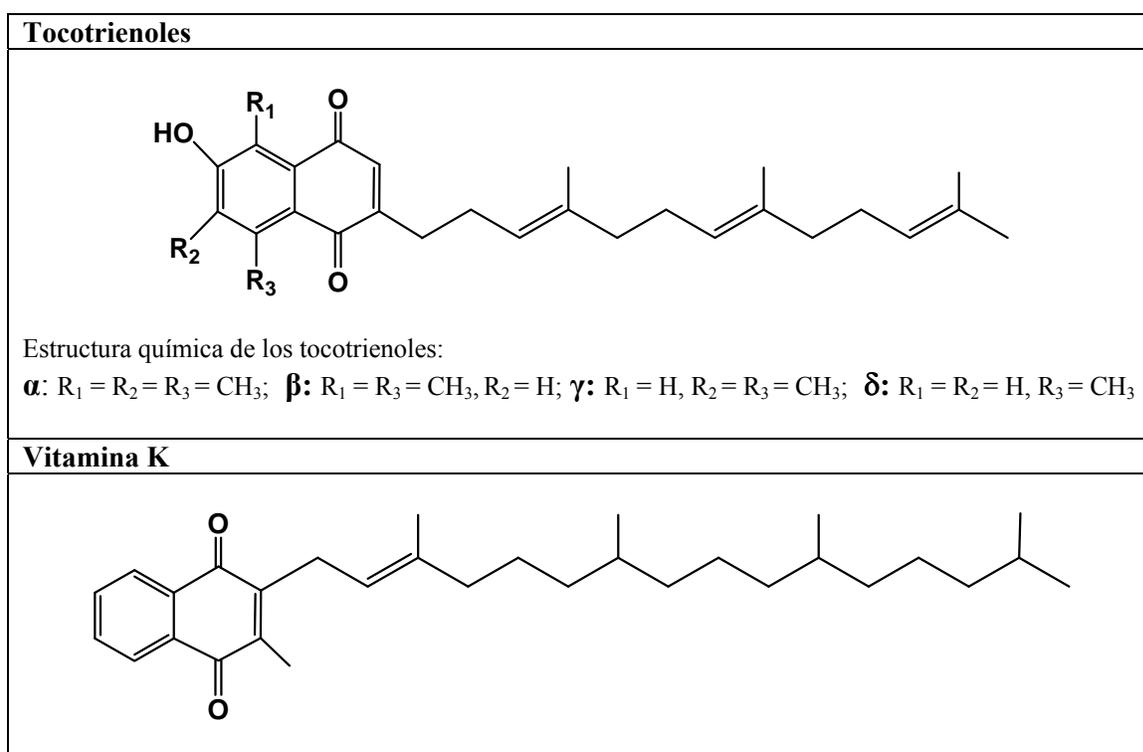
Los polifenoles son un grupo de sustancias químicas encontradas en plantas, caracterizadas por la presencia de más de un grupo fenol en la molécula. Los polifenoles pueden dividirse en taninos, ligninas y flavonoides. A continuación son mostrados algunos ejemplos (Esquema 21):

Ejemplos de Polifenoles:		
Taninos	Ligninas	Flavonoides
		

Esquema 21. Ejemplos de polifenoles: taninos, ligninas, flavonoides.

## b- Tocotrienoles, vitamina K1

Los tocotrienoles son compuestos naturales encontrados en los aceites vegetales por ejemplo: el germen de trigo, cebada, ciertos tipos de nueces y de granos. Los tocotrienoles pertenecen a la familia de la vitamina E. <sup>[177]</sup> Por otro lado, la vitamina K1 se encuentra en las verduras de hoja verde oscura (espinaca, brócoli, col de Bruselas), la lechuga, el aguacate, algunas frutas, la carne, la leche de vaca, los huevos y, algunos aceites vegetales (soya, algodón y oliva). A continuación son mostrados algunos ejemplos (Esquema 22):

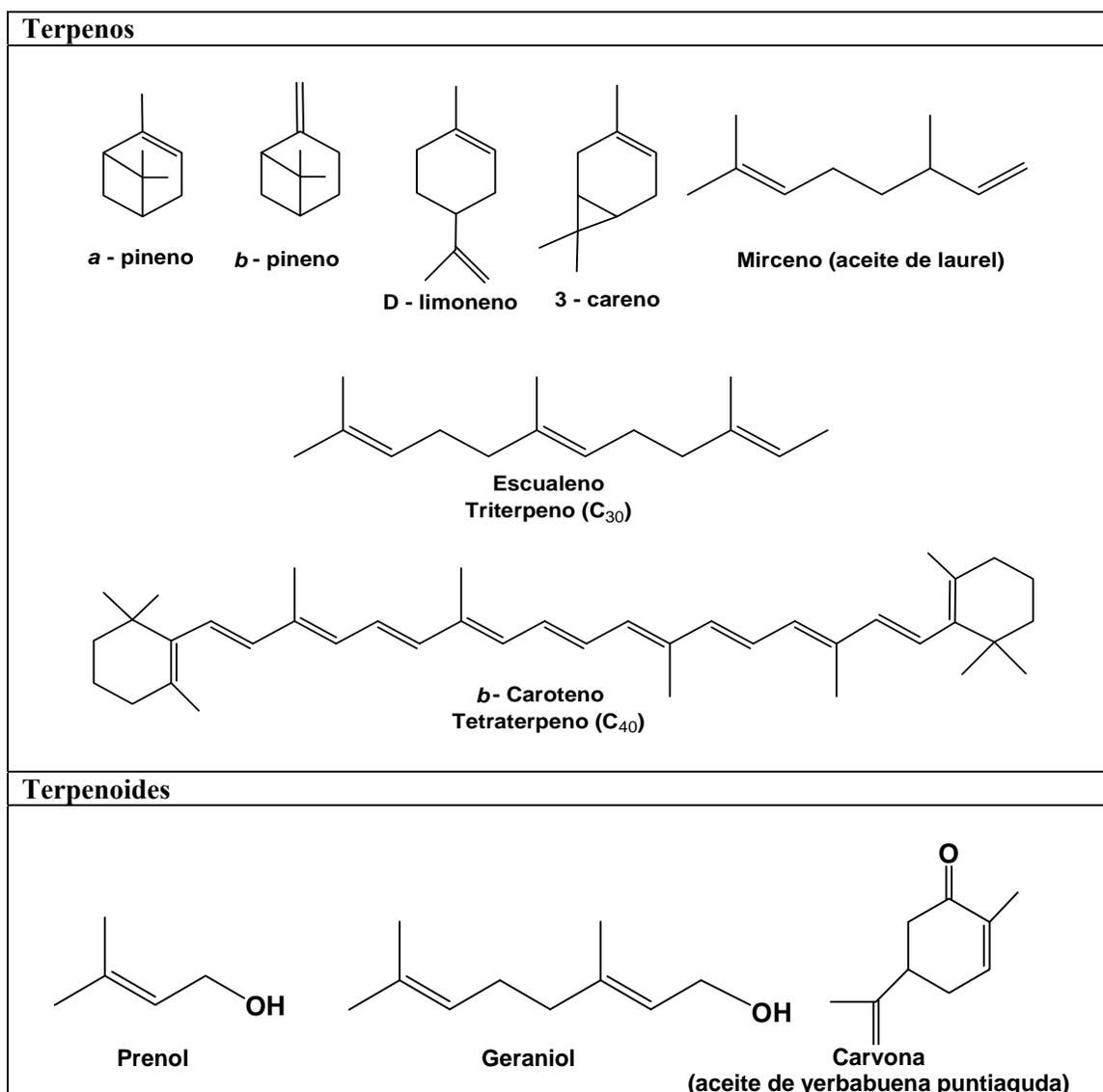


Esquema 22. Ejemplos de tocotrienoles.

## c- Terpenos y terpenoides

Por miles de años los aceites esenciales han sido utilizados como medicamentos, especias y perfumes. Químicamente, los aceites esenciales están formados por mezclas de terpenos. Los terpenos son moléculas orgánicas pequeñas con una inmensa diversidad de estructuras. Actualmente, son conocidos cerca de 30,000 terpenos <sup>[178]</sup> algunos son hidrocarburos, otros

contienen oxígeno; algunos son moléculas de cadena abierta, otros más contienen anillos. Cuando los terpenos son modificados químicamente, ya sea por oxidación o reorganización del esqueleto carbonado, los compuestos resultantes son conocidos como Terpenoides. En el Esquema 23 son mostrados algunos terpenos y terpenoides.



**Esquema 23.** Ejemplos de Terpenos y Terpenoides.

Todos los terpenos están relacionados, independientemente de sus aparentes diferencias estructurales. Con forme a la Regla del isopreno propuesta por Ruzicka, <sup>[179]</sup> los terpenos pueden considerarse provenientes de las uniones cabeza-cola de las unidades simples de

isopreno formadas por cinco átomos de carbono (2-metil-1,3-butadieno); considerándose en el isopreno, la cabeza la parte del isopropil y la cola el etil residual. Así, el Mirceno contiene dos unidades isoprénicas unidas cabeza con cola formando una cadena con ocho carbonos con dos ramificaciones. De forma similar el  $\alpha$ -pineno contiene dos unidades de isopreno ensambladas en una estructura cíclica más compleja. Los terpenos se clasifican según el número de unidades de isopreno que contengan. Así, los monoterpenos son sustancias de 10 carbonos sintetizadas a partir de dos unidades de isopreno. En la Tabla 4 es mostrada la clasificación de los terpenos.

**Tabla 4.** Clasificación de los Terpenos.

Átomos de Carbono	Unidades Isoprénicas	Clasificación
10	2	Monoterpenos
15	3	Sesquiterpenos
20	4	Diterpenos
25	5	Sesterterpenos
30	6	Triterpenos
40	8	Tetraterpenos

Por otro lado, los monoterpenos se encuentran disponibles en grandes cantidades. Así, el  $\alpha$ -pineno y el  $\beta$ -pineno son extraídos del aceite de trementina (350,000 ton/año), en tanto que el *D*-limoneno es un subproducto de la industria de los cítricos (30,000 ton/año); siendo todos ellos ampliamente utilizados para la síntesis de sabores y fragancias. <sup>[173]</sup>

Recientemente, ha sido reportado el uso de *D*-limoneno como disolvente y como ATC en polimerizaciones vía ROMP del 1,5-ciclooctadieno y el norborneno <sup>[180]</sup> y; el uso de *D*-limoneno y  $\beta$ -pineno como disolventes y monómeros para la síntesis de polímeros hiperramificados a base de dicitlopentadieno. <sup>[181]</sup> La ventaja de usar terpenos en metátesis radica en que estos exhiben una toxicidad, despreciable a comparación de otros ATC.

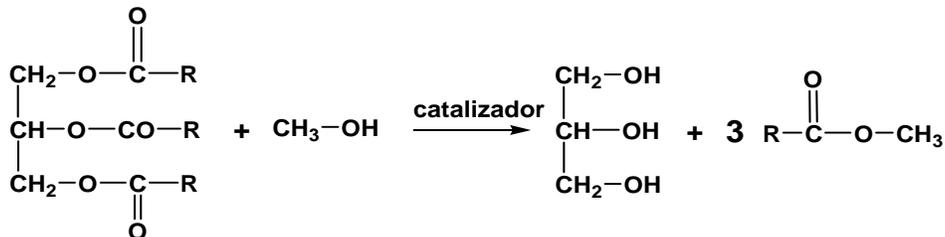
Por otro lado, además de emplearse terpenos en la degradación de los hules; se propone emplear aceite de soya para obtener oligómeros con grupos terminales triéster, los cuales pueden potencialmente ser empleados como materia prima para la elaboración de biocombustibles. Así, en la siguiente sección son descritas las características y los métodos de obtención de un biocombustible de creciente interés, el biodiesel.

## 1.5 - ASPECTOS GENERALES DEL BIODIESEL

### Biodiesel y Métodos empleados en su elaboración

Debido a la disminución de las reservas de petróleo y las consecuencias ambientales derivadas de la quema de los combustibles fósiles, las fuentes alternas de energía como el biodiesel, han sido revaloradas. Actualmente, varios países como Alemania, Francia, USA, Italia, España, Inglaterra, China etc. han incrementado la producción y uso de biodiesel; especialmente por que este biocombustible recibe fuertes apoyos por su inocuidad medioambiental debido a que no computa a las emisiones de dióxido de carbono (Protocolo de Kioto) y por que al emplearse se reducen las emisiones en: 43% de CO<sub>2</sub>, 56% de hidrocarburos, 55% de partículas, 6% de NO<sub>x</sub>, 60-90% de “smog” y 80-90% de compuestos mutagénicos. En México, la producción de biodiesel es incipiente y existen solamente dos plantas productoras: *a-* Biocombustibles Internacionales, Cadereyta, N. L. (2005, biodiesel a partir de sebo vacuno, 360 ton/año) y *b-* Pro Palma (2007, biodiesel a partir de piñoncillo mexicano, *Jatropha Curcas*, 9 mil ton/año); aunque próximamente será instalada una planta más en Cintalapa, Chiapas (4 mil ton/año) y; se está evaluando la posibilidad de instalar una más en Oaxaca, además de la planta piloto existente en su Universidad (Universidad Vasconcelos, capacidad 38 ton/año).

El biodiesel es el nombre coloquial de para los *ésteres metílicos de los ácidos grasos* FAME (de sus siglas en ingles Fatty Acid Methyl Ester), obtenidos de la transesterificación de aceites o grasas. En general, el procedimiento de transesterificación consiste en una serie de reacciones consecutivas, reversibles, en las que los triglicéridos son convertidos en diglicéridos, los diglicéridos en monoglicéridos y estos en glicerol; produciéndose una molécula de éster metílico en cada paso (Esquema 24).

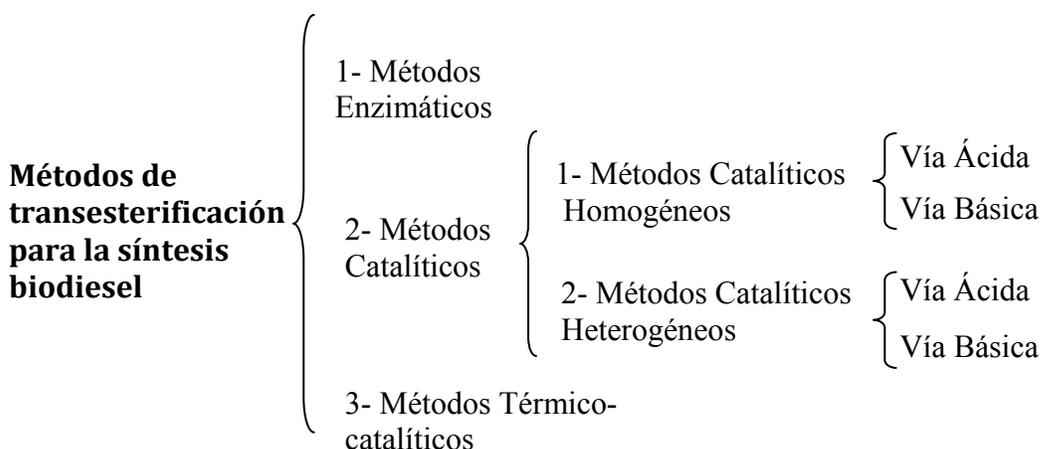


Esquema 24. Transesterificación de triglicéridos con metanol.

Entre los aceites y grasas que han sido utilizados para la elaboración de biodiesel se encuentran los siguientes:

- **Aceites:** aceite de soya, maíz, girasol, canola, cártamo, palma, aceitunas, algodón, linaza, semillas de mostaza, canola, nuez, coco, maní, resino; así como a partir del aceite de las higuierillas del zorro (*Jatropha macrocarpa* e *hieronymi*) endémicas de Argentina. <sup>[182]</sup>
- **Grasas:** cebo de res, manteca o cebo de cerdo, pollo, carnero, vaca, caballo, etc.

Por otro lado, los métodos que han sido empleados para efectuar la transesterificación de los aceites o grasas, para la obtención de biodiesel son los siguientes: Métodos enzimáticos, métodos catalíticos y métodos térmico-catalíticos (Esquema 25).



**Esquema 25.** Métodos empleados en la transesterificación de aceites o grasas.

Los métodos enzimáticos están basados en el uso de las lipasas de diversos organismos, por ejemplo, la lipasa pancreática de cerdo. <sup>[183]</sup> Las lipasas han sido ampliamente investigadas por que estas constituyen las enzimas específicas que ejecutan en los seres vivos las reacciones de hidrólisis o síntesis de triglicéridos. Las ventajas de emplear los métodos enzimáticos en la síntesis de biodiesel son diversas por ejemplo: Las condiciones de operación son suaves, es decir, temperaturas en un intervalo de 30-50 °C, pH = 6-9 y presión atmosférica. Además, no es necesaria la eliminación de algún tipo de impurezas

como residuos de catalizadores ácidos o álcalis; por lo que la separación de fases se simplifica, obteniéndose biodiesel y glicerina de alta pureza. <sup>[184]</sup> La aplicación de los métodos enzimáticos es especialmente adecuada para aceites con una elevada proporción de ácidos grasos libres, como el aceite de palma o aceites usados y; con alcoholes de cadena superior y/o más ramificada que el metanol, por ejemplo: Etanol, isopropanol, etc. Los métodos enzimáticos tienen como desventajas el emplear grandes volúmenes de disolvente y largos tiempos de reacción, <sup>[185]</sup> así como los elevados costos de las enzimas; por lo que estos métodos no pueden ser empleados a escala industrial.

Por otro lado, los métodos catalíticos que han sido empleados para efectuar la transesterificación de los aceites o grasas y producir biodiesel están basados en el uso de catalizadores homogéneos <sup>[186-192]</sup> y sistemas catalíticos heterogéneos. <sup>[193-194]</sup>

Los métodos catalíticos homogéneos de transesterificación de aceites o grasas, empleando algún alcohol como disolvente, pueden efectuarse mediante cualquiera de las dos vías: Catálisis homogénea ácida y catálisis homogénea básica. Por ejemplo, ha sido reportado un método en el que la reacción de transesterificación vía ácida o básica del aceite o la grasa, es efectuada en reactor tubular, empleándose alcoholes con fórmula  $C_nH_{2n+1}OH$ , donde  $n = 1-5$ ; obteniéndose un rendimiento del 80%. <sup>[195]</sup>

Así, para la transesterificación de aceites o grasas por catálisis homogénea ácida, han sido empleados como catalizadores ácidos fuertes como los ácidos: Sulfúrico, fosfórico y clorhídrico; aunque también han sido empleados ácidos débiles como el ácido sulfónico; o una mezcla de ellos. <sup>[189, 196-198]</sup> La transesterificación por catálisis homogénea ácida ha permitido la obtención de biodiesel y glicerina con purezas de 98.5% y 93%, respectivamente. <sup>[199]</sup>

En tanto, en la transesterificación por catálisis homogénea básica han sido empleados como catalizadores: Carbonatos, hidróxidos como el hidróxido de sodio, el hidróxido de potasio y; alcóxidos tales como metóxido de sodio, etóxido de sodio, propóxido de sodio y butóxido de sodio; <sup>[200-202]</sup> siendo los metóxidos más eficientes que los hidróxidos por las

pequeñas cantidades de agua producidas de la mezcla del hidróxido con el metanol alcohol.  
[203]

Para aplicar la transesterificación por catálisis homogénea básica han sido desarrollados diversos procesos, por ejemplo: Realizar la reacción de transesterificación en un tanque que contiene pellets de hidróxido de sodio y, el disolvente (metanol) es agregado por esreado.  
[204] Otro método para realizar la transesterificación, es el método NOBA, el cual además de la síntesis comprende la purificación del biodiesel empleando agua caliente. [205]

Así mismo, para efectuar la transesterificación por catálisis homogénea básica han sido diseñados varios equipos, [206-210] entre ellos algunos permiten la aplicación de este método a pequeña escala [211] y otros a escala industrial. Por ejemplo, ha sido desarrollado un método para ser aplicado a escala industrial, en el que la transesterificación por catálisis homogénea básica es realizada en condiciones severas: 60 °C, 45 psig, 45 rpm y 90 minutos de reacción y; posteriormente el biodiesel producido es lavado, centrifugación y secado. [212]

Así, industrialmente a menudo es preferible la transesterificación por catálisis homogénea básica debido a que ésta ocurre aproximadamente 400 veces más rápido que por catálisis homogénea ácida. Sin embargo, la catálisis homogénea ácida debe ser empleada cuando se parte de un aceite o grasa con un alto contenido de ácidos grasos libres (mayor al 1%) o de agua (mayor al 0.5%), debido a que la presencia de estas sustancias favorecen la reacción de saponificación y por lo tanto la formación de jabón. [213]

Como una solución a este problema, es decir, partir de una aceite o grasa con un alto índice de acidez para la producción de biodiesel; han sido desarrollados procesos que constan de dos etapas: La primera etapa consiste un tratamiento para bajarle el grado de acidez al aceite y; la segunda etapa consiste en la transesterificación por catálisis homogénea básica con metóxido de sodio o de potasio. [214]

Un ejemplo específico de este proceso en el que se encuentran implicadas ambas etapas es el siguiente: En una primera etapa es realizada la esterificación de los ácidos grasos libres

por catálisis homogénea ácida empleando para ello ácido sulfúrico o ácido nítrico y cuando es alcanzada una conversión del 80%; inicial la segunda etapa la cual consiste en la transesterificación por catálisis homogénea básica, empleando hidróxido de sodio o de potasio como catalizador. La transesterificación es realizada en exceso de alcohol (aceite/alcohol 1:6), adicionando el catalizador básico en 0.1-5%. La reacción es inducida por radiación de microondas (2.45 – 915 MHz).<sup>[215]</sup>

Así como en el proceso anterior, han sido desarrollados otros procesos en los que la transesterificación por catálisis homogénea vía ácida o básica, es inducida por radiación de microondas,<sup>[215]</sup> incluso estos procesos han sido desarrollados para su aplicación a nivel laboratorio o a escala industrial.<sup>[216]</sup>

Los métodos por catálisis homogénea básica y ácida tienen algunas desventajas, por ejemplo, es imprescindible realizar la purificación del biodiesel obtenido para eliminar los residuos del catalizador debido a que este no puede ser recuperado. Sin embargo, debido a las ventajas exhibidas por estos métodos (condiciones suaves de operación), son preferidos para ser aplicados a escala industrial, específicamente cuando la transesterificación es realizada por catálisis homogénea básica, porque es mucho más rápido.

Por otro lado, los métodos catalíticos heterogéneos reportados para efectuar la síntesis del biodiesel son diversos y tienen la ventaja de poder recuperarse los catalizadores y por lo tanto, estos métodos son considerados amigables con el medio ambiente. Para efectuar la catálisis heterogénea ácida ha sido reportado el uso de los siguientes sistemas catalíticos: 3-mercaptopropil (metil) dimetoxi silano unido a sustratos propilsulfónicos MCM-41<sup>[216-218]</sup> y cerio-itrio con ácidos de Lewis.<sup>[219]</sup>

Dentro de los métodos por catálisis heterogénea básica, ha sido reportado un método en el que la transesterificación de los aceites es realizada empleando un catalizador formado por un hidróxido de álcali soportado en una resina de intercambio catiónico, en metanol, a una temperatura de 200-260 °C, con una presión entre 6-8 MPa, por un tiempo de 5 a 80 minutos.<sup>[220]</sup> Otros sistemas catalíticos heterogéneos básicos empleados en la síntesis de

biodiesel son: Óxido de magnesio MgO con una gran superficie de contacto (227 °C),<sup>[221-222]</sup> nanocristales de óxido de manganeso<sup>[223]</sup> y; óxidos metálicos de cerio (CeO<sub>2</sub>), lantano (La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y zinc (ZnO). Cuando es usado el ZnO, la síntesis de biodiesel puede efectuarse en ausencia de disolventes.<sup>[224]</sup> Además, han sido empleados como catalizadores heterogéneos básicos los óxidos de zinc modificados con fluoruro de potasio (KF-ZnO)<sup>[225]</sup> y el óxido de calcio activado;<sup>[226]</sup> sin embargo, ambos implican el uso de grandes cantidades de metanol. Por el momento, los resultados más prometedores han sido obtenidos al emplear carbonato de calcio CaCO<sub>3</sub>, un material de bajo costo que puede ser reutilizado varias semanas.<sup>[227]</sup> Finalmente, otros sistemas catalíticos heterogéneos básicos que han mostrado actividad en la transesterificación de aceites o grasas, son aquellos que involucran superbases, por ejemplo: Na-Na-OH- $\gamma$ -Al<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[228]</sup> Éste sistema catalítico exhibe igual actividad que el sistema homogéneo que emplea hidróxido de sodio, pero es altamente sensible al agua.

Los métodos catalíticos heterogéneos se caracterizan por las severas condiciones de presión y temperatura, que deben ser empleadas durante la síntesis del biodiesel. Con la idea de reducir las condiciones del proceso y poder emplear un aceite o grasa con alto índice de acidez, los sistemas catalíticos heterogéneos han sido mejorados mediante el uso de radiaciones de radiofrecuencias o microondas para inducir la esterificación los ácidos grasos libres (ácidos carboxílicos), en una primera etapa y; en una segunda etapa es realizada la transesterificación. Por ejemplo, ha sido reportado un proceso en donde es empleada una zeolita en forma ácida para la esterificación y, posteriormente es empleada una resina de intercambio aniónico en hidróxido, óxido de aluminio o magnesio, para la transesterificación. La reacción es efectuada a 10-100 psig, con radiofrecuencias o microondas de 400 MHz a 5 GHz y alcoholes de cadenas de C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>.<sup>[229]</sup>

Así, los sistemas catalíticos heterogéneos además de ser recuperables y poderse reutilizar, brindan otras ventajas: Eliminan la necesidad de lavar varias veces el biodiesel para eliminar las trazas de catalizador y permiten obtener un biodiesel y glicerina con mayor calidad, que el que puede ser obtenido por catálisis homogénea. Sin embargo, a pesar de éstas ventajas, los métodos catalíticos heterogéneos no pueden ser aplicados

industrialmente debido a que en todos los casos son requeridas presiones y temperaturas elevadas (240-260 °C) y volúmenes elevados de disolvente (alcohol/aceite 19/1).

Finalmente, uno de los métodos térmico-catalíticos que han sido reportados para la obtención de biodiesel consiste en el crackinkg catalítico del aceite o la grasa, a 200-500 °C, por 30 a 50 minutos, en presencia de alúmina como catalizador. En este método es alcanzada una conversión del 85%, teniéndose como principal desventaja las severas condiciones de operación. <sup>[230]</sup>

### **Caracterización del biodiesel**

La calidad del biodiesel puede ser evaluada determinando parámetros como: Contenido de ésteres metílicos, índice de yodo, índice de cetano, índice de acidez, contenido de agua, viscosidad, etc. Las especificaciones se encuentran establecidas en la norma Americana ASTM D 6751-02 y en la norma Europea EN 14214-03 (Apéndice).

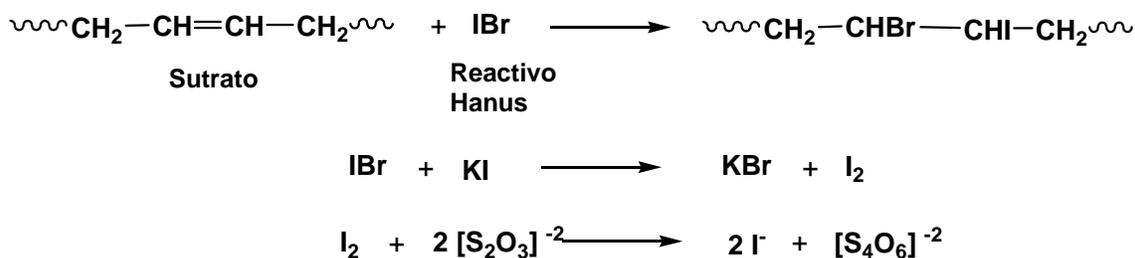
Así, el índice de yodo puede ser determinado siguiendo el procedimiento descrito en la Norma Oficial Mexicana NMX-F-408-1981. Sin embargo, este procedimiento involucra el uso de volúmenes considerables de sustancias tóxicas (yodo, bromo, ácido acético, etc.) por lo que con base en la norma, ha sido un desarrollado un método a microescala para determinar dicho parámetro. Los resultados experimentales han demostrado que los valores obtenidos para el índice de yodo, mediante la norma y mediante el método a microescala no muestran diferencias significativas. <sup>[231]</sup> A continuación es descrito el método a microescala para determinar el índice de yodo.

El índice de yodo es definido como los gramos de yodo que pueden ser fijados por 100 gramos de grasa. El índice de yodo es el reflejo del número de insaturaciones presentes en una estructura química, sin embargo, no proporciona información sobre la localización de los mismos. <sup>[232-234]</sup>

El yodo por sí mismo no reacciona con los dobles enlaces y por ello en su lugar, se utilizan bromo o halogenados mixtos como cloruro de yodo (ICl) o bromuro de yodo (IBr). El método recibe distintos nombres dependiendo del reactivo empleado. Los métodos tradicionalmente usados para determinar el índice de yodo son el método Wijs y el método Hanus, <sup>[235]</sup> siendo este último preferido por la facilidad para preparar el reactivo que lleva su nombre (Reactivo Hanus: Solución de IBr en ácido acético, pH = 2.4).

### Fundamento teórico del Método Hanus

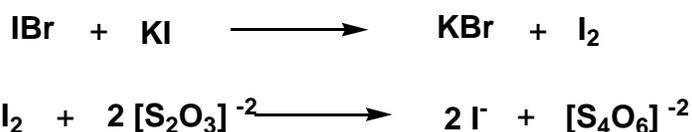
El sustrato que se desea valorar es disuelto en cloroformo y se hace reaccionar con el monobromuro de yodo (Reactivo Hanus), en exceso, para que el halógeno sea fijado a los dobles enlaces. La cantidad de monobromuro de yodo que no se adicionó a las insaturaciones se hace reaccionar con una solución de yoduro de potasio (KI) ocasionando su reducción a yodo (I<sub>2</sub>). El yodo producido se valora con una solución de tiosulfato de sodio (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), empleando almidón como indicador. Las reacciones involucradas en el proceso son mostradas en el Esquema 26.



**Esquema 26.** Método Hanus: reacciones para la determinación del índice de yodo.

Así, es valorado y cuantificado el yodo residual. Sin embargo, para determinar la cantidad de yodo que unió al sustrato y posteriormente determinar el índice de yodo; es necesario conocer la cantidad de yodo inicial (proveniente del reactivo Hanus agregado) y, restar ambas cantidades.

El yodo inicial puede determinarse por la valoración de un blanco es decir, el yodo presente en el reactivo Hanus. Para ello, se mide la misma cantidad de reactivo Hanus empleada en las reacciones y se hace reaccionar con KI para provocar su reducción ( $I_2$ ) y, se valora con la solución de  $Na_2S_2O_3$  y almidón como indicador. Las reacciones involucradas son mostradas en el Esquema 27.



**Esquema 27.** Reacciones para determinar el yodo presente en el reactivo Hanus.

El índice de yodo puede ser determinado mediante los siguientes cálculos:

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(A - B \text{ ml de } Na_2S_2O_3) \left( \frac{\text{eq. } Na_2S_2O_3}{L} \right) \left( \frac{1L}{1000 \text{ ml}} \right) \left( \frac{1 \text{ eq. } I^-}{1 \text{ eq. } Na_2S_2O_3} \right) \left( \frac{126.9 \text{ g}}{1 \text{ eq. } I^-} \right) (100g)}{\text{g de muestra}}$$

mismos, que pueden ser simplificados en la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(A - B) (N) 12.69}{M}$$

donde:

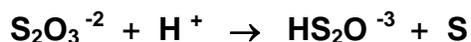
- A** – mL de  $Na_2S_2O_3$  empleados en la titulación del blanco
- B** – mL de  $Na_2S_2O_3$  empleados en la titulación de la muestra
- M** – g de la muestra
- N** – Normalidad de la solución de  $Na_2S_2O_3$

A continuación son descritos algunos aspectos que deben ser tomados en cuenta, para evitar tener errores en la determinación del índice de yodo. Estos aspectos están relacionados con el indicador (solución de almidón) y solución de tiosulfato de sodio:

Al emplear almidón como indicador en las titulaciones debe tenerse presente que el almidón se descompone parcialmente en presencia de un exceso de yodo. Por esta razón, cuando se vayan a valorar las soluciones, el indicador (almidón) debe adicionarse hasta que la mayor parte del yodo haya sido reducido por el tiosulfato. Esto ocurre cuando el color rojo intenso de la solución haya cambiado a amarillo pálido, entonces es el momento de añadir el indicador, tornándose la solución azul intenso y; el final de la valoración es detectado cuando la solución se vuelve incolora.

Por otro lado, ha sido reportado que al emplear soluciones de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  deben tenerse ciertas precauciones, debido a que existen varios factores que afecta su estabilidad, por ejemplo: El pH, la presencia de microorganismos y otras impurezas, la concentración de la solución, la exposición a la luz solar y la presencia de dióxido de carbono y oxígeno atmosférico. [236-238]

En una solución con pH menor a 5, el tiosulfato se descompone en azufre elemental y bisulfito (Esquema 28), con una velocidad considerable.



**Esquema 28.** Descomposición de una solución de tiosulfato en medio ácido.

La velocidad de esta reacción aumenta con la concentración del ión hidrogeno y en soluciones fuertemente ácidas, el azufre elemental es formado rápidamente. De esta forma, al titular con soluciones de tiosulfato, además de tenerse un error por la variación en la concentración, el bisulfito producido reduce también al yodo consumiendo una cantidad de este reactivo igual al doble del que hubiera consumido el tiosulfato del que deriva. Evidentemente, no pueden dejarse soluciones tiosulfato en contacto con ácidos. No obstante, pueden ser valoradas soluciones de yodo 3 N y 4 N en ácido, sí se tiene la precaución de agregar el tiosulfato lentamente y con buena agitación. En estas condiciones el tiosulfato es oxidado tan rápidamente por el yodo, que la descomposición por el ácido, más lenta, no tiene lugar en extensión apreciable.

Así, ha sido reportado que la estabilidad de las soluciones de tiosulfato es máxima a pH = 9 y 10, aunque valores de pH entre 7 y 9, son suficientes. Por ello se recomienda frecuentemente agregar a las soluciones de tiosulfato, una pequeña cantidad de una base como carbonato de sodio o bórax, como medio para conservarlas.

La presencia de dióxido de carbono en las soluciones de tiosulfato, también puede provocar su descomposición en azufre elemental y bisulfito.

La exposición a la luz solar así como la presencia del oxígeno atmosférico aumentan la velocidad de la descomposición de las soluciones de tiosulfato, incrementándose, si las soluciones son diluidas.

La causa más importante de inestabilidad de las soluciones tiosulfato es debida a ciertas bacterias capaces de metabolizar el ión tiosulfato convirtiéndolo en sulfito, sulfato y azufre elemental. Las soluciones exentas de bacterias son muy estables por lo que en la práctica, cuando se prepara la solución, deben imponerse condiciones razonables de esterilidad, agregándose sustancias que inhiben el crecimiento bacteriano, tales como: cloroformo, benzoato de sodio o yoduro de mercurio (II). Parece ser que la actividad bacteriana es mínima a valores de pH = 9-10, lo cual explica por lo menos la estabilidad de las soluciones en ese rango de pH.

La solución de tiosulfato de sodio empleada en la determinación del índice de yodo (concentración 0.1N) puede prepararse de la siguiente forma:



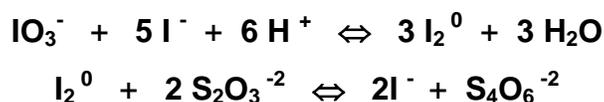
cálculos:

$$\left(\frac{12.43 \text{ g}}{500 \text{ ml}}\right) \left(\frac{1 \text{ mol tiosulfato}}{248.18 \text{ g}}\right) \left(\frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}}\right) \left(\frac{2 \text{ equivalentes tiosulfato}}{2 \text{ moles tiosulfato}}\right) = \mathbf{0.100N}$$

Otra consideración que debe hacerse, es que el tiosulfato de sodio es altamente higroscópico y no puede ser empleado como *patrón primario*, por lo que la solución

preparada tiene una concentración aproximada (0.100 N) y por ende, deber ser estandarizada, por medio de una titulación, empleando para ello un patrón primario: El yodato de potasio.

A una solución acuosa de yodato de potasio ( $\text{KIO}_3$ ) se le agrega una solución acuosa de yoduro de potasio (KI), para que en medio ácido ( $\text{H}^+$ ), sea formado el yodo elemental ( $\text{I}_2$ ). El yodo formado se titula con la solución de tiosulfato, empleando almidón como indicador. Las reacciones involucradas en el proceso son mostradas en el Esquema 29.



**Esquema 29.** Reacciones involucradas en la estandarización de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

La concentración de la solución de tiosulfato de sodio en términos de normalidad ( $\text{N}_2$ ), puede ser determinada mediante los siguientes cálculos:

$$\text{N}_1 \times \text{V}_1 = \text{N}_2 \times \text{V}_2$$

*donde:*

$\text{N}_1$  – normalidad de la solución de yodato de potasio [equivalentes/litro]

Equivalentes = peso del  $\text{KIO}_3$  (gramos,  $g_1$ )/ $\text{P}_{\text{eq1}}$  = peso (gramos,  $g_1$ )/35.67

$\text{P}_{\text{eq1}}$  – peso equivalente del  $\text{KIO}_3$  = peso molecular/ $e^-$  = 214/6 = 35.67

$\text{V}_1$  – volumen de la solución de  $\text{KIO}_3$  [1000 ml]

$\text{N}_2$  – normalidad de la solución de tiosulfato de sodio [equivalentes/litro]

$\text{V}_2$  – volumen de la solución de tiosulfato de sodio [ml]

Sustituyendo los parámetros en la ecuación anterior y despejando, es obtenida la ecuación para calcular la concentración de la solución de tiosulfato de sodio  $\text{N}_2$ :

$$\text{N}_2 = \frac{g_1 \times 1000}{\text{V}_2 \times 35.67}$$

## CAPÍTULO 2

### Parte Experimental

#### 1 - Disolventes empleados

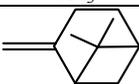
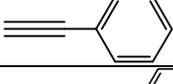
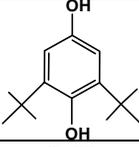
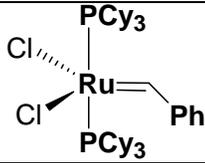
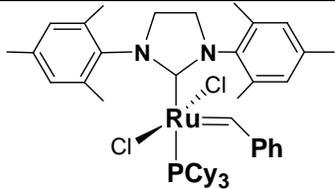
Todos los disolventes empleados son grado reactivo, marca Aldrich; excepto el THF que es grado HPLC y marca Mallinckroft.

DISOLVENTE	FÓRMULA	TEMP. DE EBULLICIÓN [°C]	RIESGOS
Acetona	CH <sub>3</sub> -CO-CH <sub>3</sub>	56	Inflamable, irritante
Cloroformo	CHCl <sub>3</sub>	60	Cancerígeno, mutagénico
Cloroformo- <i>d</i>	CDCl <sub>3</sub>	60	Cancerígeno, mutagénico
Metanol anhidro	CH <sub>3</sub> -OH	65	Inflamable, tóxico
Etanol	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	78	Inflamable, tóxico
Diclorometano	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40	Tóxico
1,2-dicloroetano	Cl-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -Cl	83	Cancerígeno, mutagénico
THF grado HPLC		66	Inflamable, irritante
Tolueno	CH <sub>3</sub> -(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )	110	Inflamable, tóxico
<i>n</i> -Hexano	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH <sub>3</sub>	69	Neurotóxico
Éter etílico	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>3</sub>	35	Inflamable

De los disolventes empleados el 1,2-dicloroetano, diclorometano, tolueno y *n*-hexano fueron secados por destilación con hidruro de calcio y posteriormente fueron almacenados en matraces con malla molecular sieves 4 Å (amstrongs) y atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). El etanol fue secado por destilación empleando para ello la misma malla y éter etílico fue secado solamente con la malla molecular sieves 4 Å.

## 2 - Reactivos empleados

Todos los reactivos empleados son grado analítico, marca Aldrich; excepto el catalizador de Grubbs de la primera generación, marca Stream Chemical y el almidón grado comercial. El agua destilada y desionizada fueron proporcionadas por la planta del IIM – UNAM.

REACTIVO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR [g mol <sup>-1</sup> ]	DENSIDAD [g ml <sup>-1</sup> ]
NaOH, 98%	NaOH	40	2.10
Agua destilada/ desionizada	H <sub>2</sub> O	18	1.00
Ácido fosfórico, 86%	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	98	1.68
Ácido clorhídrico, 36.9%	HCl	36.5	1.12
Maleato de dimetilo, 96%	CH <sub>3</sub> -O-CO-CH=CH-CO-O-CH <sub>3</sub>	144.1	1.15
1,7-octadieno, 98 %	CH <sub>2</sub> =CH-(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> -CH=CH <sub>2</sub>	110.2	0.73
<i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno, 96%	CH <sub>3</sub> COOCH <sub>2</sub> CH=CHCH <sub>2</sub> OCO CH <sub>3</sub>	172.2	1.08
$\beta$ -pineno, 99%		136.2	0.87
Aceite de soya	Mezcla de triésteres	873	0.92
<i>cis</i> -3-metil-2-penteno, 97%		84	0.69
Fenil acetileno, 98%		102.1	0.93
Trifenil fosfina, 99%	PPh <sub>3</sub> ; Ph = 	262.3	1.19
Triciclohexil fosfina, 99%	PCy <sub>3</sub> ; Cy = 	280.4	--
Hidroquinona, 99%		222.3	--
Hidruro de calcio	CaH <sub>2</sub>	25	--
Cloruro de rutenio trihidratado	RuCl <sub>3</sub> · 3H <sub>2</sub> O	207.4	--
Catalizador de Grubbs de la primera generación (I)		822.9	--
Catalizador de Grubbs de la segunda generación (II)		849	--

REACTIVO	FÓRMULA	PESO MOLECULAR [g mol <sup>-1</sup> ]	DENSIDAD [g ml <sup>-1</sup> ]
Reactivo Hanus	Solución IBr en ác. acético	--	--
<i>p</i> -cloro Fenil acetileno, 98%		136.6	--
Yoduro de potasio, 99 %	KI	165.9	3.13
Tiosulfato de sodio, 99.5%	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 5H <sub>2</sub> O	248.2	1.73
Almidón	Polisacárido	--	--
Yodato de potasio, 99 %	KIO <sub>3</sub>	214	3.9
Carbonato de sodio, 99 %	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106	2.54
Estándares de PS monodisperso	---	Ver rango en GPC	--
Etil vinil éter	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH=CH <sub>2</sub>	72	--
Hule natural de Tabasco	=[C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH] <sub>n</sub> =	--	--
Hule natural de Guatemala	=[C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH] <sub>n</sub> =	--	--
<i>cis</i> -1,4-polibutadieno	=[CH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH] <sub>n</sub> =	--	--
Copolímero SBS 30%	-[CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] <sub>x</sub> --[CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> ] <sub>y</sub> -	--	--
Copolímero SBS 20%	-[CH <sub>2</sub> -CH(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )] <sub>x</sub> --[CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> ] <sub>y</sub> -	--	--
Hule de llanta triturado	SBS + aditivos	--	--

De los reactivos mencionados, el fenil acetileno fue degasificado antes de ser empleado. Por otro lado, el reactivo Hanus es una solución de monobromuro de yodo (IBr) en ácido acético con una concentración 0.2 N y un pH = 2.4

### 3- Materiales empleados

El material empleado en la experimentación es el siguiente:

Balanza analítica, línea de vacío, rotavapor, desecador, mufla, termómetro, soporte universal, pinzas de nuez, pisetas, parilla de calentamiento, baño de silicón, centrífuga SOLBAT C-500 (4000 RPM), agitadores magnéticos, filtros millipore (0.45µm, φ de poro), tapones de hule, propipeta, papel filtro, espátula, papel pH.

Matraces erlenmeyer (5ml, 1L), matraces balón (25 ml, 50ml, 250ml, 500ml y 1L), matraces aforados (5ml, 500ml, 1L), matraz kitazato, pipetas pasteur, tubos de ensayo,

frascos de vidrio con tapa esmerilada, cápsula de porcelana, embudos de porcelana, vasos de precipitado (50 ml, 100ml, 250ml), tubos schlenk, probeta graduada (25ml), jeringas de vidrio, agujas metálicas para las jeringas, instrumentos de destilación, tubos para RMN, pipetas (1ml, 5ml, 10ml), viales, frascos con tapa metálica.

#### ***4 - Descripción de los equipos empleados***

Los equipos empleados en la caracterización de los hules, desechos de hules y los productos de degradación son los siguientes:

- Los espectros **RMN <sup>1</sup>H (RMN<sup>13</sup>C)** fueron corridos en un Espectrómetro VARIAN modelo Unity 300, operado a 300 (75.5) MHz. Los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) son reportados en partes por millón y son relativos a tetrametil silano (**TMS,  $\delta = 0.00$  ppm**). Las muestras fueron preparadas disolviendo 30 mg (ó 100 mg en el caso del carbono) en cloroformo deuterado **CDCl<sub>3</sub>**.
- Los espectros de Infrarrojo (**IR**) fueron obtenidos usando un Espectrómetro Thermo Scientific NICOLET 6700 FT-IR, con una celda ATR (diamante 30,000 – 200 cm<sup>-1</sup>). Los datos son presentados en frecuencias de absorción (cm<sup>-1</sup>).
- Los pesos moleculares y el índice de polidispersidad (**M<sub>n</sub>, PDI**) fueron determinados con un cromatógrafo **GPC VARIAN 9012**, empleando una columna universal con un flujo de 1 ml min<sup>-1</sup>. Para la determinación de los pesos moleculares, el equipo fue calibrado empleando estándares de poliestireno (PS) monodisperso. El estándar más pequeño tiene un peso molecular de 474 Daltons el más grande tiene un peso de 4.3 x 10<sup>6</sup> Daltons, en el apéndice es mostrada la curva de calibración. Las muestras fueron preparadas con una concentración de 1 mg ml<sup>-1</sup> y antes de se inyectadas al equipo fueron filtradas usando filtros millipore (0.45µm,  $\phi$  de poro). El disolvente empleando fue THF grado HPLC, el cual fue previamente clarificado.

- Los cromatogramas de **CG/EM** fueron obtenidos empleando un Cromatógrafo de gases acoplado a un Espectrómetro de masas: GC-2010/MS-QP2010. El cromatógrafo está equipado con un auto inyector AOC-20i y se empleó una temperatura de inyección de 335 °C y un volumen de inyección de 1 µL. Para efectuar la separación de los productos, fue empleada una columna capilar [30 m x 0.32 mmID Rtx-5MS (RESTEK)], con un flujo de 1.22 mL min<sup>-1</sup> y una presión de helio 68 kPa. El helio fue usado como gas transportador. La temperatura inicial en la columna fue 45 °C y se mantuvo constante por 3 minutos, posteriormente se calentó a razón de 10 °C/min hasta 150 °C; posteriormente, se empleó una rampa de 15 °C/min hasta 340 °C y esa temperatura se mantuvo constante por 14 minutos más. Los cromatogramas se hicieron por impacto (**IE**) a 70 eV con un rango de masas de 40- 450 (*m/z*) a razón de 0.10 scan s<sup>-1</sup>. Los datos fueron procesados usando el software Shimadzu GCMS solutions. Las muestras para ser analizadas por esta técnica no requieren una preparación previa, simplemente son inyectadas en el equipo.
- **Análisis elemental.** La determinación se llevo a cabo por duplicado en un analizador Elemental Fisons EA1108, el cual da información del contenido elemental de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre si están presentes en la muestra. Para el análisis fueron pesados entre 0.871 y 0.987 mg de muestra. Los parámetros analíticos del análisis fueron fijados de la siguiente forma: gas de referencia (helio, 40 mL min<sup>-1</sup>), flujo del gas acarreador (helio, 120 mL min<sup>-1</sup>), temperatura de la columna cromatográfica (65 °C), temperatura del reactor de combustión (1020 °C) y tiempo del análisis (750 segundos). Los compuestos de calibración fueron cistina, sulfanilamida, metionina, BBOT. Todos los reactivos de calibración son grado analítico, marca FISIONS.
- Los espectros de **Rayos X** fueron obtenidos empleando un Difractómetro D-500 entre 2° < 2θ < 50°, a 25 mA, utilizando K<sub>αCu</sub> = 1.54 Å.

## 5 - Procedimiento experimental

### a)- Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales y desechos a base hules

Para efectuar la degradación vía metátesis de los hules tanto naturales como industriales, así como los desechos a base de hules; fueron pesados 2 g del mismo y fueron colocados en un matraz balón con atmósfera inerte ( $N_2$ ). En algunos casos fue adicionado 1,2-dicloroetano como disolvente hasta obtener una concentración del 10%. En otros casos, las reacciones fueron realizadas prácticamente en masa, es decir, el único disolvente presente fue el que provenía de la solución del catalizador. Posteriormente, fueron adicionados en distintas relaciones molares, el ATC (hule/ATC = 1:1, 4:1, 5:1, 10:1 y 3:1) y la solución de catalizador ( $[C=C]/catalizador = 1000:1, 500:1, 250:1$ ). Las reacciones fueron realizadas a temperatura constante (45 °C), con agitación magnética y presión atmosférica. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, fue adicionado etil vinil éter (0.30 mL, 3 mmol) y los productos fueron precipitados en una solución de ácido (HCl) de metanol con estabilizador (hidroquinona). Una vez aislados los productos, fueron secados a vacío y fue determinado el rendimiento por gravimetría. Los productos obtenidos fueron caracterizados por RMN  $^1H$  (RMN  $^{13}C$ ), GPC, IR- FT, CG/EM (EI) y análisis elemental.

Los materiales de hule degradados por este método son: *cis*-1,4-polibutadieno, hule natural de Tabasco (México), hule natural de Guatemala, copolímero en bloque estireno-butadieno con un 30% en peso de estireno, copolímero en bloque estireno-butadieno con un 21% en peso de estireno y hule de las llantas de desecho. Los ATC empleados fueron las olefinas: 1,7-octadieno, maleato de dimetilo y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y; los aceites esenciales y naturales:  $\beta$ -pineno y aceite de soya.

Los catalizadores empleados fueron: catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio [catalizador de Grubbs de la primera (I) y segunda generación (II)] y catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio (III, IV y V). Los rendimientos oscilaron entre el 70 - 99%, según las condiciones de reacción.

### **b)- Experimento de *self*-metátesis del $\beta$ -pineno**

3 ml (2 mmol) de  $\beta$ -pineno fueron colocados en un matraz con atmósfera inerte ( $N_2$ ) y posteriormente, fue adicionado catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**) en solución (1,2-dicloroetano), en una alta concentración, es decir, con una relación molar olefina/catalizador = 100:1 (0.95 ml). La reacción se efectuó prácticamente sin disolvente, a temperatura constante de 45 °C y agitación magnética, por 24 horas. Trascurrido el tiempo, la reacción fue enfriada a temperatura ambiente y fue adicionado etil vinil éter (0.30 mL, 3 mmol). Los productos fueron analizados por RMN  $^1H$  ( $^{13}C$ ) y CG/EM (EI).

### **c)- Metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con $\beta$ -pineno**

Para efectuar la reacción de metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con  $\beta$ -pineno, fueron medidos 1.50 ml (12 mmol) del *cis*-3-metil-2-penteno y fueron colocados en un matraz balón, con atmósfera inerte ( $N_2$ ). Posteriormente, fue adicionado el  $\beta$ -pineno en relación molar 1:1 (1.93 ml) y el catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**) en relación molar  $[C=C]/catalizador = 1000:1$  (0.57 ml). La reacción fue efectuada prácticamente en masa y se mantuvo a temperatura constante (45 °C), con agitación magnética y presión atmosférica; por 24 horas. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, fue adicionado etil vinil éter (0.30 mL, 3 mmol) y los productos fueron caracterizados por RMN  $^1H$  (RMN  $^{13}C$ ), IR -FT y CG/EM (IE). Rendimiento = 92%.

### **d)- Experimento de *self*-metátesis del aceite de soya**

2 ml (0.20 mmol) de aceite de soya fueron colocados en un matraz con atmósfera inerte y posteriormente, fue adicionado catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**), en solución (1,2-dicloroetano), con una relación molar olefina/catalizador = 1000:1 (0.01 ml). La reacción se efectuó prácticamente sin disolvente, a temperatura constante de 45 °C y agitación magnética, por 24 horas. Trascurrido el tiempo, la reacción fue enfriada a temperatura ambiente, se adicionó etil vinil éter (0.30 mL, 3 mmol) y los productos fueron analizados por RMN  $^1H$  ( $^{13}C$ ), CG/EM (EI) y GPC. Rendimiento = 99%.

### **e)- Síntesis de biocombustibles y separación de los productos**

Las reacciones de transesterificación fueron realizadas por catálisis homogénea básica empleando la relación hidróxido de sodio/metanol/materia prima = 1g/ 20ml/ 100ml. Para ello, en un matraz fueron colocados 2 ml de la materia prima a transesterificar, es decir, de los oligómeros provenientes de las degradaciones vía metátesis de los diversos hules (hule natural, polibutadieno, copolímero estireno-butadieno, hule de llantas) y; fueron calentados por 1 hora a temperatura constante de 50 °C, con agitación magnética. Posteriormente, fue adicionada la solución de catalizador (hidróxido de sodio/metano) y se continuó con la agitación por 3 horas más. Una vez transcurrido el tiempo, los productos fueron lavados por aspersion, empleando una solución acuosa de ácido fosfórico al 10% en peso, lográndose la separación de 2 fases: una fase orgánica constituida por los ésteres metílicos e hidrocarburos y, una fase acuosa formada por agua, hidróxido de sodio, metanol y glicerina. Finalmente, los productos fueron lavados por aspersion de agua hasta obtener pH neutro. Al efectuar el lavado se tuvo cuidado de no agitar los productos, para evitar la emulsión. Los productos fueron separados por decantación, secados a vacío, cuantificados (en ml) y fue determinado el rendimiento. El procedimiento anterior, también fue empleado para la transesterificación del aceite de soya, para tener un patrón de comparación. El rendimiento de las reacciones osciló entre el 85 – 93%.

### **f)- Determinación del índice de yodo**

La determinación del índice de yodo se hizo siguiendo un método a microescala basado en el Método Hanus. En los Antecedentes (Capítulo 1) es descrito el fundamento a detalle y a continuación es enunciado el procedimiento experimental.

En un matraz erlenmeyer de 25 ml fueron pesados 30 mg de la muestra y disueltos en 1 ml de cloroformo. El matraz fue envuelto en papel aluminio y fueron agregados 1.50 ml del reactivo Hanus (exceso), dejándose reposar por 1 hora con agitación magnética moderada. Posteriormente, fueron adicionados 1.50 ml de una solución de yoduro de potasio (concentración 15% p/v) y 1 ml de agua desionizada hervida (fría). Finalmente, la solución

fue valorada (titulando el yodo residual) adicionando con una bureta la solución estandarizada de tiosulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) y 2 gotas del indicador (solución de almidón). Debido a que el almidón se descompone con un exceso de yodo, el indicador fue adicionado cuando el yodo había sido prácticamente reducido por el tiosulfato, es decir, cuando la solución había cambiado su coloración de rojo intenso a amarillo pálido. Al momento de adicionar el indicador (solución de almidón) la solución se tornó azul intenso y el punto final de la titulación fue detectado por el cambio a incoloro. Las valoraciones fueron realizadas por triplicado.

Por otro lado, también se llevó a cabo la valoración de un blanco para determinar la cantidad de yodo inicial, proveniente del reactivo Hanus. Para ello en un matraz fueron adicionados 1.50 ml del reactivo Hanus, 1 ml de cloroformo, 1.50 ml de una solución de yoduro de potasio (concentración 15% p/v) y 1 ml de agua desionizada hervida (fría) y; se procedió con la titulación empleando el procedimiento antes descrito. La valoración del blanco fue hecha por triplicado. El índice de yodo fue calculado empleando la siguiente ecuación:

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(A - B) (N) 12.69}{M}$$

*donde:*

**A** – mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  empleados en la titulación del blanco  
**B** – mL de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  empleados en la titulación de la muestra  
**M** – g de la muestra  
**N** – Normalidad de la solución de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

A continuación es descrito el procedimiento seguido para la preparación de las soluciones, empleadas en la determinación del índice de yodo:

**Preparación de la solución de yoduro de potasio, KI.** 7.60 g (46 mmol) de yoduro de potasio fueron pesados y colocados en una matraz aforado de 50 ml. Posteriormente, fue adicionada agua desionizada previamente hervida (fría), hasta alcanzar el aforo.

**Preparación del indicador, solución de almidón.** En un vidrio reloj fue pesado 1 g de almidón y posteriormente transvasado a vaso de precipitado de 100 ml y fueron adicionados 20 ml de agua desionizada (caliente). La solución fue calentada hasta disolver completamente el almidón y posteriormente fue colocada en un frasco ámbar con gotero. La solución de almidón no es muy estable, por lo que fue preparada al momento de ser utilizada.

**Preparación y estandarización de la solución de la solución de tiosulfato de sodio,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .** En un matraz erlenmeyer de 1L, fueron puestos a hervir 550 ml de agua destilada y desionizada, por 30 minutos, para eliminar el oxígeno y dióxido de carbono disueltos. Transcurrido el tiempo, el agua fue enfriada a temperatura ambiente, cubriendo la boca del matraz con un vidrio de reloj. Por otro lado, fueron pesados 12.43 g de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  y 0.05g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (grado reactivo analítico), colocándolos en un matraz aforado de 500 ml y aforados con el agua previamente degasificada. La solución obtenida fue guardada en un frasco de vidrio ámbar con tapón esmerilado.

Al preparar la solución de tiosulfato se tuvieron en cuenta las siguientes recomendaciones:

- Para evitar el crecimiento bacteriano fueron adicionadas 3 gotas de cloroformo.
- Para evitar la oxidación por metales, para la preparación de la solución fue empleada agua desionizada.
- La solución de tiosulfato se descompone en medio ácido formando bisulfito y azufre elemental. Por ello, el agua empleada en la preparación de la solución, aunque desionizada, fue hervida, para eliminar el dióxido de carbono.
- Para tener un pH ligeramente alcalino y evitar la descomposición de la solución, fue agregado carbonato de sodio a razón de 0.10 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  /1litro de solución.

El tiosulfato de sodio no es considerado un *patrón primario* por ser altamente higroscópico y por ello, la solución preparada tenía una concentración aproximada del 0.1N. Para conocer la concentración exacta de la solución de tiosulfato de sodio se procedió a su estandarización con una *sustancia patrón*: el yodato de potasio  $\text{KIO}_3$ .

La estandarización de la solución de tiosulfato de sodio se realizó titulando una solución de yodato de potasio, de acuerdo al siguiente procedimiento:

En un vidrio reloj fueron pesados entre 0.14g - 0.15g de  $\text{KIO}_3$  y fueron secados a  $180\text{ }^\circ\text{C}$  por una hora. Una vez seca la sal, fue transvasada a un matraz erlemeyer y fue disuelta en 25 ml de agua destilada; adicionándose posteriormente 15 ml de una solución acuosa de yoduro de potasio (al 15% p/v) y 1 ml de una solución de ácido clorhídrico 6 N. Antes de agregar el ácido la solución era incolora y, posteriormente viró a rojo intenso debido la formación de yodo elemental. Finalmente, ésta solución fue titulada agregando con una bureta la solución de tiosulfato de sodio, con agitación constante, hasta el cambio de coloración a amarillo pálido; en este momento fue agregado el indicador (solución de almidón), cambiando nuevamente el color de la solución a azul intenso y se continuó con la adición de la solución de tiosulfato. El final de la titulación fue alcanzado cuando la solución es incolora. Las determinaciones fueron hechas por triplicado.

La normalidad de la solución de tiosulfato de sodio fue determinada a partir de la cantidad pesada inicialmente de yodato de potasio (gramos,  $g_1$ ) y del volumen de tiosulfato de sodio gastado en las titulaciones (volumen, ml,  $V_2$ ), empleando la siguiente ecuación ( $N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$ ). Los resultados obtenidos son mostrados en la siguiente Tabla:

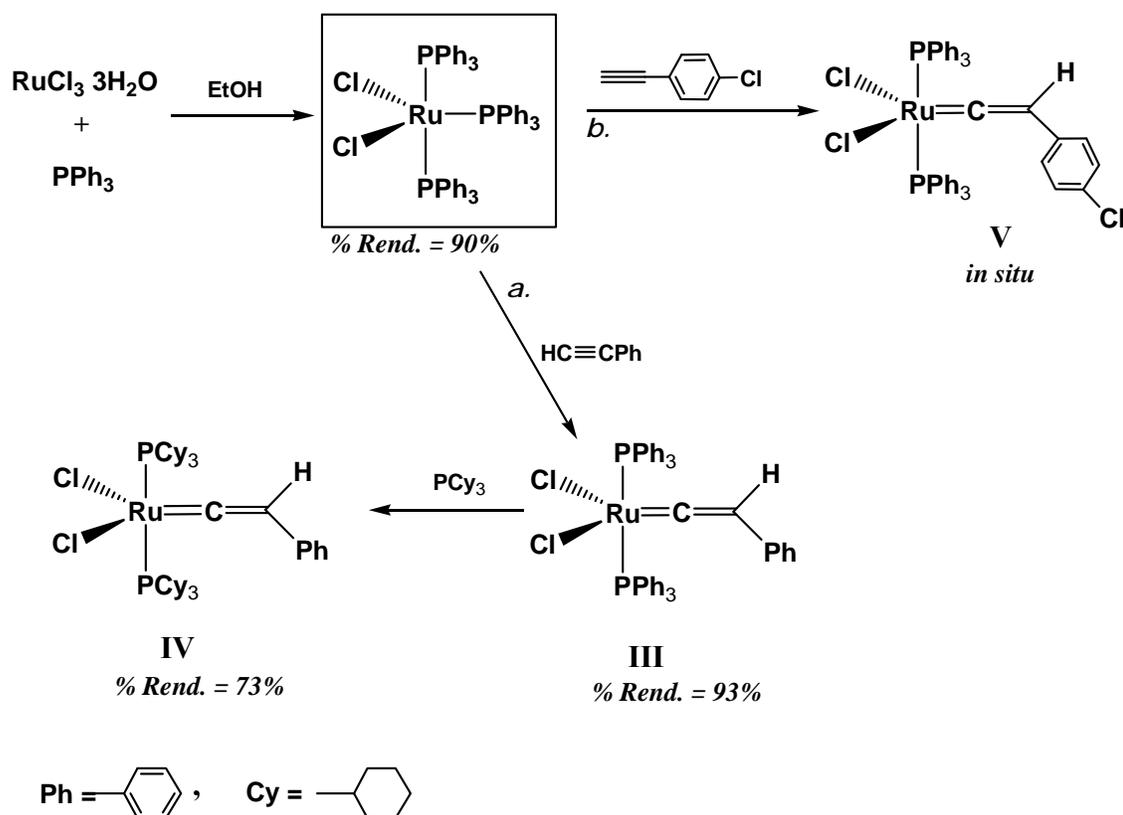
$$N_2 = \frac{g_1 \times 1000}{V_2 \times 35.67}$$

gramos $\text{KIO}_3$ $g_1$	Volumen tiosulfato, ml $V_2$	Concentración Tiosulfato, $N_2$
0.1500	31.60	0.1331
0.1495	30.50	0.1374
0.1504	31.00	0.1360
<b>PROMEDIO</b>		<b>0.1360</b>

Así, la concentración de la solución estandarizada de tiosulfato de sodio ( $N_2$ ), empleada en la determinación del índice de yodo, es 0.1360 N.

### g)- Preparación de catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio

Para la síntesis de los catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio primero fue preparado el complejo simple de rutenio con tres ligantes trifenilfosfina y posteriormente fue formado el vinilideno, empleando fenil acetileno y derivados de fenil acetileno como fuentes de carbenos. Así, el complejo carbeno vinilideno **III** fue formado empleando fenil acetileno como fuente de carbenos. El complejo carbeno vinilideno de rutenio **IV** fue preparado a partir del complejo **III** por cambio de ligantes (ruta *a.*) y el complejo carbeno vinilideno de rutenio **V** fue preparado a partir del complejo simple de rutenio con tres ligantes trifenilfosfina empleando *p*-cloro fenil acetileno como fuente de carbenos (ruta *b.*). A continuación es descrito a detalle el procedimiento utilizado para la síntesis y el Esquema general de las reacciones con los rendimientos.



**Preparación del complejo de rutenio con trifenilfosfina.** En un matraz de tres bocas fueron colocados 0.42g (2 mmol) del  $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  con 85 ml de etanol. La solución fue

mantenida en reflujo y atmósfera inerte mediante el flujo de nitrógeno gaseoso, por una hora. Posteriormente fueron adicionados 1.73 g (6.6 mmol) de trifenilfosfina y la solución fue mantenida en reflujo por 2 horas más. Una vez transcurrido el tiempo, la solución fue enfriada y el etanol fue decantado. El producto obtenido fue lavado con éter etílico y posteriormente secado a vacío y almacenado en un matraz con atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). El complejo simple de rutenio con trifenil fosfina es un polvo de color café oscuro. % Rendimiento = 90 %. Punto de fusión 132 -134 °C.

**Preparación del complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes trifenilfosfina (III).** En un tubo schlenk fueron colocados 1.92g (2 mmol) del complejo de cloruro de rutenio con trifenil fosfina y 103.30 ml de diclorometano. Una vez disuelto el complejo fueron adicionados 1.10 ml (10 mmol) de fenil acetileno. La reacción fue mantenida a temperatura ambiente, con agitación magnética, por 24 horas. Después de transcurrido el tiempo de reacción, la solución fue concentrada y posteriormente fue adicionado *n*-hexano para inducir la precipitación el complejo **III**, el cual fue aislado por decantación. Finalmente, el complejo **III** fue secado a vacío, caracterizado RMN <sup>1</sup>H y el rendimiento fue determinado por gravimetría. El complejo carbeno vinilideno de rutenio **III** obtenido es un polvo de color café mate.

La caracterización por RMN <sup>1</sup>H mostró la formación del vinilideno por la aparición de un triplete con desplazamiento  $\delta = 3.73$  ppm, correspondiente al protón ácido del vinilideno. Rendimiento = 93%. Punto de fusión = 173 - 174 °C.

**Preparación del complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes triciclohexilfosfina (IV).** Este complejo fue preparado a partir del complejo **III** haciendo un cambio de ligantes trifenilfosfina PPh<sub>3</sub> con dos equivalentes de triciclohexil fosfina PCy<sub>3</sub>, empleando la relación PPh<sub>3</sub>/PCy<sub>3</sub> = 2:2.2. Para ello, 0.96 g (1 mmol) del complejo **III** fueron pesados y colocados en un tubo schlenk en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>) y disueltos en 12 ml de 1,2-dicloroetano. Por separado, en otro tubo schlenk fueron disueltos 1.01g (3.6

mmol) de triciclohexilfosfina en 12 ml de 1,2-dicloroetano, en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Posteriormente, la solución de triciclohexilfosfina fue adicionada al schlenk con la solución del complejo **III** y la reacción fue mantenida en agitación, a temperatura ambiente, por 24 horas. Después de transcurrido el tiempo de reacción, la solución fue concentrada y el complejo **IV** fue aislado con *n*-hexano. El complejo carbeno vinilideno de rutenio **IV** fue secado a vacío, caracterizado por RMN <sup>1</sup>H (<sup>13</sup>C, <sup>31</sup>P), difracción de Rayos X y, el rendimiento fue determinado por gravimetría.

El complejo carbeno vinilideno **IV** es color púrpura oscuro. La caracterización por RMN <sup>1</sup>H mostró la formación del vinilideno por la aparición de un triplete con desplazamiento  $\delta = 4.35$  ppm, correspondiente al protón ácido del vinilideno. **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  (ppm) = 7.28 – 7.19, 7.13 -7.10, 6.90 – 6.80 (m, 5H, Ph), 4.35 (t, 1H, =C=CH), 2.68-2.55, 2.11-2.05, 1.72-1.50, 1.30-1.15 (m, 66H, Cy). **RMN <sup>13</sup>C** (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si)  $\delta$  (ppm) = 342.1 (t, Ru=C=C), 137.9 (s, C<sup>1</sup> Ph), 128.5, 125.8, 124.1 (s, C<sup>2-6</sup> Ph), 109.6 (t, Ru=C=C), 34.0 (C<sup>1</sup> Cy), 30.7 (s, C<sup>3,5</sup> Cy), 28.3 (s, C<sup>2,6</sup> Cy), 27.0 (s, C<sup>4</sup> Cy). **RMN <sup>31</sup>P** (CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm) =21.5 (s). % Rendimiento = 73%. Punto de Fusión = 228.8 – 229.7 °C. El análisis del complejo **IV** por difracción de rayos X mostró un alto porcentaje de cristalinidad por lo que fue posible la preparación de un monocristal.

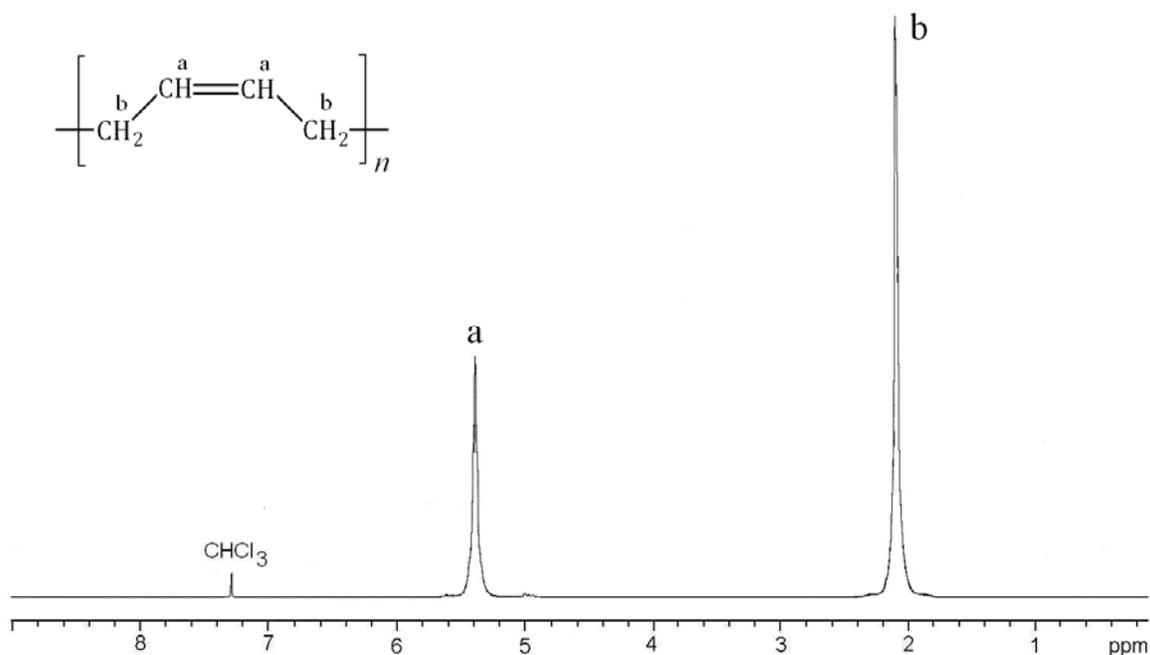
**Preparación del complejo carbeno vinilideno (V).** Para la preparación de este complejo en un tubo schlenk fueron colocados 1.92 g (2 mmol) del complejo de cloruro de rutenio con trifenilfosfina y 103.30 ml de diclorometano. Una vez disuelto el complejo fueron adicionados 1.36 g (10 mmol) de *p*-cloro fenil acetileno. La reacción fue mantenida a temperatura ambiente, con agitación magnética, por 24 horas. El complejo **V** no fue aislado y fue adicionado “*in situ*” a las reacciones de degradación. Sin embargo, para confirmarse la formación del vinilideno una pequeña parte fue aislada, concentrada y posteriormente fue adicionado *n*-hexano para inducir la precipitación el complejo **V**, el cual fue separado por decantación. Finalmente, el complejo **V** fue secado a vacío y caracterizado RMN <sup>1</sup>H; observándose la aparición de un triplete con desplazamiento  $\delta = 3.64$  ppm, correspondiente al protón ácido del vinilideno.

## 6 – Caracterización de hules naturales, industriales y desechos a base de hules

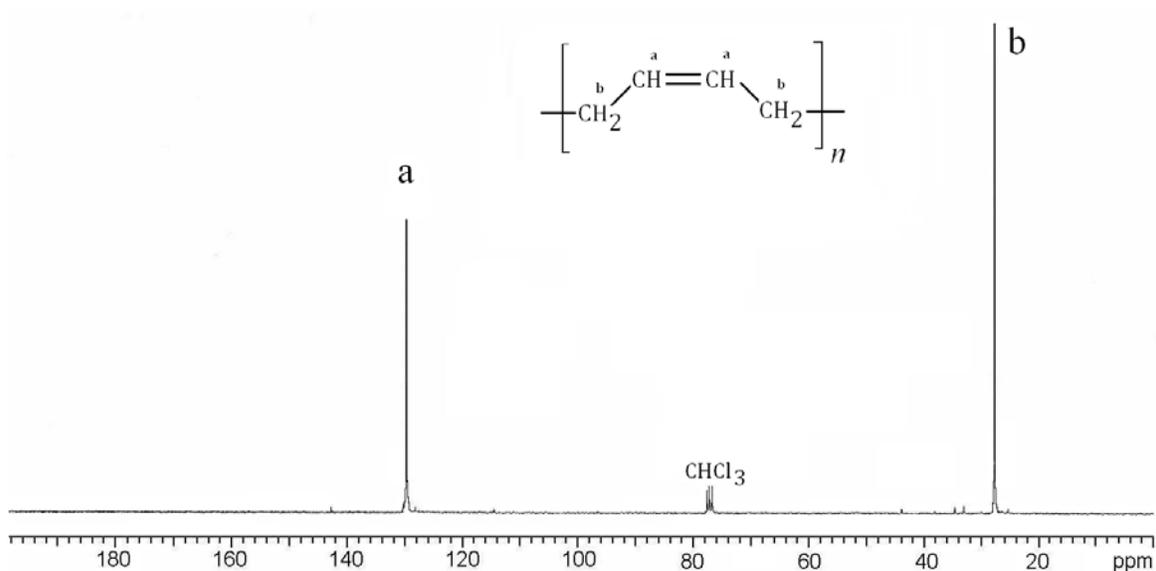
### cis-1,4-Polibutadieno, PB

El *cis*-1,4-polibutadieno fue adquirido en forma de pellets de Aldrich y así como fue obtenido fue empleado en las reacciones de degradación vía metátesis. El *cis*-1,4-PB es un material elastomérico de color ámbar, inodoro y, antes de ser degradado fue caracterizado por GPC y RMN  $^1\text{H}$  ( $^{13}\text{C}$ ).

El *cis*-1,4-polibutadieno tiene un peso molecular promedio en número  $M_n = 9.1 \times 10^5$  con índice de polidispersidad PDI ( $M_w/M_n$ ) = 2.2. En las Figuras 1 y 2 son mostrados los espectros de RMN  $^1\text{H}$  ( $^{13}\text{C}$ ) para el *cis*-1,4-PB. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.08 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.37 (s, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ).  $^{13}\text{C}$  NMR (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 27.41 ( $\text{CH}_2$ ), 129.59 ( $\text{CH}=\text{CH}$ ).



**Figura 1.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del *cis*-1,4-polibutadieno.

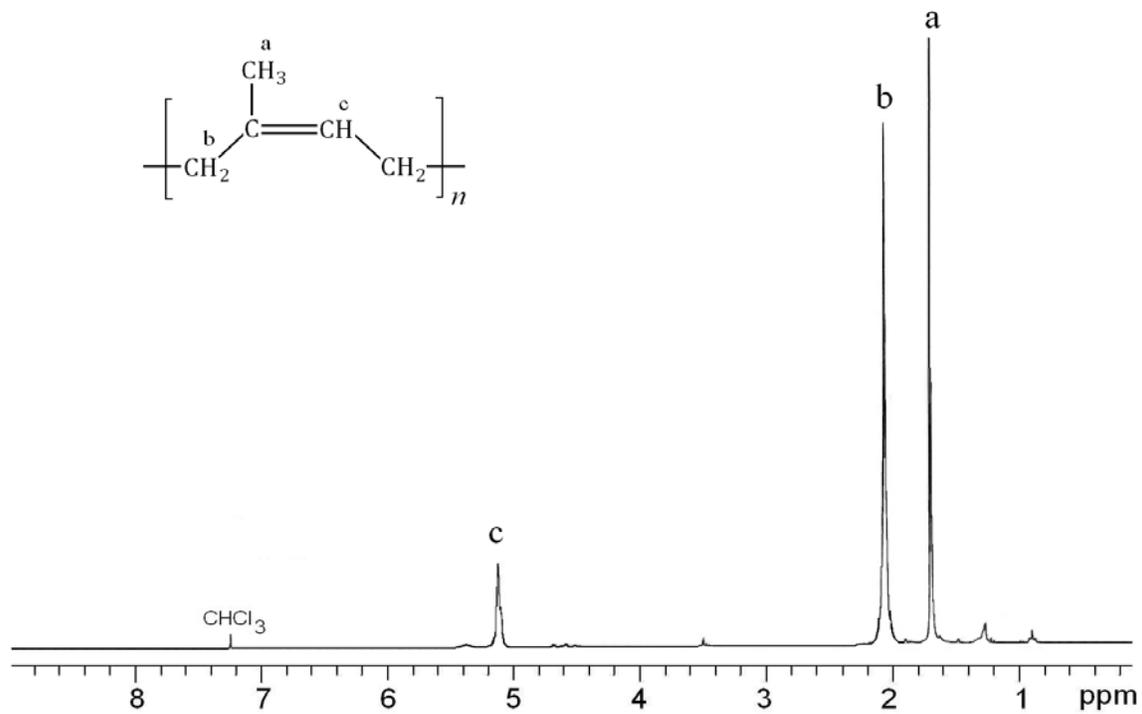


**Figura 2.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del *cis*-1,4-polibutadieno.

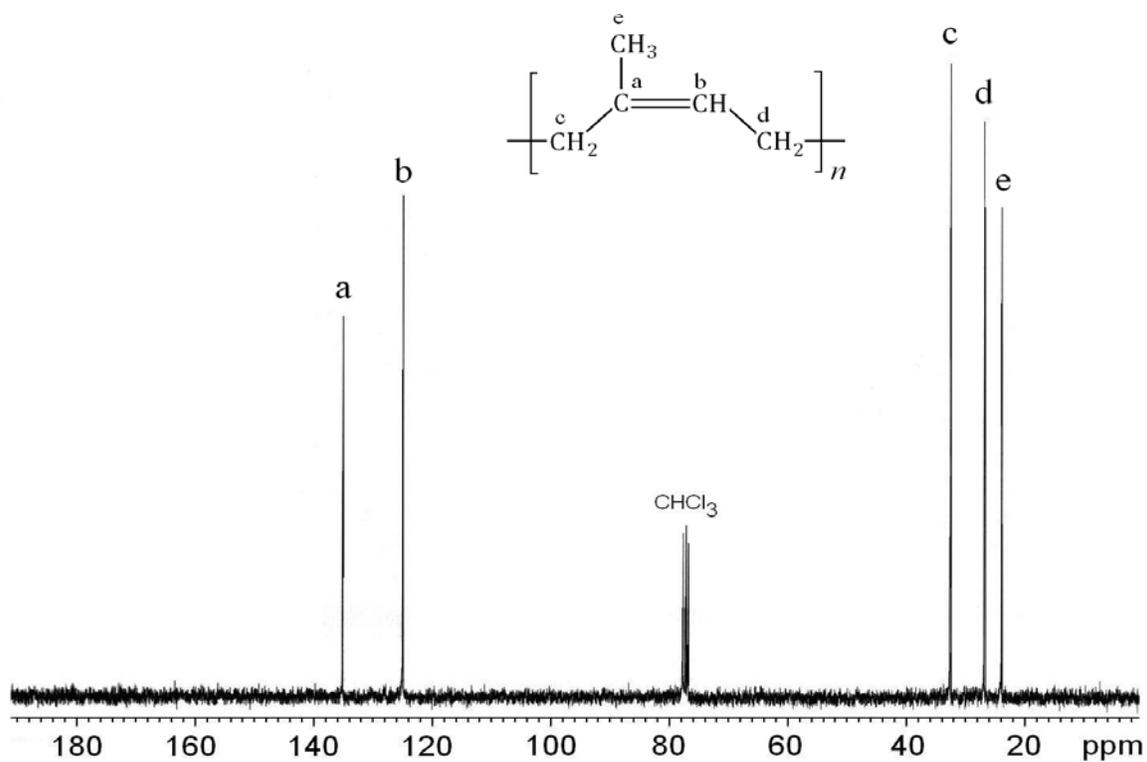
### Hule Natural de Guatemala, HNG

El hule natural de Guatemala (HNG) fue adquirido, en forma de *hule coagulado*, de los campos ACROS y así como fue obtenido fue empleado en forma de pellets, en las reacciones de degradación vía metátesis. El HNG es un material elastomérico de color amarillo pálido, con un ligero olor a amoniac y antes de ser degradado fue caracterizado por GPC y RMN  $^1\text{H}$  ( $^{13}\text{C}$ ).

El peso molecular promedio en número del HNG es  $M_n = 1.78 \times 10^6$ , con un PDI = 1.5. En las Figuras 3 y 4 son mostrados los espectros de RMN  $^1\text{H}$  ( $^{13}\text{C}$ ) para el HNG. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.66 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.01 (s, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 5.11 (s, 1H,  $\text{CH}=\text{C}$ ).  **$^{13}\text{C}$  NMR** (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 23.45 ( $\text{CH}_3$ ), 26.41 ( $\text{CH}_2-\text{CH}=\text{C}$ ), 32.21 ( $\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ), 125.03 ( $\text{CH}=\text{C}$ ), 135.21 ( $\text{C}=\text{CH}$ ).



**Figura 3.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del hule natural de Guatemala.

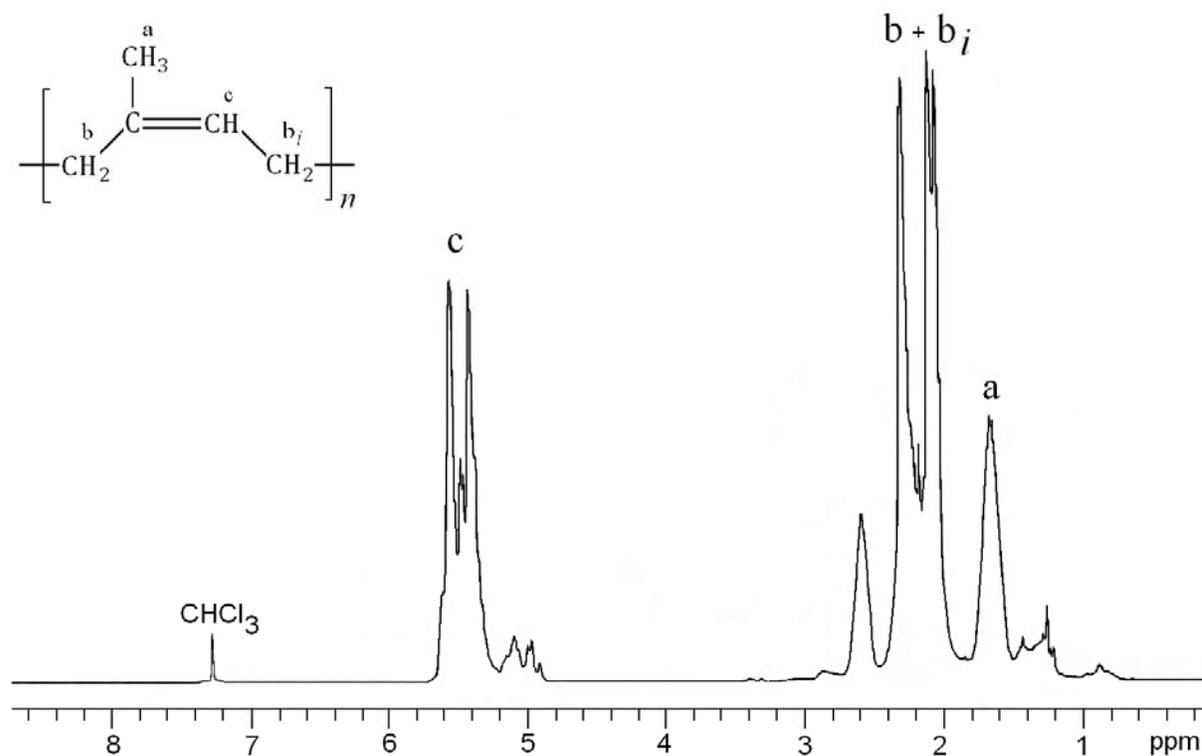


**Figura 4.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del hule natural de Guatemala.

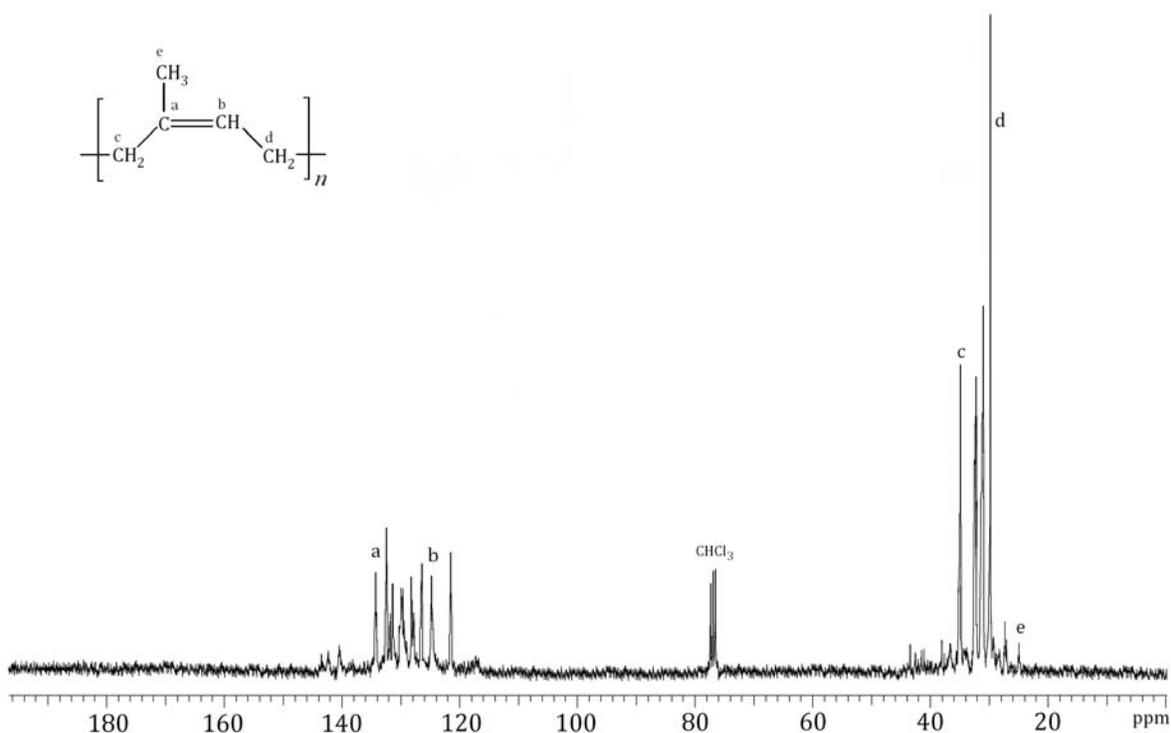
## Hule Natural de Tabasco (México), HNT

El hule natural de Tabasco (México) fue adquirido, en forma de *hule coagulado*, de los campos ACROS y así como fue obtenido fue empleado, en forma de pellets, en las reacciones de degradación vía metátesis. El HNT es un material elastomérico de color amarillo paja, con un ligero olor a amoníaco y antes de ser degradado, fue caracterizado por GPC y RMN  $^1\text{H}$  ( $^{13}\text{C}$ ).

El peso molecular promedio en número del HNT es  $M_n = 4.4 \times 10^5$ , con un PDI = 1.6. Los espectros de RMN  $^1\text{H}$  ( $^{13}\text{C}$ ) para el HNT son mostrados en las Figuras 5 y 6 y en ellos es posible observar las diversas microestructuras (*cis*-1,4-PI, *trans*-1,4-PI, 1,2-PI, 3,4-PI) presentes en el hule, así como impurezas arrastradas durante el proceso de coagulación del látex. Así, en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del HNT sólo deberían de observarse las mismas tres señales que en el Guatemala ( $\delta = 1.66, 2.01, 5.11$  ppm).



**Figura 5.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) del hule natural de Tabasco.

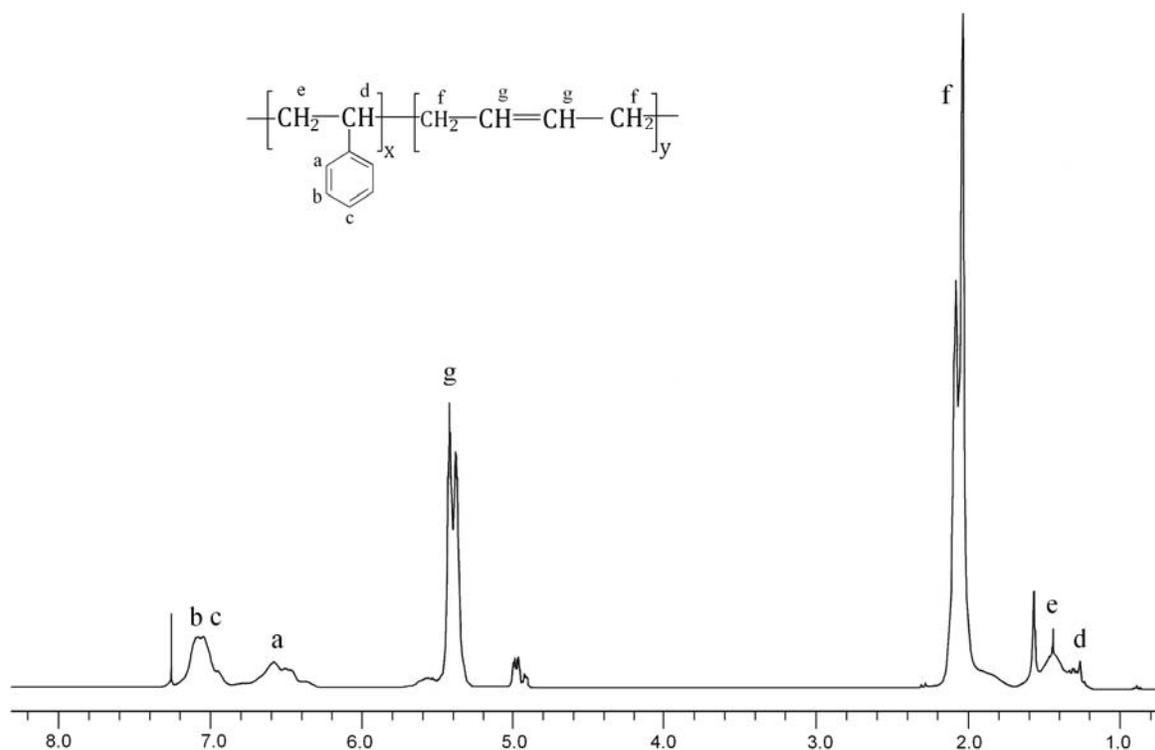


**Figura 6.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) del hule natural de Tabasco.

### Copolímero en bloque estireno-butadieno (30% en peso de estireno), SBS-30

El copolímero en bloque estireno-butadieno con un contenido del 30% en peso de estireno fue obtenido de Aldrich en forma de pellets y así como fue adquirido, fue empleado en las reacciones de degradación vía metátesis.

El SBS-30 es un material elastomérico de color amarillo pálido, inodoro, y antes de ser degradado fue caracterizado por GPC y RMN  $^1\text{H}$  ( $^{13}\text{C}$ ). El peso molecular promedio en número del copolímero estireno-butadieno es  $M_n = 1.61 \times 10^5$ , con un PDI = 1.3. En la Figura 7 es mostrado el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para este copolímero y, la relación de intensidades de las señales de los protones de los dobles enlaces con respecto a los protones aromáticos ( $\text{CH}=\text{CH}/\text{CH}$  aromáticos), indica que el copolímero está formado por cinco unidades de butadieno por una de estireno; confirmándose el 30% en peso de estireno en el copolímero.



**Figura 7.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) del copolímero en bloque estireno-butadieno, con un porcentaje de estireno del 30%.

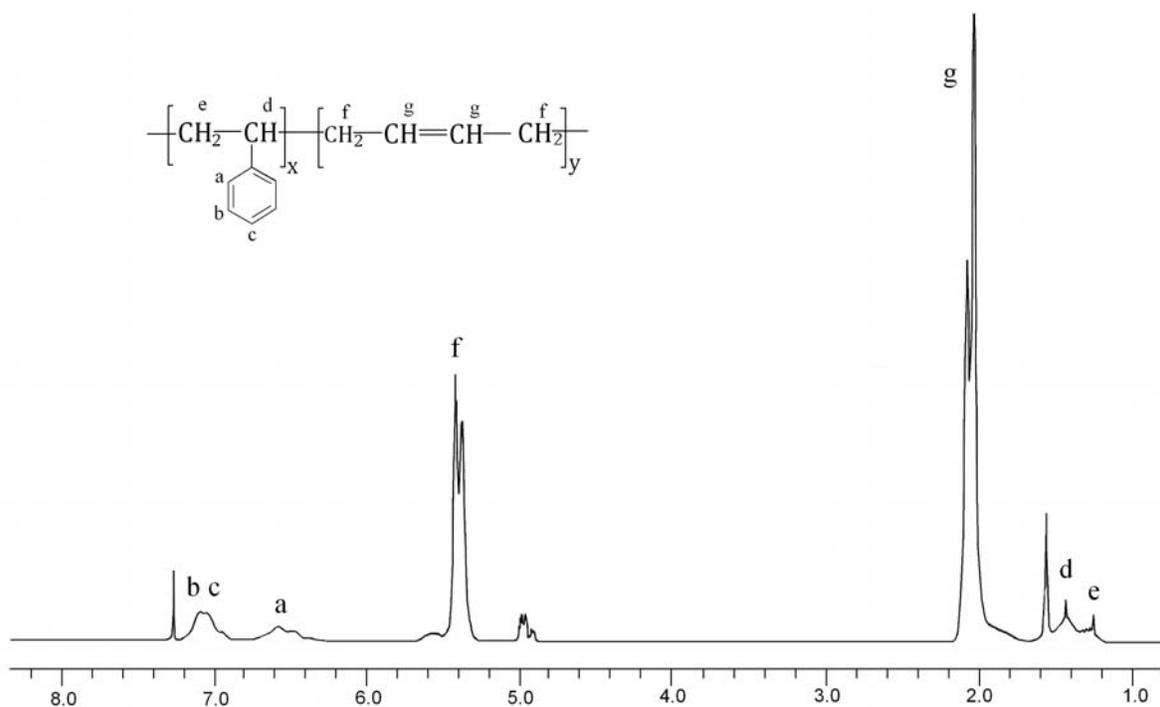
También en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  puede observarse una señal  $\delta=4.9$  ppm correspondiente a protones de dobles enlaces terminales ( $\text{CH}_2=\text{C}-$ ), por lo que el copolímero además de estar formado por unidades *cis/trans*-1,4-butadieno en su microestructura, también contiene en un pequeño porcentaje de 1,2-butadieno. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.25 (m, H, CH), 1.43 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.03-2.07 (d, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 4.96 (m, 2H,  $\text{CH}_2=\text{C}-$ ), 5.37-5.42 (d, 2H,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 6.49, 7.06-7.09 (m, 5H, aromáticos).

### Copolímero en bloque estireno-butadieno (21% en peso de estireno). SBS-21

El copolímero en bloque estireno-butadieno con un contenido del 21% en peso de estireno fue obtenido de Aldrich en forma de pellets y así fue empleado en las reacciones de degradación vía metátesis.

El SBS-21 es un material elastomérico de color blanco, inodoro, y antes de ser degradado fue caracterizado por GPC y RMN  $^1\text{H}$  ( $^{13}\text{C}$ ). El peso molecular promedio en número del copolímero estireno-butadieno es  $M_n = 1.92 \times 10^5$  con un PDI = 1.4. Por otro lado, en la Figura 8 es mostrado el espectro de RMN  $^1\text{H}$  para este copolímero y, la relación de intensidades de las señales de los protones de los dobles enlaces con respecto a los protones aromáticos (CH=CH/CH aromáticos), indica que el copolímero está formado por siete unidades de butadieno por una de estireno; confirmándose el 21% en peso de estireno en el copolímero.

También en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  puede observarse un pequeña señal en  $\delta = 4.9$  ppm correspondiente a protones de dobles enlaces terminales (CH<sub>2</sub>=C-), por lo que este copolímero también contiene un pequeño porcentaje de 1,2-butadieno en su microestructura. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 1.25 (m, H, CH), 1.43 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.03-2.07 (d, 4H, CH<sub>2</sub>), 4.93-4.99 (m, 2H, CH<sub>2</sub>=C-), 5.37-5.42 (d, 2H, CH=CH), 6.60, 7.06-7.08 (m, 5H, aromáticos).



**Figura 8.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si) del copolímero en bloque estireno-butadieno, con un porcentaje de estireno del 21%.

## Hule de las llantas de desecho

El hule de las llantas de desecho fue proporcionado por una planta de trituración criogénica y por ende, estaba finamente pulverizado y, las cantidades que contenía de acero y nylon eran despreciables. El hule de las llantas de desecho así como fue obtenido, fue empleado en las reacciones de degradación; siendo antes caracterizado por: *a*- determinación del tamaño de partícula, *b*- análisis elemental, *c*- determinación del % de hinchamiento, y *d*- RMN <sup>1</sup>H en gel.

### **a - Determinación del Tamaño de partícula**

El tamaño de partícula del hule fue determinado empleando una balanza granataria y un tamiz de las siguientes características (Tabla 5):

**Tabla 5.** Características del tamiz.

No. de malla	Tamaño poro [mm]	Tamaño poro [in]	Peso del Tamiz [g]
Malla 16	1	0.0394	412.4
Malla 50	0.297	0.0117	385.1
Malla 100	0.149	0.0059	333.9
Malla 200	0.074	0.0029	383.5
Base			405.1

Después de hacer pasar el hule por el tamiz para su separación por tamaño de partícula, fueron obtenidos los resultados mostrados en la Tabla 6:

**Tabla 6.** Determinación del tamaño de partícula del hule de las llantas.

Rangos	Malla	Peso Hule + Tamiz [g]	Peso Hule retenido	Distribución tamaño partícula % peso
<16	16	412.4	0.0	0.0
16-50	50	434.0	48.9	97.8
50-100	100	334.5	0.6	1.2
100-200	200	384.0	0.5	1.0
>200	Base	405.1	0.0	0.0

Como puede ser observado en la Tabla 6, el mayor porcentaje de hule es retenido en el intervalo de 16 a 50 mesh, por lo que se determinó que el tamaño de partícula del hule es de 50 mesh, es decir partículas con 0.297 mm de diámetro.

### **b - Análisis Elemental**

La composición del hule de las llantas de desecho fue determinado por análisis elemental y en la Tabla 7 son mostrados los resultados, observándose que las llantas contienen inicialmente 1.88 % de azufre, proveniente del proceso de vulcanización.

**Tabla 7.** Composición del hule de las llantas determinada por análisis elemental.

<b>ELEMENTO</b>	<b>%</b>
Nitrógeno	0.310074
Carbono	89.574144
Hidrógeno	8.230008
Azufre	1.885772

### **c- Determinación del % de hinchamiento**

El porcentaje de hinchamiento del hule de las llantas de desecho fue determinado pesando 0.50 g de hule y adicionando posteriormente 10 ml de disolvente, esperando un lapso de 72 horas para lograr su hinchamiento. Transcurrido el tiempo, fue retirado el exceso de disolvente y la muestra fue pesada, registrándose el valor hasta tener un peso constante. El % de hinchamiento fue determinado por diferencia de pesos, empleando para ello la siguiente fórmula: <sup>[239]</sup>

$$\% \text{ de hinchamiento} = \left[ \frac{g \text{ (hule + disolvente)} - g \text{ hule}}{g \text{ hule}} \right] * 100\%$$

Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 8, observándose que el hule de las llantas de desecho experimenta un mayor % de hinchamiento cuando son empleados disolventes clorados como: Cloroformo y 1,2,4-triclorobenceno. Sin embargo, estos disolventes no son amigables con el medio ambiente y el cloroformo presenta otra desventaja, tiene un punto de ebullición muy bajo. Por otro lado, el hule presenta un buen % de hinchamiento en tolueno (340%) y este disolvente tiene un alto punto de ebullición; por lo que el tolueno es elegido como disolvente para determinar el % de hinchamiento de hule de las llantas, antes y después de ser degradado.

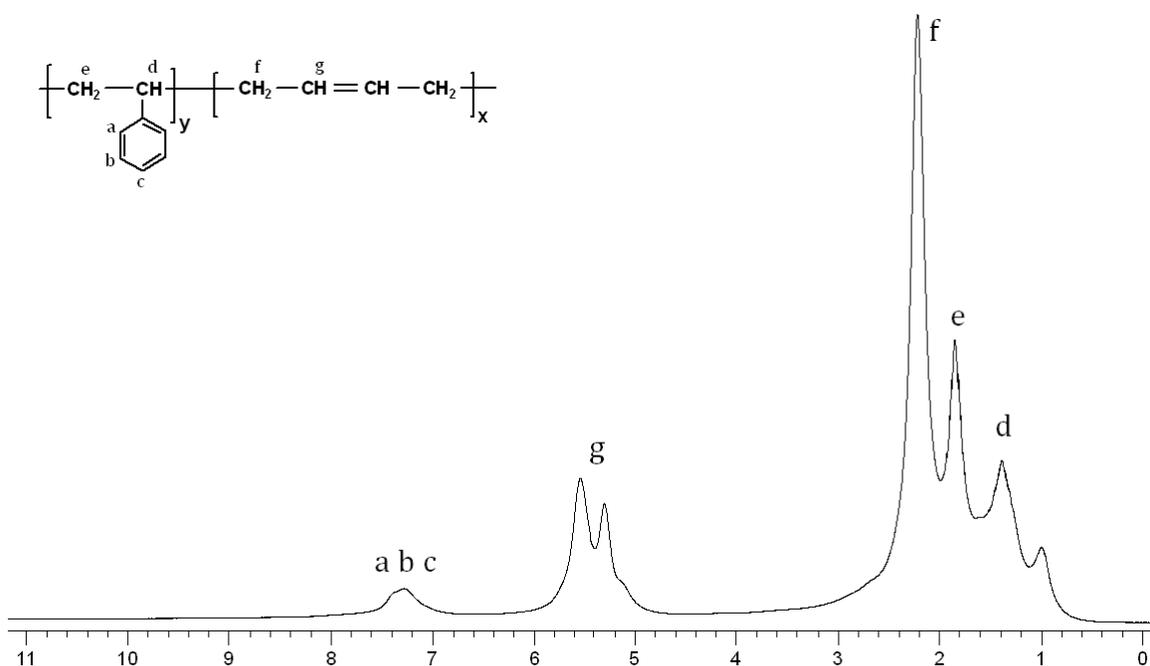
**Tabla 8.** % de hinchamiento del hule de las llantas empleando diversos disolventes.

No.	Disolvente	Temp. ebullición [°C]	Densidad [g/ml]	Peso final hule [g]	Cantidad adsorbida [g]	Cantidad adsorbida [ml]	% de hinchamiento
1	Cloroformo	61	1.50	3.37	2.87	1.91	573.50
2	Tolueno	110	0.87	2.20	1.70	1.97	340.14
3	p-Xileno	138	0.87	2.28	1.78	2.06	356.70
4	Clorobenceno	189	1.11	2.75	2.25	2.03	450.24
5	Hexano	69	0.66	1.24	0.74	1.12	148.00
6	Heptano	98	0.68	1.35	0.85	1.25	170.70
7	Acetona	57	0.79	0.96	0.46	0.58	91.00
8	DMSO	189	1.10	1.10	0.60	0.55	120.94
9	DMF	153	0.95	1.05	0.55	0.58	109.46
10	THF	66	0.89	2.20	1.70	1.92	340.72
11	1,7-octadieno	117	0.73	1.81	1.31	1.80	262.96
12	1,2,4-triclorobenceno	214	1.45	3.59	3.09	2.13	618.92
13	Diclorometano	40	1.33	2.11	1.61	1.21	321.24
14	Dicloroetano	84	1.25	2.17	1.67	1.33	334.16
15	Undeceno	195	0.76	0.57	0.37	0.49	185.80

#### d - RMN <sup>1</sup>H en gel

El hule de las llantas de desecho fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H en gel empleando cloroformo deuterado como disolvente, con la finalidad de conocer la relación estireno-butadieno en el hule. En la Figura 9 es mostrado el espectro obtenido y de acuerdo a la relación protónica dobles enlaces [CH=CH]/ aromáticos, fue encontrado que el % de estireno en el hule muy bajo, apenas del 15%. Además, puede observarse que el butadieno

está constituido por las microestructuras *cis*-1,4-polibutadieno, *trans*-1,4-polibutadieno y 1,2-polibutadieno y, que la señal en  $\delta = 0.9$  ppm corresponde a los protones alifáticos del ácido esteárico, un aditivo empleado comúnmente en la formulación de llantas. **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.38 (s, CH), 1.80 (s,  $\text{CH}_2$ ), 2.21 (m,  $\text{CH}_2$ ), 5.19-5.53 (d,  $\text{CH}=\text{CH}$ ), 7.15-7.60 (m, aromáticos).



**Figura 9.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  en gel (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) del hule de las llantas de desecho.

## CAPÍTULO 3

---

### *Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales, empleando olefinas lineales funcionalizadas como ATC*

---

Desde el punto de vista industrial y de la investigación, los oligómeros con grupos terminales *bis*-hidroxi (-OH) muestran un particular interés. A escala industrial estos oligómeros han sido empleados como agentes entrecruzantes y como componentes clave en la síntesis de polímeros y copolímeros de condensación como los poliuretanos (PU).<sup>[240-241]</sup>

Los PU son sintetizados mediante la reacción exotérmica entre oligómeros con grupos terminales hidroxi (polioles) y diisocianatos. Así, desde su descubrimiento en los 40's (por Bayer), los PU se han diversificado e incrementado sus aplicaciones por ejemplo: Para la elaboración de propelentes, explosivos, adhesivos, selladores, aislantes, dispositivos eléctricos o electrónicos, aislantes mecánicos o acústicos de alta frecuencia, en materiales elásticos, en la construcción naval, en las industrias de la construcción, automotriz, calzado, etc.<sup>[242]</sup>

En el ámbito de la investigación es deseable encontrar una ruta de síntesis para los oligómeros con grupos terminales *bis*-hidroxi, que permita tener un buen control en la microestructura y tener oligómeros perfectamente difuncionales; debido a que todos estos inconvenientes actualmente limitan su aplicación.

Tradicionalmente, los oligómeros con grupos terminales *bis*-hidroxi han sido preparados por radicales libres a partir de 1,3-butadieno en presencia de peróxido de hidrógeno H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.<sup>[243]</sup> Sin embargo, al emplear esta ruta de síntesis las características de los oligómeros dependen fuertemente de las condiciones de reacción, las cuales a menudo son demandantes: Temperatura, tiempo, naturaleza del disolvente, reacciones del monómero y velocidad de reacción. Aunado a ello, durante la reacción no sólo son adicionados a los oligómeros, microbloques 1,4-butadieno, sino se adicionan al azar microbloques 1,2-butadieno y esto limita el potencial elastomérico del polímero.

Otra desventaja de la síntesis de oligómeros, por radicales libres, se presenta en el control de los grupos funcionales terminales: el número promedio de grupos funcionales por cadena ( $F_n$ ) puede desviarse grandemente de 2, debido a la terminación por disproporción que conduce a la formación de oligómeros monofuncionales ( $F_n = 1$ ); los cuales dificultarán la síntesis de polímeros con alto peso molecular, en una subsecuente polimerización por etapas. De esta forma, la facilidad de preparación de oligómeros con grupos terminales *bis*-hidroxi por radicales libres, está balanceada por la carencia en el control de la microestructura y la funcionalidad de los oligómeros. [243]

Recientemente, la reacción de metátesis ha demostrado su versatilidad como una herramienta poderosa para la síntesis de numerosos compuestos orgánicos, polímeros y oligómeros telequéricos. Así, vía metátesis pueden ser sintetizados diversos oligómeros telequéricos con grupos funcionales terminales y funcionalidad cercana a 2 ( $F_n = 2$ ). Sin embargo, los catalizadores clásicos de metátesis eran poco tolerantes a los diversos grupos funcionales. Así, los catalizadores a base de molibdeno y tungsteno, exigían que en la olefina (ATC) el grupo funcional estuviera separado por lo menos dos unidades metileno con respecto al doble enlace. [90, 244] Incluso, con los catalizadores de nueva generación a base de rutenio, los cuales exhiben amplia tolerancia a la mayoría de los grupos funcionales, es difícil sintetizar vía metátesis oligómeros con grupos funcionales terminales *bis*-hidroxi. Un estudio detallado ha mostrado que entre más cerca está el grupo funcional -OH del doble enlace, en el ATC, son obtenidos rendimientos más bajos. Así, al emplear un ATC con una separación de dos metilenos, entre el grupo funcional y el doble enlace (ej.  $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ ), son obtenidos oligómeros telequéricos con un rendimiento del 21%, en tanto que si la separación es de cinco grupos metileno ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2\text{-(CH}_2\text{)}_3\text{-CH}_2\text{-OH}$ ), el rendimiento aumenta al 55%. [54]

Para revolver este problema, ha sido empleada como estrategia la protección de los grupos *bis*-hidroxi de los ATC, con diversos grupos como: *bis*-acetoxi [54] y *bis*-(*ter*-butil dimetil silil) TBS, [57, 60] para producir un derivado inerte al catalizador. De esta forma ha sido posible realizar la síntesis vía metátesis de oligómeros con diversos grupos funcionales, los

cuales en un paso subsecuente son cambiados, en medio básico, por grupos terminales *bis*-hidroxi.

Así, existen algunos reportes sobre la preparación de oligómeros telequéricos con grupos funcionales *bis*-acetoxi mediante la ROMP de ciclooctadieno <sup>[54, 56, 58-59]</sup> y particularmente, nuestro grupo de investigación así como un grupo de franceses; han reportado la síntesis de éstos oligómeros vía degradación por metátesis a partir del *cis*-1,4-PB, <sup>[79]</sup> del *cis*-1,4-PI <sup>[75, 240]</sup> y el HN. <sup>[75, 79]</sup>

En la presente investigación fue evaluada la posibilidad de emplear maleato de dimetilo y *cis*-1,4-acetoxi-2-buteno como ATC en la degradación vía metátesis de hules naturales, industriales y desechos a base de hules; con la finalidad de obtener oligómeros telequéricos con grupos terminales *bis*-carbometoxi y *bis*-acetoxi, los cuales pueden ser cambiados en una paso posterior por grupos *bis*-hidroxi (-OH). Es importante mencionar que, la olefina maleato de dimetilo implica un reto para metátesis por el impedimento estérico ocasionado por los dos grupos carbonilos y por la cercanía de éstos con doble enlace. <sup>[245]</sup> Por otro lado, para confirmar los resultados obtenidos fue realizada la reacción vía metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno, modelo del HN, con esta misma olefina. Es bien sabido que el HN también representa un reto dentro de la metátesis olefínica por el impedimento estérico causado por el sustituyente metilo en el doble enlace.



**Tabla 9.** Degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB, HNT y HNG, empleando maleato de dimetilo como ATC. Condiciones: catalizador de Grubbs 2 generación (II), relación molar C=C/Catalizador = 500, T = 45 °C, sin disolvente.

No.	Hule <sup>a</sup>	Hule/ ATC <sup>b</sup>	Tiempo <sup>c</sup> [h]	% Rend. <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> (Teor.) <sup>e</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>f</sup>	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>g</sup>	PDI <sup>g</sup>
1	PB	1:1	3	83	198	981	1 325	2.6
2	PB	1:1	24	90	198	414	618	2.2
3	PB	4:1	24	86	360	1 278	1 050	2.3
4	PB	10:1	24	80	684	2 898	1 860	2.1
5	HNT	1:1	3	79	212	3 952	4 135	1.6
6	HNT	1:1	24	80	212	620	905	1.7
7	HNT	4:1	24	80	416	1 320	1 655	2.5
8	HNT	10:1	24	75	824	5 256	4 552	2.3
9	HNG	1:1	24	82	212	926	1 300	1.8
10	HNG	4:1	24	79	416	2 432	2 915	2.1
11	HNG	10:1	24	74	824	7 256	8 552	2.3

<sup>a</sup> Polibutadieno (M<sub>n</sub> = 9.1 x10<sup>5</sup>; PDI = 2.2); hule natural de Tabasco (M<sub>n</sub> = 4.4 x10<sup>5</sup>; PDI =1.6); hule natural de Guatemala (M<sub>n</sub> = 1.8 x 10<sup>6</sup>; PDI = 1.5)

<sup>b</sup> Relación molar PB a ATC.

<sup>c</sup> Tiempo de reacción [horas].

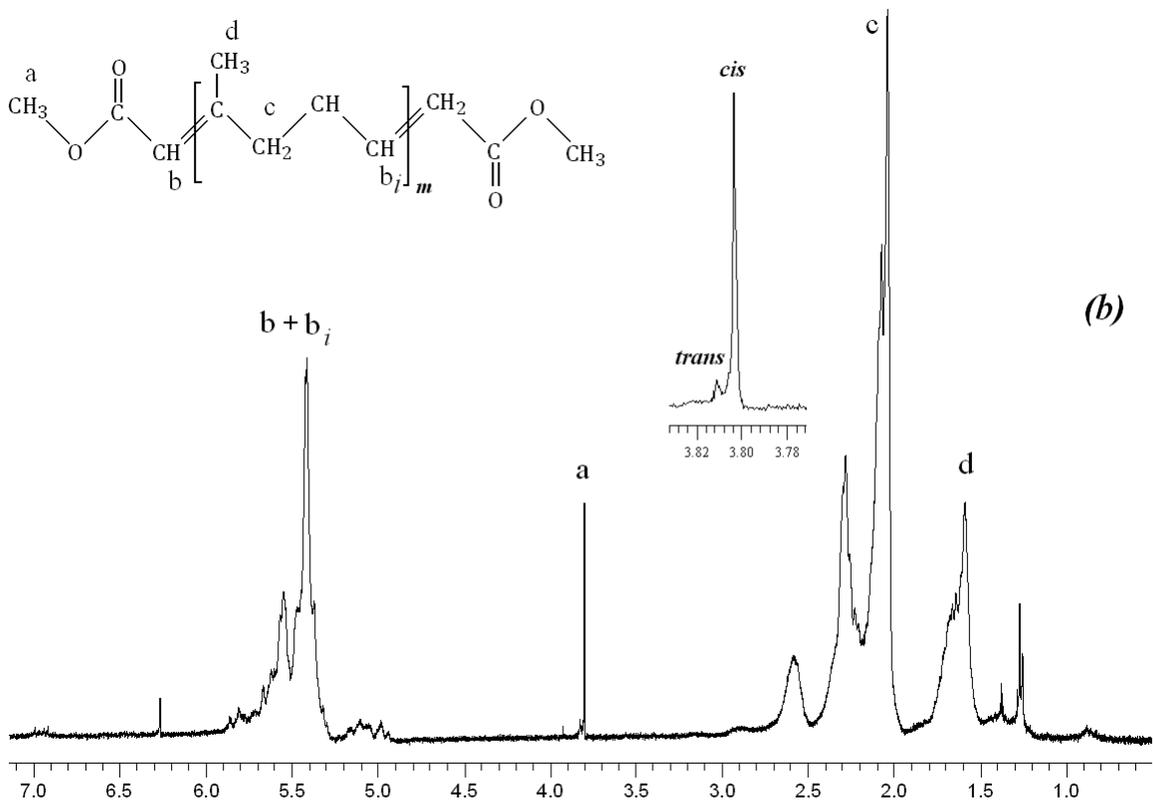
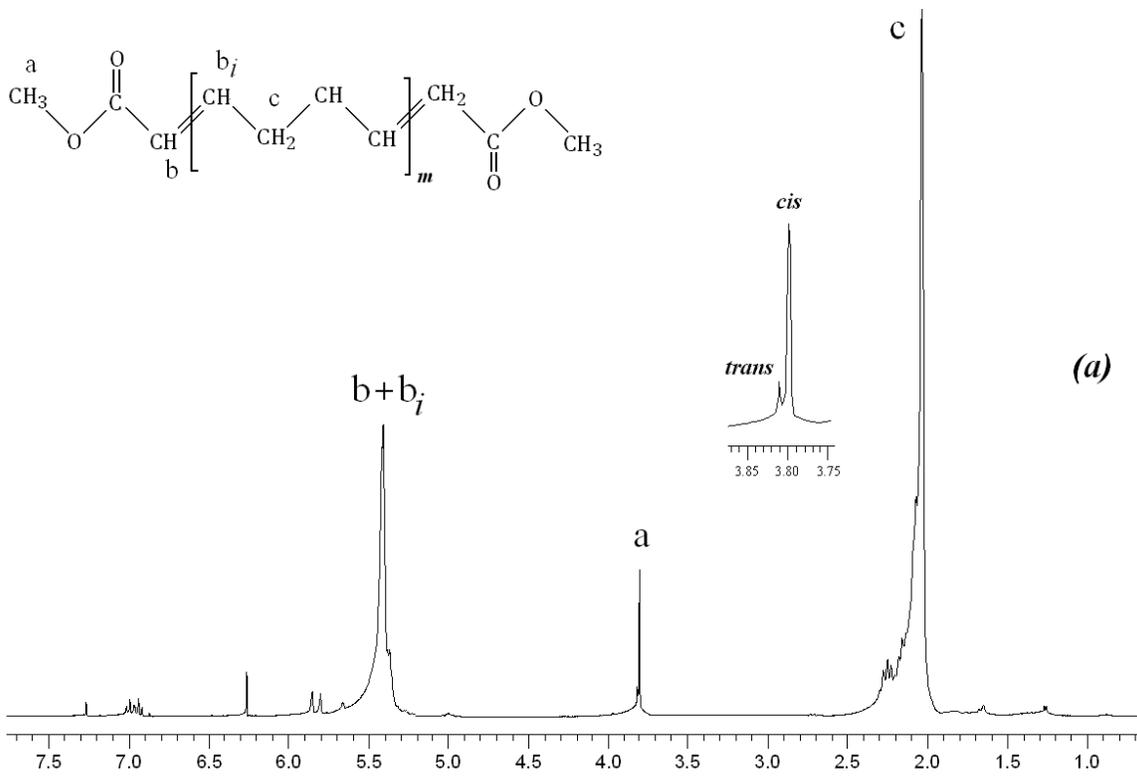
<sup>d</sup> % de oligómeros aislados.

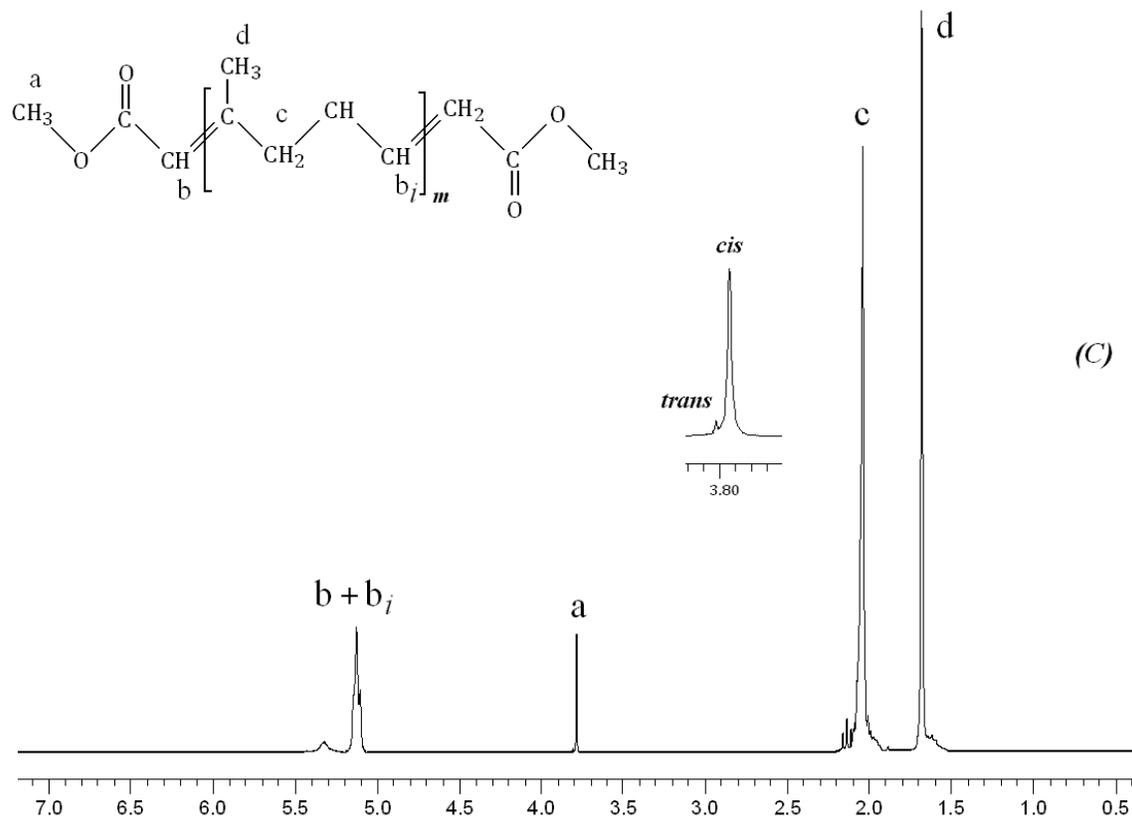
<sup>e</sup> M<sub>w</sub> Teórico basado en la conversión completa de hule y ATC.

<sup>f</sup> M<sub>n</sub> determinado por análisis de grupos terminales por <sup>1</sup>H RMN asumiendo f<sub>n</sub> = 2.

<sup>g</sup> M<sub>n</sub> determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso.

De los resultados mostrados en la Tabla 9 puede observarse que los rendimientos de las reacciones de degradación de los hules varían entre el 74-90% confirmándose así, la participación de maleato de dimetilo como ATC en la reacción de metátesis. Así, en la Figura 10 son mostrados los espectros RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, MeSi<sub>4</sub>) para los oligómero con grupos terminales *bis*-carbometoxi, obtenidos de la degradación vía metátesis del *a*)- *cis*-1,4-polibutadieno PB (reacción 2, Tabla 9), *b*)- hule natural de Tabasco HNT (reacción 6, Tabla 9) y *c*)- hule natural de Guatemala HNG (reacción 9, Tabla 9) y; con un desplazamiento de δ = 3.79 ppm aparece la señal correspondiente al metilo terminal, unido al oxígeno del éster (CH<sub>3</sub>-OCO-).





**Figura 10.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi obtenidos de la degradación vía metátesis del *a*-PB, *b*-HNT y *c*-HNG.

También en la Tabla 9 puede observarse que en todos los casos, el peso molecular experimental de los oligómeros, obtenido tanto por análisis de grupos terminales por RMN  $^1\text{H}$  así como por GPC; es superior al peso molecular teórico. Esto sugiere que a pesar de que maleato de dimetilo participa en metátesis y permite controlar en cierto grado el peso molecular de los oligómeros variando la relación hule/ATC, no es un eficaz ATC por que no permite tener un control total sobre el peso molecular de los oligómeros.

Así mismo, los oligómeros obtenidos de las reacciones **2**, **6** y **9** (Tabla 9) fueron analizados por CG/EM (IE) y en ninguno de los casos fue observada la formación del dieno monomérico como era esperado, siendo solamente detectados oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi con un número mayor de unidades repetitivas en su estructura

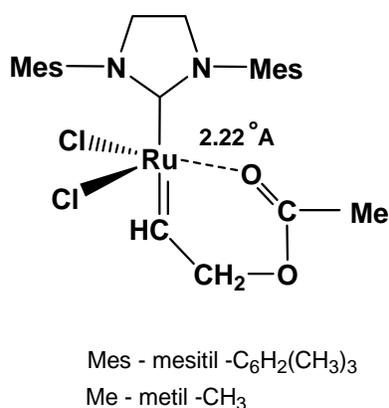
( $m > 1$ ;  $m = 4, 5, 6 \dots$  Figura 10). Este hecho es digno de comentarse, debido a que los cálculos termodinámicos basados en el equilibrio que puede ser alcanzado por las reacciones de metátesis, predicen la formación del dieno monomérico. [38] Además, en todos los casos fue detectada la formación del trímero cíclico en conformación *trans* con abundancias entre el 8-10%. La formación del trímero cíclico se debe a que, como es sabido, durante la degradación por metátesis vía intermolecular, siempre se presenta la formación de oligómeros cíclicos en un pequeño porcentaje por degradación por metátesis vía intramolecular; como una reacción secundaria. [1] Además, ha sido demostrado que los isómeros en conformación *trans* son más estables que los isómeros en conformación *cis*. [39]

Estos resultados contrastan con los reportes existentes sobre otras olefinas con grupos carbonilos como: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno [54, 56, 75,79] y derivados del ácido acrílico; [246] los cuales ha sido eficazmente empleados como ATC. En estudios anteriores ha sido reportado que la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno es un eficaz ATC en la degradación vía metátesis de hules naturales, industriales y desechos a base de hules; obteniéndose oligómeros con estructura definida, peso molecular controlado y grupos terminales *bis*-acetoxi. [79, 264]

Así, en nuestro grupo de investigación han sido realizados cálculos químicos modelando la metátesis de olefinas que contienen grupos carbonilos en su estructura como: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y maleato de dimetilo, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación; con la finalidad de determinar su actividad en la metátesis. [245, 247]

- Los resultados mostraron que después de la disociación del ligante triciclohexil fosfina (PCy<sub>3</sub>) del catalizador de Grubbs de la segunda generación (Etapa de iniciación), la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno se coordina con el rutenio (Ru) activo, para formar el intermediario metalciclobutano y generar posteriormente una nueva especie catalítica: un complejo *acetoxi etilideno de rutenio*. Sin embargo, este nuevo complejo, deficiente de electrones (14e<sup>-</sup>), es estabilizado por la coordinación del oxígeno del carbonilo con el Ru formándose un complejo de seis miembros (Esquema 31). Así, para que el catalizador pueda volver a ser activo en metátesis

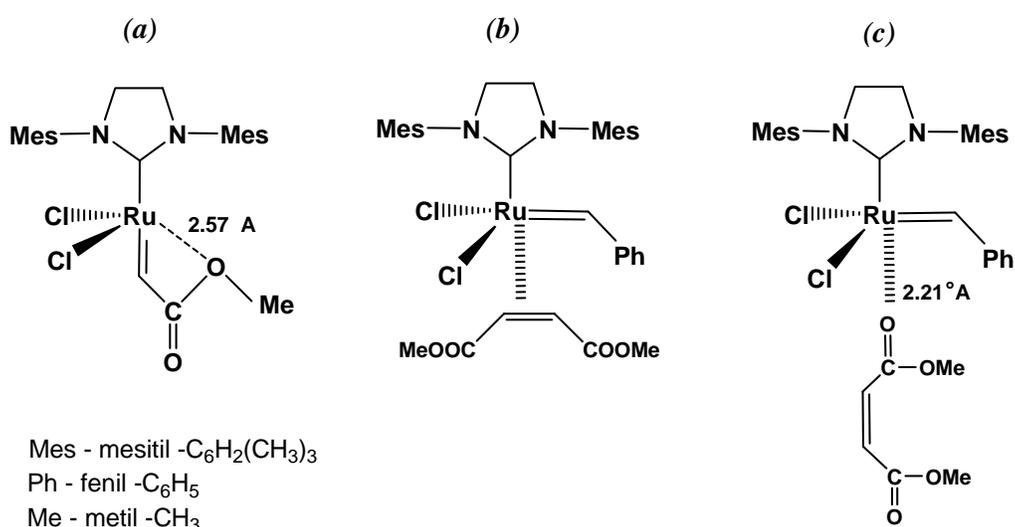
debe de romperse el enlace Ru-O (aproximadamente 12 kcal/mol), <sup>[247]</sup> lo que representaría un símil a la etapa de iniciación, para generar nuevamente un sitio vacante para la coordinación. De esta forma, la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno participa eficazmente como ATC en reacciones de metátesis, pero dichas reacciones deben ser realizadas con una cantidad mayor de catalizador o a mayor temperatura y tomarán un poco más de tiempo, que al emplear ATC sin grupos carbonilos como: *cis*-2-buteno o *cis*-1,4-dicloro-2-buteno.



**Esquema 31.** Complejo acetoxi etilideno de rutenio, estabilizado por el oxígeno del carbonilo (Ru-O).

- En lo que respecta a la olefina maleato de dimetilo, un estudio similar por química computacional, <sup>[245]</sup> predice nuevamente la coordinación del oxígeno del carbonilo de la olefina con el Ru activo del catalizador; para formar un complejo cíclico *carbometoxi carbeno* de cuatro miembros (Esquema 32, (a)). Sin embargo, considerando la formación de éste complejo, los cálculos químicos demostraron que es termodinámica y cinéticamente factible, emplear maleato de dimetilo como ATC en reacciones de metátesis y que aparentemente, los dos grupos carbonilo no causan suficiente impedimento estérico para inhibir la metátesis. Sin embargo, ésta evidencia contradice los resultados experimentales mostrados en la Tabla 9, por lo que debe de existir otro factor involucrado. Para resolver tal controversia, fue

propuesta la formación de un nuevo tipo de complejo entre el carbonilo de la olefina maleato de dimetilo y el centro activo del catalizador Ru (Esquema 32, (c)). Así, los cálculos químicos demostraron que este complejo (c) sí es formado y que es mucho más estable que el complejo formado por la coordinación del doble enlace olefínico (Esquema 32, (b)); de tal suerte que la formación del complejo (c) provoca la inhibición del catalizador. <sup>[245]</sup>

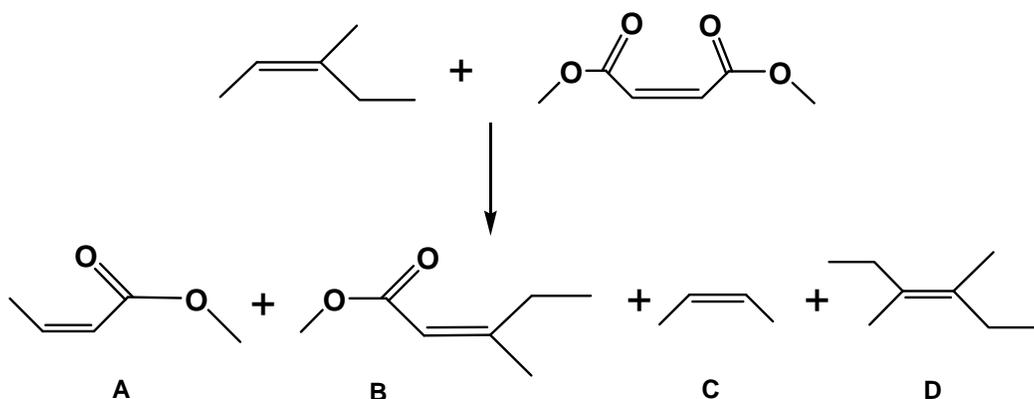


**Esquema 32.** Complejación entre al catalizador de Grubbs de la segunda generación y la olefina maleato de dimetilo: (a) Complejo *carbometoxi carbeno de rutenio* estabilizado por el oxígeno del carbonilo (Ru-O), (b) coordinación entre el catalizador y el doble enlace olefínico y (c) coordinación entre el catalizador y el carbonilo olefínico.

### 3.2 - Metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con maleato de dimetilo

El *cis*-3-metil-2-penteno es una molécula pequeña que ha sido empleada en química computacional <sup>[77]</sup> como modelo del HN. Así, para tener una confirmación de la degradación vía metátesis del HN, fue realizada la reacción vía metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno empleando maleato de dimetilo como ATC.

En el Esquema 33 es mostrada la reacción vía metátesis cruzada entre el *cis*-3-metil-2-penteno y el maleato de dimetilo. La reacción fue realizada en atmósfera inerte, prácticamente sin disolvente, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación, siguiendo para ello, el procedimiento descrito en la Parte Experimental (capítulo 2). Los productos obtenidos fueron analizados por RMN <sup>1</sup>H y CG/EM (IE).



**Esquema 33.** Metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con maleato de dimetilo. Productos: **A:** 2-butenato de metilo, **B:** 3-metil-2-pentenoato de metilo, **C:** 2-buteno y **D:** 3,4-dimetil-3-hexeno.

El análisis por CG/EM (IE) de los productos de esta reacción es mostrado en la Tabla 10 y fue observado un rendimiento global del 69%. Así, de los productos obtenidos, el 63% corresponde a los productos esperados: **A:** 2-butenato de metilo, **B:** 3-metil-2-pentenoato de metilo, **C:** 2-buteno y **D:** 3,4-dimetil-3-hexeno (Esquema 33); siendo los producto **A** y **B**

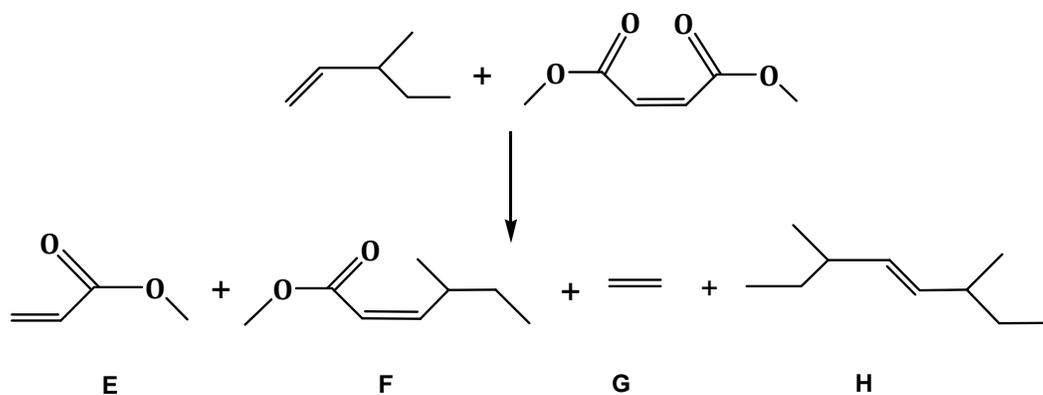
los más abundantes con un 29% y 21%, respectivamente (Figura 11). El 6% restante corresponde a la serie de productos: **E**: 2-propenoato de metilo, **F**: 4-metil-2-hexenoato de metilo, **G**: etileno y **H**: 3,6-dimetil-4-octeno (Esquema 34).

**Tabla 10.** Productos de la metátesis cruzada entre *cis*-3-metil-2-penteno y maleato de dimetilo.

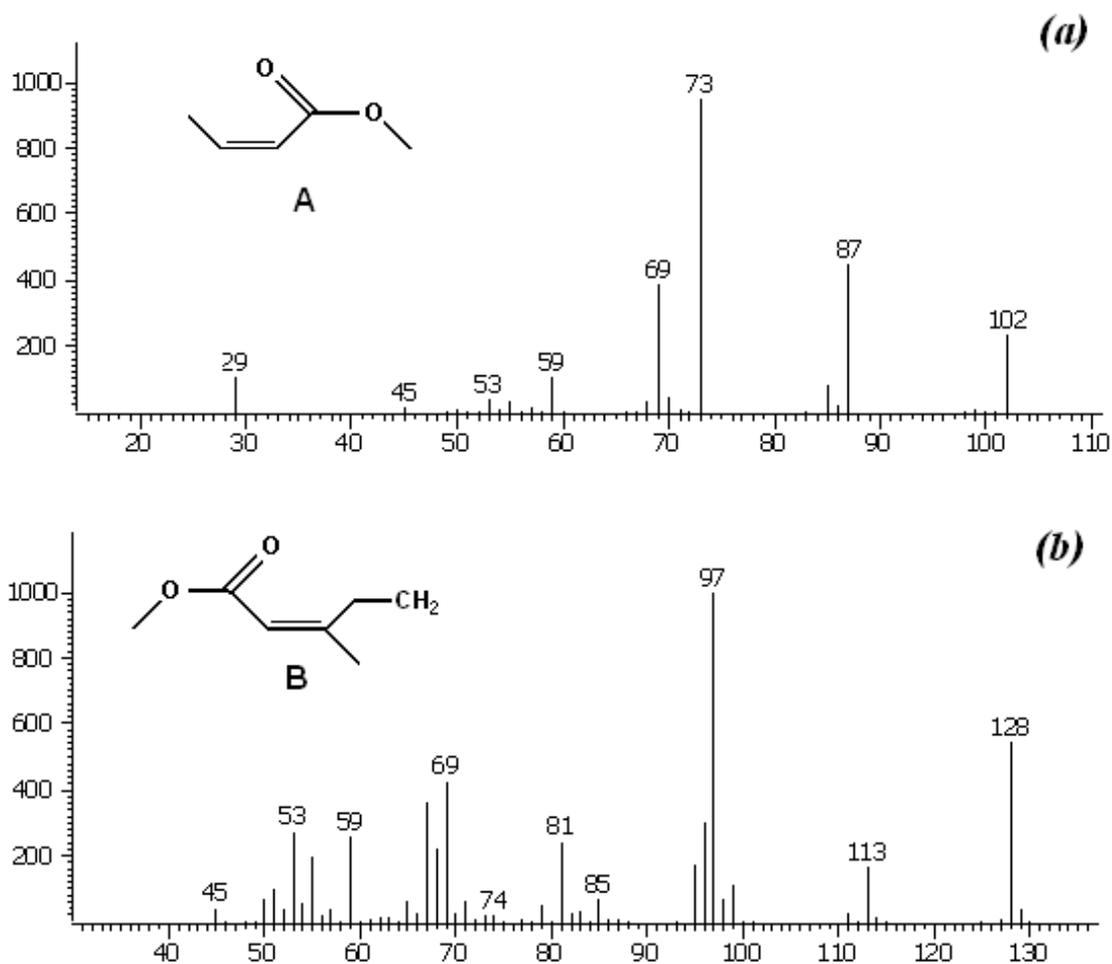
Componente	% <sup>a</sup>	% <sup>a</sup>
Producto A	29	63
Producto B	21	
Producto C	8	
Producto D	5	
Producto E	2	6
Producto F	3	
Producto H	1	
<i>cis</i> -3-metil-2-penteno	11	18
<i>trans</i> -3-metil-2-penteno	3	
3-metil-1-penteno	4	
Maleato de dimetilo	9	13
Fumarato de dimetilo	4	
TOTAL		100

<sup>a</sup> – Determinada por cromatografía de gases, acoplada a espectrometría de masas.

Así, la formación de los productos **E-H** es debida la reacción de metátesis cruzada entre el 3-metil-1-penteno y el maleato de dimetilo (Esquema 34), debido a que el 3-metil-1-penteno se forma como resultado de la isomerización del *cis*-3-metil-2-penteno, por migración del doble enlace. También, por CG/EM (EI) fueron detectados, en un pequeño porcentaje, el *trans*-3-metil-2-penteno (3%) y el fumarato de dimetilo (4%), formados por isomerización del *cis*-3-metil-2-penteno y del maleato de dimetilo, respectivamente. **CG/EM (IE):** min (**Componente**, *m/z*, abundancia): 0.40 (**C**, 56, 8%), 0.50 (1-penteno, 84, 4%), 0.52 (*cis*-2-penteno, 84, 11%), 0.54 (*trans*-2-penteno, 84, 3%), 0.80 (**E**, 86, 2%), 0.90 (**A**, 102, 29%), 1.10 (**D**, 108, 5%), 1.88 (**B**, 128, 21%), 2.20 (**H**, 140, 1%), 3.70 (**F**, 140, 3%), 4.20 (maleato, 144, 9%), 4.30 (fumarato, 144, 4%).



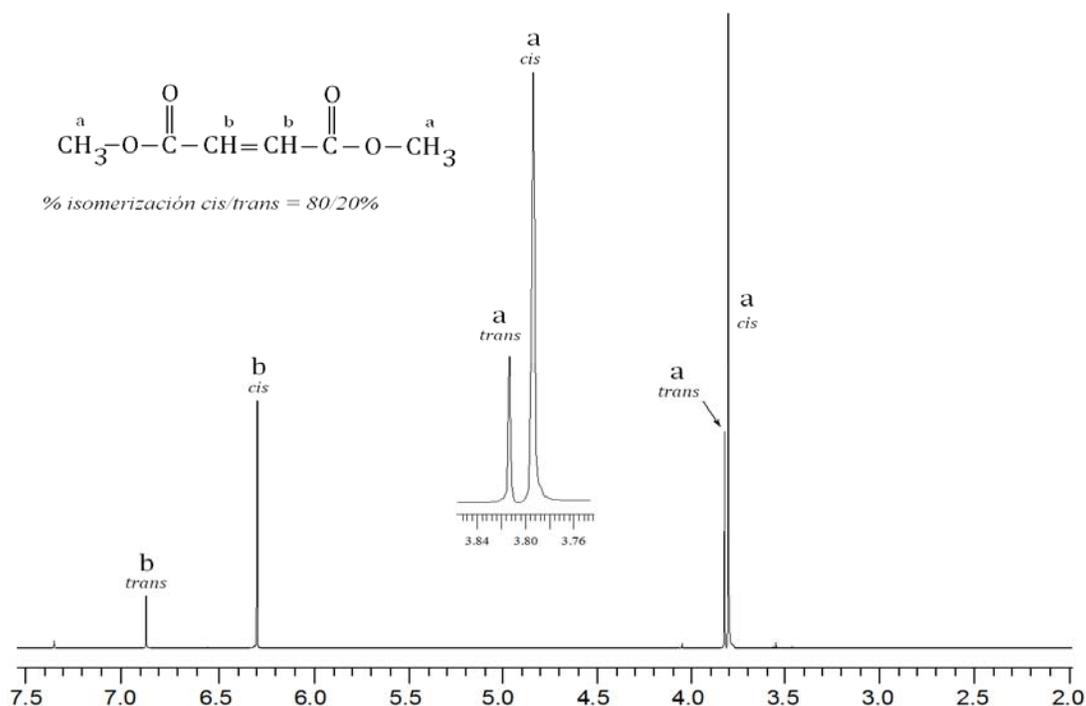
**Esquema 34.** Metátesis cruzada del *cis*-3-metil-1-penteno con maleato de dimetilo. Productos: **E**: 2-propenoato de metilo, **F**: 4-metil-2-hexenoato de metilo, **G**: etileno y **H**: 3,6-dimetil-4-octeno.



**Figura 11.** Espectros de masas de los productos **A**: 2-butenoato de metilo (*a*) y **B**: 3-metil-2-pentenoato de metilo (*b*), obtenidos de la metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con maleato de dimetilo.

Para confirmar la isomerización del *cis*-3-metil-2-penteno y del maleato de dimetilo, fueron realizados dos experimentos de control. En el primero fue realizada la metátesis del *cis*-3-metil-2-penteno sin disolvente, con catalizador de Grubbs de la segunda generación a 45°C, por 48 horas, en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>). Los productos fueron analizados por CG/EM (EI) y fue encontrado que el 85% correspondía al *cis*-3-metil-2-penteno, el 4% al *trans*-3-metil-2-penteno, el 4% al 3-metil-1-penteno y el 7% a diversos productos de metátesis del 3-metil-1-penteno. Así, de acuerdo a estos resultados, solamente un pequeño porcentaje (15%) del *cis*-3-metil-2-penteno es isomerizado a *trans*-3-metil-2-penteno y 3-metil-1-penteno; tal como ocurre en la metátesis cruzada.

En el segundo experimento de control, fue realizada la metátesis del maleato de dimetilo empleando el catalizador de Grubbs de la segunda generación (II), sin disolvente, en atmósfera inerte (N<sub>2</sub>), a 45 °C, por 48 horas. Los productos obtenidos fueron analizados por RMN <sup>1</sup>H y de acuerdo a la integración de las señales, el porcentaje de isomerización maleato/fumarato (*cis/trans*) fue 80/20% (Figura 12). Estos resultados fueron confirmados aislando el fumarato de dimetilo de los productos, en forma de cristales blancos.



**Figura 12.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H de la isomerización *cis/trans* del maleato de dimetilo a fumarato de dimetilo.

De acuerdo a estos resultados, la isomerización del maleato de dimetilo se presenta durante las reacciones de degradación vía metátesis en un muy bajo porcentaje, a pesar de ser una reacción termodinámicamente favorecida [por 26 kJ/mol ( $\Delta G^\circ$ )].<sup>[38]</sup> Así, la isomerización del ATC prácticamente no compite con la metátesis cruzada o con la degradación vía metátesis; por lo que nuevamente el hecho más importante para explicar la pobre participación del ATC, es la inhibición del catalizador por la complejación del oxígeno del carbonilo con el rutenio del catalizador.

Los resultados obtenidos mostraron que las olefinas altamente funcionalizadas como el maleato de dimetilo, pueden ser empleadas como ATC en reacciones de degradación vía metátesis tanto de hules naturales como de hules industriales, para obtener como productos oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi; en presencia del catalizador de Grubbs de la segunda generación. Sin embargo, ésta olefina no permite tener un control total del peso molecular de los oligómeros y no es posible obtener el dieno monomérico.

La diferencia entre el peso molecular experimental y teórico se debida a que durante la degradación por metátesis vía intermolecular, se presenta la formación de oligómeros cíclicos (trímero cíclico en configuración *trans*) vía metátesis intramolecular; pero el factor más importante es la complejación del oxígeno del carbonilo de la olefina con el rutenio del catalizador provocando su inhibición. Prácticamente no se presenta la isomerización *cis/trans* de la olefina maleato/fumarato.

Estos resultados fueron confirmados mediante la reacción de metátesis cruzada entre el maleato de dimetilo y el *cis*-3-metil-2-penteno (modelo de HN), empleado catalizador de Grubbs de la segunda generación.

Así, de la degradación vía metátesis de los hules naturales como industriales, en presencia de maleato de dimetilo pueden ser obtenidos oligómeros con grupos terminales *bis* carbometoxi, es decir oligómeros telequéricos y recientemente, ha incrementado el interés en la síntesis de tales compuestos por la diversidad de sus aplicaciones como agentes entrecruzantes y en la síntesis de polímeros y copolímeros de condensación, entre otras.

## CAPÍTULO 4

---

### *Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales empleando $\beta$ -pineno como ATC*

---

En años recientes, el interés por sintetizar productos a partir de sustancias naturales se ha incrementado, especialmente por que éstas son recursos renovables y por que los productos sintetizados tienen aplicación como fuente de energía y, en la elaboración de productos químicos y otros materiales especiales. <sup>[173-174]</sup> Es interesante mencionar que muchas de las sustancias naturales contienen dobles enlaces carbono-carbono en su estructura y por ende, pueden participar en reacciones de metátesis. Ejemplos de tales sustancias son los extractos de plantas como los polifenoles cuya base es el ácido gálico, los tocoferoles, los tocotrienoles, la vitamina K1, los terpenos, los terpenoides y el hule natural. <sup>[160, 175-176]</sup> Sin embargo, éstas moléculas representan un reto para la metátesis olefínica <sup>[248]</sup> por la presencia de un grupo alquilo, directamente unido al doble enlace, que dificulta la coordinación con el centro metálico del catalizador.

Así, existen pocos trabajos relacionados con la metátesis del hule natural (HN) y del *cis*-1,4-poliisopreno (*cis*-1,4-PI) <sup>[1, 73, 77, 248-249]</sup> y, en tales trabajos, ha sido reportado que estos polímeros con grupos sustituyentes unidos al carbono  $\alpha$  del doble enlace, son degradados más lentamente que el *cis*-1,4-polibutadieno y otros polialquenos sin grupos sustituyentes. <sup>[1, 68]</sup> Aunado a ello, el HN representa un reto para la metátesis porque las impurezas que contiene, pueden ocasionar diversas reacciones secundarias. Gracias al desarrollo de los nuevos catalizadores complejos carbenos alquilideno de metales de transición, altamente activos; se abren nuevas posibilidades en la metátesis olefínica, permitiendo la síntesis controlada de nuevos productos. <sup>[248, 250]</sup>

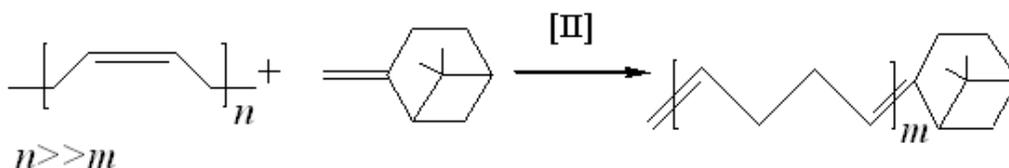
Por otro lado, los monoterpenos se encuentran disponibles en grandes cantidades. Así, el  $\alpha$ -pineno y el  $\beta$ -pineno se extraen del aceite de trementina (350,000 ton/año) en tanto que el *D*-limoneno es un subproducto de la industria de los cítricos (30,000 ton/año); siendo todos ellos ampliamente utilizados para la síntesis de sabores y fragancias. <sup>[173]</sup> Recientemente, ha

sido reportado el uso de *D*-limoneno como disolvente y como ATC en polimerizaciones vía ROMP del 1,5-ciclooctadieno y el norborneno <sup>[180]</sup> y; el uso de *D*-limoneno y  $\beta$ -pineno como disolvente y monómero para la síntesis de polímeros hiperramificados a base de dicitopentadieno. <sup>[181]</sup> La ventaja de emplear terpenos en reacciones de metátesis radica en que estos exhiben una toxicidad despreciable, a comparación de otros ATC.

Uno de los objetivos de esta investigación es estudiar la degradación vía metátesis del hule natural y de hules industriales como el *cis*-1,4-polibutadieno, empleando  $\beta$ -pineno como ATC, en presencia de catalizadores complejos alquilideno de rutenio; <sup>[251]</sup> para obtener oligómeros con grupos funcionales terminales monoterpénicos, los cuales pueden ser empleados en la síntesis de biocombustibles y diversos productos químicos.

## 4.1 - DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS DEL *CIS*-1,4-PB EMPLEANDO $\beta$ -PINENO COMO ATC

La degradación por metátesis vía intermolecular del *cis*-1,4-PB empleando  $\beta$ -pineno como ATC, en presencia del catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**); ocurre como es mostrado en el Esquema 35 y conduce a la formación de oligómeros con peso molecular controlado y grupos terminales metileno y monoterpeno. Esta reacción de degradación fue estudiada en distintas condiciones, variando los tiempos de reacción, el uso de disolventes y la relación polímero/agente de transferencia de cadena PB/ATC; empleado para ello el procedimiento descrito en la Parte Experimental (Capítulo 2). En la Tabla 11 son mostrados los resultados obtenidos y son discutidos en forma detallada a continuación.



**Esquema 35.** Degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB empleando  $\beta$ -pineno como ATC.

Después de efectuar la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB y de terminar las reacciones por adición de etil vinil éter, los oligómeros obtenidos fueron aislados por precipitación en una solución de metanol con ácido clorhídrico y, después de ser secados a vacío; fue determinado el rendimiento por gravimetría. Los resultados obtenidos (Tabla 11) mostraron que los rendimientos de las reacciones de degradación vía metátesis empleando  $\beta$ -pineno como ATC son altos, superiores al 90%.

Las degradaciones fueron realizadas en presencia y ausencia de disolvente (1,2-dicloroetano) y de acuerdo a los oligómeros aislados en las reacciones **1-5** (Tabla 11), la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB puede ocurrir prácticamente en masa, debido a que en éstas reacciones el único disolvente presente, provenía de la disolución del catalizador. La importancia de que las reacciones de degradación vía metátesis del *cis*-1,4-

PB ocurran con altos rendimientos y prácticamente en masa radica en que, actualmente, existe una gran cantidad de desechos industriales a base de hules, los cuales por estar reticulados son imposibles solubilizar y sin embargo, es imprescindible realizar su reciclaje.

**Tabla 11.** Degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB empleando  $\beta$ -pineno como ATC. Condiciones: catalizador de la Grubbs 2 generación (II), relación molar C=C/catalizador = 1000, T = 45 °C.

No.	PB/ ATC <sup>a</sup>	Conc. <sup>b</sup>	Tiempo <sup>c</sup> [h]	% Rend. <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> (Teor.) <sup>e</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>f</sup>	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>g</sup>	PDI <sup>g</sup>
<i>cis</i> -1,4-PB (inicial)							9.1x10 <sup>5</sup>	2.2
1	1:1	--	1	94	190	1 150	1 494	1.7
2	1:1	--	3	93	190	945	1 286	1.9
3	1:1	--	6	92	190	830	1 152	1.8
4	1:1	--	24	96	190	760	954	1.7
5	1:1	--	48	97	190	717	934	1.8
6	1:1	10	72	97	190	695	730	1.7
7	5:1	10	24	96	406	926	1 285	1.8
8	10:1	10	24	95	676	1 756	2 107	1.9

<sup>a</sup> Relación molar PB a ATC

<sup>b</sup> % Concentración del PB en 1,2-dicloroetano

<sup>c</sup> Tiempo de reacción [horas]

<sup>d</sup> % de oligómeros aislados

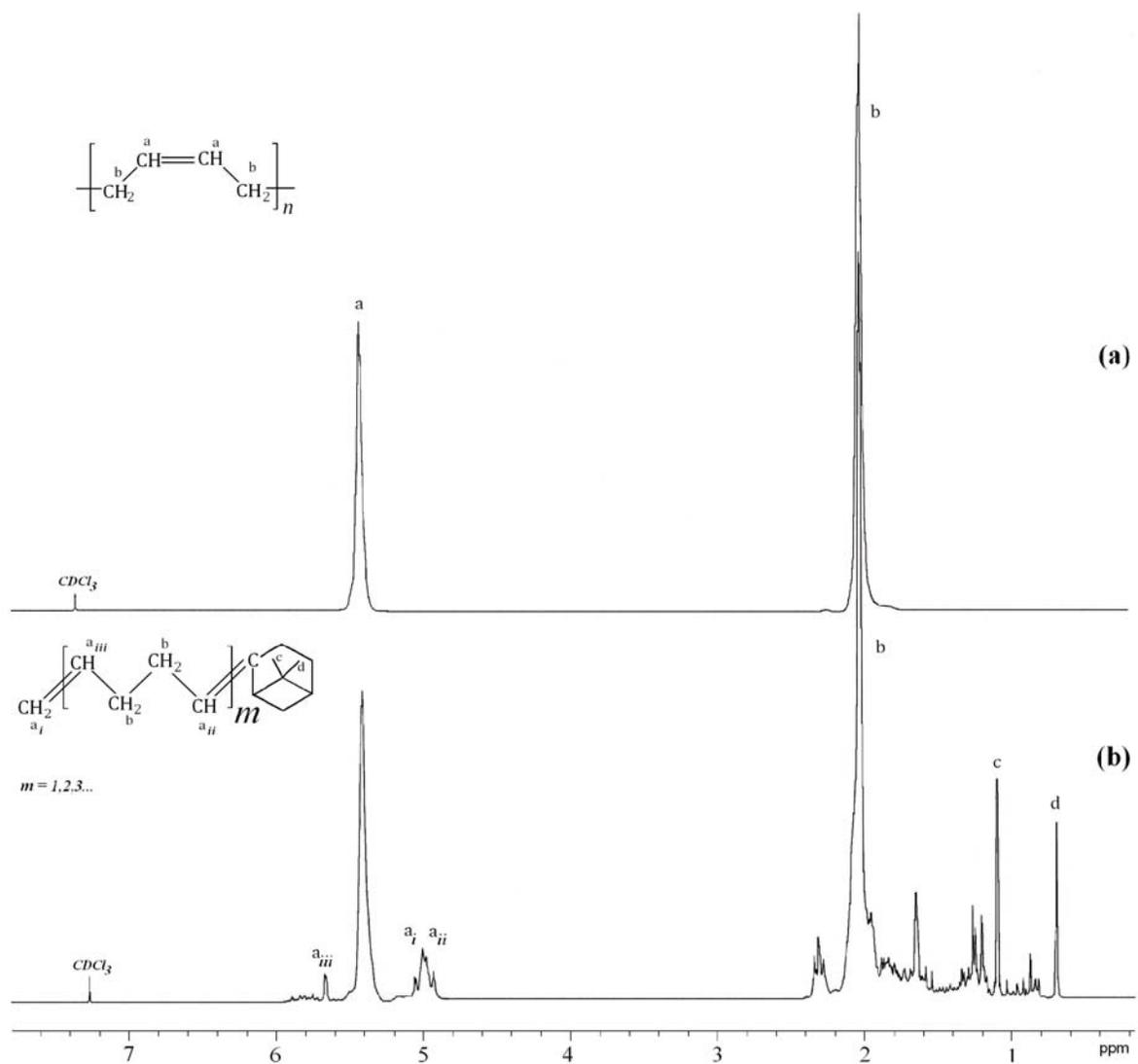
<sup>e</sup> M<sub>w</sub> Teórico basado en la conversión completa de PB y ATC

<sup>f</sup> M<sub>n</sub> determinado por análisis de grupos terminales por <sup>1</sup>H RMN

<sup>g</sup> M<sub>n</sub> determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso

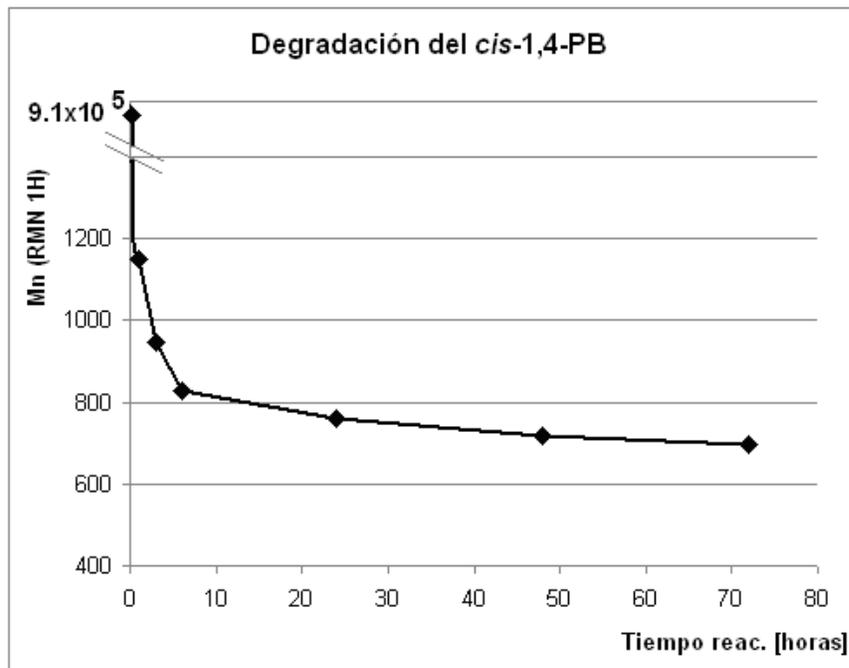
Por otro lado, el peso molecular promedio en número (M<sub>n</sub>) inicial del *cis*-1,4-PB, fue determinado por Cromatografía de Permeación en Gel GPC y tiene un valor de M<sub>n</sub> = 9.1x10<sup>5</sup>, con un índice de polidispersidad PDI = 2.2. En Tabla 11 es observada, claramente la disminución del peso molecular del *cis*-1,4-PB, debido a la formación de oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeneo (reacciones **1-8**). Así mismo, por Resonancia Magnética Nuclear protónica RMN <sup>1</sup>H fue obtenida una confirmación adicional de la formación de los oligómeros deseados. Así, en la Figura 13 son mostrados los espectros RMN <sup>1</sup>H del *cis*-1,4-PB antes de ser degradado y de los oligómeros formados: Así, la Figura 13 (a) corresponde al *cis*-1,4-PB: RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) =

2.07 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.36 (s, 2H, CH) y; la Figura 13 **(b)** corresponde a los oligómeros formados con grupos terminales metileno y monoterpeno: **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ (ppm) = 0.72, 1.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub> pineno), 4.98, 5.66 (m, 2H, CH=CH<sub>2</sub> terminales), 5.41 (s, 2H, CH=CH butadieno).



**Figura 13.** Espectros de RMN <sup>1</sup>H: **(a)** *cis*-1,4-PB antes de ser degradado y **(b)** oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno.

Las reacciones 1-6 de la Tabla 11 muestran que el *cis*-1,4-PB es degradado vía metátesis, rápidamente, usando de  $\beta$ -pineno como ATC y catalizador de Grubbs de la segunda generación (II). Así, en estas reacciones (1-6) fu estudiada la disminución del peso molecular en función del tiempo, conservando la relación molar PB/ATC = 1:1 y; los resultados mostraron que en pocas horas el *cis*-1,4-PB es degradado casi completamente, para formar oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno. Esta tendencia se observa en forma más clara en la gráfica de la Figura 14, en donde en peso molecular de los oligómeros,  $M_n$ , determinado por análisis de grupos terminales por RMN  $^1\text{H}$  (asumiendo que los oligómeros tienen un grupo terminal metileno y otro monoterpeno), es graficado en función del tiempo de reacción.

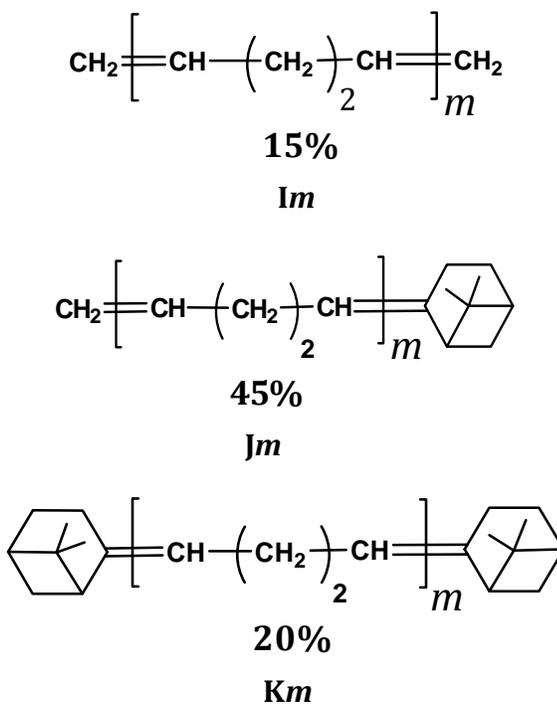


**Figura 14.** Degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB ( $M_n = 9.5 \times 10^5$ ; PDI=2.2) empleando  $\beta$ -pineno como ATC, para obtener oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno.

Como es sabido, la función de un agente de transferencia de cadena ATC es controlar el peso molecular y en el caso de la reacción de degradación vía metátesis, el ATC se adiciona a los oligómeros en forma de grupos terminales. De esta forma, variando la relación molar hule/agente de transferencia de cadena hule/ATC, es posible obtener oligómeros con

diversos pesos moleculares. Estos resultados son mostrados en las reacciones **6-8** en la Tabla 11 y como se observa, el  $\beta$ -pineno participa como ATC en la degradación vía metátesis y permite controlar en gran medida el peso molecular de los oligómeros. El peso experimental de los oligómeros determinado por GPC mostró gran concordancia con el peso experimental determinado por análisis de grupos terminales por RMN  $^1\text{H}$ ; sin embargo, ambos pesos experimentales fueron superiores al peso teórico. Este hecho puede ser explicado por diversas razones.

En primer lugar, el  $\beta$ -pineno es una olefina asimétrica y por tal motivo cuando es empleada como ATC en las reacciones de degradación vía metátesis, es posible obtener tres tipos de productos o series de productos: el primer tipo tiene dos grupos terminales metileno (**Im**), el segundo tipo, tiene un grupo terminal metileno y un grupo terminal monoterpeno (**Jm**) y el último tipo tiene dos grupos terminales monoterpeno (**Km**). Estos tres tipos o series de productos son mostrados en el Esquema 36, en donde *m* significa el número de unidades de butadieno presentes.



**Esquema 36.** Composición y rendimiento de los productos obtenidos de la metátesis cruzada del *cis*-1,4-PB con  $\beta$ -pineno.

Así, para confirmar la formación de las series de productos **Im**, **Jm** y **Km**, los oligómeros obtenidos de la reacción **5** (Tabla 11) fueron analizados por Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico CG/EM (IE). Los resultados obtenidos del análisis de CG/EM (IE) son mostrados en la Tabla 12 y se observa que del total de los productos, los oligómeros deseados representan el 80%. La serie **Im** representa sólo el 15%, en tanto que la serie **Jm** con un grupo terminal metileno y un grupo terminal monoterpeno, es la más abundante con 45% como era esperado y; la serie **Km** representa el 20%.

**Tabla 12.** Productos de degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB empleando  $\beta$ -pineno como ATC.

Series de Productos	Unidades Monoméricas, <i>m</i>	Composición (%) <sup>a</sup>
<b>Im</b>	1	---
	2	2
	3	5
	4	4
	5	4
		Subtotal = 15
<b>Jm</b>	1	8
	2	9
	3	26
	4	2
	5	---
		Subtotal = 45
<b>Km</b>	1	10
	2	4
	3	6
	4	--
	5	--
		Subtotal = 20
<b>Trímero</b>	---	12
		Subtotal = 12

a – Composición determinada usando CG/EM (IE)

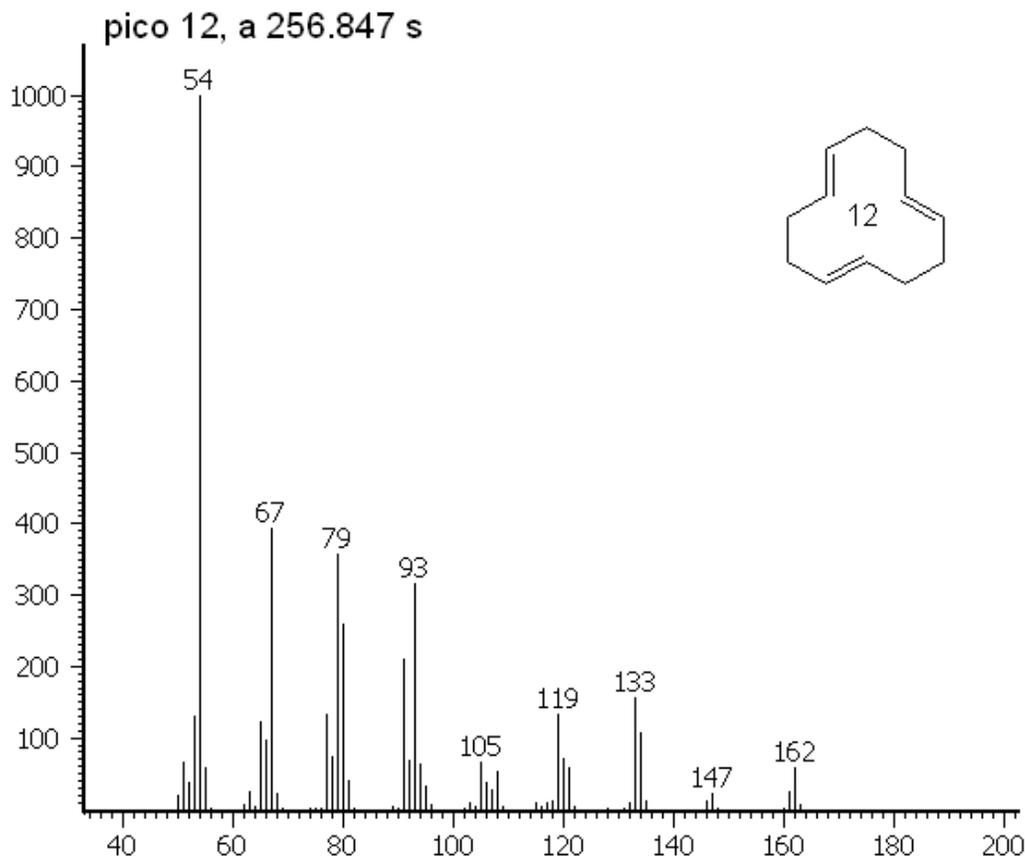
Es interesante señalar que de las tres series de productos mencionadas (**Im**, **Jm** y **Km**), **Im** tiene el menor rendimiento, y dentro de esta serie, el producto con una unidad butadieno y dos grupos terminales metileno, es decir el 1,5-hexadieno (**Im** = 1), no fue detectado en el análisis por CG/EM (IE). Esto puede ser explicado por que el 1,5-hexadieno puede participar nuevamente en reacciones de metátesis, pero ahora vía ADMET (Metátesis de

Dienos Acíclicos), para formar productos como etileno y oligómeros con mayor peso molecular  $m = 2,3,4\dots$ etc. [77]

Por otro lado, es bien sabido que durante cualquier reacción de degradación por metátesis vía intermolecular siempre se presenta la reacción de degradación por metátesis vía intramolecular como una reacción secundaria, generándose además de los oligómeros lineales; una serie de oligómeros cíclicos como: dímeros, trímeros, tetrámeros, etc. [1] Estudios teóricos han demostrado que cuando es alcanzado el equilibrio en la degradación intermolecular vía metátesis del *cis*-1,4-PB en presencia de etileno; los productos están constituidos por una serie de oligómeros lineales y, por el trímero cíclico en conformación *trans*, siendo éste del total de los oligómeros cíclicos, el termodinámicamente favorecido. Así mismo, el estudio también indica que los productos en conformación *trans* son termodinámicamente favorecidos con respecto a los oligómeros en conformación *cis*, por una diferencia de energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) de 1-5 kcal mol<sup>-1</sup>. [76]

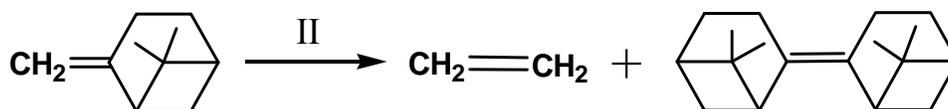
Aunado a ello, otros estudios teóricos y experimentales sobre la degradación por metátesis vía intramolecular del *cis*-1,4-PB o del *cis*-1,4-PI, han demostrado que de la serie de oligómeros cíclicos posibles (dímeros, trímeros, tetrámeros, etc.), el trímero cíclico en conformación *trans*, es el oligómero termodinámicamente más estable. [71- 72, 252-253]

Así, la evidencia teórica descrita, es congruente con los resultados experimentales obtenidos para la degradación vía metátesis intermolecular del *cis*-1,4-PB en presencia de  $\beta$ -pineno. El análisis por CG/EM (EI) de los oligómeros de la reacción **5** (Tabla 11) mostró que además de las series de productos lineales **Im**, **Jm** y **Km**; es formado el trímero cíclico *trans,trans,trans*-1,5,9-ciclododecatrieno con una abundancia del 12% (Tabla 12). El espectro de masas del trímero cíclico es mostrado en la Figura 15: **CG/EM (IE) min (componente, m/z, abundancia): 4.3 (trímero, 162, 12%)**.



**Figura 15.** Espectro de masas del trímero cíclico *trans,trans,trans*-1,5,9-dodecatrieno, formado por metátesis intramolecular durante la degradación por metátesis intermolecular del *cis*-1,4-PB.

Además de los aspectos ya mencionados, existen otros factores que pueden influir para que el  $\beta$ -pineno no controle completamente el peso molecular de los oligómeros. Por ejemplo, durante las reacciones de degradación vía metátesis de los polialquenos, el  $\beta$ -pineno puede experimentar reacciones de *self*-metátesis, es decir, puede reaccionar consigo mismo para formar etileno y un dímero cíclico de dos unidades monoterpreno. Esta reacción es mostrada en el Esquema 37. Además de dicha reacción, ha sido reportado que el  $\beta$ -pineno puede experimentar otras reacciones de isomerización, por ejemplo: la apertura del anillo inducida térmicamente para formar  $\beta$ -mirceno<sup>[254]</sup> o las reacciones térmicas características de un “ENO” (*alquenos con hidrógenos alílicos*).<sup>[255]</sup>



**Esquema 37.** Reacción de *self*-metátesis del  $\beta$ -pineno.

Debido a que éste conjunto de reacciones pueden ser experimentadas como reacciones secundarias por el  $\beta$ -pineno durante la degradación vía metátesis; fue realizado un experimento de control para comprobar o descartar tal posibilidad. El procedimiento empleado en el experimento de control es descrito a detalle en la Parte Experimental (Capítulo 2), pero en general consistió en lo siguiente: en un matraz con atmósfera inerte ( $N_2$ ) fueron adicionados el  $\beta$ -pineno y el catalizador de Grubbs de la segunda generación (II) en una alta concentración (con una relación molar olefina/catalizador = 100). La reacción fue realizada prácticamente sin disolvente, a 45 °C, por 24 horas. Los productos fueron analizados por CG/EM (EI) y RMN  $^1H$  y  $^{13}C$ .

El análisis por CG/EM (EI) de los productos del experimento de control, no mostró evidencia de la formación del dímero cíclico. Esto sugiere que existe un gran impedimento estérico debido a lo voluminoso del grupo monoterpeno. Así mismo, el análisis de los productos por RMN  $^1H$  y  $^{13}C$  no mostró evidencia de la formación de nuevos productos (Esquema 37), así como de la especie catalítica  $[IMesH_2(PCy_3)](Cl)_2Ru=CH_2$  la cual de acuerdo a lo reportado en la literatura, debería mostrar las señales **RMN  $^1H$**  (300 MHz,  $C_6D_6$ ,  $Me_4Si$ ):  $\delta$  (ppm) = 18.41 (s, 2H,  $Ru=CH_2$ ) ppm y en **RMN  $^{13}C$**  (75 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 294.75 (d,  $Ru=CH_2$ ).<sup>[256]</sup> Así, de acuerdo a estos resultados se puede concluir que el  $\beta$ -pineno no participa en reacciones de *self*-metátesis.

Por otro lado, el análisis de CG/EM (EI) de los productos del experimento de control, tampoco mostró evidencia de la formación de productos como:  $\beta$ -mirceno,  $\alpha$ -pineno, limoneno, etc., por lo que puede concluirse que el  $\beta$ -pineno no presenta reacciones de isomerización, bajo las condiciones en las que fue empleado como ATC en las reacciones de degradación vía metátesis.

## 4.2 - DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS DEL HN EMPLEANDO $\beta$ -PINENO COMO ATC

Existen pocos trabajos de investigación que hablen sobre la metátesis de cicloolefinas, olefinas y polímeros con grupos sustituyentes unidos al carbono  $\alpha$  del doble enlace, Por ejemplo, existen algunos reportes sobre la ROMP del *cis,cis*-1,5-dimetil-1,5-cicloocatadieno <sup>[1, 39]</sup> y sobre la degradación de polialquenos, como el *cis*-1,4-PI, que en presencia de catalizadores clásicos de metátesis basados en tungsteno toma más de 200 horas, a diferencia de la degradación del *cis*-1,4-PB bajo las mismas condiciones. <sup>[68]</sup> Este hecho puede ser explicado por que los sustratos que poseen grupos sustituyentes en los dobles enlaces, participan en metátesis, más lentamente que los que no están sustituidos. <sup>[1]</sup> Así, los sustratos con grupos sustituyentes unidos al carbono  $\alpha$  del doble enlace, requieren más tiempo y catalizadores altamente selectivos.

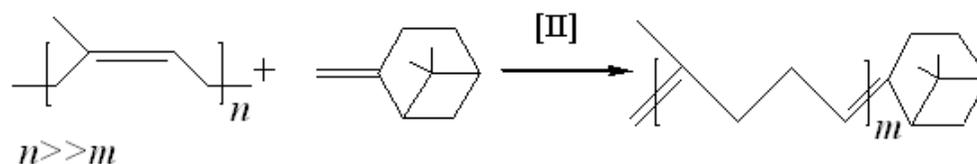
Debido a esta situación, prácticamente no existen reportes que hablen sobre la degradación del hule natural HN, porque además de poseer grupos sustituyentes en los dobles enlaces, por estar compuesto de *cis*-1,4-PI (99.9%); contiene impurezas con grupos polares las cuales pueden desactivar los catalizadores o provocar reacciones secundarias. <sup>[257-260]</sup>

Gracias al desarrollo de la nueva generación de catalizadores alquilidenos y vinilidenos de rutenio, altamente activos; se abren nuevas posibilidades para la metátesis olefínica y sus aplicaciones en la síntesis y en la degradación de polímeros. <sup>[261-262]</sup> De esta forma, recientemente han sido reportados estudios sobre la factibilidad que presenta el *cis,cis*-1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno para participar en reacciones de metátesis cruzada con etileno <sup>[39]</sup> o en la ROMP del para formar poliisopreno; en presencia catalizadores alquilidenos de rutenio. <sup>[263]</sup> También, han sido reportados trabajos sobre la degradación vía metátesis del hule natural, empleando como ATC olefinas lineales y funcionalizadas como: *trans*-4-octeno, 1-octeno, *cis*-1,4-dicloro-2-buteno <sup>[264]</sup> y *cis*-1-4-diacetoxi-2-buteno. <sup>[79, 82]</sup>

Entonces, debido a la dificultad que presentan los sustratos con grupos sustituyentes unidos al carbono  $\alpha$  del doble enlace, para experimentar reacciones de metátesis, sobre todo con olefinas altamente funcionalizadas o con olefinas con grupos voluminosos; <sup>[265]</sup> en esta sección fue estudiada la degradación por metátesis vía intermolecular del HN empleando  $\beta$ -pineno como ATC; así como la reacción de metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno, un modelo del HN, con  $\beta$ -pineno.

Así, para el desarrollo de esta investigación se trabajó con dos tipos de hules: el hule natural de Tabasco, México y el hule natural de Guatemala. Los pesos moleculares promedio en número  $M_n$  de ambos hules son  $M_n = 4.9 \times 10^5$  (PDI = 2.1) y  $M_n = 1.7 \times 10^6$  (PDI = 1.5); respectivamente. Los pesos moleculares fueron determinados por GPC usando THF como eluyente y estándares de PS monodisperso.

El Esquema general de la reacción de degradación vía metátesis del HN en presencia del catalizador de Grubbs de la segunda generación (II), empleando  $\beta$ -pineno como ATC; es mostrado en el Esquema 38. En general, las reacciones fueron realizadas variando la relación molar hule/ATC y el tiempo de reacción; en atmósfera inerte, sin disolvente, a 45 °C. El procedimiento empleado en tales reacciones, así como la obtención y caracterización de productos, es descrito en la Parte Experimental (Capítulo 2) y; los resultados obtenidos son mostrados y discutidos a continuación.



**Esquema 38.** Degradación vía metátesis del HN empleando  $\beta$ -pineno como ATC.

En la Tabla 13 son mostrados los resultados obtenidos y como puede ser observado, todas las reacciones han sido realizadas prácticamente en masa, siendo el único disolvente empleado, el que provenía de la solución del catalizador. Así, sin perder de vista esta condición, se observa que los rendimientos de las reacciones de degradación tanto para el

HNG y como para el HNT son altos, superiores al 90%. Cabe mencionar que los rendimientos de las reacciones fueron determinados por gravimetría, después de aislar y secar a vacío, los oligómeros.

**Tabla 13.** Degradación vía metátesis del HNT y HNG empleando  $\beta$ -pineno como ATC. Condiciones: degradación en masa, catalizador de Grubbs 2 generación, relación molar C=C/Catalizador = 1000, T = 45 °C.

No	Hule	HN/ ATC <sup>c</sup>	Tiempo <sup>d</sup> [h]	% Rend. <sup>e</sup>	M <sub>w</sub> (Teor.) <sup>f</sup>	M <sub>n</sub> (RMN) <sup>g</sup>	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>h</sup>	PDI <sup>h</sup>
1	Hule <sup>a</sup>	1:1	3	87	204	1 576	1 841	1.6
2	Hule <sup>a</sup>	1:1	6	93	204	972	1 774	1.7
3	Hule <sup>a</sup>	1:1	24	95	204	899	1 331	1.9
4	Hule <sup>a</sup>	1:1	48	95	204	795	1 145	1.8
5	Hule <sup>a</sup>	5:1	24	97	476	1 102	1 889	1.8
6	Hule <sup>a</sup>	10:1	24	94	816	2 960	3 221	2.2
7	Hule <sup>b</sup>	1:1	6	96	204	3 060	2 709	2.2
8	Hule <sup>b</sup>	1:1	24	95	204	1 445	1 523	2.1
9	Hule <sup>b</sup>	1:1	48	98	204	1 292	1 418	2.1
10	Hule <sup>b</sup>	5:1	24	97	476	1 673	1 811	2.2
11	Hule <sup>b</sup>	10:1	24	96	816	2 536	2 406	2.5

<sup>a</sup> Hule natural de México, M<sub>n</sub> = 4.9 x 10<sup>5</sup>, PDI = 2.1

<sup>b</sup> Hule natural de Guatemala M<sub>n</sub> = 1.7 x 10<sup>6</sup>, PDI = 1.5

<sup>c</sup> Relación molar HN a ATC

<sup>d</sup> Tiempo de reacción [horas]

<sup>e</sup> % de oligómeros aislados

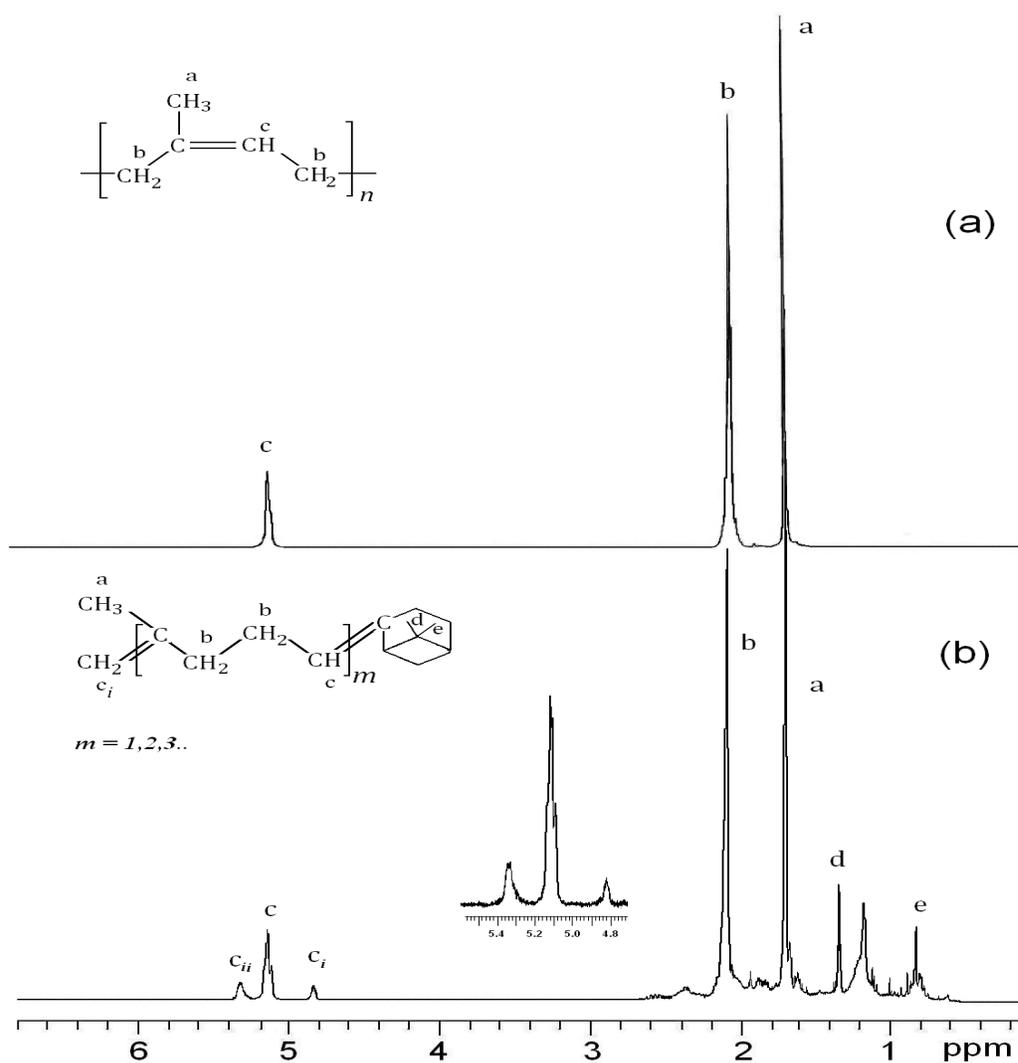
<sup>f</sup> M<sub>w</sub> Teórico basado en la conversión completa de HN y ATC

<sup>g</sup> M<sub>n</sub> determinado por análisis de grupos terminales por <sup>1</sup>H RMN

<sup>h</sup> M<sub>n</sub> determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso

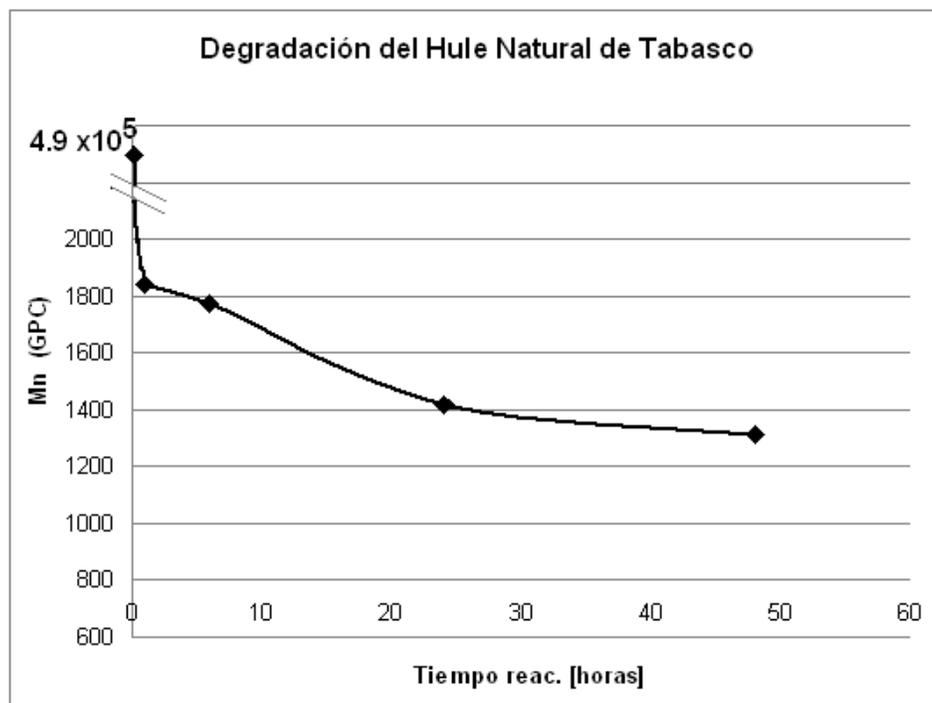
Los resultados de la Tabla 13 también mostraron que ambos hules (HNT y HNG) pueden ser degradados para formar oligómeros de bajo peso molecular con grupos terminales metileno y monoterpeno. En las reacciones **1-11** (Tabla 13) se observa claramente la disminución del peso molecular de ambos debido a la formación de los oligómeros deseados. Una confirmación adicional se brinda en la Figura 16 en donde son mostrados los espectros de RMN <sup>1</sup>H del HNG antes de ser degradado y de los oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno (reacción **9**, Tabla 13): Así, la Figura 16 **(a)** corresponde al HNG: **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si):  $\delta$  (ppm) = 1.65 (s, 3H, CH<sub>3</sub>-),

2.01 (s, 4H, CH<sub>2</sub>), 5.10 (s, 2H, CH=CH). La Figura 16 (b) corresponde a los oligómeros formados con grupos terminales metileno y monoterpreno: RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ (ppm) = 0.72, 1.23 (s, 6H, CH<sub>3</sub> pineno), 4.82, 5.66 (m, CH=CH<sub>2</sub> terminales), 5.10 (s, CH=CH isopreno).



**Figura 16.** Espectros de RMN <sup>1</sup>H: (a) HN de Guatemala antes de ser degradado y (b) oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpreno.

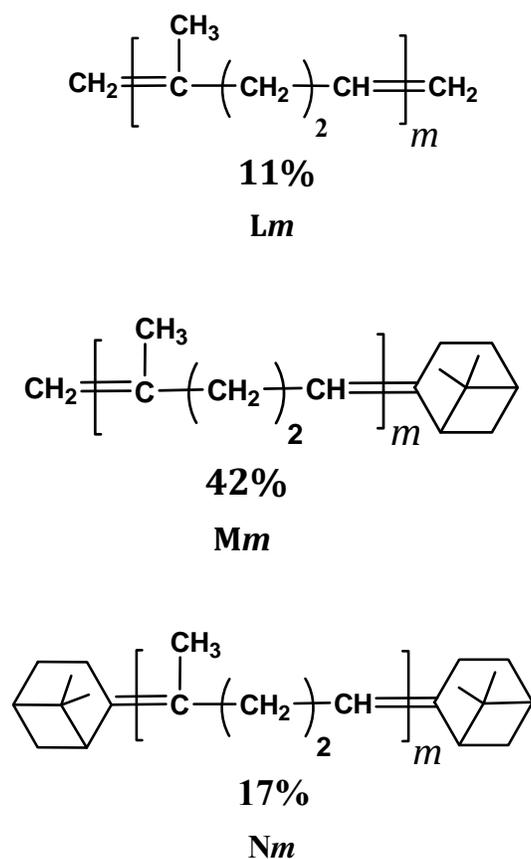
Por otro lado, las reacciones 1-4 y 7-9 de la Tabla 13 mostraron que ambos hules (HNT y HNG) pueden ser degradados rápidamente vía metátesis, usando de  $\beta$ -pineno como ATC y catalizador de Grubbs de la segunda generación (II). Así, en dichas reacciones (1-4 y 7-9) fue estudiada la disminución del peso molecular en función del tiempo, conservando la relación molar hule/ATC = 1:1 y; los resultados mostraron que en pocas horas, el HN es degradado casi completamente a oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno. Esta tendencia es mostrada en la gráfica de la Figura 17, en donde en peso molecular de los oligómeros ( $M_n$ ) determinado por GPC, es graficado en función del tiempo de reacción.



**Figura 17.** Degradación vía metátesis del HN de Tabasco ( $M_n = 4.9 \times 10^5$ ; PDI = 2.1) empleando  $\beta$ -pineno como ATC, para obtener oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno (reacciones 1-4, Tabla 13).

También, en los resultados mostrados en la Tabla 13 se observa gran concordancia entre el peso molecular promedio en número  $M_n$  determinado por GPC y el peso molecular determinado por análisis de grupos terminales por RMN  $^1\text{H}$ . Sin embargo, el valor de ambos pesos moleculares es superior al valor del peso molecular teórico. Esto puede ser

explicado por que, como se ha comentado, cuando es empleada como ATC una olefina asimétrica como el  $\beta$ -pineno, se posible formar 3 series o tipos de productos: el primer tipo tiene dos grupo terminales metileno (**Lm**), el segundo tipo tiene un grupo terminal metileno y un grupo monoterpeneo (**Mm**) y, el último tipo tiene dos grupos terminales monoterpeneo (**Nm**). Estas series de productos son mostrados en el Esquema 39, donde “*m*” indica el número de unidades de isopreno en los oligómeros.



**Esquema 39.** Composición y rendimiento de los productos obtenidos de la metátesis cruzada del HN con  $\beta$ -pineno.

Por otro lado, después de analizar por CG/EM (IE) los productos obtenidos de la degradación vía metátesis del HNT, empleando  $\beta$ -pineno como ATC (Reacción 4, Tabla 13); fue confirmada la formación de las series de productos **Lm**, **Mm** y **Nm**, con un rendimiento total del 70%; de los cuales **Lm**, tiene sólo el 11%, **Mm** = 42% y **Nm** = 17%.

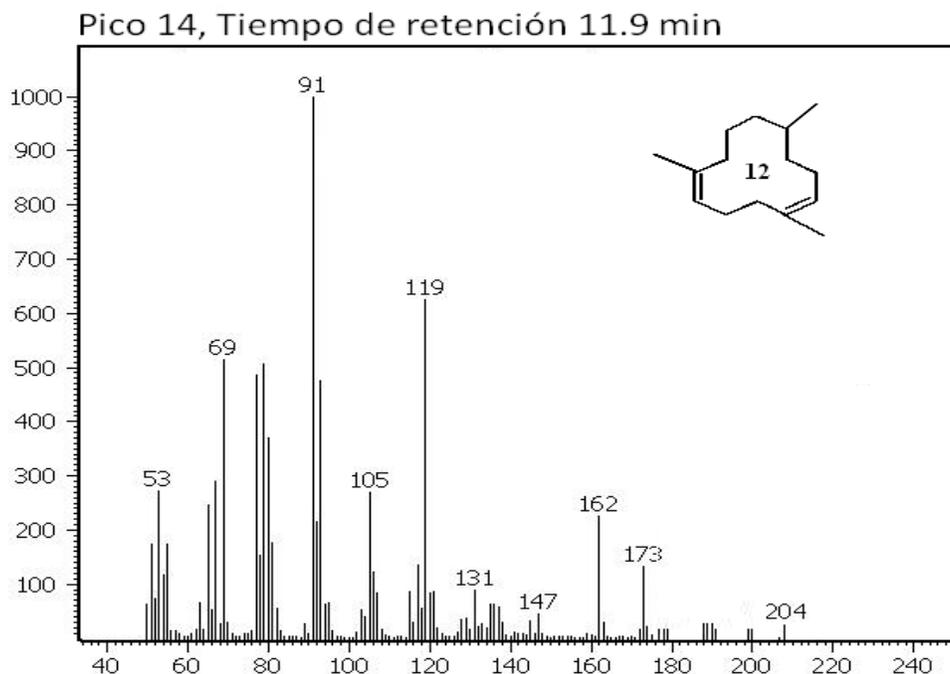
Estos resultados son mostrados en forma en la Tabla 14 y en general es observada la misma tendencia que en la Tabla 12, en donde fueron mostrados los productos de degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB (**Lm**, **Jm** y **Km**) y, como en ese caso, aquí tampoco fue detectada la formación dieno monomérico (**Lm** = 1, 2-metil-1,5-hexadieno, C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>; Fw = 96) debido a su simultanea participación en reacciones de metátesis vía ADMET. Así mismo, en este análisis fue detectado el trímero cíclico *trans,trans,trans*-1,5,9-trimetil-1,5,9-dodecatrieno (C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>; Fw = 204) con un rendimiento del 11%. En la Figuras 18 es mostrado el espectro de masas del trímero cíclico *trans*:- **CG/EM (IE)** min (**componente**, *m/z*, abundancia): 11.9 (**trímero**, 204, 11%).

**Tabla 14.** Productos de degradación vía metátesis del HN empleando  $\beta$ -pineno como ATC.

Series de Productos	Unidades Monoméricas, <i>m</i>	Composición (%) <sup>a</sup>
<b>Lm</b>	1	---
	2	9
	3	2
		Subtotal = 11
<b>Mm</b>	1	31
	2	11
	3	---
		Subtotal = 42
<b>Nm</b>	1	10
	2	7
	3	--
		Subtotal = 17
<b>Trímero</b>	---	11
		Subtotal = 11

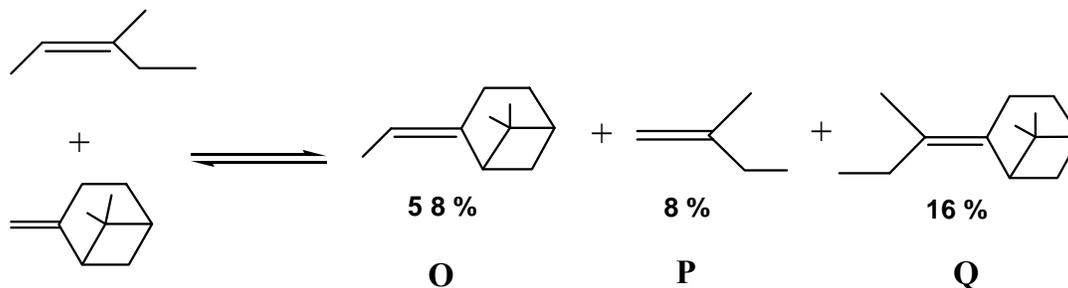
a – Composición determinada usando CG/EM (IE)

La formación del trímero cíclico *trans* es congruente con los cálculos termodinámicos, que predicen que de la serie de oligómeros cíclicos posibles que pueden ser formados durante de la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PI, el trímero cíclico en conformación *trans* es el más estable (Figura 18), a sobre el tetrámero y el pentámero cíclicos en conformación *cis*. [77]



**Figura 18.** Espectro de masas del trímero cíclico *trans,trans,trans*-1,5,9-trimetil-1,5,9-dodecatrieno.

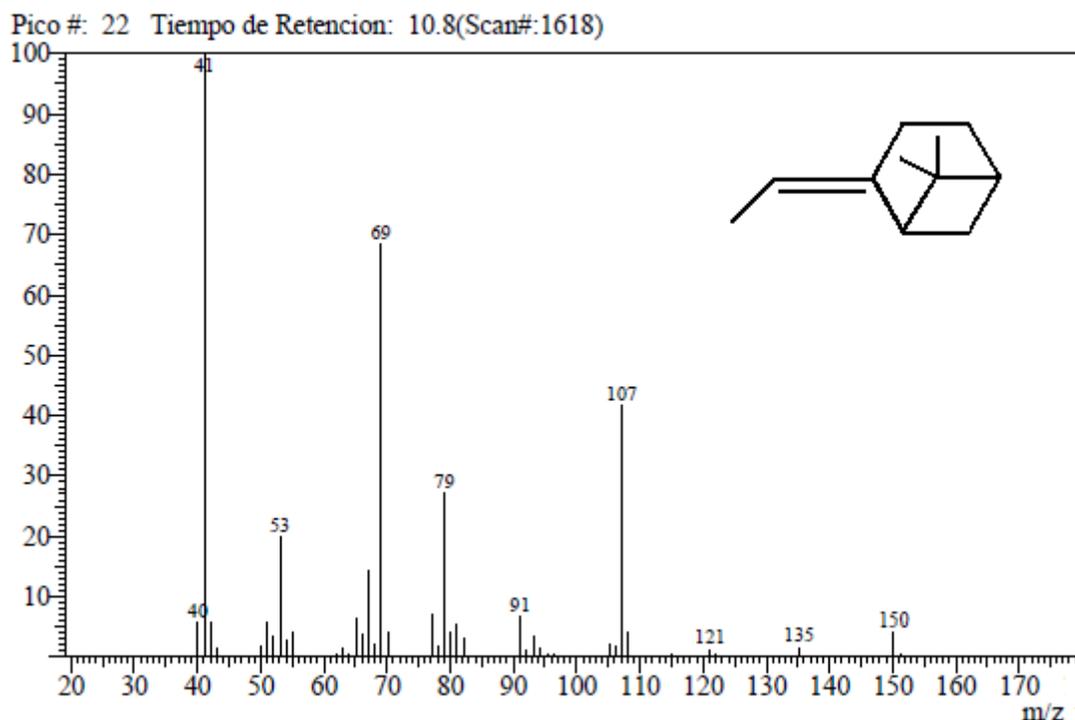
Por otro lado, el *cis*-3-metil-2-penteno es una molécula pequeña que ha sido empleada en química computacional <sup>[77]</sup> como modelo del HN. Para tener una confirmación de los resultados de degradación del HN, fue estudiada la reacción vía metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con  $\beta$ -pineno (Esquema 40).



**Esquema 40.** Metátesis cruzada del *cis*-3-metil-2-penteno con  $\beta$ -pineno. Productos: **O:** 2-etiliden-6,6-dimetil biciclo [3.1.1] heptano, **P:** 2-metil-1-buteno y **Q:** 2-*sec*-butiliden-6,6-dimetil biciclo [3.1.1] heptano.

Así, la reacción vía metátesis cruzada entre el *cis*-3-metil-2-penteno y el  $\beta$ -pineno en mostrada en el Esquema 40 y fue realizada en atmósfera inerte, prácticamente sin disolvente; empleando el procedimiento descrito en la Parte Experimental (capítulo 2). Así, una vez obtenidos los productos fueron analizados por RMN  $^1\text{H}$ , IR-FT y CG/EM (IE) y los resultados son mostrados y discutidos a continuación

El análisis de CG/EM (IE) de los productos de reacción, mostraron un rendimiento global del 82%, siendo identificados los productos: **O**: 2-etiliden-6,6-dimetil biciclo [3.1.1] heptano, **P**: 2-metil-1-buteno y **Q**: 2-*sec*-butiliden-6,6-dimetil biciclo [3.1.1] heptano. En la Figura 19 es mostrado en espectro de masas del producto **O** con una abundancia 58%.



**Figura 19.** Espectro de masas del producto **O**: 2-etiliden-6,6-dimetil biciclo[3.1.1] heptano, obtenido de la metátesis cruzada del *cis*-3metil-2-penteno con  $\beta$ -pineno.

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.9 (s,  $\text{CH}_3$  alifáticos), 1.2 (s,  $\text{CH}_3$  alifáticos), 1.44, 2.32 (d, m,  $\text{CH}_2$  terpeno), 1.67 (m,  $\text{CH}_3$ ), 1.79-1.84 (m,  $\text{CH}_2$  terpeno), 1.97

(m, CH terpeno), 2.24, 2.53 (m, m CH<sub>2</sub> terpeno), 2.46 (t, CH terpeno), 2.53 (1H, m, terpeno), 4.82 (s, CH<sub>2</sub>=C vinílico), 5.18 (s, CH=C). <sup>13</sup>C NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 152.1 (s, C=C terpeno), 142.8 (s, C=CCH<sub>3</sub>), 105.9 (s, CH<sub>2</sub>=C vinílico), 51.7 (s, CH terpeno), 40.4 (s, CH terpeno), 26.9 (s, CH<sub>2</sub> terpeno), 26.0 (s, CH<sub>3</sub> alifáticos), 23.6 (s, CH<sub>2</sub>), 21.9 (s, CH<sub>3</sub>C=C), 23.5 (s, CH<sub>2</sub> terpeno), 21.7 (s, CH<sub>3</sub> alifáticos), 12.4 (s, CH<sub>3</sub>). IR: ν<sub>max</sub>(liquido)/cm<sup>-1</sup> 3068 (C=CH-H), 2977 (ν<sub>as</sub> CH<sub>3</sub> st), 2918 (ν<sub>as</sub> CH<sub>2</sub> st), 2867 (ν<sub>as</sub> CH<sub>3</sub> st), 1660 (C=C trisustituido), 1634 (C=C vinílico), 1456 (δ<sub>as</sub> CH<sub>3</sub>), 1382 (δ<sub>s</sub> CH<sub>3</sub>), 882 (C=C vinílico), 809 (C=C trisustituido). GC/MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia): 8.7 (O, 150, 58%), 3.5 (P, 60, 8%), 10.6 (Q, 178, 16%).

Así, la caracterización de los productos O, P y Q, por RMN <sup>1</sup>H (<sup>13</sup>C), CG/EM (IE) e IR-FT; confirman la obtención de los oligómeros deseados y la participación del *cis*-3-metil-2-penteno en reacciones de metátesis con β-pineno y, por ende, del hule natural.

Los resultados mostraron que el β-pineno participa como ATC en la degradación vía metátesis intermolecular del PB, HNT y HNG; conduciendo a la formación de oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno, preferentemente. Así, el peso molecular de los oligómeros fue controlado en gran medida variando la relación hule/ATC. Por otro lado, a pesar de que el HN posee insaturaciones con grupos sustituyentes unidos al carbono α del doble enlace, fue posible obtener los oligómeros deseados, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación (II). Estos resultados fueron confirmados por la metátesis cruzada entre el β-pineno y el *cis*-3-metil-2-penteno (modelo de HN). Los resultados mostraron que empleado catalizadores de nueva generación (II), el HN participa en las reacciones de metátesis en forma similar que el *cis*-1,4-PB y no como ocurría con los catalizadores clásicos basados en tungsteno.

Finalmente, hules naturales e industriales fueron degradados vía metátesis, en presencia de sustancias naturales, renovables, como el β-pineno; para obtener oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeno, los cuales pueden ser empleados en la síntesis de biocombustibles, diversos productos químicos y materiales especiales.

## CAPÍTULO 5

---

### *Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales empleando aceite de soya como ATC, para la obtención de productos de alto valor comercial*

---

Actualmente, el uso de materias primas renovables en la industria química está despertando un gran interés, por que a partir de ellas pueden ser obtenidos diversos productos con características biodegradables, tales como los biocombustibles. Así, ejemplos de estas materias primas son los aceites vegetales, siendo el aceite de soya el cultivo oleaginosos más importante a nivel mundial (219 millones ton/año), incluso que los aceites de palma o de girasol. Los tres principales productores de aceite de soya son: USA (39%), Brasil (25%) y Argentina (18%).

Así, debido a que los aceites naturales contienen dobles enlaces carbono-carbono en su estructura y por ende pueden participar en reacciones de metátesis, en años recientes, han sido desarrollados algunos de trabajos en el campo de la *oleoquímica*.<sup>[249]</sup> Ejemplos de tales trabajos son: la reacción de *self*-metátesis del oleato de metilo y su metátesis cruzada con 3-hexeno, usando un sistema catalítico multicomponente basado en tungsteno;<sup>[256]</sup> así como, la metátesis cruzada de ésteres de ácidos grasos con varios alquenos simples como el etileno, usando sistemas catalíticos basados en tungsteno, molibdeno y renio.<sup>[145, 266-267]</sup> Sin embargo, mejoras significativas en el campo de la oleoquímica fueron obtenidas gracias a los catalizadores homogéneos basados en rutenio.<sup>[268-271]</sup> Por ejemplo, Dow Chemical Inc. reportó la metátesis cruzada del oleato de metilo con etileno en presencia de estos catalizadores<sup>[272]</sup> y, recientemente el grupo de W. R. Jackson reportó la metátesis cruzada entre aceites vegetales y 2-buteno para la obtención de oligómeros a escala industrial.<sup>[273]</sup>

En la presente investigación se propuso emplear aceite de soya como ATC para efectuar la degradación vía metátesis de diversos hules naturales e industriales y desechos a base hules; para obtener como productos triésteres, los cuales al ser transesterificados pueden ser empleados en la elaboración de biocombustibles (capítulo 7).

El aceite de soya es una mezcla de triésteres de ácidos grasos y su composición es mostrada en la Tabla 15 y, en ella puede observarse que el triéster del ácido linoleico con tres cadenas de 18 átomos de carbonos y 2 insaturaciones en cada una de ellas (18:2) es el componente más abundante con 53%. El segundo lugar en abundancia lo ocupan el triéster del ácido oleico con 18 átomos de carbono y 1 insaturación en el carbono 9 (18:1, n = 9) y su isómero (el ácido vaccénico también con 18 átomos de carbono pero con la insaturación en el carbono 11 (18:1, n = 11)); con 24.5%. El tercer lugar en abundancia lo ocupa el triéster del ácido linolénico (18:3, n = 9, 12, 15) con 7.5%. Así mismo, en la Tabla 15 puede observarse que el aceite de soya además de los triésteres insaturados, contiene una serie de triésteres saturados (14:0, 16:0, 18:0 y 22:0) los cuales no participarán en las reacciones vía metátesis; tales compuestos representan el 14.5%.

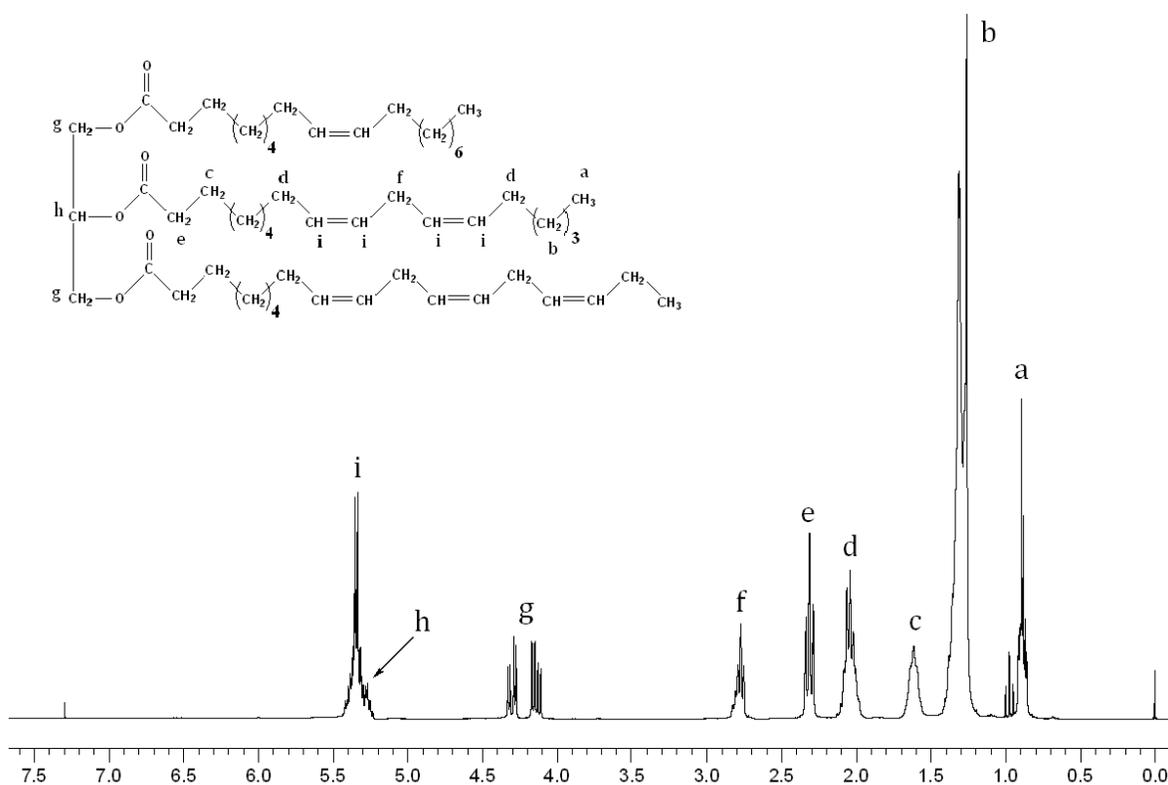
**Tabla 15.** Composición del aceite de soya.

No.	Ácido graso <sup>a</sup>	Nombre	%
1	14:0	Ácido mirístico	0.25
2	16:0	Ácido palmítico	10.25
3	16:1 n= 9	Ácido palmitoleico	0.25
4	18:0	Ácido esteárico	3.00
5	18:1 n= 9/ n=11	Ácido oleico/ ácido vaccénico	24.50
6	18:2 n= 9,12	Ácido linoleico	53.00
7	18:3 n= 9,12,15	Ácido linolénico	7.50
8	20:0	Ácido araquídico	0.50
9	20:1 n= 9	Ácido gadoleico	0.50
10	22:0	Ácido behénico	0.25

<sup>a</sup> - Ácido graso que origina el triéster. El primer número indica el no. de átomos de carbono y el segundo el no. de insaturaciones. “n” indica el no. del átomo(s) de carbono en donde se encuentran las insaturaciones, empezando la numeración por el carbono  $\alpha$  (el carbono del carbonilo).

Por otro lado, antes de emplear el aceite de soya como ATC en las reacciones de degradación, fue caracterizado por GPC y RMN <sup>1</sup>H. A continuación son mostrados los resultados. Así, el peso molecular promedio en número del aceite de soya, determinado por GPC, empleando THF como eluyente y referido a estándares de PS monodisperso, es  $M_n = 1035$ ; PDI = 1.2.

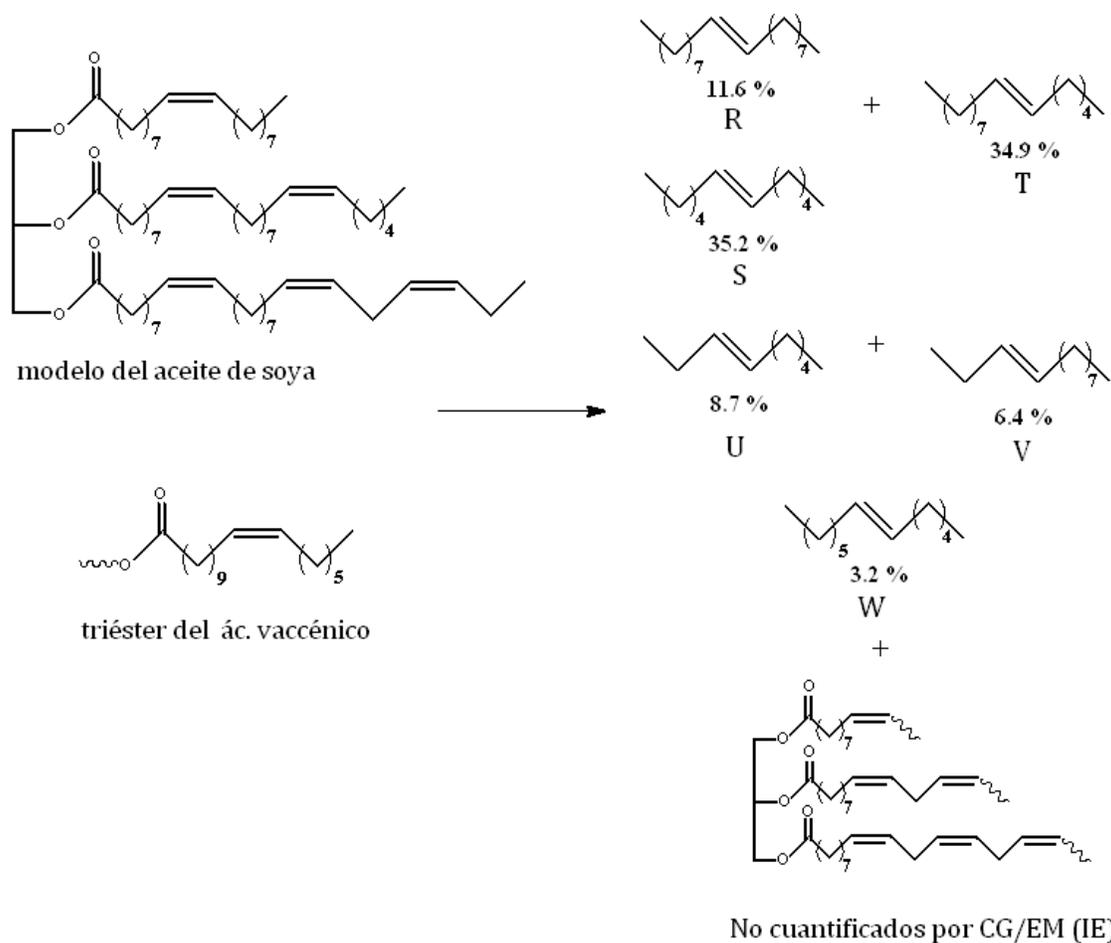
Por otro lado, típicamente el aceite de soja es representado por una estructura modelo, constituida por los 3 ésteres insaturados más abundantes (triésteres **5**, **6** y **7**; Tabla 15). Así, en la Figura 20 es mostrado el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del aceite de soja, considerándose la estructura modelo. RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.80 (m,  $\text{CH}_3$ ), 1.20-1.41 (d,  $\text{CH}_2$ ), 1.53-1.70 (s,  $\beta\text{-CH}_2$  respecto al carbonilo), 1.94-2.10 (m,  $\alpha\text{-CH}_2$  respecto al carbonilo), 2.76 (m,  $=\text{CH-CH}_2\text{-CH=}$  conjugado), 4.11-4.33 (m,  $\text{CH}_2$  glicerol), 5.25 (m, CH glicerol), 5.28-5.43 (m,  $\text{CH=CH}$ ). En la región entre 10 y 12 ppm no aparece señal alguna, por lo que el aceite de soja está prácticamente libre de ácidos.



**Figura 20.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del aceite de soja. Estructura: modelo del aceite de soja con los tres ésteres insaturados más abundantes en su composición.

## 5.1 - DEGRADACIÓN INTERMOLECULAR VÍA METÁTESIS DEL ACEITE DE SOYA

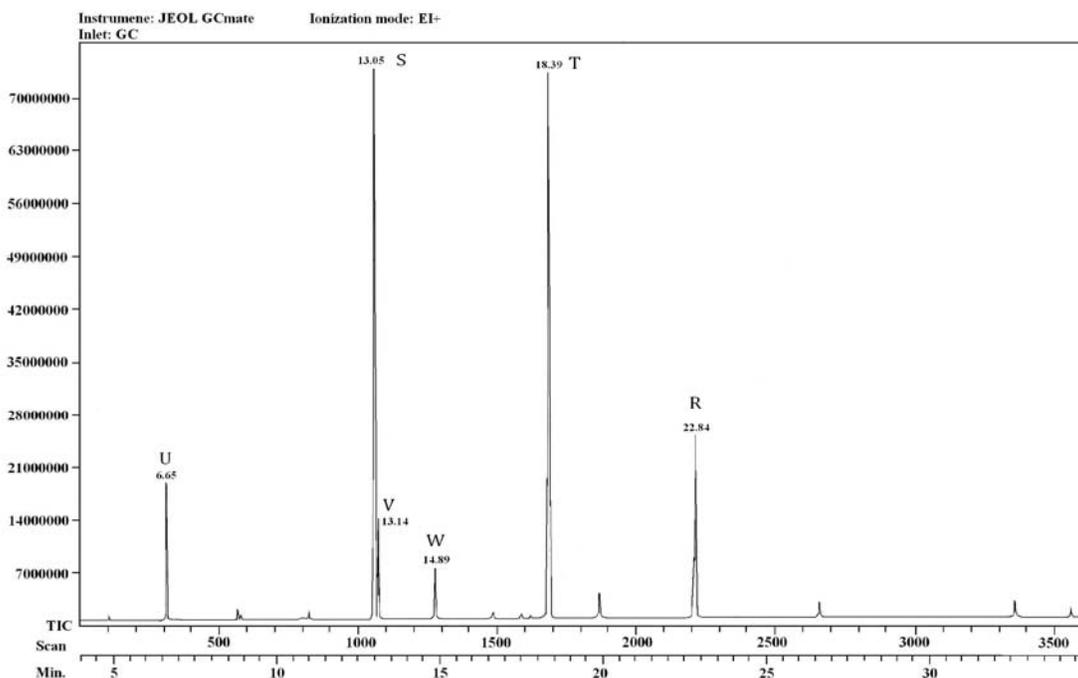
Con la finalidad de conocer la distribución de oligómeros que puede ser obtenida al emplear el aceite de soya como ATC, fue realizada la reacción de *self*-metátesis del aceite de soya (Esquema 41), como experimento de control. Dicha reacción fue realizada con una concentración del 10% del aceite en 1,2-dicloroetano, empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación (II), con la relación molar  $[C=C]/Ru=1000$ , a 45 °C, durante 24 horas. En la Parte Experimental (Capítulo 2) es descrito a detalle el procedimiento empleado. Los productos obtenidos fueron analizados por CG/EM (EI), GPC y RMN  $^1H$ .



**Esquema 41.** Productos de *self*-metátesis del aceite de soya (distribución relativa).

Así, en el Esquema 41 es mostrada la reacción de *self*-metátesis del aceite de soya empleado un modelo para representar su estructura, constituido por los tres ácidos grasos insaturados más abundantes en su composición: linoleico, oleico y linolénico, así como una cadena del triéster del ácido vaccénico. Acorde a lo mostrado en el Esquema 41, es posible obtener dos tipos de productos: *i*- triésteres y *ii*- oligómeros de bajo peso molecular.

Sin embargo, como el equipo disponible para efectuar el análisis por CG/EM (EI) estaba limitado a la detección de compuestos con un peso molecular hasta 400 y por ello, al realizar el análisis de los oligómeros de *self*-metátesis del aceite de soya; no fue posible detectar a los triésteres, que posiblemente tenían un mayor % de abundancia en la mezcla, que el resto de productos (esto se analizará en el capítulo 7). Así, los únicos productos detectados fueron los oligómeros de bajo peso molecular, por lo que se considera que la distribución de productos obtenida es relativa. En la Figura 21 es mostrado el cromatograma de los oligómeros separados por CG, de la reacción de *self*-metátesis del aceite de soya y, en él puede observarse que son seis los principales oligómeros formados: **U** = 3-noneno, **S** = 6-dodeceno, **V** = 3-dodeceno, **W** = 6-trideceno, **T** = 6-pentadeceno y **R** = 9-octadeceno.



**Figura 21.** Cromatograma los oligómeros de la *self*-metátesis del aceite de soya.

Información más detallada del análisis de CG/EM (EI) de los productos de la reacción de *self*-metátesis es mostrada en la Tabla 16, en donde se observa que el oligómero más abundante es el *6-dodeceno* 35.2% (**S**), formado por *self*-metátesis del triéster del ácido linoleico. Este resultado era de esperarse debido a que el triéster del ácido linoleico es el compuesto más abundante en el aceite de soya con un 53% (Tabla 15).

También, en la Tabla 16 puede observarse que el segundo compuesto en abundancia es el *6-pentadeceno* con 34.9% (**T**), formado por metátesis cruzada del triéster del ácido linoleico y el triéster del ácido oleico. Esto puede ser explicado por que el triéster del ácido oleico es el segundo compuesto más abundante en el aceite de soya y, también por esta razón; el tercer compuesto en abundancia en los productos de *self*-metátesis, es el *9-octadeceno* 11.6% (**R**) formado por metátesis de este triéster (ácido oleico). El cuarto compuesto en abundancia es el *3-noneno* 8.7% (**U**) y el quinto es el *3-dodeceno* 6.4% (**V**). Estos compuestos son formados por metátesis cruzada del triéster del ácido linoleico y oleico con el triéster del ácido linolénico, respectivamente. Además, fue detectado *el 6-trideceno* 3.2% (**W**) formado por metátesis cruzada del triéster del ácido linoleico y el ácido vaccénico (isómero del oleico).

**Tabla 16.** Composición de los oligómeros de *self*-metátesis del aceite de soya. <sup>a</sup>

No.	$m/z^b$	Tiempo <sup>c</sup>	% <sup>d</sup>	Fórmula <sup>e</sup>	Compuesto
1	126	6.65	8.7	C <sub>9</sub> H <sub>19</sub>	3-noneno
2	168	13.5	35.2	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	6-dodeceno
3	168	13.14	6.4	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	3-dodeceno
4	182	14.89	3.2	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	6-trideceno
5	210	18.39	34.9	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	6-pentadeceno
6	252	22.84	11.6	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	9-octadeceno

<sup>a</sup> Determinada por CG/EM (IE)

<sup>b</sup> Relación masa/carga

<sup>c</sup> Tiempo de retención [minutos]

<sup>d</sup> % de abundancia

<sup>e</sup> Fórmula mínima

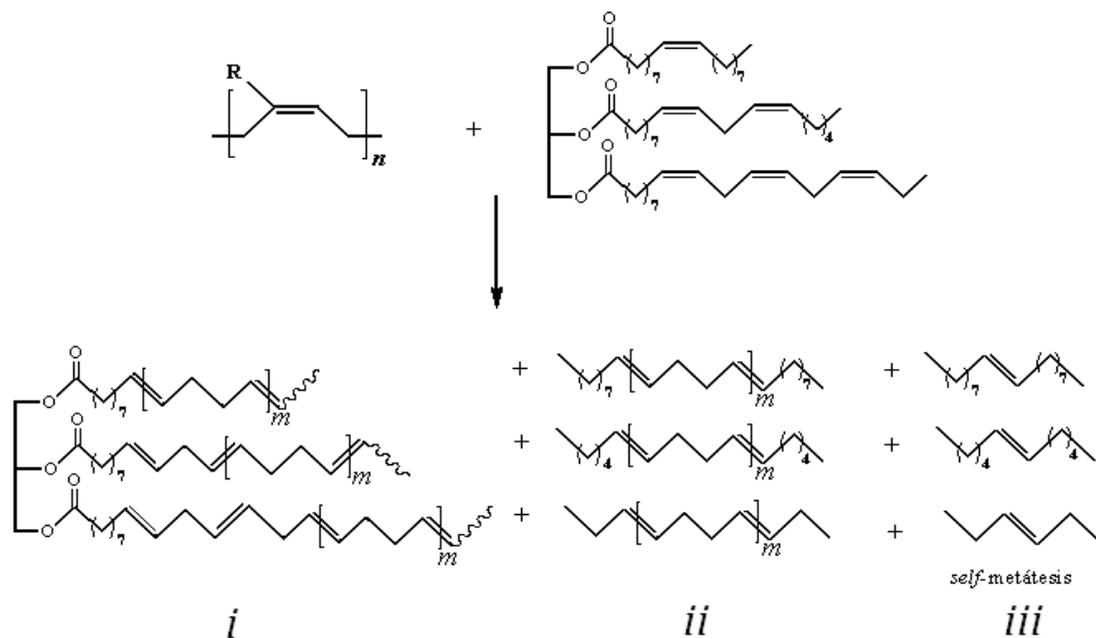
Otra confirmación de la formación de los oligómeros de bajo peso molecular por *self*-metátesis del aceite de soya, fue obtenida por RMN  $^1\text{H}$ . Así, al observarse el espectro de los productos de *self*-metátesis, son observadas las mismas señales que en el espectro de RMN  $^1\text{H}$  del aceite de soya inicial (Figura 20), con variaciones importantes en las intensidades; a excepción de la señal correspondiente a los metilenos conjugados ( $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ) en  $\delta = 2.76$  ppm que ha desaparecido completamente debido a la formación de los oligómeros de bajo peso molecular.

Así mismo, el análisis por GPC de los productos de *self*-metátesis del aceite de soya confirmó la formación de los oligómeros de bajo peso molecular, debido a que éstos tienen un peso molecular promedio en número de  $M_n = 873$  (PDI = 1.9); menor al del aceite de soya ( $M_n = 1,035$ ; PDI= 1.2).

Como puede ser observado el aceite de soya participa en la reacción de metátesis a pesar de tener una cantidad importante de grupos ésteres en su estructura. Una vez más, es demostrada la estabilidad de los catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio ante la presencia de estos grupos; quedando claro que, la principal limitante para que se lleve a cabo la reacción de metátesis empleando ATC con grupos carbonilos, es la cercanía de estos grupos con el doble enlace. Esto, fue discutido y demostrado en el capítulo 3 de la presente investigación, en donde se estableció que, la olefina maleato de dimetilo con dos grupos carbonilo en  $\alpha$ -posición al doble enlace, no es un eficaz ATC por que aunque participa en la reacción de metátesis, el oxígeno del carbonilo se coordina con el doble enlace del catalizador, provocando su inhibición. Así, en el caso de maleato de dimetilo, las degradaciones no pasaron a fondo y no se tuvo un control en el peso molecular de los oligómeros obtenidos.

## 5.2 – DEGRADACIÓN DE HULES VÍA METÁTESIS EMPLEANDO ACEITE DE SOYA COMO ATC

En esta sección fue estudiada la degradación vía metátesis de los diversos hules naturales (Tabasco HNT y Guatemala HNG) e industriales (*cis*-1,4-polibutadieno PB y copolímeros en bloque estireno-butadieno 30% SBS30 y 21% en peso de estireno SBS21), empleando aceite de soya como ATC y los catalizadores de Grubbs de la primera (I) y segunda (II) generación. El procedimiento experimental empleado en las degradaciones es descrito a detalle en la Parte Experimental (Capítulo 2). Así, las reacciones fueron realizadas empleando en todos los casos, la relación molar hule/aceite = 3:1, es decir, se pretendió que preferentemente 1 ó 2 unidades monoméricas de butadieno o isopreno, fueran incorporadas a cada una de las cadenas del triéster. El esquema general de la reacción de degradación es mostrado en el Esquema 42 y para simplificar el mismo, es empleada la estructura modelo del aceite de soya, formada por los tres ácidos grasos insaturados más abundantes en él: oleico, linoleico y linolénico.



R = H para *cis*-1,4PB, CH<sub>3</sub> para HN

I, II - catalizadores de Grubbs de 1 y 2 gen

$n \gg m$ ;  $m = 1, 2, 3, \dots$

**Esquema 42.** Degradación vía metátesis de los hules empleando aceite de soya como ATC.

Así, como es mostrado en el Esquema 42, en las degradaciones pueden ser formados tres tipos de productos: *i*- triésteres con unidades de butadieno/isopreno en su estructura, *ii*- oligómeros con unidades butadieno/isopreno y grupos terminales del aceite y, *iii*- oligómeros de *self*-metátesis del aceite de soya (mostrados en el experimento de control).

Los resultados obtenidos de las degradaciones vía metátesis de los diversos hules son mostrados en la Tabla 17 y en una primera instancia puede ser observado que los rendimientos son altos; principalmente en el caso de los hules industriales (*cis*-1,4-PB, SBS-30, SBS-21), que son elastómeros sin grupos sustituyentes en las insaturaciones. En tanto, los hules naturales con grupos sustituyentes unidos al carbono  $\alpha$  del doble enlace, exhibieron rendimientos ligeramente menores.

**Tabla 17.** Degradación vía metátesis de hules naturales e industriales empleando aceite de soya como ATC. Condiciones: catalizador de Grubbs de la primera (I) y segunda (II) generación, relaciones molares C=C/Catalizador = 1000, hule/ATC = 3:1, T = 45 °C, tiempo de reacción 24 horas.

No.	Hule <sup>a</sup>	Conc. <sup>b</sup>	Cat. <sup>c</sup>	% Rend <sup>d</sup>	Productos	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>e</sup>	PDI <sup>e</sup>
1	PB	10	I	97	Oligómeros	2 365	2.2
2	PB	--	II	99	Oligómeros	1 212	1.6
3	HNT	10	I	81	Oligómeros	4 545	1.6
4	HNT	--	II	95	Oligómeros	2 933	1.5
5	HNG	10	I	92	Oligómeros	5 730	2.1
6	HNG	--	II	95	Oligómeros	3 072	2.1
7	SBS-30	10	I	98	Oligómeros	3 742	2.3
					Microbloques	13 989	1.6
8	SBS-30	--	II	99	Oligómeros	1 473 (72%)	1.8
					Microbloques	16 761 (28%)	1.2
9	SBS-21	10	I	98	Oligómeros	3 180	2.5
					Microbloques	12 164	2.2
10	SBS-21	--	II	99	Oligómeros	1 235 (80%)	1.6
					Microbloques	14 192 (20%)	1.2

<sup>a</sup> **HULE:** **PB** (*cis*-1,4-polibutadieno, M<sub>n</sub>= 9.1x10<sup>5</sup>; PDI= 2.2), **HNT** (hule natural de Tabasco, M<sub>n</sub>= 4.9 x 10<sup>5</sup>; PDI= 2.1); **HNG** (hule natural de Guatemala, M<sub>n</sub>= 1.7 x 10<sup>6</sup>; PDI= 1.5), **SBS-30** (copolímero estireno-butadieno con 30% en peso de estireno, M<sub>n</sub>= 1.61 x10<sup>5</sup>; PDI= 1.3), **SBS-21** (copolímero estireno-butadieno con 21% en peso de estireno, M<sub>n</sub>= 1.92 x 10<sup>5</sup>; PDI= 1.4).

<sup>b</sup> % Concentración del hule en 1,2-dicloroetano

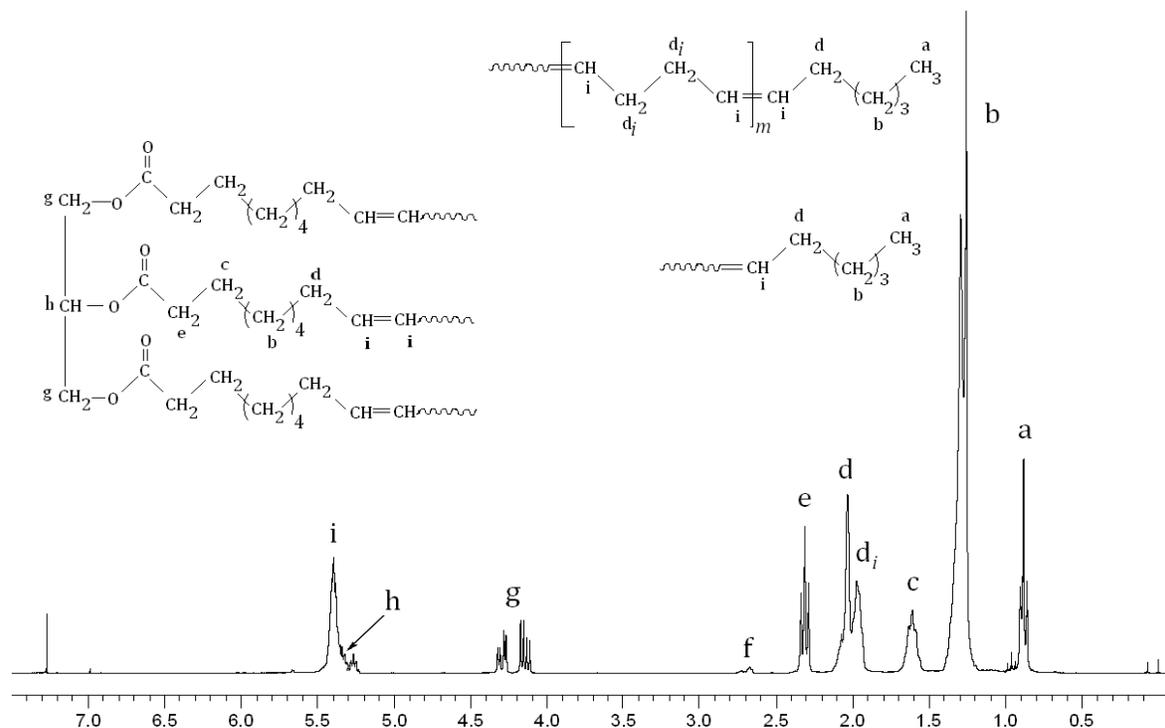
<sup>c</sup> Cat. – catalizadores de Grubbs de la 1 generación (I) y 2 generación (II).

<sup>d</sup> % de oligómeros aislados

<sup>e</sup> M<sub>n</sub> determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso.

Así, de acuerdo a los resultados obtenidos, el rendimiento más bajo (81%) fue obtenido precisamente en la degradación del HNT con el catalizador de Grubbs de la 1 generación (reacción **3**, Tabla 17). Esto es debido a que el HNT contiene una mayor cantidad de impurezas que homólogo, el HNG.

Otros resultados importantes a discutir de la Tabla 17 son los siguientes: las reacciones **1** y **2** corresponden a la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB ( $M_n = 9.1 \times 10^5$ ; PDI = 2.2) en presencia de los catalizadores de Grubbs (I) y (II), respectivamente. En ambos casos es observada una clara disminución en el peso molecular, debido a la formación de oligómeros. Especialmente, los resultados de la reacción **2** son interesantes debido a que, a pesar de que la degradación fue realizada prácticamente en masa; el peso molecular promedio en número de los oligómeros es de  $M_n = 1,212$  (PDI = 1.6); similar al peso del aceite de soya ( $M_n = 1,030$ ; PDI = 1.2). En la Figura 22 es mostrado el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{MeSi}_4$ ) para los oligómeros de esta reacción y, puede observarse que prácticamente desaparece el triplete en  $\delta = 2.76$  ppm, correspondiente a los metilenos conjugados del aceite de soya ( $=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}$ ); confirmado así su participación como ATC.

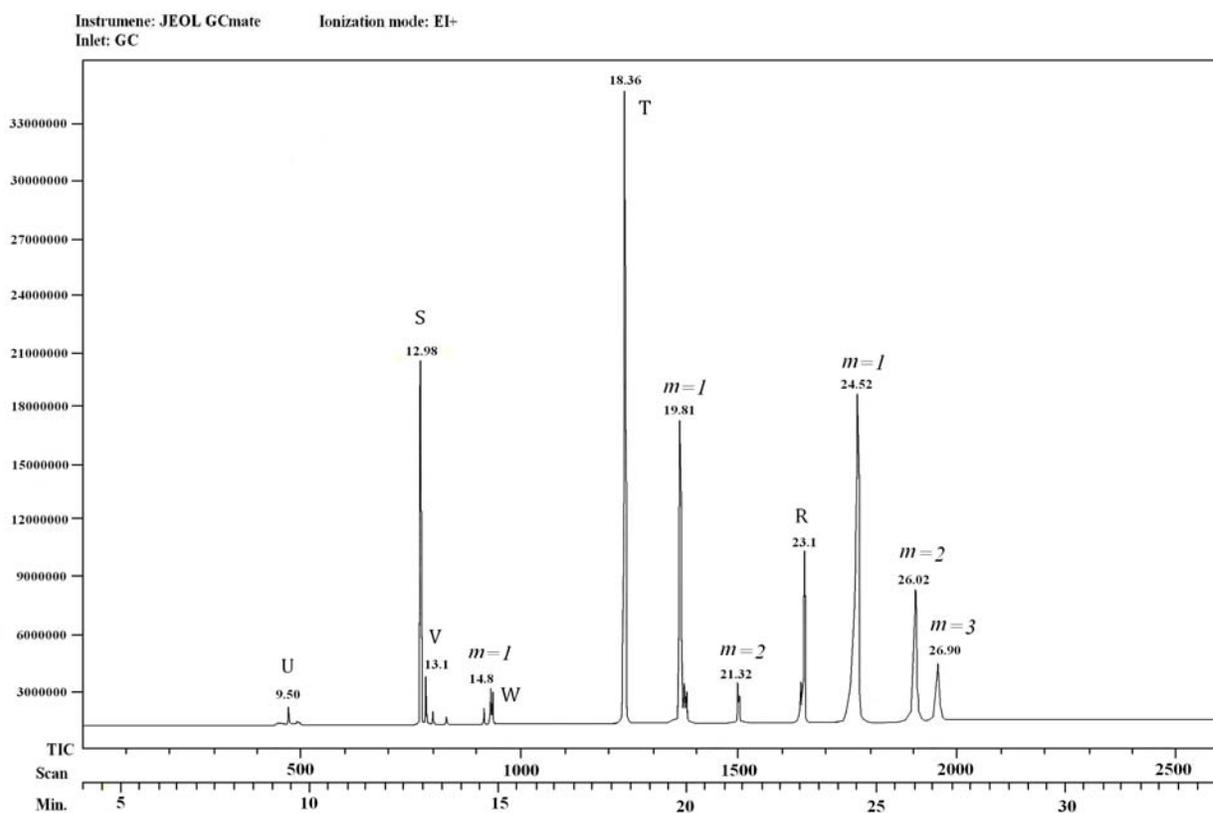


**Figura 22.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los productos de degradación del *cis*-1,4-PB empleando aceite de soya como ATC.

Además en  $\delta = 2.01$  ppm aparece la señal correspondiente a los metilenos del butadieno. Así, estos resultados han demostrado que el *cis*-1,4-PB puede ser degradado vía metátesis empleando aceite de soja como ATC, hasta obtener una mezcla de oligómeros de bajo peso molecular constituida por: *i*- triésteres, *ii*- oligómeros con unidades de butadieno y grupos terminales del aceite, y *iii*- productos de *self*-metátesis del aceite de soja.

Para confirmar la formación y conocer la distribución de esta mezcla de oligómeros, los productos de la reacción **2** (Tabla 17) fueron analizados por CG/EM (IE); a pesar de la consideración establecida: los triésteres, que posiblemente son los productos más abundantes en la mezcla, no pueden ser detectados por el equipo disponible y por ende, la distribución de productos mostrada a continuación es relativa.

En la Figura 23 es mostrado el cromatograma de gases de los oligómeros separados. El total de los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 18.



**Figura 23.** Cromatograma de gases de los productos de degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB empleando aceite de soja como ATC.

Así, del total de los productos identificados por CG/EM (EI) y reportados en la Tabla 18, el 43.7% corresponde a los oligómeros de bajo peso molecular con  $m$  ( $m=1, 2$  y  $3$ ) unidades de butadieno en su estructura y grupos terminales del aceite de soya [(ii) productos **4, 7, 8, 10, 11** y **12**; Tabla 18]. El 56.3% restante (productos **1, 2, 3, 5, 6** y **9**; Tabla 18), corresponde a los productos de *self*-metátesis del aceite de soya (iii) y; coinciden con los productos previamente identificados en el experimento de control (**R, S, T, U, V** y **W**, Tabla 16). Además, es interesante señalar que en ambos casos es mantenida la misma proporción en cuanto al % de abundancia, siendo **R, S** y **T** los más abundantes, en tanto que **U, V** y **W** fueron encontrados en menor proporción.

**Tabla 18.** Composición de los productos de degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB empleando aceite de soya como ATC.<sup>a</sup>

No.	$m/z^b$	Tiempo <sup>c</sup>	% <sup>d</sup>	Fórmula <sup>e</sup>	Compuesto	Tipo <sup>f</sup>
<b>1</b>	126	9.50	Trazas	C <sub>9</sub> H <sub>18</sub>	3-noneno	<b>U</b>
<b>2</b>	168	12.98	17.75	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	6-dodeceno	<b>S</b>
<b>3</b>	168	13.10	Trazas	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	3-dodeceno	<b>V</b>
<b>4</b>	180	14.80	1.57	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	3,7-tridecadieno	<b>m= 1</b>
<b>5</b>	182	14.90	Trazas	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	6-trideceno	<b>W</b>
<b>6</b>	210	18.36	30.81	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	6-pentadeceno	<b>T</b>
<b>7</b>	222	19.81	14.62	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	6,10-hexadecadieno	<b>m= 1</b>
<b>8</b>	205	21.32	1.83	C <sub>17</sub> H <sub>30</sub>	3,7,11-heptadecatrieno	<b>m= 2</b>
<b>9</b>	252	23.10	8.10	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	9-octadeceno	<b>R</b>
<b>10</b>	264	24.52	15.93	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub>	6,10-nonadecadieno	<b>m= 1</b>
<b>11</b>	205	26.02	5.84	C <sub>20</sub> H <sub>36</sub>	6,10,14-icosatrieno	<b>m= 2</b>
<b>12</b>	288	26.90	3.92	C <sub>21</sub> H <sub>36</sub>	3,7,11,15-henicosatetraeno	<b>m= 3</b>

<sup>a</sup> Determinada por CG/EM (IE).

<sup>b</sup> Relación masa/carga

<sup>c</sup> Tiempo de retención [minutos]

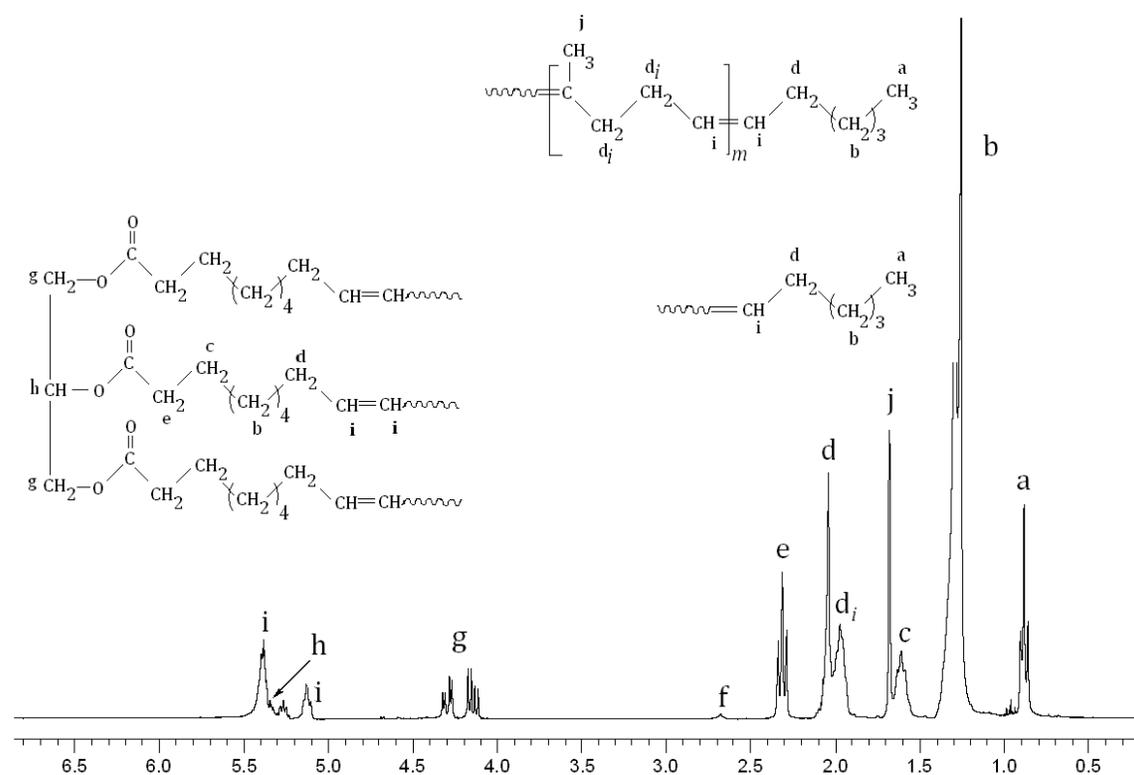
<sup>d</sup> % de abundancia

<sup>e</sup> Fórmula mínima

<sup>f</sup> Tipo: se refiere al tipo de productos identificados, siendo **R, S, T, U, V** y **W** productos de *self*-metátesis del aceite (iii) y; el resto, oligómeros con  $m$  unidades de butadieno en su estructura y grupos terminales procedentes del aceite de soya(ii).

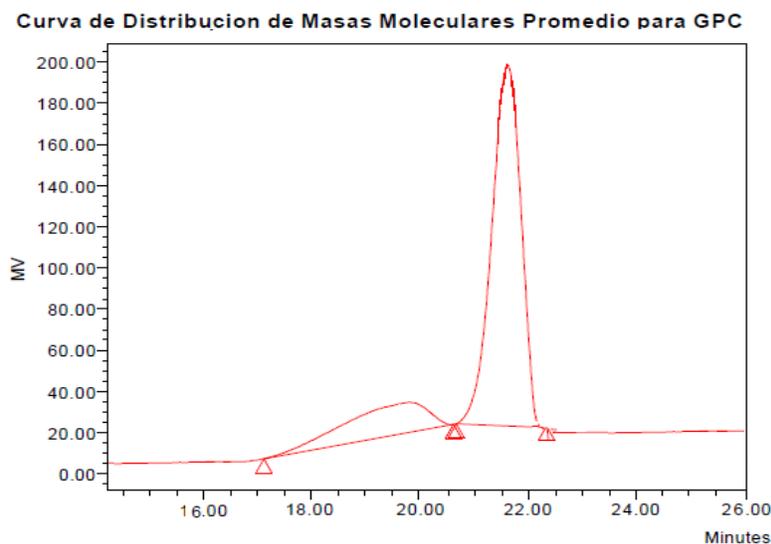
Volviendo a los resultados mostrados en la Tabla 17, en las reacciones **3, 4, 5** y **6** son mostradas las degradaciones vía metátesis del HNT ( $M_n = 4.9 \times 10^5$ ; PDI= 2.1) y el HNG ( $M_n = 1.7 \times 10^6$ ; PDI= 1.5), empleando aceite de soya como ATC. Los resultados

mostraron que empleando la relación molar hule/ATC = 3:1, ambos hules pueden ser degradados hasta la obtención de oligómeros con peso molecular promedio en número de  $M_n = 3,072$  con PDI = 2.1 (reacción 6, Tabla 17); ligeramente mayor al peso mostrado por lo productos del PB. En la Figura 24 es mostrado el espectro RMN  $^1\text{H}$  para estos oligómeros, **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.67 (s, 3H,  $\text{CH}_3$  isopreno), 2.03 (s, 4H,  $\text{CH}_2$  isopreno), 4.11 – 4.32 (m, 4H,  $\text{CH}_2$  glicerol), 5.10 – 5.41 (m,  $\text{CH}=\text{CH}$  isopreno y del aceite de soya), 5.25 (m, H, CH glicerol). Además, es interesante comentar que la señal en  $\delta = 2.74$  ppm, correspondiente a los metilenos conjugados del aceite de soya  $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ , prácticamente desapareció, confirmando la participación del aceite como ATC.



**Figura 24.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los productos de degradación del HNG empleando aceite de soya como ATC.

Finalmente, también en la Tabla 17 aparecen los resultados obtenidos de la degradación vía metátesis de los copolímeros en bloque estireno-butadieno con un 30 % y 21 % en peso de estireno, empleando aceite de soya como ATC; reacciones **7**, **8**, **9** y **10**. Así, los resultados mostraron que ambos copolímeros exhiben un comportamiento similar: son degradados los microbloques de polibutadieno y los microbloques de poliestireno al no poseer insaturaciones, no participan en las reacciones de metátesis. Por lo tanto, los productos de degradación muestran 2 fracciones, una fracción continua correspondiente a los *oligómeros formada por: i*-triésteres, *ii*-oligómeros con unidades de butadieno y *iii*- oligómeros de self-metátesis del aceite y; una fracción dispersa, correspondiente a los *microbloques* de poliestireno. La confirmación de la formación de ambas fracciones está sustentada por los resultados obtenidos del análisis de los productos por GPC. Los cromatogramas obtenidos por GPC muestran una curva bimodal y al integrar las áreas en forma independiente, son obtenidos los siguientes resultados: para los productos de degradación del copolímero SBS con 30% de estireno (reacción **8**), la proporción oligómeros/microbloques = 73/27 % (Figura 25); en tanto que para los productos de degradación del copolímero SBS con 21% de estireno (reacción **10**), la proporción oligómeros/microbloques = 82/18 %.

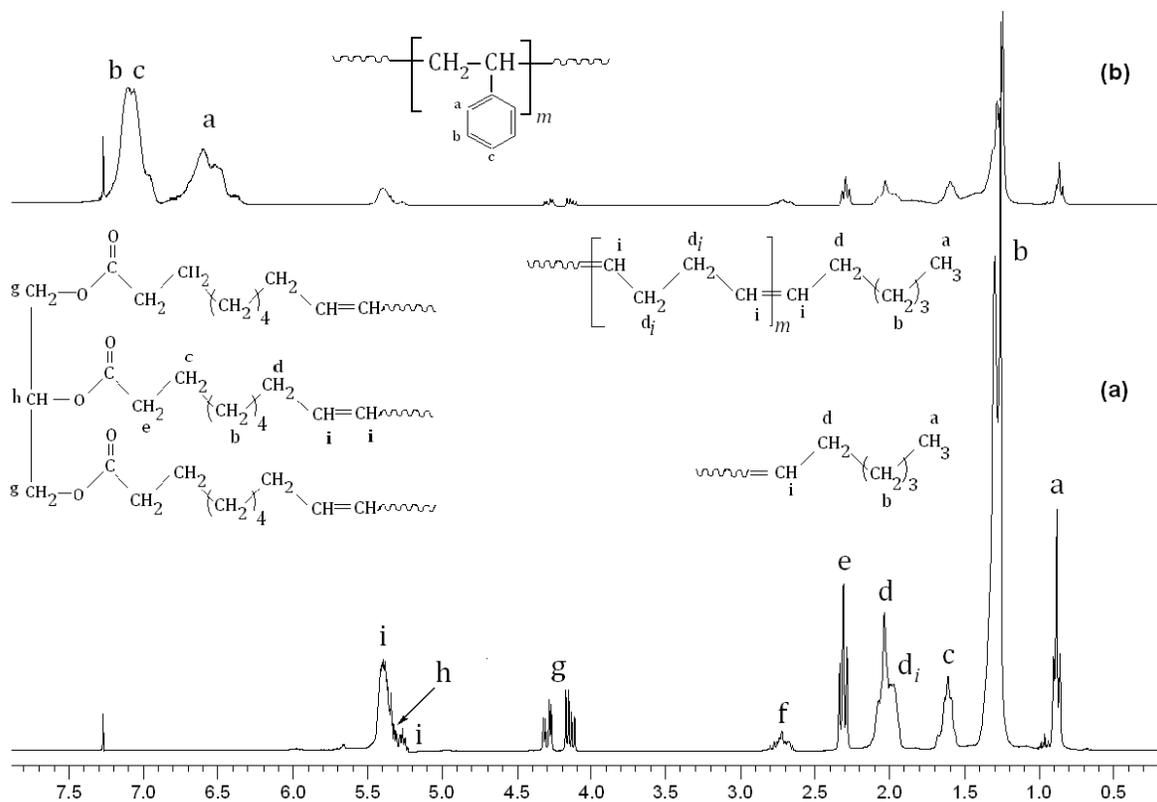


**Figura 25.** Cromatograma de GPC para los productos de degradación del copolímero SBS con 30% en peso de estireno. La distribución bimodal indica la presencia de dos fracciones: Fracción microbloques de estireno  $M_n = 16,761$ ; PDI = 1.2 con 28% y Fracción de oligómeros de butadieno  $M_n = 1,473$ ; PDI = 1.8 con 78%.

Estos resultados también fueron confirmados por gravimetría y para ello, primero ambas fracciones fueron separadas, aislando los microbloques de PS por precipitaciones sucesivas y lavado con hexano; para posteriormente pesarlas y obtener las distribuciones: oligómeros/microbloques = 76/24 % para los productos del copolímero con 30 % de PS (reacción **8**) y; oligómeros/microbloques = 83/17 % para los productos del copolímero con 21 % de PS (reacción **10**). Así, los % determinados por gravimetría concuerdan con los % obtenidos por integración de áreas por GPC.

Por otro lado, después de haber sido separadas ambas fases fueron analizadas por RMN  $^1\text{H}$  y en la Figura 26, son mostrados los espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{MeSi}_4$ ) de los productos de degradación del copolímero SBS con 30% de estireno (reacción **8**, Tabla 17); en **(a)** es mostrada la fracción correspondiente a los oligómeros constituida por: *i*-triésteres, *ii*-oligómeros con unidades de butadieno y *iii*- oligómeros de self-metátesis del aceite) y en **(b)** es mostrada la fracción correspondiente a los microbloques de PS.

Otro hecho importante a notar es que, las fracciones correspondientes a los oligómeros, en las reacciones **8** y **10** (Tabla 17), tienen un peso molecular promedio en número de  $M_n = 1,473$  (PDI = 1.8) y  $M_n = 1,235$  (PDI = 1.6), respectivamente; y estos valores son similares, al peso obtenido en los productos de degradación del *cis*-1,4-PB ( $M_n = 1,212$ ; PDI = 1.6; reacción **2**, Tabla 17). Esto sugiere que los copolímeros en bloque estireno-butadieno con 30% y 21% de estireno, se degradan prácticamente igual que el PB y que, los microbloques de PS no intervienen en el proceso y prácticamente pueden ser separados y recuperados. Esta conclusión es muy interesante, sobre todo por que más adelante se plantea efectuar la degradación vía metátesis de desechos de hules a base del copolímero estireno-butadieno; como las llantas.



**Figura 26.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los productos de degradación del copolímero en bloque SBS-30% empleando aceite de soya como ATC: **(a)- Fracción oligómeros** y **(b)- Fracción microbloques**.

Finalmente, los resultados obtenidos mostraron la factibilidad de efectuar la degradación vía metátesis de los diversos tipos de hules (HNT, HNG, PB, SBS-30, SBS-20) empleando aceite de soya como ATC, en ausencia de disolvente. Así, los productos obtenidos son una mezcla de oligómeros, líquidos, solubles de bajo peso molecular, los cuales pueden ser empleados en la elaboración de productos de alto valor comercial como pinturas de fondo tipo “prymer”, adhesivos, plastificantes e incluso biocombustibles. Así, la opción de elaborar biocombustibles será evaluada en el capítulo 7. Por otro lado, cuando fueron degradados los copolímeros SBS, además de la mezcla de oligómeros, fue posible recuperar el PS, que también es un importante producto a nivel comercial. Aunado de ello, la importancia de estos resultados radica en que poco a poco, van siendo sentadas las bases para desarrollar una ruta que permita la degradación y el reciclaje de los hules vulcanizados, como el hule de las llantas de desecho. Así, las posibles rutas para el reciclaje de los hules vulcanizados serán estudiadas en el siguiente capítulo.

## **CAPÍTULO 6**

---

### ***Degradación vía metátesis de desechos a base de hules (llantas de desecho) empleando como catalizadores complejos carbenos alquilidenos y vinilidenos de rutenio***

---

Hules como tales como el hule natural, el *cis*-1,4-polibutadieno y el copolímero en bloque estireno-butadieno representan el 60-70% de las llantas. Sin embargo, este residuo aparentemente inofensivo, se convierte en un desecho difícil de degradar debido a que el hule que las conforma se encuentra vulcanizado. La vulcanización, descubierta accidentalmente por Charles Goodyear en 1839, es un tratamiento químico que consiste en calentar una mezcla de hule con 1-3% de azufre o compuestos de azufre y durante este proceso se forman enlaces sulfuro entre las cadenas lineales del hule. El resultado final es que las moléculas elásticas del hule quedan unidas entre sí y, el hule obtenido es más estable, duro, mucho más durable, resistente al ataque químico y no pierde su elasticidad natural; además, es transformada su superficie pegajosa en una superficie suave que no se adhiere al metal o a los sustratos plásticos. De ésta forma, la vulcanización modifica las propiedades del hule brindándole nuevas propiedades.

Desafortunadamente, los beneficios que son alcanzados con la vulcanización son un problema al tratar de reciclar el hule de las llantas de desecho. El hule vulcanizado con enlaces entrecruzados de azufre, no puede ser fácilmente recuperado por simples procesos de fusión, disolución o adición al hule virgen.

Por otro lado, en Estados Unidos son desechados 300 millones de llantas al año y en la Comunidad Europea una cifra similar. En México son desechados 25 millones de llantas al año y el 91% no recibe ningún tratamiento, por lo que son acumuladas en tiraderos a cielo abierto. Aunado a ello, el 2% del total de las llantas de desecho (en México) son quemadas por las cementeras ocasionando graves problemas de contaminación ambiental y riesgos a la salud; por lo que esta lamentable práctica debería ser terminantemente prohibida,

especialmente en la Ciudad de México. Esta situación se agrava por que actualmente no existe a nivel mundial, un método que permita lograr el reciclaje de las llantas de desecho.

Debido a lo anterior, en la presente investigación se propuso realizar la degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho, empleando como ATC olefinas lineales funcionalizadas y aceites esenciales ( $\beta$ -pineno) y naturales (soya); para la obtención de oligómeros que pueden ser empleados en la elaboración de productos de alto valor comercial como pinturas de fondo tipo “prymer”, adhesivos, biocombustibles, entre otros.

El hule de las llantas de desecho, empleado en las pruebas de degradación vía metátesis, fue proporcionado por una planta de trituración criogénica y por ende, estaba pulverizado y las cantidades contenidas de acero y nylon eran prácticamente despreciables.

Así, el hule finamente pulverizado, antes de ser degradado, fue caracterizado y en la Parte Experimental (Capítulo 2) son mostrados los resultados a detalle; encontrándose que el hule de las llantas de desecho tiene un tamaño de partícula de 50 mesh, es decir 0.297 mm de diámetro y que experimenta un porcentaje de hinchamiento en tolueno del 340%. [239] Así mismo, su composición fue determinada por análisis elemental y es mostrada en la Tabla 19, observándose que el porcentaje de azufre es del 1.88%.

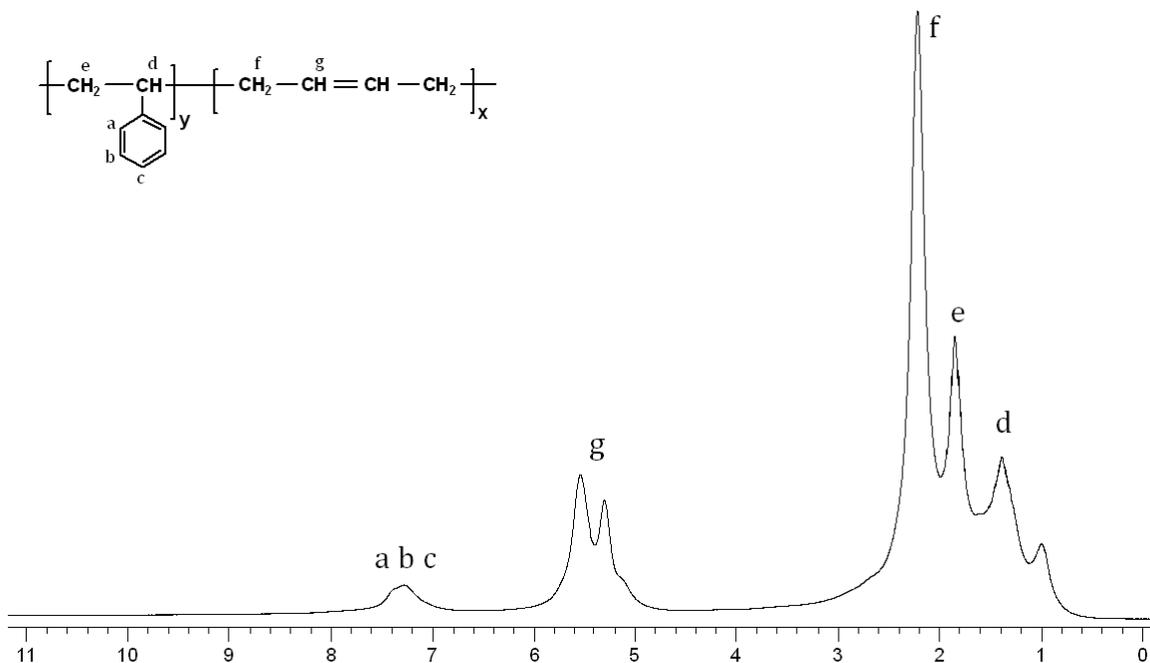
**Tabla 19.** Composición del hule de las llantas de desecho.

<b>ELEMENTO</b>	<b>%<sup>a</sup></b>
Nitrógeno	0.310074
Carbono	89.574144
Hidrógeno	8.230008
Azufre	1.885772

<sup>a</sup> - Determinada por análisis elemental.

Así mismo, el hule de las llantas de desecho fue caracterizado por RMN <sup>1</sup>H en gel y en la Figura 27 es mostrado el espectro correspondiente, estableciéndose que su estructura corresponde al copolímero estireno-butadieno, en donde el butadieno está constituido por

las microestructuras *cis*-1,4-polibutadieno, *trans*-1,4-polibutadieno y 1,2-polibutadieno. **RMN <sup>1</sup>H** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si): δ (ppm) = 1.80 (s, 1H, CH estireno), 2.21 (s, 4H, CH<sub>2</sub> butadieno), 5.19 - 5.53 (d, 2H, CH=CH butadieno), 7.15-7.60 (m, 5H, aromáticos). Así mismo, gracias a éste análisis fue determinado el porcentaje en peso del estireno en el hule de las llantas de desecho a través de la relación protónica dobles enlaces [CH=CH]/aromáticos, encontrándose que el % de estireno en el copolímero es muy bajo, apenas del 15%. Finalmente, en el espectro aparece una señal en δ = 0.9 ppm correspondiente a los protones alifáticos del ácido esteárico, un aditivo empleado comúnmente en la formulación de llantas.

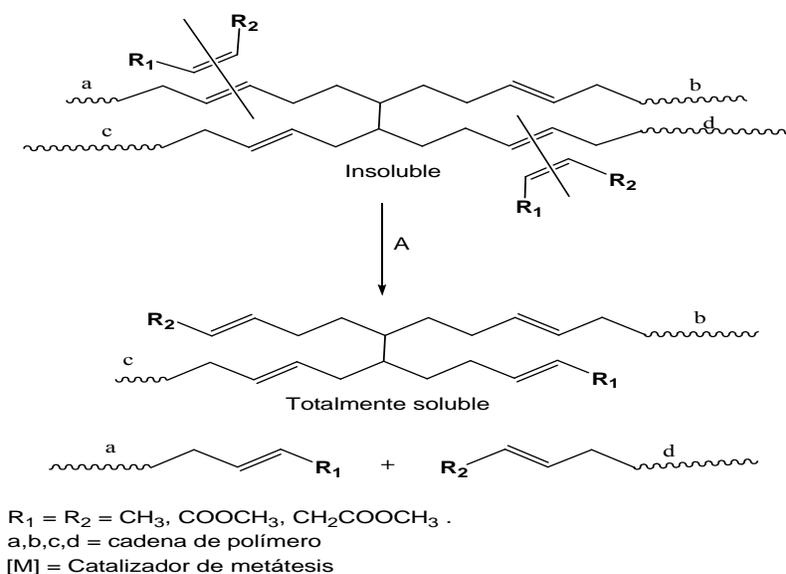


**Figura 27.** Espectro de RMN <sup>1</sup>H en gel del hule de las llantas de desecho.

## 6.1 - DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS DEL HULE DE LAS LLANTAS DE DESECHO EMPLEANDO CATALIZADORES ALQUILIDENOS DE RUTENIO

Como es sabido, el hule de las llantas de desecho se encuentra vulcanizado y por ello es difícil desarrollar un método que permita su reciclaje, sobre todo en forma costeable y amigable con el medio ambiente. Así, como se ha demostrado anteriormente, es factible degradar los diversos hules naturales e industriales vía metátesis, en forma amigable con el medio ambiente, es decir, prácticamente sin disolventes y sin la generación de subproductos o residuos tóxicos; para obtener oligómeros de bajo peso molecular, solubles y con estructura definida. Por estas razones, se hicieron extensivas las pruebas de degradación vía metátesis, al hule de las llantas de desecho.

La degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho ocurre como es mostrado en el Esquema 43, sin embargo, en tal Esquema es empleada una estructura modelo que no contiene los microbloques de poliestireno; debido a que este es un polímero saturado y por ende, no participa en reacciones de metátesis.



**Esquema 43.** Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho.

Así, el hule de las llantas de desecho fue degradado por metátesis vía intermolecular en presencia de diversos ATC (1,7-octadieno,  $\beta$ -pineno, *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y maleato de dimetilo) y los catalizadores de Grubbs de la primera (I) y segunda (II) generación, empleando para ello el procedimiento descrito en la Parte Experimental (Capítulo 2). Las condiciones de degradación y los resultados obtenidos, son mostrados en la Tabla 20.

**Tabla 20.** Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho empleando diversos ATC. Condiciones: catalizadores de Grubbs (I) y (II), relación molar hule/ATC = 1:1, sin disolvente, tiempo de reacción 24 horas, temperatura 45 °C.

No.	ATC <sup>a</sup>	Cat. <sup>c</sup>	C=C/ Cat. <sup>d</sup>	% Rend <sup>e</sup>	Productos <sup>f</sup>	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>g</sup>	PDI <sup>g</sup>	% <sup>h</sup> hinch.
<b>1</b>	1,7-octadieno	<b>I</b>	1000	41	Oligómeros	10 779	1.7	--
					Hule	--	--	502
<b>2</b>	1,7-octadieno	<b>I</b>	250	52	Oligómeros	1 016	1.6	--
					Hule	--	--	543
<b>3</b>	1,7-octadieno	<b>II</b>	250	98	Oligómeros	953 (84%)	1.5	--
						21 247 (16%)	1.2	--
<b>4</b>	$\beta$ -pineno	<b>I</b>	1000	30	Oligómeros	27 179	2.9	--
					Hule	--	--	588
<b>5</b>	$\beta$ -pineno	<b>II</b>	1000	78	Oligómeros	974	1.8	--
					Hule	--	--	463
<b>6</b>	Maleato <sup>b</sup>	<b>II</b>	1000	43	Oligómeros	726	2.4	--
					Hule	--	--	584
<b>7</b>	Acetoxi <sup>b</sup>	<b>II</b>	1000	66	Oligómeros	636	2.3	--
					Hule	--	--	583

<sup>a</sup> ATC agente de transferencia de cadena

<sup>b</sup> **acetoxi:** *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno/ **maleato:** maleato de dimetilo

<sup>c</sup> Catalizadores de Grubbs de la 1 generación (**I**) y 2 generación (**II**)

<sup>d</sup> Relación molar de dobles enlaces (hule y ATC) a catalizador

<sup>e</sup> % de rendimiento determinado por gravimetría

<sup>f</sup> Productos aislados

<sup>g</sup> M<sub>n</sub> determinado por GPC usando THF como eluyente

Valores referidos a estándares de PS monodisperso

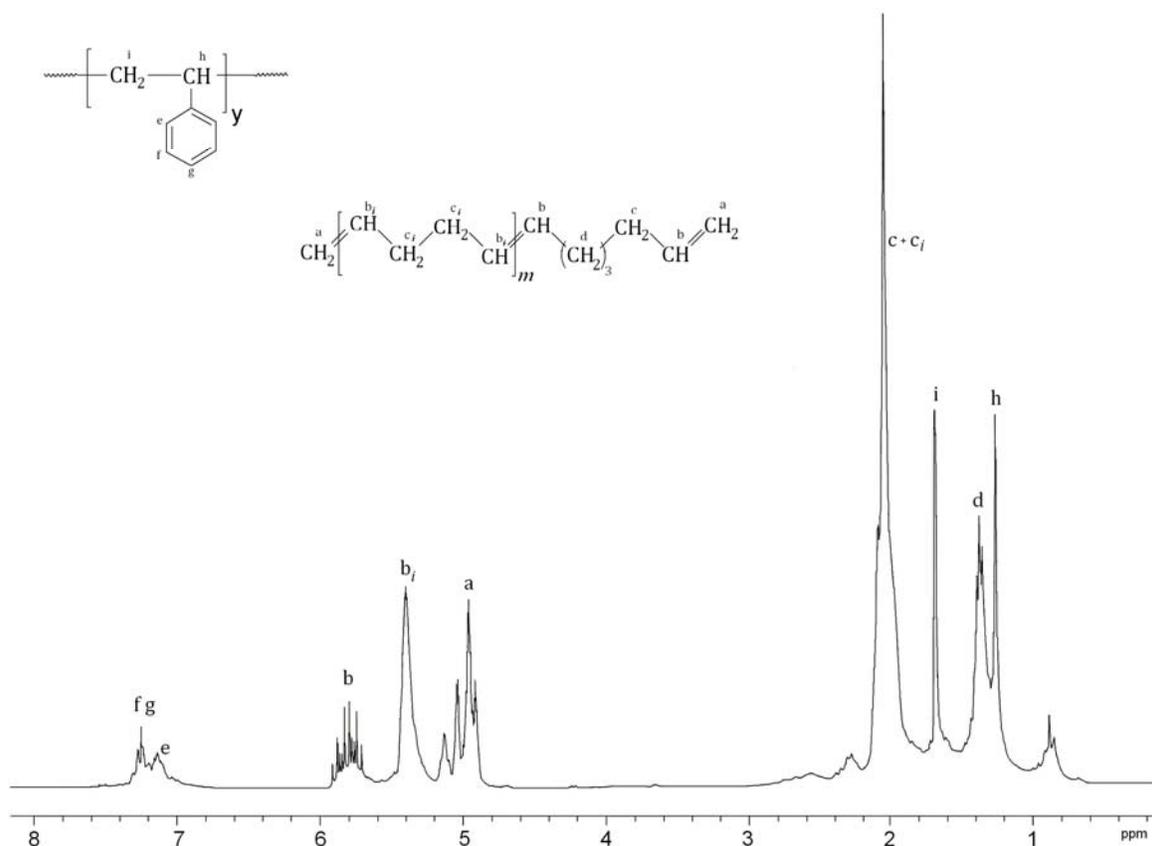
<sup>h</sup> % de hinchamiento, determinado por el procedimiento descrito en la Parte Experimental

Los resultados en la Tabla 20 mostraron que al ser degradado el hule de las llantas de desecho en presencia de diversos ATC, son obtenidos fundamentalmente dos tipos de productos: **a-** *Oligómeros* con unidades butadieno y grupos terminales correspondientes al ATC y, **b-** *Hule sin degradar* (excepto en la reacción **3**), cuyo % de hinchamiento es

superior al % de hinchamiento mostrado por el hule inicial (340%) debido a la ruptura y reorganización de los dobles enlaces del hule. De esta forma, el hule obtenido exhibe mejores propiedades que el hule inicial y ello representa ventaja para que el hule sea *reutilizado*; por que hasta cierto grado, puede volver a ser vulcanizado y por ende, podrá ser agregado en un mayor porcentaje al hule virgen para la elaboración de nuevos productos.

Así, en la Tabla 20 (reacciones **1** y **2**) se puede observar que al efectuar la degradación vía metátesis del hule de las llantas empleando 1,7-octadieno como ATC y catalizador de Grubbs de la primera generación (I), fueron obtenidos rendimientos entre el 40% - 50%, incluso a concentraciones altas de catalizador. Por ejemplo, en la reacción **2** los productos aislados, en 52%, son oligómeros con peso molecular promedio en número  $M_n = 1,016$  (PDI = 1.6); en tanto que el 48% restante corresponde al hule no degradado, constituido por los microbloques de PS y; con un % de hinchamiento de 543%. Pero, al efectuar la degradación del hule de las llantas de desecho, en las mismas condiciones, pero empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación (II) (reacción **3**); el rendimiento de la reacción fue del 98%, es decir, el hule de las llantas fue completamente degradado. Así, la mezcla de productos obtenida en esta reacción fue analizada por RMN  $^1\text{H}$  y GPC y, se encontró que esta está constituida en **a-** 84% por oligómeros con unidades butadieno y grupos terminales metileno, con un peso molecular promedio en número  $M_n = 953$ ; PDI = 1.5 y; **b-** el 16% restante de los productos, corresponde a los microbloques de poliestireno con peso molecular promedio en número de  $M_n = 21,246$  y PDI = 1.2. El espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{MeSi}_4$ ) para esta mezcla de productos es mostrado en la Figura 28.

Por otro lado, una observación importante de comentar para las reacciones **1-3** (Tabla 20), es que en todos los casos fue observada la formación de etileno como subproducto, debido a que el 1,7-octadieno es una olefina  $\alpha,\omega$ -insaturada y puede experimentar reacciones de *self*-metátesis. Por ello, el 1,7-octadieno no es considerado un eficaz ATC, por que pesar de propiciar la formación de oligómeros con estructura definida; estos tendrán un peso molecular ligeramente mayor al esperado.

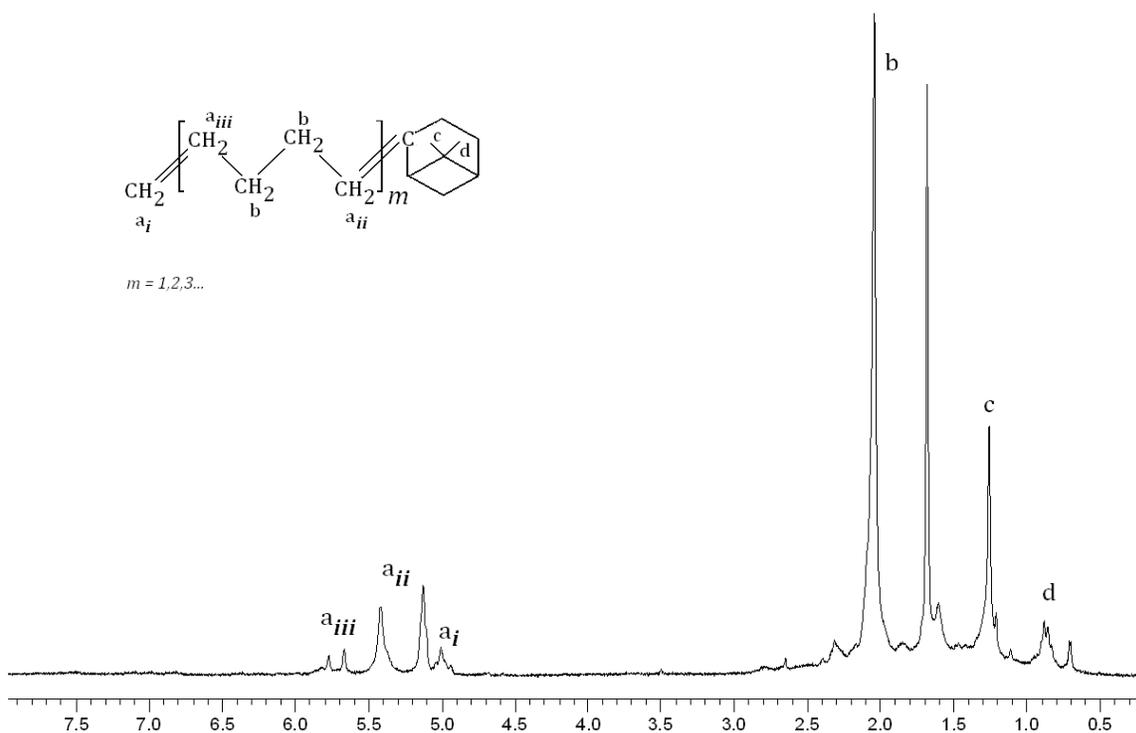


**Figura 28.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los oligómeros obtenidos de la degradación vía metátesis del hule de la llantas, empleando 1,7-octadieno como ATC.

Por otro lado, al emplear  $\beta$ -pineno como ATC en la degradación vía metátesis del hule de las llantas (reacción 4, Tabla 20) y catalizador de Grubbs de la primera generación (I), los oligómeros aislados por precipitación en metanol mostraron un rendimiento bajo, apenas del 30% y, peso molecular alto (GPC:  $M_n = 27,179$ ; PDI= 2.9). Sin embargo, al emplear el catalizador de Grubbs de la segunda generación (II) en las mismas condiciones (reacción 5, Tabla 20), el rendimiento de los oligómeros aislados fue del 78% y el peso molecular promedio en número, fue más bajo (GPC:  $M_n = 974$ ; PDI = 1.8) y; similar al peso molecular mostrado por los oligómeros de degradación del *cis*-1,4-PB (Tabla 11, capítulo 4). En la Figura 29 es mostrado el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) de tales oligómeros (reacción 5, Tabla 20) y puede ser observado que, con un desplazamiento químico de  $\delta = 0.91$  ppm y 1.25 ppm aparecen las señales correspondientes a los protones

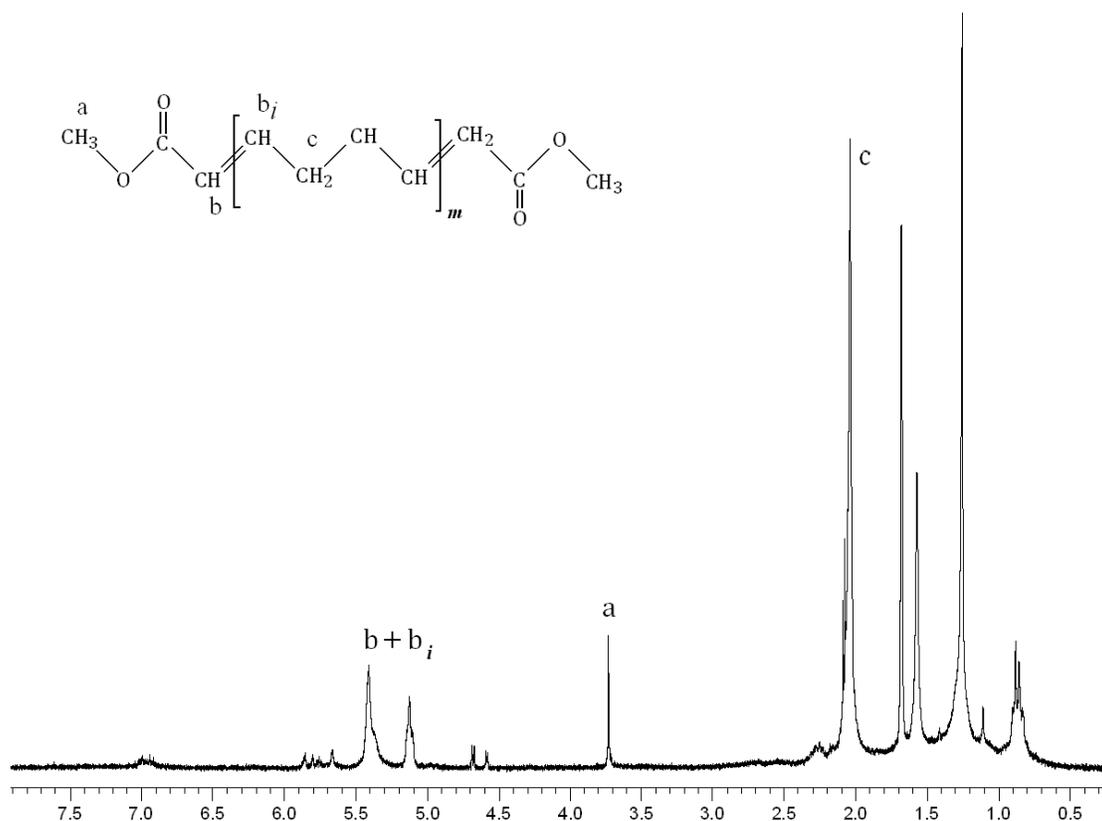
de los metilos del grupo terpeno ( $-\text{CH}_3$ ), en  $\delta = 2.04$  ppm aparece un singlete correspondiente a los metilenos del butadieno ( $-\text{CH}_2-$ ) y en  $\delta = 5.00 - 5.78$  ppm aparecen los dobles enlaces.

Así, de la reacción **5** (Tabla 20) además de los oligómeros mencionados, fue recuperado el 22% de hule no degradado, el cual está constituido por los microbloques de PS y; mostró un % de hinchamiento superior (463%) al del hule inicial (340%), debido a la ruptura y reorganización de los dobles enlaces, lo cual como ya ha sido mencionado, será una ventaja para un posterior reuso del hule.



**Figura 29.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los oligómeros obtenidos de la degradación vía metátesis del hule de la llantas, empleando  $\beta$ -pineno como ATC. % rendimiento 80%.

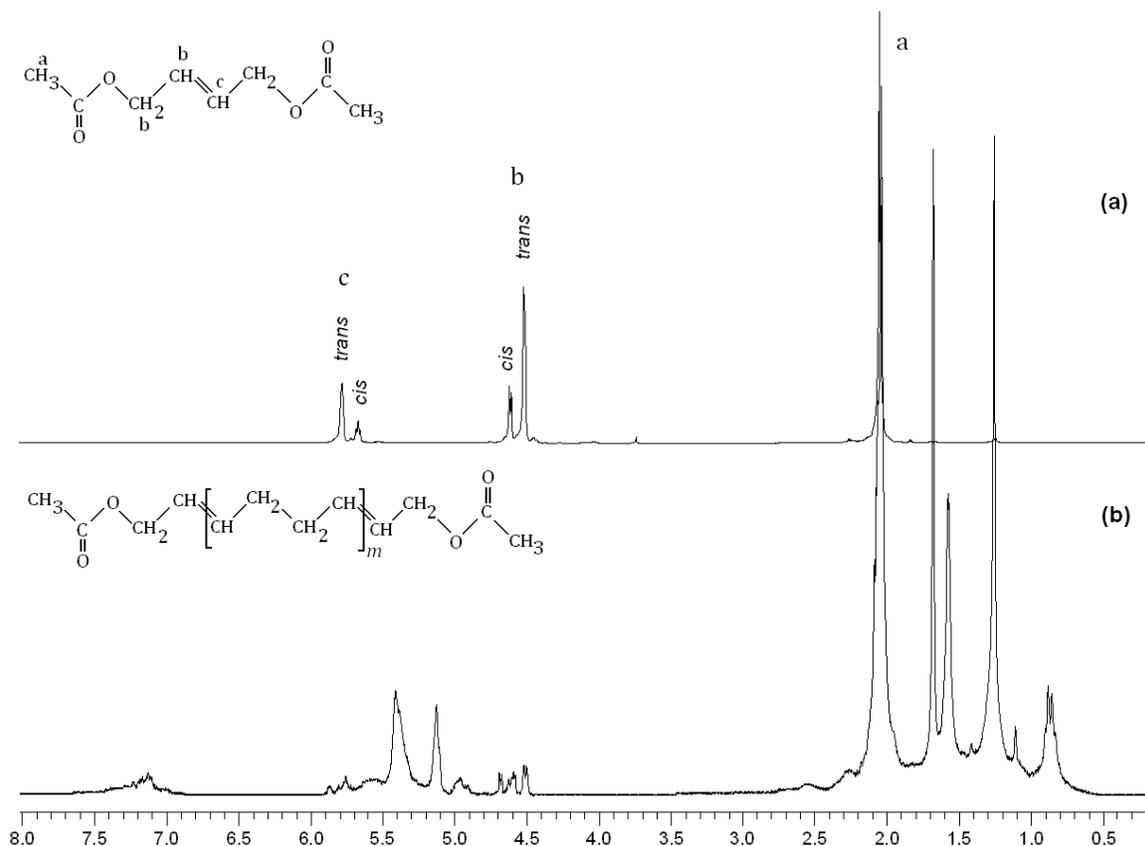
Así mismo, en la Tabla 20 son mostrados los resultados de las reacciones de degradación del hule de las llantas de desecho empleando catalizador de Grubbs de la segunda generación (II) y dos olefinas con grupos carbonilos: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y maleato de dimetilo. La diferencia entre ambas olefinas es la posición grupo carbonilo con respecto al doble enlace, siendo *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno una olefina  $\beta$ -funcionalizada, en tanto que maleato es una olefina  $\alpha$ -funcionalizada. De acuerdo a lo discutido en el Capítulo 3, la olefina maleato de dimetilo no es un eficaz ATC por la cercanía del grupo carbonilo con el doble enlace y por ello, los oligómeros aislados, con grupos *bis*-carbometoxi y unidades de butadieno, mostraron un rendimiento del 43% (reacción 6). El 57% restante corresponde a la fracción de hule no degradado. En la Figura 30 es mostrado el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) para tales oligómeros y con desplazamiento de  $\delta = 3.79$  ppm aparece la señal correspondiente a los protones de grupo carbometoxi  $\text{CH}_3\text{-O-CO=}$ .



**Figura 30.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi, obtenidos de la degradación del hule de las llantas.

Por otro lado, era de esperarse que la degradación intermolecular del hule de las llantas vía metátesis, ocurriera con un alto rendimiento al emplearse como ATC *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, sin embargo, los resultados mostraron que ello no ocurre así; el rendimiento de los oligómeros con grupos terminales *bis*-acetoxi fue del 66% (reacción 7). El 34% restante corresponde a la fracción de hule no degradado (constituido por los microbloques de PS). Este hecho es de llamar la atención, sobre todo por que existen reportes que demuestran que dicha olefina es un eficaz ATC y permite la formación de oligómeros a partir de PB y HN, con peso molecular controlado, estructura bien definida, funcionalidad cercana a 2 ( $f_n = 2$ ) y rendimientos superiores al 90%.<sup>[79]</sup>

Así, la discrepancia del comportamiento de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, es debida a que la degradación del hule de las llantas fue realizada prácticamente en masa, siendo el único disolvente el que proveía de la solución del catalizador y; al ser el hule de las llantas, un hule vulcanizado, es muy importante el proceso de difusión de la olefina en el hule, para que pueda llevarse a cabo la reacción de metátesis. Sin embargo, más importante aún, se encontró que durante la degradación del hule de las llantas, se presentó la reacción de isomerización *cis/trans* de la olefina como una reacción secundaria. Como es sabido, las olefinas en conformación *trans* son más estables que las mismas olefinas en conformación *cis* y debido a ello, es requerida una mayor cantidad de energía para que puedan participar en reacciones de metátesis.<sup>[38]</sup> Así, al precipitarse los oligómeros de la reacción 7 (Tabla 20) en metanol fue separada la olefina que no reaccionó y al ser analizada por RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si), fue observado un % de isomerización *cis/trans* = 40/60 %. En la Figura 31 (a) es mostrado el espectro de RMN <sup>1</sup>H correspondiente a la isomerización de la olefina, así mismo, en la Figura 31 (b) es mostrado el espectro de RMN <sup>1</sup>H de los oligómeros con grupos terminales *bis*-acetoxi y unidades de butadieno.



**Figura 31.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$ : **(a)** isomerización *cis/trans* de la olefina *cis*-1,4-diacetoxy-2-buteno, aislada de la reacción 7 y **(b)** oligómeros con grupos con grupos terminales *bis*-acetoxi, formados de la degradación del hule de las llantas.

Por otro lado, además de efectuar la degradación del hule de las llantas de desecho empleando olefinas funcionalizadas como ATC; también fue realizada la degradación del hule, en presencia de aceite de soya, un recurso natural renovable (Esquema 43).

De esta forma, el hule de las llantas de desecho fue degradado prácticamente en masa empleando aceite de soya como ATC y, los catalizadores de Grubbs de la primera (I) y segunda (II) generación, en distintas relaciones molares ( $[\text{C}=\text{C}]/\text{catalizador} = 1000, 500, 250$ ). En todos los casos fue empleada la relación molar hule/ATC = 3:1, para favorecer la incorporación del hule (unidades de butadieno) al aceite y no la producción de oligómeros

por *self*-metátesis del aceite. Las reacciones fueron realizadas de acuerdo a lo descrito en la parte Experimental (capítulo 2) y, los productos fueron caracterizados por RMN <sup>1</sup>H, análisis elemental y GPC. Los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 21 y puede observarse que existe una gran diferencia en cuanto a productos obtenidos, al emplear ambos catalizadores.

**Tabla 21.** Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho empleando aceite de soya como ATC. Condiciones: catalizadores de Grubbs (I) y (II), relación molar hule/ATC = 3:1, sin disolvente, tiempo de reacción 24 horas, temperatura 45 °C.

No.	ATC <sup>a</sup>	Cat. <sup>b</sup>	C=C/ Cat. <sup>c</sup>	% Rend <sup>d</sup>	Productos <sup>e</sup>	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>f</sup>	PDI <sup>f</sup>	% <sup>g</sup> hinch.
<b>1</b>	Aceite de soya	<b>I</b>	1000	36	Oligómeros	1 344	1.8	--
					Pasta	7 559	2.5	--
					Hule	--	--	431
<b>2</b>	Aceite de soya	<b>I</b>	500	38	Oligómeros	1 377	1.9	--
					Hule	--	--	495
<b>3</b>	Aceite de soya	<b>I</b>	250	48	Oligómeros	1 666	1.8	--
					Hule	--	--	497
<b>4</b>	Aceite de soya	<b>II</b>	1000	98	Oligómeros	4 126 (68%)	2.5	--
						23 872 (32%)	1.8	--
<b>5</b>	Aceite de soya	<b>II</b>	500	98	Oligómeros	3 249 (81%)	2.5	--
						20 483 (19%)	1.6	--
<b>6</b>	Aceite de soya	<b>II</b>	250	98	Oligómeros	1 104 (85%)	2.1	--
						17 632 (15%)	1.7	--

<sup>a</sup> ATC agente de transferencia de cadena

<sup>b</sup> Catalizadores de Grubbs de la 1 generación (**I**) y 2 generación (**II**)

<sup>c</sup> Relación molar de dobles enlaces (hule y ATC) a catalizador

<sup>d</sup> % de rendimiento determinado por gravimetría

<sup>e</sup> Productos aislados

<sup>f</sup> M<sub>n</sub> determinado por GPC usando THF como eluyente. Referidos a estándares de PS monodisperso

<sup>g</sup> % de hinchamiento, determinado por el procedimiento descrito en la Parte Experimental.

Así, de acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 21, al emplear catalizador de Grubbs de la primera generación (I) son obtenidas fundamentalmente dos Fracciones:

**a-** *Oligómeros*: constituidos por **i-** triésteres, **ii-** oligómeros con unidades butadieno y grupos terminales del aceite y, **iii-** oligómeros de *self*-metátesis del aceite. Esta

fracción es un líquido de color negro, por la presencia de negro de humo; el cual es separado por centrifugación, como otro producto de alto valor comercial. Así una vez que ha sido separado el negro de humo, la fracción de oligómeros es un líquido de color miel.

**b-** *Hule sin degradar*; cuyo % de hinchamiento es superior al mostrado por el hule inicial (340%) debido a la ruptura y reorganización de los dobles enlaces del hule. De esta forma, el hule obtenido exhibe mejores propiedades que el hule inicial y ello representa ventaja para que el hule sea *reutilizado*. Por otro lado, el análisis por RMN <sup>1</sup>H demostró los microbloques de PS, provenientes del copolímero SBS con el que son elaboradas las llantas; son constituyentes fundamentales del hule no degradado. Como se ha mencionado, el PS es un polímero saturado y no participa en reacciones de metátesis.

Así, las reacciones **1-3** de la Tabla 21 mostraron que cuando fue empleado el catalizador de Grubbs de la primera generación, los rendimientos oscilaron entre el 36 – 48%, dependiendo de la cantidad de catalizador empleada. Por ejemplo, para la reacción **3**, fue obtenido un rendimiento prácticamente del 50% y fueron aisladas por precipitación en metanol, ambas fracciones: **a-** oligómeros de bajo peso molecular (GPC:  $M_n = 1,666$ ; PDI = 1.8), de los cuales el negro de humo fue separado por centrifugación y; **b-** hule no degradado, constituido fundamentalmente por los microbloques de poliestireno; con un % de hinchamiento (497%) superior al del hule inicial (340%).

Por otro lado, el hule de las llantas se encuentra vulcanizado y para determinar que ocurre con el azufre después de la degradación vía metátesis, fue determinada la composición de por análisis elemental, para ambas fracciones de productos, obtenidos de la reacción **3** (Tabla 20). Así en las Tablas 22 y 23 son mostrados los resultados obtenidos, siendo estos muy interesantes debido a que la fracción de los oligómeros se encuentra 100% libre de azufre, quedándose este completamente en la fracción de hule no degradado.

**Tabla 22.** Composición de la fracción de *oligómeros* obtenidos de la degradación del hule de las llantas empleando aceite de soya como ATC (reacción 3, Tabla 21).

ELEMENTO	% <sup>a</sup>
Nitrógeno	1.075359
Carbono	86.439221
Hidrógeno	12.485419
Azufre	0.000000

**Tabla 23.** Composición del *hule no degradado* (reacción 3, Tabla 21).

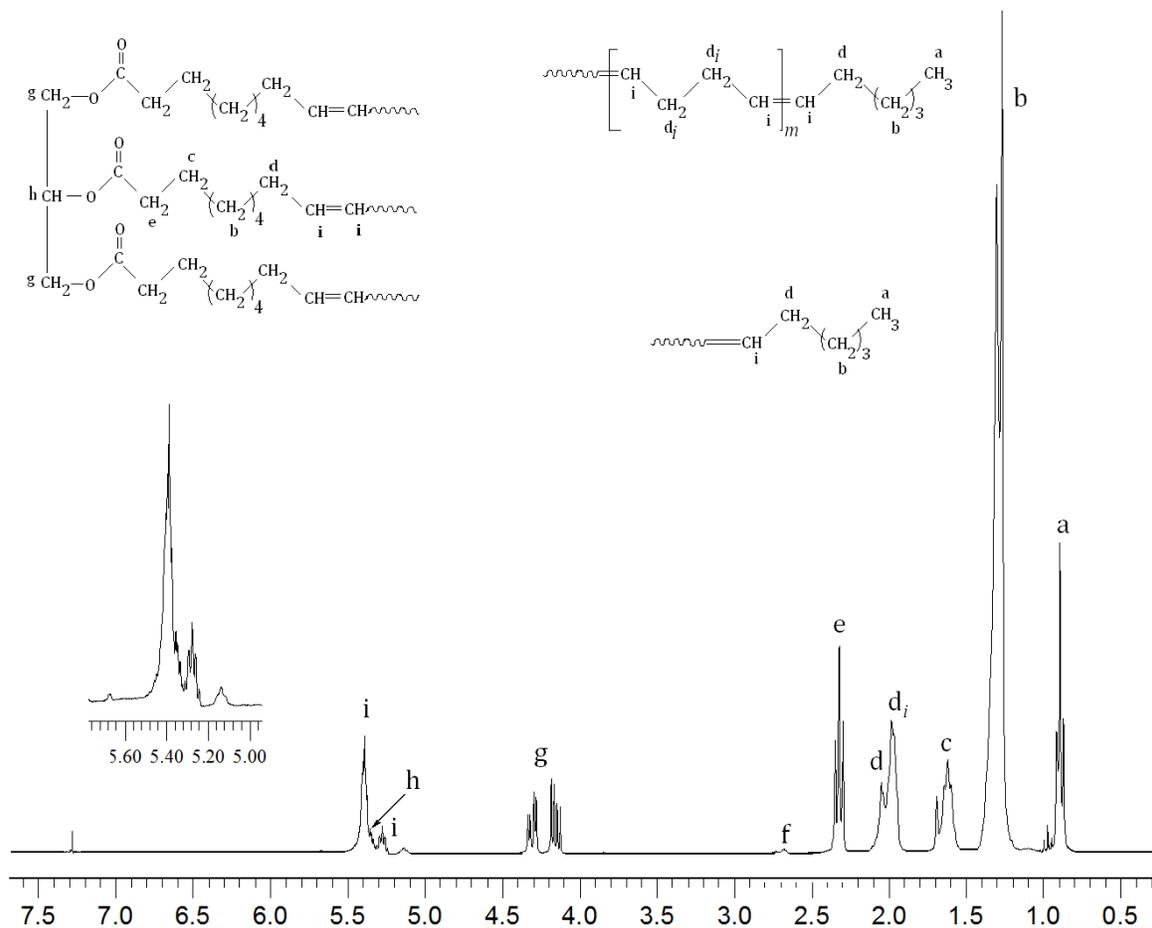
ELEMENTO	% <sup>a</sup>
Nitrógeno	0.147521
Carbono	91.009175
Hidrógeno	7.204186
Azufre	1.639117

<sup>a</sup>- Composición determinada por análisis elemental

Por otro lado, los resultados de la Tabla 21 mostraron que al emplear catalizador de Grubbs de la segunda generación (II), el hule de las llantas de desecho es degradado completamente, obteniéndose solo una fracción de productos, líquidos de color negro, formada por:

- a-** Oligómeros constituidos por: *i-* triésteres, *ii-* oligómeros con unidades butadieno y grupos terminales del aceite y, *iii-* oligómeros de *self*-metátesis del aceite,
- b-** Oligómeros de alto peso molecular, constituidos fundamentalmente por los microbloques de PS, los cuales fueron separados del resto de los productos por precipitación en metanol y lavados repetidos con *n*-hexano,
- c-** Negro de humo, que era el componente que le daba la coloración a la mezcla de productos y, separado de la misma por centrifugación. Así, una vez separado el negro de humo, la mezcla de oligómeros adquirió un color miel.
- d-** Azufre o compuestos de azufre, estos forman parte de la mezcla de oligómeros y no fueron separados de la misma.

Así, en las reacciones **4-6** (Tabla 21) puede ser observado que en presencia de catalizador de Grubbs de la segunda generación (II), el hule de las llantas de desecho fue completamente degradado con rendimientos del 98%. Por ejemplo, en la reacción **6**, fueron aislados **a**- oligómeros líquidos, solubles de bajo peso molecular  $M_n = 1104$  (PDI = 2.1), **b**- oligómeros solubles de alto peso molecular, constituidos fundamentalmente por los microbloques de PS ( $M_n = 17,632$ ; PDI = 1.7) y **c**- negro de humo. En este caso el azufre forma parte los productos de reacción. En la Figura 32 es mostrado el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) de los oligómeros de bajo peso molecular (**a**) obtenidos de la degradación vía metátesis del hule de las llantas (reacción **6**, Tabla 21).



**Figura 32.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los oligómeros de bajo peso molecular (**a**) obtenidos de la degradación del hule de las llantas de desecho, empleando aceite de soya como ATC.

Finalmente, es importante comentar que la diferencia de los resultados obtenidos al emplear ambos catalizadores, puede ser explicada por la actividad y estabilidad de los mismos. Como es sabido, los catalizadores de Grubbs son complejos carbenos de 16 electrones, con carbenos tipo Schrock, es decir el carbono del carbeno es nucleófilo y el metal (rutenio) tiene un carácter ácido. <sup>[129]</sup> En ambos catalizadores los ligantes tienen una función importante en la estabilización del centro activo (metal-carbeno), en el catalizador de Grubbs de la primera generación (**I**) ambos ligantes son la triciclohexil fosfina. En el catalizador de Grubbs de la segunda generación (**II**) un ligante es la triciclohexil fosfina y el otro ligante es el [1,3-*bis*(2,4,6-trimetil fenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno], un ligante N-heterocíclico más voluminoso y más básico y por ende, estabiliza mejor el centro metálico, haciendo a este catalizador más estable y más activo.

## 6.2 - SÍNTESIS Y APLICACIÓN DE LOS CATALIZADORES COMPLEJOS CARBENOS VINILIDENOS DE RUTENIO EN LA DEGRADACIÓN DE DESECHOS DE HULES

Los complejos carbenos vinilidenos de metales de transición poseen la estructura general  $L_2X_2M=C=CHR$  y se caracterizan por que el metal de transición M posee un estado de oxidación bajo. Así, dentro de los complejos carbenos vinilidenos, son encontrados los complejos carbenos alquil-vinilideno ( $L_2X_2M=CH-CH=CR_2$ ), siendo el complejo  $(PPh_3)_2Cl_2Ru=CH-CH=CPh_2$  (Ph = fenil) <sup>[95-99]</sup> el primero en ser sintetizado. Así, dicho complejo mostró alta actividad en la metátesis de olefinas cíclicas altamente tensionadas como el norborneno, además de exhibir una amplia tolerancia hacia grupos funcionales y buena estabilidad al aire y la humedad. <sup>[104]</sup> Posteriormente, la actividad de éste complejo carbeno fue extensiva a olefinas lineales, al cambiarse los ligantes trifenilfosfina  $PPh_3$  por ligantes con carácter más básico como triciclohexil fosfina  $PCy_3$  (Cy= ciclohexil). Así, el principal inconveniente para el uso de los catalizadores complejos carbenos vinilidenos, fue su baja disponibilidad, debido a que la ruta de síntesis empleada implicaba el uso de 3,3-difenil ciclopropeno como fuente de carbenos. Esta situación movió a muchos investigadores a buscar nuevas rutas de síntesis.

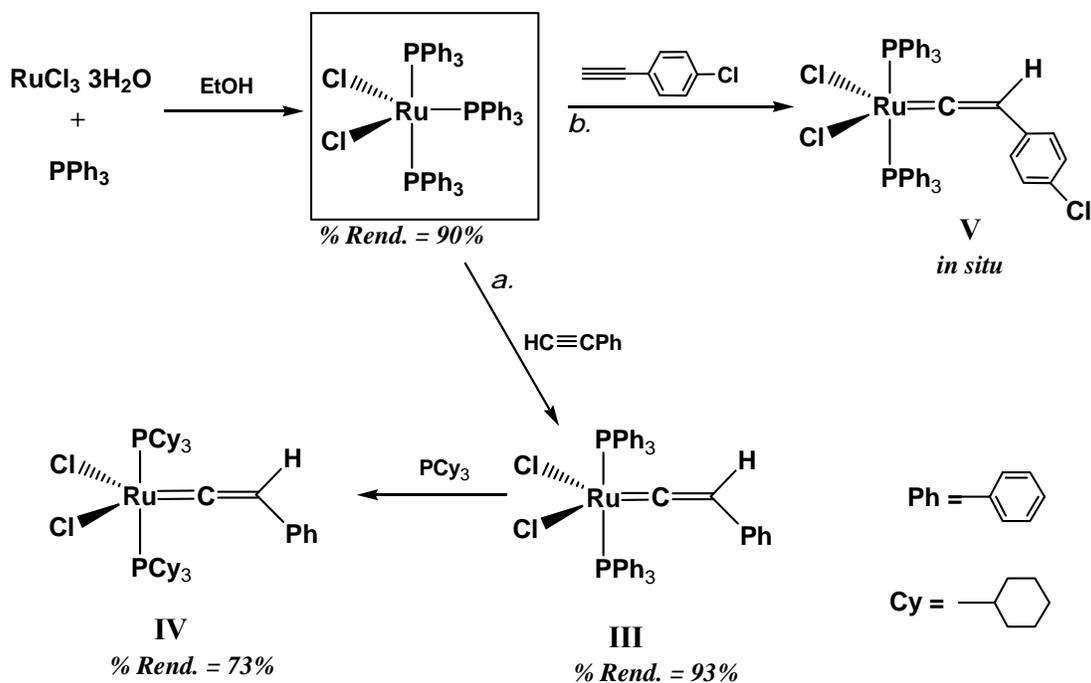
Así, tanto en nuestro grupo de investigación <sup>[119-121]</sup> como en un grupo en Japón, <sup>[122-123]</sup> se desarrollado en forma independiente, una novedosa ruta de síntesis para los complejos carbenos vinilidenos de rutenio, basada en el uso de acetilenos y derivados de fenil acetileno como precursores de carbenos. Particularmente, los complejos carbenos vinilidenos de rutenio sintetizados en nuestro grupo, han demostrado ser eficientes en la polimerización de derivados de norborneno <sup>[120, 124]</sup> y en la degradación por metátesis vía intra e intermolecular de hule natural. <sup>[119]</sup> Como puede observarse, nuestro grupo de investigación, es pionero a nivel mundial en la síntesis y aplicación acetilenos como precursores de carbenos. <sup>[119-121]</sup>

Considerando lo anterior, en la presente investigación se propuso realizar la síntesis de 3 catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio a través de esta nueva ruta de

síntesis, empleado fenil acetileno y derivados de fenil acetileno como fuente de carbenos y; emplearlos en las degradaciones vía metátesis de los desechos a base de hules (llantas).

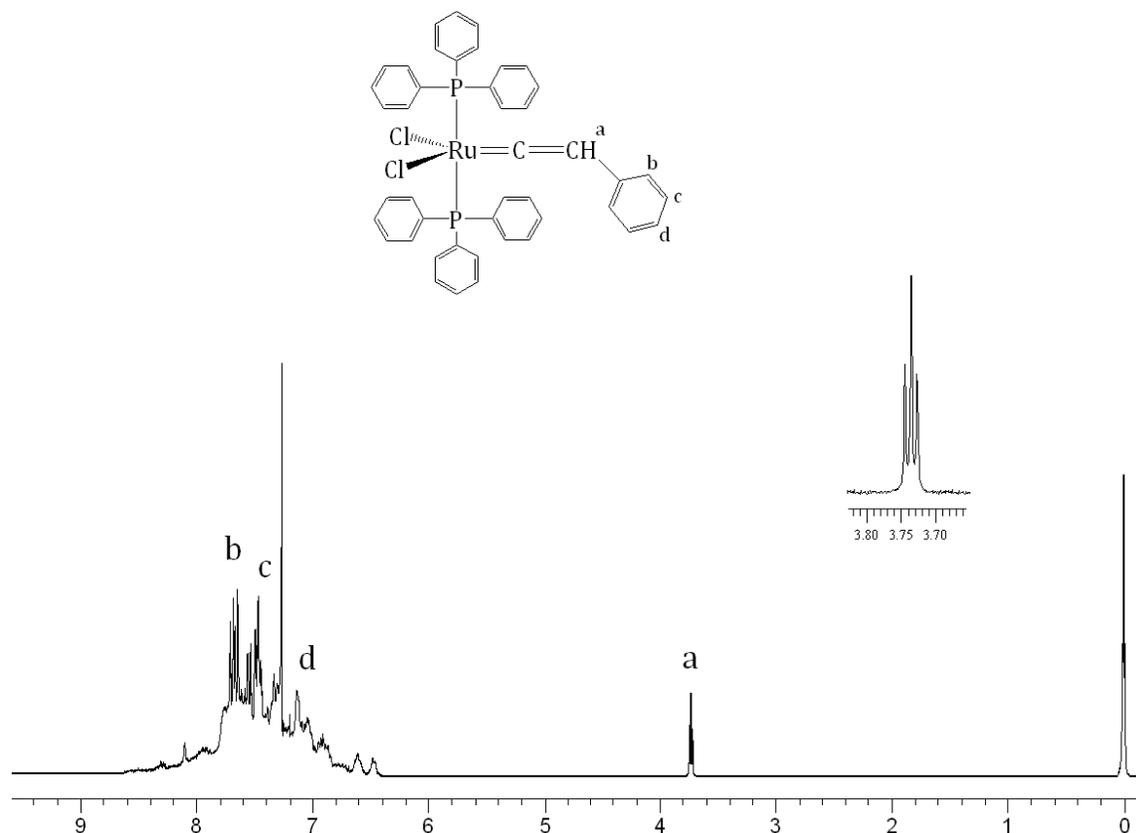
El procedimiento experimental empleado en la síntesis de los catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio **III**, **IV** y **V** es mostrado a detalle en la Parte Experimental (capítulo 2), pero en general consistió en lo siguiente: El primer paso fue en la preparación del complejo simple de rutenio con tres ligantes trifenilfosfina, a partir de la sal trihidratada de cloruro de rutenio  $\text{RuCl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  y la trifenilfosfina en relación molar rutenio/trifenilfosfina  $\text{Ru}/\text{PPh}_3 = 1: 3.3$ , es decir con un 30% de exceso de la trifenilfosfina, en etanol. La solución fue mantenida en reflujo. Una vez transcurrido el tiempo, la solución fue enfriada y el disolvente fue decantado. El producto obtenido fue lavado con éter etílico y posteriormente secado a vacío. El complejo simple de rutenio con trifenil fosfina es un polvo de color café oscuro. % Rendimiento= 90 %. Punto de fusión 132 -134 °C.

Una vez formado el complejo simple de rutenio con ligantes trifenilfosfina, el siguiente paso consistió en la formación del carbeno vinilideno siguiendo dos rutas: *(a)* empleando fenil acetileno como fuente de carbenos para obtener el complejo **III** y *(b)* empleando *p*-cloro fenil acetileno como precursor de carbenos para obtener el complejo **V**. El complejo **IV** fue obtenido a partir del complejo **III** haciendo un cambio de ligantes trifenil fosfina  $\text{PPh}_3$  por triciclohexil fosfina  $\text{PCy}_3$ . El esquema general de las reacciones y los rendimientos son mostrados a continuación (Esquema 44).



**Esquema 44.** Ruta de síntesis de los catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio (**III**, **IV** y **V**).

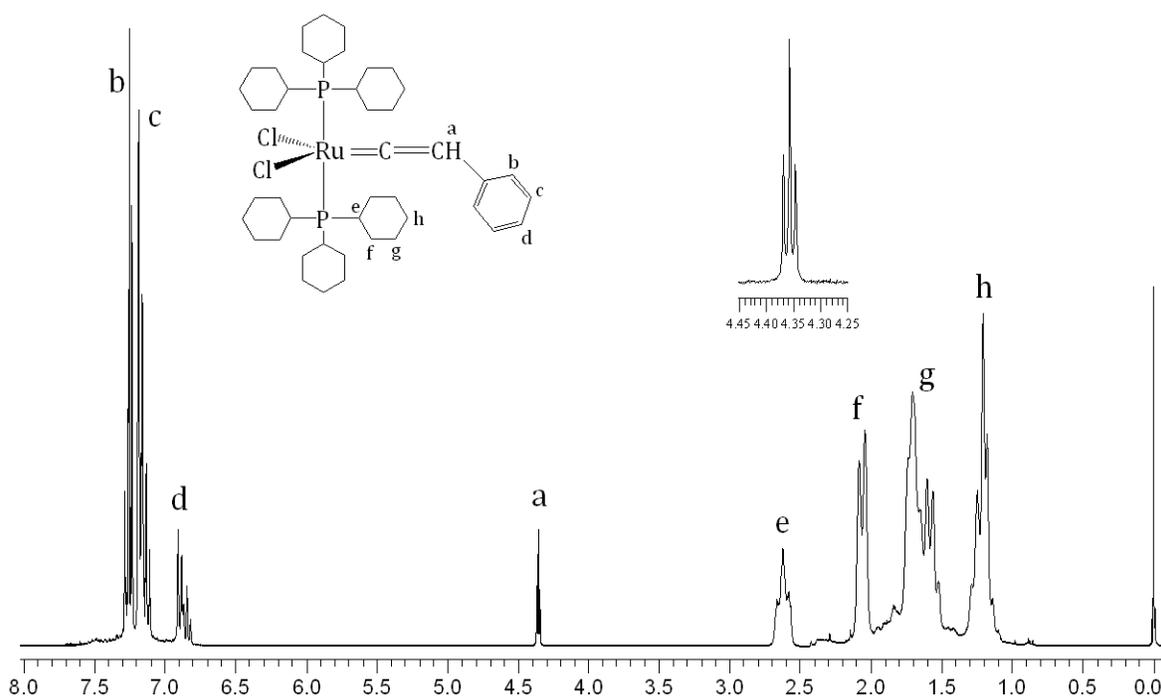
Para la preparación del complejo carbeno vinilideno **III**, fue empleada una relación molar 1:5 entre el cloruro de rutenio con trifenil fosfina y el fenil acetileno. La reacción fue mantenida a temperatura ambiente, con agitación magnética, por 24 horas. Después de transcurrido el tiempo de reacción, la solución fue concentrada y posteriormente fue adicionado *n*-hexano para inducir la precipitación el complejo **III**, el cual fue separado por decantación. El complejo carbeno vinilideno **III** fue secado a vacío, caracterizado y el rendimiento fue determinado por gravimetría. El complejo carbeno vinilideno de rutenio **III** obtenido es un polvo de color café mate. Rendimiento = 93%. Punto de fusión = 173 °C. La caracterización por RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{MeSi}_4$ ) mostró la formación del vinilideno por la aparición de un triplete con desplazamiento  $\delta = 3.73$  ppm, correspondiente al protón ácido del vinilideno (Figura 33).



**Figura 33.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes trifenil fosfina.

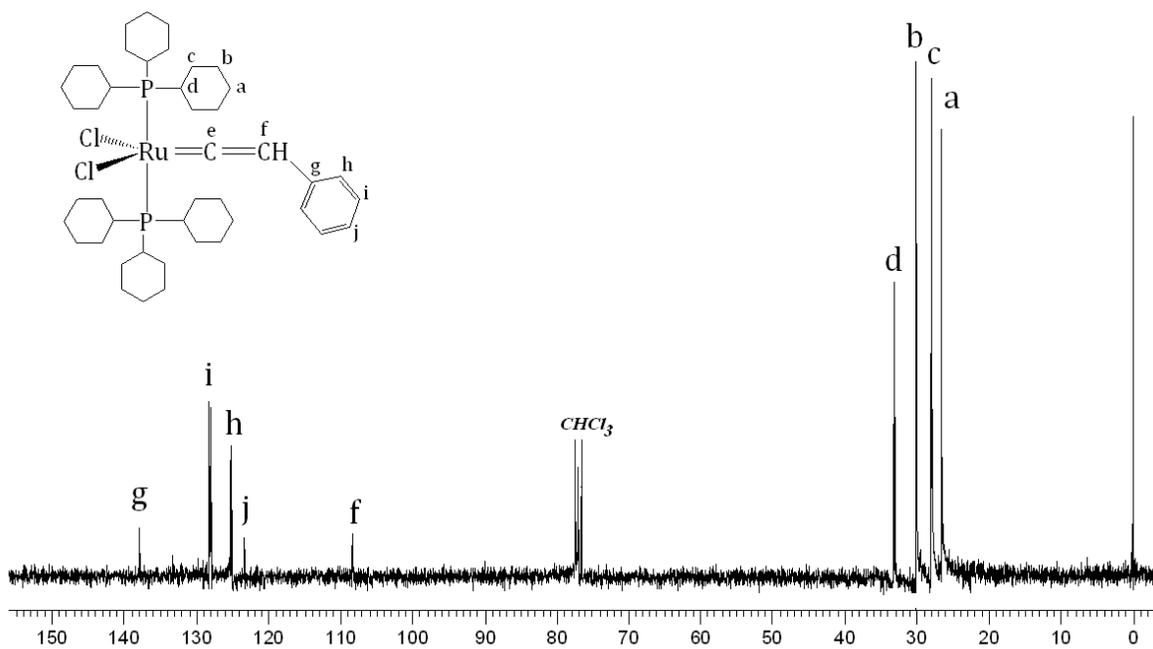
La preparación del complejo carbeno vinilideno de rutenio **IV** se realizó, a partir del complejo **III** haciendo un cambio de ligantes trifenilfosfina  $\text{PPh}_3$  con dos equivalentes de triciclohexil fosfina  $\text{PCy}_3$ , empleando la relación  $\text{PPh}_3/\text{PCy}_3 = 2 : 2.2$  y un 20% de exceso de triciclohexil fosfina. La reacción fue mantenida en agitación, a temperatura ambiente, por 24 horas. Después de transcurrido el tiempo de reacción, la solución fue concentrada y el complejo **IV** fue aislado con *n*-hexano. El complejo carbeno vinilideno de rutenio **IV** fue secado a vacío, caracterizado y el rendimiento fue determinado por gravimetría. El complejo carbeno vinilideno **IV** es color púrpura oscuro. Rendimiento = 73%. Punto de Fusión = 228.8 – 229.7 °C.

La caracterización por RMN  $^1\text{H}$  mostró la formación del vinilideno deseado, por la aparición de un triplete con desplazamiento  $\delta = 4.35$  ppm, correspondiente al protón ácido del vinilideno (Figura 34). **RMN  $^1\text{H}$**  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  (ppm) = 1.15-1.30, 1.50-1.72, 2.05-2.11, 2.55-2.68, (m, 66H, Cy), 4.35 (t, 1H,  $=\text{C}=\text{CH}$ ), 6.80 – 6.90, 7.10 -7.13, 7.19 – 7.28 (m, 5H, Ph).



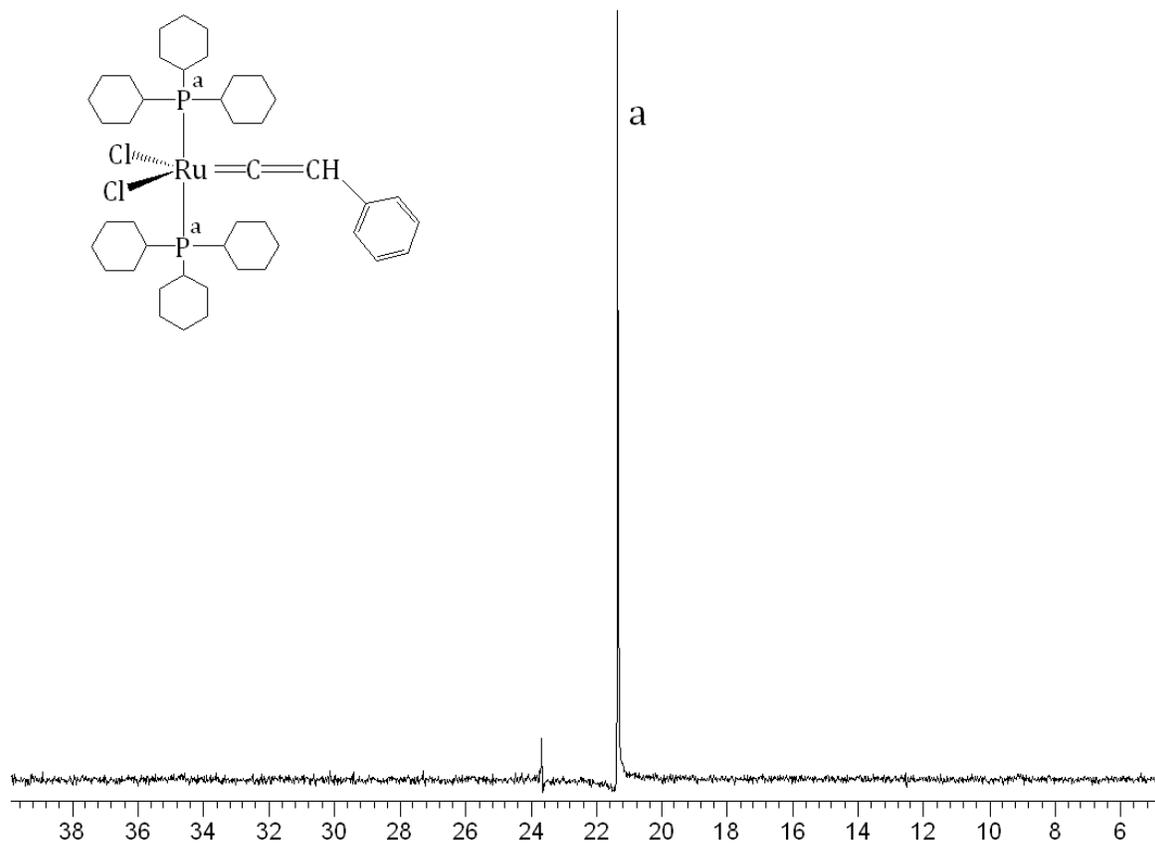
**Figura 34.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes triciclohexil fosfina **IV**.

Así mismo, en la Figura 35 es mostrado el espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  para el complejo carbeno vinilideno **IV**. **RMN  $^{13}\text{C}$**  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ )  $\delta$  (ppm) = 27.0 (s,  $\text{C}^a$ , Cy), 28.3 (s,  $\text{C}^c$ , Cy), 30.7 (s,  $\text{C}^d$ , Cy), 34.0 ( $\text{C}^d$ , Cy), 109.6 (s,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$ ), 124.1 (s,  $\text{C}^j$ , Ph), 125.8 (s,  $\text{C}^h$ , Ph), 128.5 (s,  $\text{C}^i$ , Ph), 137.9 (s,  $\text{C}^g$ , Ph), 342.1 (t,  $\text{Ru}=\text{C}=\text{C}$ ).



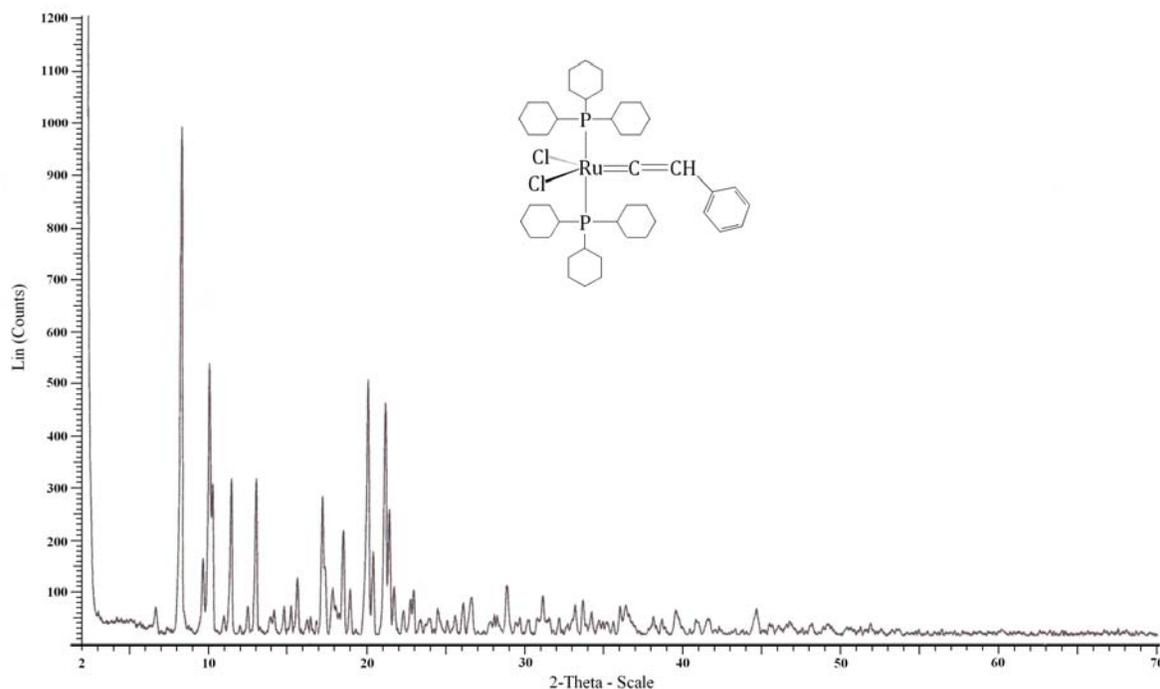
**Figura 35.** Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  del catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes triciclohexil fosfina **IV**.

Y en la Figura 36 es mostrado el espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  para el complejo carbeno vinilideno de rutenio **IV**. RMN  $^{31}\text{P}$  ( $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  (ppm) = 21.5 (s).



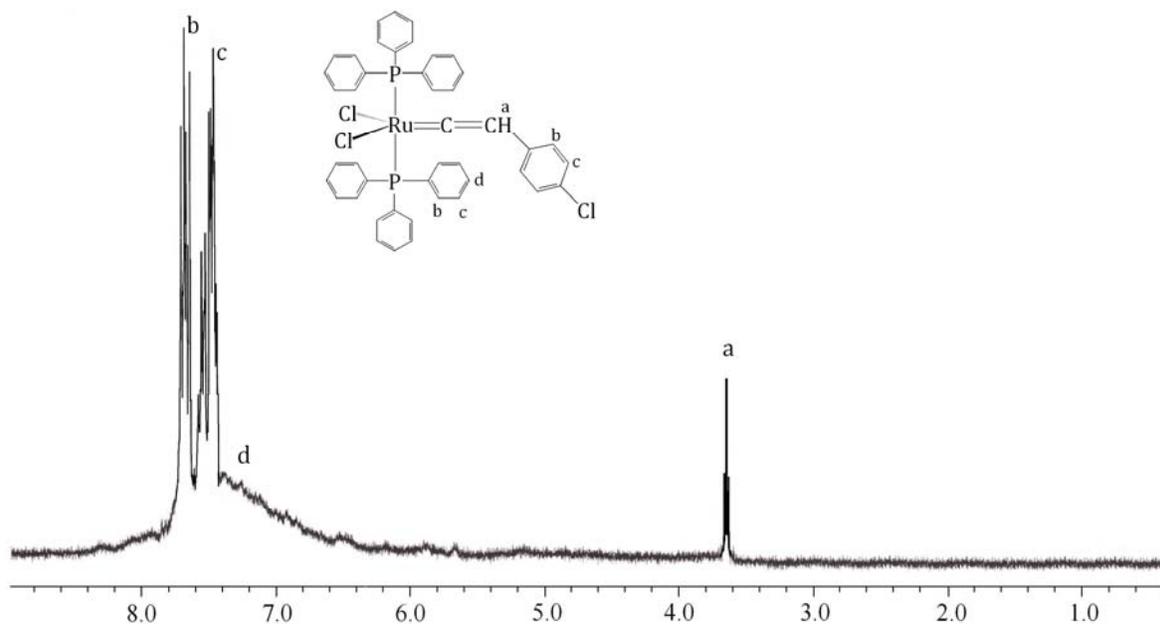
**Figura 36.** Espectro de RMN  $^{31}\text{P}$  del catalizador complejo carbeno vinilideno de rutenio con ligantes triciclohexil fosfina **IV**.

Por otro lado, en la Figura 37 es mostrado el espectro de Rayos X del complejo carbeno vinilideno de rutenio **IV** obtenido por difracción de rayos X, mostrando que se trata de una sustancia cristalina, por lo que el complejo carbeno **IV** fue aislado completamente.



**Figura 37.** Espectro de Rayos X del complejo carbeno vinilideno de rutenio **V**.

Por otro lado, para la preparación del complejo carbeno vinilideno de rutenio **V**, fue empleada una relación molar 1:5 entre el complejo simple de cloruro de rutenio con trifenil fosfina y el *p*-cloro fenil acetileno. La reacción se mantuvo a temperatura ambiente, con agitación magnética, por 24 horas. El complejo **V** no fue aislado y fue adicionado “*in situ*” a las reacciones de degradación, sin embargo, para confirmarse la formación del vinilideno una pequeña parte fue separada, concentrada y posteriormente fue adicionado *n*-hexano para inducir la precipitación el complejo **V**, el cual fue separado por decantación. Finalmente, el complejo **V** fue secado a vacío y caracterizado RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, MeSi<sub>4</sub>); observándose la aparición de un triplete con desplazamiento  $\delta = 3.64$  ppm, correspondiente al protón ácido del vinilideno (Figura 38).



**Figura 38.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  del complejo carbeno vinilideno **V**, preparado usando *p*-cloro fenil acetileno como fuente de carbenos.

Una vez sintetizados los catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio **III**, **IV** y **V**, fueron empleados en la degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho, empleando aceite de soya como ATC, siguiendo el procedimiento descrito en la parte Experimental (Capítulo 2). Las reacciones fueron realizadas prácticamente en masa, el único disolvente presente era el que provenía de la solución del catalizador. Así, para los complejos carbenos vinilidenos de rutenio **III** y **IV**, los cuales fueron aislados, se prepararon soluciones en clorobenceno. El complejo **V** no fue aislado y fue adicionado “in situ” a las reacciones de degradación. El resto de las condiciones empleadas y los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 24.

Es importante mencionar que por primera vez, serán empleados este tipo de catalizadores complejos carbenos vinilidenos en la degradación de desechos industriales a base de hules.

**Tabla 24.** Degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho empleando aceite de soya como ATC. Condiciones: catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio, relaciones molares hule/ATC = 3:1 y C=C/catalizador = 250, sin disolvente, tiempo de reacción 24 horas, temperatura 85 °C.

No.	ATC <sup>a</sup>	Cat. <sup>b</sup>	% Rend <sup>c</sup>	Productos <sup>d</sup>	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>e</sup>	PDI <sup>e</sup>	% <sup>f</sup> hinch.
<b>1</b>	Aceite de soya	<b>III</b>	48	Oligómeros	2 433	1.6	--
				Hule	--	--	487
<b>2</b>	Aceite de soya	<b>IV</b>	65	Oligómeros	1 359	1.7	--
				Hule	--	--	513
<b>3</b>	Aceite de soya	<b>V</b>	51	Oligómeros	1 943	1.7	--
				Hule	--	--	494

<sup>a</sup> ATC agente de transferencia de cadena

<sup>b</sup> Catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio (**III**, **IV** y **V**)

<sup>c</sup> % de rendimiento determinado por gravimetría

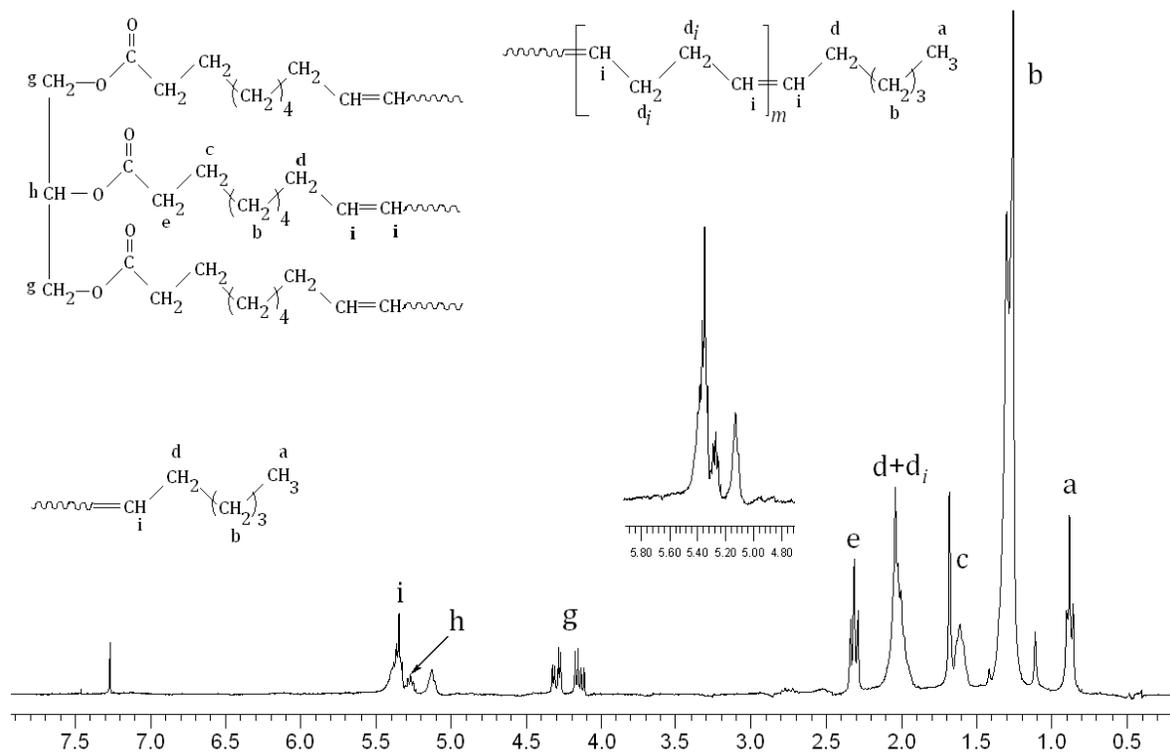
<sup>d</sup> Productos aislados

<sup>e</sup> M<sub>n</sub> determinado por GPC usando THF como eluyente.

Valores referidos a estándares de PS monodisperso

<sup>f</sup> % de hinchamiento, determinado por el procedimiento descrito en la Parte Experimental.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Tabla 24, el hule de la llantas de desecho es degradado para obtener dos fracciones de productos: **a-** oligómeros líquidos, solubles con pesos moleculares del orden de 10<sup>3</sup> y; **b-** hule no degradado, que experimenta un % de hinchamiento superior al hule inicial (% hinchamiento inicial 340%) debido a la ruptura y reorganización de los dobles enlaces, lo cual como ha sido comentado, es una ventaja para que el hule sea *reutilizado*. En la Figura 39 es mostrado el espectro de RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, MeSi<sub>4</sub>) de los oligómeros de la reacción **2** (Tabla 24) y como puede ser observado están constituidos por: **i-** triésteres, **ii-** oligómeros con unidades butadieno y grupos terminales del aceite y, **iii-** oligómeros de *self*-metátesis del aceite. Así mismo, en el tal espectro no se observa ninguna señal correspondiente al PS, por lo que este permanece con el hule no degradado.



**Figura 39.** Espectro de RMN  $^1\text{H}$  de los productos de degradación del hule de las llantas de desecho, empleando aceite de soya como ATC (Reacción 2, Tabla 24).

Por otro lado, es interesante comparar la actividad de los complejos carbenos vinilidenos de rutenio **III** y **V**, los cuales tienen los mismos ligantes  $\text{PPh}_3$ , pero el complejo **V** tiene sustituyente cloro en *para*- posición en el fenilo del carbeno. De ambos complejos, el complejo carbeno vinilideno **V** mostró una mayor actividad, con un % de degradación del 51%. Esto puede ser explicado por que el sustituyente cloro puede meter densidad electrónica hasta el metal contribuyendo a la estabilización del complejo carbeno deficiente de electrones. Este hecho indica que la actividad de los complejos carbenos puede ser mejorada introduciendo sustituyentes en el fenilo del carbeno. Así, los resultados obtenidos muestran que los complejos carbenos vinilidenos **III** y **V**, exhiben una actividad similar a la del catalizador de Grubbs de la primera generación (comparar con resultados en Tabla 21).

Sin embargo, de los tres complejos carbenos vinilidenos sintetizados y probados, el complejo carbeno vinilideno **IV** con dos ligantes PCy<sub>3</sub>, ligantes más básicos, mostró una mayor actividad, con un % de degradación del 65%. Esto significa que el complejo carbeno vinilideno **IV** tienen una actividad ligeramente mayor que el catalizador de Grubbs de la primera generación, pero inferior al de la segunda generación. Este hecho es importante por que ahora sería interesante preparar el complejo carbeno vinilideno **V**, pero cambiando los ligantes PPh<sub>3</sub> por PCy<sub>3</sub>, con lo que probablemente incrementaría su actividad.

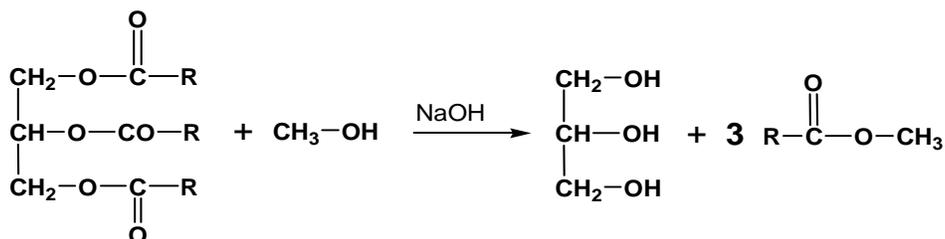
Finalmente, los resultados obtenidos mostraron la factibilidad de efectuar la degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho, en presencia de aceite de soya, empleando como catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio (catalizadores de Grubbs, disponibles comercialmente) y complejos carbenos vinilidenos de rutenio (sintetizados en nuestro grupo); para obtener como productos: 1- hule reutilizable para la elaboración de nuevas llantas; 2- poliestireno; 3- una mezcla de oligómeros, líquidos, solubles de bajo peso molecular, los cuales pueden ser empleados en la elaboración de productos de alto valor comercial como pinturas de fondo tipo “prymer”, adhesivos, plastificantes e incluso biocombustibles y; 4- negro de humo para la elaboración de mangueras, nuevas llantas, tinta, entre otras.

Como puede ser observado, los productos obtenidos de la degradación vía metátesis del hule de las llantas de desecho pueden ser empleados en la elaboración de productos de alto valor comercial. Además, esta ruta de degradación tiene otras ventajas: las reacciones fueron realizadas en ausencia de disolvente, en condiciones suaves de presión y temperatura y, en ellas no se genera ningún tipo de subproducto o residuo, ni emisiones a la atmósfera.

## CAPÍTULO 7

### *Síntesis de biocombustibles*

Como es sabido, existen muchas rutas para sintetizar biodiesel a partir de diversos aceites vegetales o grasas animales, siendo la reacción de transesterificación por catálisis homogénea básica, uno de los métodos más ampliamente utilizados (Esquema 45); especialmente, cuando la materia prima tiene un bajo contenido de agua (0.5% masa) y de ácidos grasos libres (menor que 1). [274-276] En general el procedimiento consiste en una serie de reacciones consecutivas, reversibles, en las que los triglicéridos son convertidos en diglicéridos, los diglicéridos en monoglicéridos y estos en glicerina; produciéndose una molécula de éster metílico en cada paso.



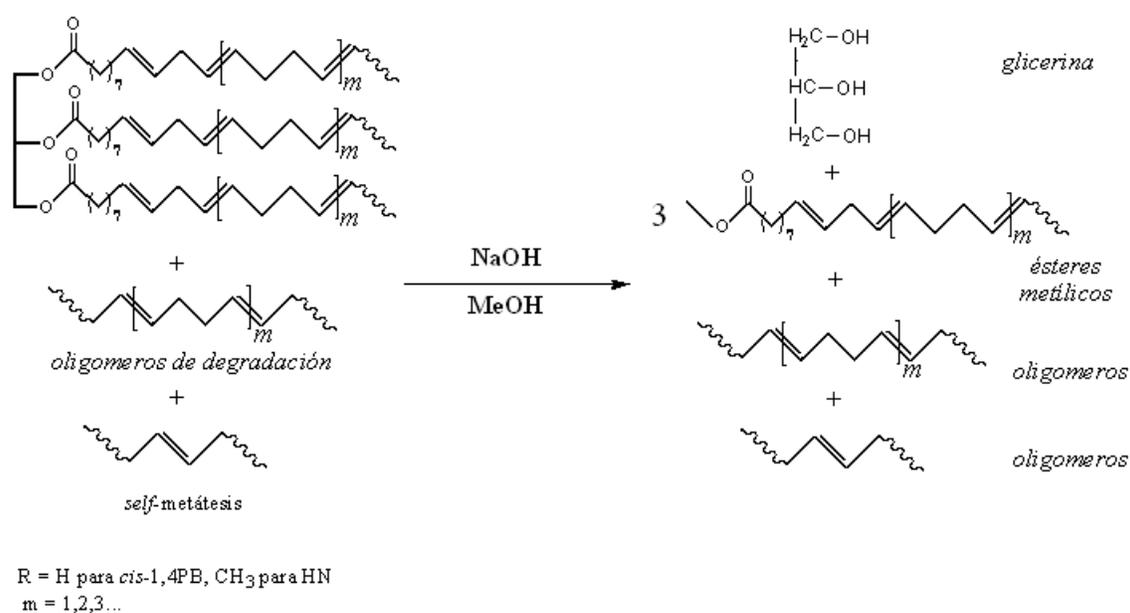
**Esquema 45.** Reacción de Transesterificación por catálisis básica.

Así, debido a que en la degradación de los hules fue empleado aceite de soya como ATC y por ende, los productos son mezclas de oligómeros que contienen triésteres, estos pueden ser transesterificados para formar los correspondientes ésteres metílicos.

En esta sección se efectuará la transesterificación de los oligómeros obtenidos de la degradación vía metátesis de los diversos hules naturales, industriales (Tabla 17) y desechos a base de hules (Tabla 21), cuando fue empleado acetite de soya como ATC. En general, tales oligómeros de metátesis son mezclas de tres tipos de productos (Esquema 46): *i-* triésteres de ácidos grasos con unidades monoméricas de butadieno o isopreno en su

estructura, *ii- oligómeros* formados por unidades de butadieno o isopreno y grupos terminales del aceite y; *iii- oligómeros* de *self*-metátesis del aceite de soya.

Las reacciones de transesterificación fueron realizadas por catálisis homogénea básica empleando hidróxido de sodio como catalizador y metanol como disolvente. Los oligómeros de metátesis fueron previamente secados y prácticamente no contenían ácidos grasos libres. El procedimiento empleado es descrito en la Parte Experimental (Capítulo 2). Así, las reacciones de transesterificación ocurren como es mostrado en el Esquema 46 y como puede observarse, los triésteres son convertidos en ésteres metílicos (FAME) y los oligómeros permanecen sin cambio alguno.



**Esquema 46.** Transesterificación por catálisis homogénea básica de los oligómeros de metátesis.

Así, fue realizada la transesterificación de los oligómeros obtenidos de la degradación del polibutadieno (reacción 2, Tabla 17), del hule natural de Tabasco (reacción 4, Tabla 17), del hule natural de Guatemala (reacción 6, Tabla 17), del copolímero estireno-butadieno

con 30% de estireno (reacción **8**, Tabla 17, fracción de oligómeros) y del copolímero estireno-butadieno con 21% de estireno (reacción **10**, Tabla 17, fracción de oligómeros). Cabe mencionar que de las dos fracciones obtenidas de la degradación vía metátesis de los copolímeros SBS, solamente se empleó la fracción correspondiente a los oligómeros. Así mismo, fue realizada la transesterificación de los oligómeros obtenidos de la degradación del hule de las llantas (reacciones **3, 4, 5 y 6**, Tabla **21**). Finalmente, también se efectuó la transesterificación del aceite de soya, como un experimento patrón, debido a que los productos obtenidos en este caso, son ésteres metílicos de ácidos grasos o *biodiesel*.

Los productos obtenidos después de la transesterificación fueron lavados con una solución ácida al 10% en peso de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y posteriormente con agua destilada, formándose dos fases: una fase acuosa y una fase orgánica. La fase acuosa está compuesta por glicerina, metanol y trazas de catalizador. La fase orgánica está compuesta por los ésteres metílicos (FAMES) y oligómeros. Ambas fases fueron separadas por decantación y la fase orgánica fue secada para determinar el rendimiento empleando la siguiente fórmula: <sup>[277]</sup>

$$\text{Rendimiento (\%)} = \left[ 1 - \frac{ml \text{ fase éster separada} - ml \text{ fase éster a separar}}{ml \text{ fase éster a separar}} \right] * 100$$

Los productos fueron caracterizados por RMN <sup>1</sup>H, GPC y fue determinado el índice de yodo. En la Tabla 25 son mostrados los resultados obtenidos y puede observarse que los rendimientos en todas las reacciones son altos, alrededor del 90%. También en la Tabla 25 son mostrados los pesos moleculares de los oligómeros de metátesis (antes de la transesterificación) y de los productos de transesterificación.

**Tabla 25.** Reacciones de transesterificación del aceite de soya y de los oligómeros de metátesis. Condiciones: disolvente metanol, catalizador NaOH, tiempo de reacción 4 horas, T= 50 °C.

No.	Oligómeros de metátesis <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>c</sup> oligómeros	PDI <sup>c</sup>	% Rend. <sup>b</sup>	M <sub>n</sub> (GPC) <sup>c</sup> Productos de transesterificación	PDI <sup>c</sup>
1	Soya	1 035	1.2	92	570	1.1
2	Oligómeros PB	1 212	1.6	90	585	1.3
3	Oligómeros HNT	2 933	1.5	85	653	1.3
4	Oligómeros HNG	3 072	2.1	88	619	1.4
5	Oligómeros SBS-30	1 473	1.8	91	543	1.3
6	Oligómeros SBS-21	1 235	1.6	90	596	1.4
7	Oligómeros llanta reacción 3 (Tabla 21)	1 666	1.8	90	504	1.4
8	Oligómeros llanta reacción 4 (Tabla 21)	4 126	2.5	91	1 112	1.6
9	Oligómeros llanta reacción 5 (Tabla 21)	3 249	2.5	91	716	1.6
10	Oligómeros llanta reacción 6 (Tabla 21)	1 104	2.1	93	461	1.3

<sup>a</sup> A excepción del aceite del soya, se refiere a los oligómeros de metátesis que serán transesterificados:

2 – oligómeros de PB (reacción 2, Tabla 17)

3 - oligómeros de HNT (reacción 4, Tabla 17)

4 - oligómeros de HNG (reacción 6, Tabla 17)

5 - Fracción oligómeros del copolímero SBS con 30% estireno (reacción 8, Tabla 17)

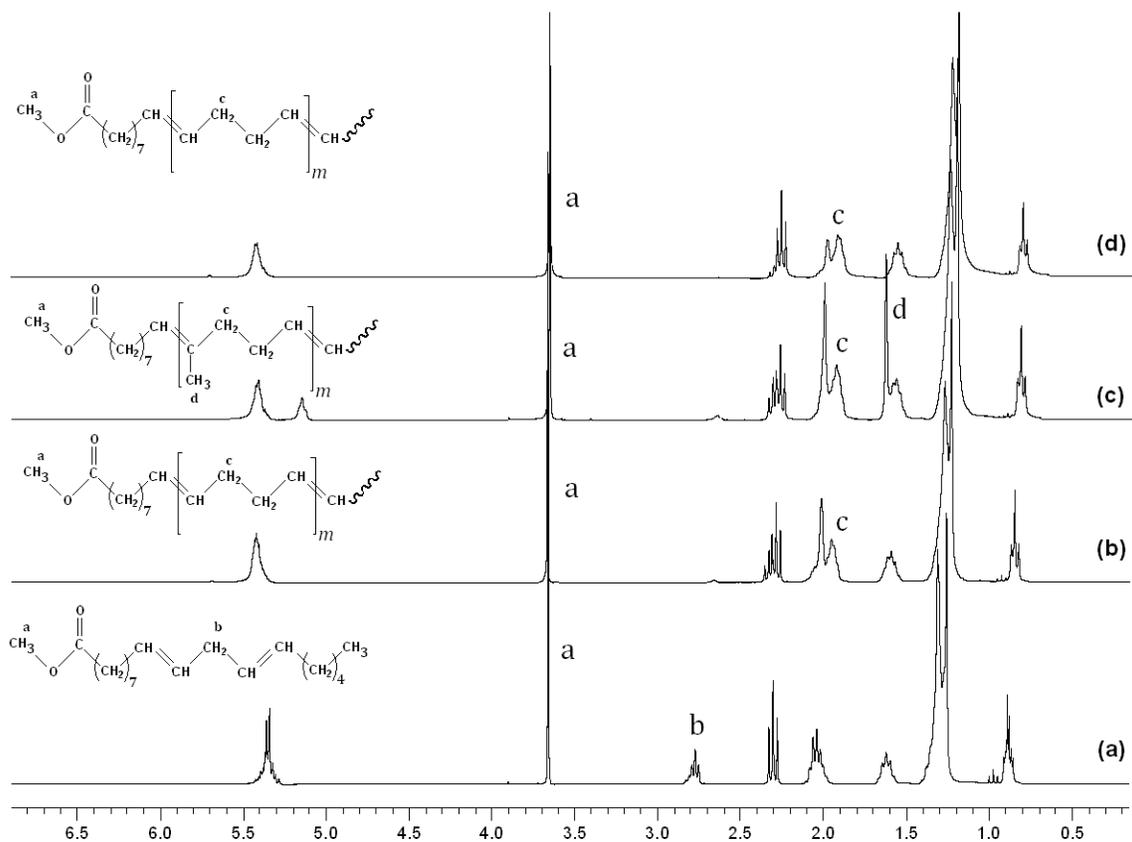
6 - Fracción oligómeros del copolímero SBS con 21% estireno (reacción 10, Tabla 17)

<sup>b</sup> % de rendimiento determinado empleando la Eq. 1

<sup>c</sup> M<sub>n</sub> determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso.

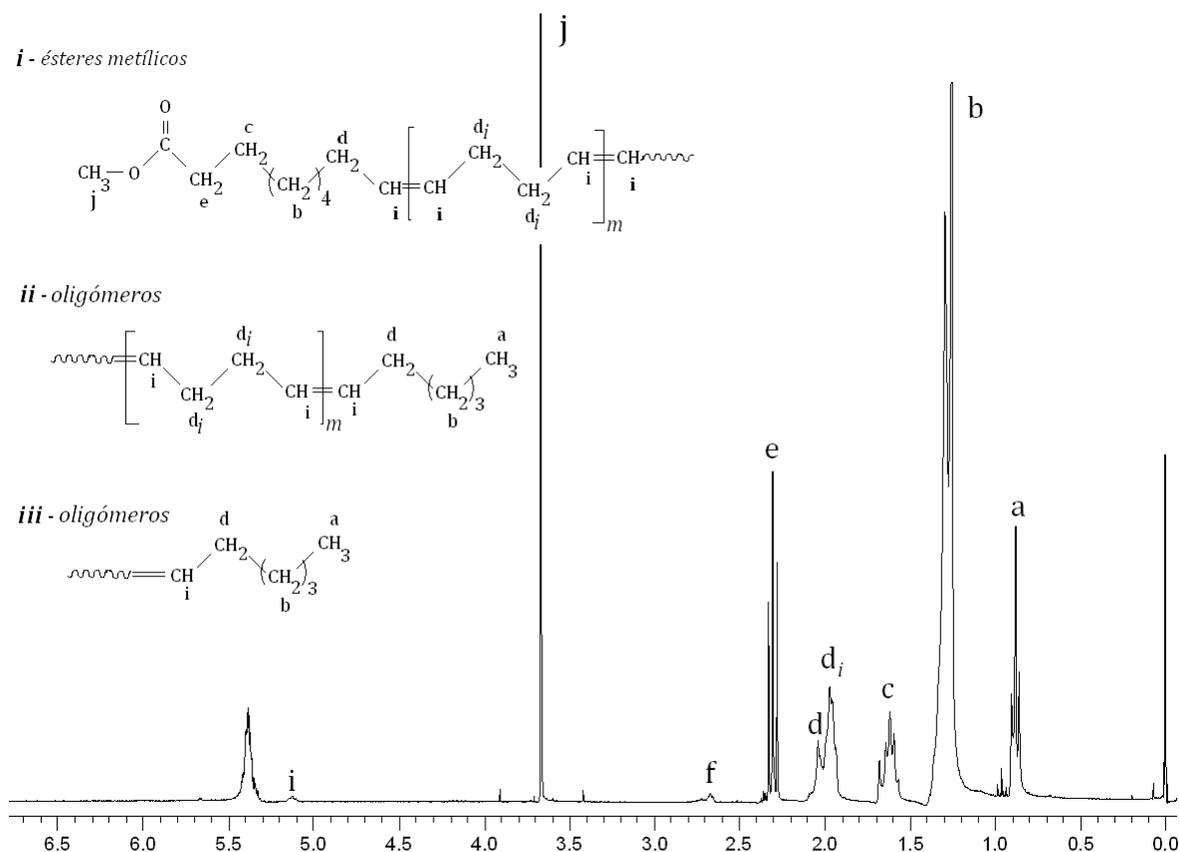
La caracterización de los productos de transesterificación mediante RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Me<sub>4</sub>Si), confirmó la formación de los FAMES deseados. En la Figura 40 son mostrados los espectros obtenidos de las reacciones 1, 2, 4 y 5 (Tabla 25) y en todos los casos se observa la aparición de un singulete en δ = 3.66 ppm correspondiente a los protones metílicos unidos al éster (CH<sub>3</sub>-O-CO-), debido a la consecuente desaparición del doble de dobles de los protones del CH<sub>2</sub> del glicerol (δ = 4.11 – 4.32 ppm). Además, en tales espectros no fue encontrada evidencia de la presencia de monoglicéridos ó diglicéridos. Así, la Figura 40 (a) corresponde a los FAMES del aceite de soya (reacción 1,

Tabla 25) y la estructura que aparece corresponde al éster metílico del ácido linoleico, el componente más abundante del aceite. En dicho espectro puede observarse una señal en  $\delta = 2.76$  ppm correspondiente a los metilenos conjugados del aceite ( $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{}$ ) y como se había comentado en la sección anterior, ésta señal desaparece al participar el aceite como ATC en metátesis. Por ésta razón, ésta señal no es visible en los espectros **(b)**, **(c)** y **(d)** de la Figura 40, debido a estos corresponden a los ésteres metílicos obtenidos de la transesterificación, del los oligómeros de metátesis del polibutadieno **(b)**, del hule natural de Guatemala **(c)** y del copolímero estireno-butadieno **(d)**. Por otro lado, es importante señalar que los productos obtenidos de la transesterificación están formados tanto por los ésteres metílicos como por los oligómeros de metátesis y de self-metátesis y; en los espectros **(b)**, **(c)** y **(d)** de la Figura 40, sólo aparece la estructura de los ésteres metílicos, para facilitar su interpretación.



**Figura 40.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los ésteres metílicos obtenidos por transesterificación del: **(a)** aceite de soya, **(b)** de oligómeros de metátesis del PB, **(c)** de oligómeros de metátesis del HNG y **(d)** de oligómeros del copolímero SBS.

En la Figura 41 es mostrado el espectro de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{Me}_4\text{Si}$ ) correspondiente a los productos de transesterificación de los oligómeros de las llantas (reacción 7, Tabla 25), confirmándose la formación de los FAMEs deseados, por la aparición de un singulete en  $\delta = 3.66$  ppm correspondiente a los protones metílicos unidos al éster ( $\text{CH}_3\text{-O-CO-}$ ) y la desaparición del doble de dobles de los protones del metileno del glicerol ( $\delta = 4.11 - 4.32$  ppm). Además, en tal Figura no fue encontrada evidencia de la presencia de monoglicéridos ó diglicéridos.



**Figura 41.** Espectros de RMN  $^1\text{H}$  de los ésteres metílicos obtenidos por transesterificación de los oligómeros de metátesis del hule de las llantas.

Por otro lado, los resultados obtenidos de la caracterización por GPC de los productos de transesterificación, son mostrados en la Tabla 25 y puede observarse que el peso molecular promedio en número  $M_n$  de los FAMEs obtenidos del aceite de soya ( $M_n = 570$ ; PDI = 1.1, reacción **1**), es muy similar al peso de los ésteres metílicos obtenidos a partir de los oligómeros de metátesis (reacciones **2-10**); incluso en algunos hasta es mayor. Este hecho puede ser explicado por que como se ha mencionado, los productos de las reacciones de transesterificación, además de estar formados por ésteres metílicos, contienen oligómeros de metátesis y de *self*-metátesis, de bajo peso molecular. Para confirmar esto, los productos de la reacción **5** (Tabla 25) fueron analizados por GC/EM (IE) y los resultados obtenidos son mostrados en la Tabla 26 y se observa que, fundamentalmente se tienen dos tipos de productos: *i*- ésteres metílicos (85.1%) y *ii*- oligómeros (14.9%)

- i.* Los ésteres metílicos representan el 85.1% del total de los productos y están constituidos por ésteres insaturados (68.5%) los cuales tiene 1 ó 2 unidades de butadieno en su estructura y, ésteres saturados (16.6%) los cuales no participaron en metátesis.
- ii.* Los oligómeros representan el 14.9% del total de los productos y están constituidos principalmente, por oligómeros de *self*-metátesis del aceite de soya (*R*, *S*, *T*, *W*) con 13.4% y el 1.5% restante corresponde al 6,10-hexadecadieno ( $C_{16}H_{30}$ ) oligómero formado por una unidad de butadieno y dos grupos terminales del aceite de soya.

**Tabla 26.** Composición de los productos de transesterificación, de los oligómeros de metátesis del SBS (reacción 6, Tabla 25) empleando aceite de soya como ATC. <sup>a</sup>

No.	$m/z^b$	Tiempo <sup>c</sup>	% <sup>d</sup>	Fórmula <sup>e</sup>	Compuesto	Tipo
1	168	3.66	6.3	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	6-dodeceno	<b>S</b>
2	182	3.98	0.9	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub>	6-trideceno	<b>W</b>
3	210	4.54	3.9	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	6-pentadeceno	<b>T</b>
4	222	4.76	1.5	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	6,10-hexadecadieno	<b>m= 1</b>
5	242	5.58	1.3	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Mirístico	<b>14:0</b>
6	252	5.66	2.3	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub>	9-octadeceno	<b>R</b>
7	270	5.87	9.9	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Palmítico	<b>16:0</b>
8	294	6.68	21.7	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13-octadecadienoato de metilo	<b>m= 1</b>
9	298	7.12	3.3	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Esteárico	<b>18:0</b>
10	308	7.36	2.9	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13-nonadecadienoato de metilo	<b>m= 1</b>
11	320	7.83	6.2	C <sub>19</sub> H <sub>33</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13,17- eicosatrienoato de metilo	<b>m= 2</b>
12	326	8.23	0.9	C <sub>19</sub> H <sub>39</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Araquídico	<b>20:0</b>
13	337	8.56	21.4	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,12, 16-docosatrienoato de metilo	<b>m= 1</b>
14	346	9.23	10.6	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13,16,19-docosatetraenoato de metilo	<b>m= 1</b>
15	350	10.37	5.7	C <sub>21</sub> H <sub>39</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13-docosadienoato de metilo	<b>m=1</b>
16	356	11.20	1.2	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Behénico	<b>22:0</b>

<sup>a</sup> Determinada por CG/EM (IE), <sup>b</sup> Relación masa/carga, <sup>c</sup> Tiempo de retención [minutos], <sup>d</sup> % de abundancia, <sup>e</sup> Fórmula mínima

Así mismo, los productos de transesterificación de la reacción 7 (Tabla 25) también fueron analizados por CG/EM (EI) y en los resultados son mostrados en la Tabla 27 y, se observa que son obtenidos dos tipos los productos: *i*- ésteres metílicos 84.3 % y *ii*- oligómeros 16.7 % :

- i.* Los ésteres metílicos (84.3%), están constituidos por ésteres metílicos saturados con 13.2% y ésteres metílicos insaturados con 71.1%.
- ii.* Los oligómeros (16.7%) están formados por los oligómeros de *seft*-metátesis del aceite de soya **S** y **T** y representan el 11.1%, en tanto que el 5.6% restante está formado por oligómeros con una unidad de butadieno y grupos terminales del aceite de soya.

**Tabla 27.** Composición de los productos de transesterificación de los oligómeros de metátesis del hule de las llantas (reacción 2, Tabla 25) empleando aceite de soya como ATC.<sup>a</sup>

No.	$m/z^b$	Tiempo <sup>c</sup>	% <sup>d</sup>	Fórmula <sup>e</sup>	Compuesto	Tipo
1	168	3.65	7.3	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub>	6-dodeceno	<i>S</i>
2	180	4.53	1.8	C <sub>13</sub> H <sub>24</sub>	3,7-tridecatrieno	<i>m = 1</i>
3	210	5.63	3.8	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub>	6-pentadeceno	<i>T</i>
4	222	5.67	3.8	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub>	6,10-hexadecadieno	<i>m= 1</i>
5	242	5.85	4.6	C <sub>13</sub> H <sub>27</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Mirístico	<b>14:0</b>
6	268	7.37	8.9	C <sub>15</sub> H <sub>29</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster de los ác. linoleico/oleico	
7	270	7.38	6.4	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Palmítico	<b>16:0</b>
8	294	7.51	12.1	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13-octadecadienoato de metilo	<i>m= 1</i>
9	298	7.57	1.0	C <sub>17</sub> H <sub>35</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Esteárico	<b>18:00</b>
10	308	7.89	3.0	C <sub>18</sub> H <sub>33</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13-nonadecadienoato de metilo	<i>m= 1</i>
11	320	8.47	6.2	C <sub>19</sub> H <sub>33</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13,17- eicosatrienoato de metilo	<i>m= 2</i>
12	337	9.89	18.3	C <sub>21</sub> H <sub>37</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,12, 16-docosatrienoato de metilo	<i>m= 1</i>
13	346	10.10	16.3	C <sub>21</sub> H <sub>35</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13,16,19-docosatetraenoato de metilo	<i>m= 1</i>
14	350	10.36	5.3	C <sub>21</sub> H <sub>39</sub> COOCH <sub>3</sub>	9,13-docosadienoato de metilo	<i>m=1</i>
15	356	11.16	1.2	C <sub>21</sub> H <sub>45</sub> COOCH <sub>3</sub>	Éster del ác. Behénico	<b>22:00</b>

<sup>a</sup> Determinada por CG/EM (IE), <sup>b</sup> Relación masa/carga, <sup>c</sup> Tiempo de retención [minutos], <sup>d</sup> % de abundancia, <sup>e</sup> Fórmula mínima

Así, de acuerdo a los productos mostrados en las Tablas 26 y 27, se puede observar que en ambos casos fue obtenida una composición similar; tanto para los productos de transesterificación de los oligómeros de metátesis de las llantas (Tabla 27), como para los productos obtenidos de la transesterificación de los oligómeros de metátesis de los hules industriales (copolímero SBS, Tabla 26).

Por otro lado, un parámetro importante en los biocombustibles es el contenido de azufre y por ello, fue determinada la composición por análisis elemental para los productos de transesterificación, obtenidos de los oligómeros de las llantas de desecho (reacción 7, Tabla 25). Así, los resultados mostrados en la Tabla 28 indican que los ésteres metílicos están 100% libres de azufre. Esto puede ser explicado porque los oligómeros transesterificados provenía de un proceso de metátesis, en el que no todo el hule había sido degradado, por lo que el azufre permaneció con el hule residual. Esta situación es completamente favorable para el uso de los productos obtenidos, sobre todo para la elaboración de biocombustibles.

**Tabla 28.** Composición los productos de la reacción 2, Tabla 25.

ELEMENTO	% <sup>a</sup>
Nitrógeno	1.466454
Carbono	85.577945
Hidrógeno	12.955599
Azufre	0.000000

<sup>a</sup> - Determinada por análisis elemental.

Otro parámetro importante en los biocombustibles es el índice de yodo, el cual hace referencia a las insaturaciones presentes y es definido como, los gramos de yodo que pueden ser fijados por 100 gramos de grasa. Así, a los productos de transesterificación mostrados en la Tabla 25 se les determinó el índice de yodo empleando el Método Hanus, siguiendo el procedimiento descrito en la Parte Experimental (capítulo 2). Para ello, las muestras se hicieron reaccionar con un exceso de reactivo Hanus (IBr) y el yodo residual fue titulado empleando una solución estandarizada de tiosulfato de sodio (concentración 0.1360 N) y almidón como indicador. Las titulaciones fueron hechas por triplicado. Así mismo, fue realizada la titulación (por triplicado) de un blanco, para conocer la cantidad de yodo inicialmente agregado con el reactivo Hanus. Las cantidades de tiosulfato empleadas en las titulaciones del blanco fueron: 2.83 ml, 2.90 ml y 2.82 ml; por lo que el promedio es 2.85 ml = **A**. Así, el índice de yodo fue calculado empleando la siguiente ecuación y, en la Tabla 29 son mostrados los resultados obtenidos.

$$\text{Índice de yodo} = \frac{(A - B) (N) 12.69}{M}$$

*donde:*

- A** – mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleados en la titulación del blanco
- B** – mL de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> empleados en la titulación de la muestra
- M** – g de la muestra
- N** – Normalidad de la solución de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

**Tabla 29.** Resultados de las titulaciones y determinación del índice de yodo.

No.	Ésteres metílicos obtenidos de:	M [g] Masa de la muestra	B [ml] Volumen de tiosulfato gastado	Índice de yodo	Índice de yodo (promedio)
1	Soya	0.0397	0.65	95	97
		0.0388	0.53	103	
		0.0410	0.66	92	
2	Oligómeros PB	0.0367	0.73	99	98
		0.0364	0.73	100	
		0.0390	0.67	96	
3	Oligómeros HNT	0.0387	0.66	97	103
		0.0317	0.81	110	
		0.0346	0.78	102	
4	Oligómeros HNG	0.0382	0.65	99	101
		0.0350	0.72	104	
		0.0357	0.74	101	
5	Oligómeros SBS-30	0.0363	0.77	98	97
		0.0386	0.72	95	
		0.0362	0.75	99	
6	Oligómeros SBS-21	0.0375	0.72	98	98
		0.0380	0.75	95	
		0.0370	0.68	101	
7	Oligómeros llanta Reacción 3 (Tabla 21)	0.0340	0.77	105	97
		0.0381	0.71	96	
		0.0400	0.75	90	
8	Oligómeros llanta Reacción 4 (Tabla 21)	0.0362	0.79	97	99
		0.0363	0.78	98	
		0.0355	0.75	102	
9	Oligómeros llanta Reacción 5 (Tabla 21)	0.0344	0.85	100	98
		0.0361	0.71	102	
		0.0405	0.65	94	
10	Oligómeros llanta Reacción 6 (Tabla 21)	0.0360	0.80	98	97
		0.0380	0.79	93	
		0.0370	0.68	101	

Los resultados de la Tabla 29 mostraron que el índice de yodo para los FAMES del aceite de soya es 97, en tanto que para los ésteres metílicos obtenidos de la transesterificación de los oligómeros de metátesis, varía entre 98-100; siendo estos valores muy similares, pero lo más importante es que cumplen con lo establecido en la Norma europea EN 14214-03, en donde el valor máximo permitido para éste parámetro es 120. Así, tanto en la Norma europea EN 14214-03 como en la americana A.S.T.M. D 6751-02 es valuada la calidad de los biocombustibles como el biodiesel. Ambas normas son mostradas en el Apéndice.

Los resultados obtenidos muestran la factibilidad de efectuar la degradación vía metátesis de los hules naturales, industriales y de las llantas de desecho; empleando aceite de soya como ATC, para obtener oligómeros solubles, con bajo peso molecular. Así, estos oligómeros (mezcla de triésteres/oligómeros) al ser transesterificados dieron origen a la mezcla ésteres metílicos/oligómeros, los cuales cumplen con el índice de yodo enunciado en la norma europea (EN 14214-03) y en la mayoría de los casos están 100% libres de azufre (reacciones 2-7, Tabla 25). Por estas características: peso molecular, estructura, índice de yodo, azufre total, monoglicéridos y diglicéridos libres; los productos obtenidos de la transesterificación, de los oligómeros de metátesis (hules naturales e industriales con aceite de soya), tiene potencial aplicación para la elaboración de biocombustibles.

Finalmente, los catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio (Grubbs), son una parte crucial en todo este proceso de transformación y ellos presentan una desventaja muy importante, tienen un alto costo, entre otras cosas, debido a que son obtenidos a través de una ruta peligrosa. Por esta razón, este proceso no podría ser empleado a escala mayor, a pesar de tenerse otras ventajas como: las reacciones ocurren prácticamente sin disolventes y que no se genera ningún tipo de subproducto o desecho tóxico. Así, debido a esta situación, se propuso remplazar los catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio (Grubbs), por otro tipo de complejos que sean igualmente activos pero más accesibles: los catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio.

## CAPÍTULO 8

---

### *Conclusiones*

---

En la presente investigación fue realizado el estudio experimental de la degradación vía metátesis de hules naturales e industriales, así como desechos a base de hules, empleando olefinas y sustancias naturales; con la finalidad de obtener productos de alto valor comercial. Así, fueron obtenidas las siguientes conclusiones:

I- Al emplear maleato de dimetilo como ATC en la degradación vía metátesis del HN y del *cis*-1,4-PB, en presencia de catalizador de Grubbs de la segunda generación; es posible obtener como productos oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi.

- La olefina maleato de dimetilo permite controlar en cierto grado el peso molecular de los oligómeros variando la relación hule/ATC; pero no permite un control total del peso molecular de los oligómeros, siendo superior el peso molecular experimental al peso teórico. Así, no fue posible la obtención del dieno monomérico.
- La diferencia entre ambos peso moleculares se debe a que durante la degradación por metátesis vía intermolecular, se presenta la formación de oligómeros cíclicos (trímero cíclico) por metátesis intramolecular; pero mucho más importante, por la complejación del carbonilo de la olefina con el rutenio del catalizador, provocando su inhibición.
- Estos resultados fueron confirmados mediante la metátesis cruzada entre el maleato de dimetilo y el *cis*-3-metil-2-penteno (modelo de HN), empleado catalizador de Grubbs de la segunda generación.

II- A pesar de que el  $\beta$ -pineno es una olefina que representa un reto para la metátesis olefínica, ésta demostró participar eficazmente como ATC, en la degradación del *cis*-1,4-PB y HN. Cabe mencionar que el HN también representa un reto para la metátesis porque

posee un sustituyente alquilo unido directamente al doble enlace carbono-carbono y por las impurezas que contiene. Los rendimientos obtenidos en las reacciones son superiores al 90% y éstas transcurren en pocas horas, incluso sin disolventes.

- Así, los productos obtenidos son oligómeros de bajo peso molecular constituidos por tres tipos de productos: *a*- oligómeros con grupos funcionales terminales monoterpeneo (más abundantes 40-45%), *b*- oligómeros con dos grupos terminales metileno (11-15%) y *c*- oligómeros con dos grupos terminales monoterpeneo. Los productos obtenidos son de un especial interés por que pueden ser empleados en la elaboración de biocombustibles y de diversos productos químicos.
- La participación del HN en estas reacciones fue confirmada por la metátesis cruzada del  $\beta$ -pineno con *cis*-3-metil-2-penteno (un modelo de hule natural), obteniéndose resultados similares.
- Además, se encontró que el  $\beta$ -pineno no experimenta reacciones secundarias como *self*-metátesis o isomerización en  $\alpha$ -pineno, *D*-limoneno u otros terpenos.
- Sin embargo, se encontró que durante la degradación intermolecular de los hules, se presentan tres reacciones secundarias: *a*- formación del trímero cíclico con conformación *trans* (11-12%) por degradación vía metátesis intramolecular de los hules, *b*- formación de oligómeros de mayor peso molecular vía ADMET y *c*- formación de etileno vía metátesis cruzada (CM). Así, el  $\beta$ -pineno participa en degradación vía metátesis y permite obtener oligómeros de bajo peso molecular y estructura definida.
- Otras ventajas de emplear  $\beta$ -pineno en las degradaciones vía metátesis de los hules, es que este es un recurso natural renovable, que tiene toxicidad despreciable a comparación de otros ATC y que pueden fungir como disolvente y como ATC.

**III-** El aceite de soya está constituido por triésteres de ácidos grasos, por lo que contiene una gran cantidad de grupos carbonilos en su estructura, que pueden desactivar los catalizadores de metátesis. A pesar de ello, se confirmó satisfactoriamente su participación

en reacciones de metátesis al ser empleado como ATC en la degradación del HNG y HNT, el *cis*-1,4-PB y los copolímeros SBS 30% y SBS 21% de estireno; empleando catalizadores de la primera y segunda generación, en presencia o ausencia de disolventes.

- Los resultados mostraron que en todos los casos los diversos hules pueden ser degradados con rendimientos superiores al 90%, excepto el HNT con catalizador de la primera generación, en donde el rendimiento fue del 80%.
- Los productos obtenidos están formados por: *i*- triésteres con unidades de butadieno o isopreno en su estructura, *ii*- oligómeros con unidades butadieno o isopreno y grupos terminales del aceite y, *iii*- oligómeros formados por *self*-metátesis del aceite de soya.
- En el caso de la degradación del copolímero SBS, además de los 3 tipos productos mencionados anteriormente, es posible separar los microbloques de PS, al degradarse el PB.
- Por sus características, las mezclas de productos obtenidos de la metátesis, pueden ser transesterificados, convirtiéndose los triésteres en ésteres metílicos. Así, las mezclas de productos mostraron la siguiente composición: *a*- 15% oligómeros de los cuales el 10% son productos de *self*-metátesis del aceite y 5% oligómeros de butadieno o isopreno y; *b*- 85% ésteres metílicos de los cuales el 15% son saturados y el 70% son insaturados.
- Así, los productos obtenidos pueden ser empleados en la síntesis de productos de alto valor comercial, por ejemplo pueden ser empleados como materia prima para la síntesis de biocombustibles y, por tal motivo fue determinado el índice de yodo, confirmándose que este es similar al del biodiesel.
- La formación de oligómeros fue confirmada por la reacción de *self*-metátesis del aceite de soya, detectándose y cuantificándose: 6-dodeceno, 6-pentadeceno, 9-octadieno, 3-noneno, 3-dodeceno y 6-trideceno.

IV- Se realizó la degradación vía metátesis del hule de las llantas empleado catalizadores carbenos alquilidenos de rutenio (primera y segunda generación), sin disolvente, en presencia de diversas olefinas funcionalizadas como: 1,7-octadieno,  $\beta$ -pineno, maleato de dimetilo y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno. Los resultados mostraron que empleando catalizador de la primera generación son obtenidos rendimientos bajos, sin embargo, empleado catalizador de la segunda generación los rendimientos son altos.

- Así, cuando se empleó 1,7-octadieno como ATC se logró degradar el hule hasta obtener un rendimiento del 98% y, la mezcla de productos están formada por dos fracciones: *a*- una fracción de oligómeros con bajo peso molecular y, *b*- una fracción de alto peso molecular constituida principalmente por los microbloques de PS. Además, se observó que el 1,7- octadieno no controla el peso molecular de los oligómeros por ser una olefina  $\alpha,\omega$ -funcionalizada y experimentar reacciones de *self*-metátesis, formándose etileno como un subproducto.
- Cuando se empleó  $\beta$ -pineno como ATC, el rendimiento fue del 78% y los productos obtenidos son: *a*- oligómeros de bajo peso molecular constituidos por unidades de butadieno y grupos terminales monoterpeno y *b*-hule no degradado con un % de hinchamiento mayor al del hule inicial.
- Cuando fue empleado maleato de dimetilo como ATC, los productos obtenidos son de dos tipos: *a*-hule sin degradar con un % de hinchamiento mayor al del hule inicial y *b*- oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi. Así, ésta olefina participa en metátesis formando oligómeros de bajo peso molecular, peso con bajos rendimientos, apenas del 43%; debido a la cercanía del grupo carbonilo con el doble enlace.
- Cuando las degradaciones fueron realizadas en presencia de *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, los rendimientos obtenidos fueron a penas del 66%, a diferencia de los reportes existentes para esta olefina con hules naturales e industriales (90%); esto es debido a que durante la reacción se presenta la isomerización *cis/trans* de la olefina. % *cis/trans* = 40/60.

**V-** Por otro lado, fue realizada la degradación de hule de las llantas de desecho, sin disolvente, empleando los catalizadores complejos carbenos alquilidenos de rutenio (primera y segunda generación) y aceite de soya como ATC. Cuando fue empleado el catalizador de la primera generación el % de degradación fue del 50% y los productos obtenidos fueron: *a*- oligómeros líquidos, solubles, de bajo peso molecular y *b*-hule reutilizable con un % de hinchamiento mayor que el inicial. Cuando fue empleado el catalizador de la segunda generación, los rendimientos fueron del 98% lográndose la degradación completa del hule. Los oligómeros obtenidos de éstas reacciones fueron transesterificados por catálisis homogénea básica, obteniéndose rendimientos altos (90%) y una mezcla de productos formada por ésteres metílicos y oligómeros, los cuales por sus características pueden ser empleados en la elaboración de biocombustibles, entre otros productos.

**VI -** Por otro lado, fueron sintetizados satisfactoriamente nuevos catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio, empleando fenil acetileno y *p*-cloro fenil acetileno como fuentes carbenos. Así, fueron sintetizados dos complejos carbenos vinilidenos de rutenio, con rendimientos del 73-93% y uno más fue preparado in situ y; todos ellos fueron empleados en la degradación del hule de las llantas, en presencia de aceite de soya como ATC, obteniéndose rendimientos ligeramente superiores a los mostrados por el catalizador de la primera generación (50-65%).

**VII –** En este trabajo se reporta por primera vez el uso de sustancias naturales como el aceite de soya y el  $\beta$ -pineno, en reacciones de degradación vía metátesis de hules naturales e industriales, así como desechos a base de hules.

## x. PERSPECTIVAS

El objetivo de la presente investigación fue realizar la degradación vía metátesis de los diversos hules y desechos a base hules como las llantas, con la finalidad de obtener productos de alto valor comercial. Las degradaciones fueron realizadas empleando diversas sustancias naturales renovables como el aceite de soya y el  $\beta$ -pineno, en presencia de los catalizadores complejos carbenos alquilidenos y vinilidenos de rutenio; siendo nuestro grupo de investigación pionero en la síntesis de estos últimos. Así, la presente investigación representa la continuación de un trabajo que se ha desarrollado desde hace tiempo y que es el reflejo de nuestro interés y compromiso, por encontrar rutas amigables con el medio ambiente y aplicables industrialmente; que permitan la degradación y el reciclaje de los diversos desechos a base de hules. Como pude observarse, todavía hay mucho que hacer en el ámbito de la investigación y es por ello que se propone lo siguiente:

- Continuar con la síntesis de los nuevos catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio, empleando diversos derivados de fenil acetileno como fuente de carbenos. Esto permitirá contar con catalizadores más baratos y disponibles para la metátesis.
- Con la finalidad de poder utilizar los catalizadores varias veces es imprescindible desarrollar una ruta que permitan su recuperación. Así, debido a que los catalizadores complejos carbenos vinilidenos de rutenio son estables y actúan de manera viviente en la metátesis, puede efectuarse su recuperación; mediante su recomplejación con un polímero-atrapador formando nuevos complejos con solubilidad diferente a de los productos de la degradación, es decir, insolubles.
- Ha sido demostrado que las degradaciones vía metátesis pueden efectuarse empleando aceites naturales y esenciales. Esto es importante debido a que dichas

sustancias naturales son renovables y exhiben una baja toxicidad; por lo que los productos obtenidos además de su de alto valor comercial, pueden ser biodegradables. En este sentido se propone emplear otros aceites naturales, sin valor alimenticio. Por ejemplo, el aceite de hueso de aguacate, el aceite del piñoncillo mexicano, el aceite de palma, los aceites extraídos de las microalgas, etc. En lo que respecta al los aceites esenciales, puede ser empleados otros terpenos como el *D*-limoneno, un subproducto de la industria de los cítricos.

- Después de la degradación vía metátesis de los hules y desechos a base de hules y de la transesterificación de los oligómeros, fue obtenida una mezcla de oligómeros y ésteres metílicos; que puede ser empleada como materia prima para la elaboración de biocombustibles. Sin embargo, antes de ello hace falta realizar una caracterización completa determinado otros parámetros importantes como el índice de cetano, el índice de acidez, el contenido de agua, etc.

## **xi. REFERENCIAS**

- [1] – Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: California, **1997**, capítulos 1, 15, 16 y 17.
- [2] – Banks, R. L.; Bailey, G. C. *Ind. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170.
- [3] – Brzezinska, K. R.; Schitter, R.; Wagner, K. B. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1544.
- [4] – Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1996**, *34*, 3327.
- [5] – Kaptejin, F.; Homburg, E.; Van der Stten, J.; Mol, J. C. *J. Chem. Thermodyn.* **1983**, *15*, 147.
- [6] – Kaptejin, F.; Van der Stten, J.; Mol, J. C. *J. Chem. Thermodyn.*, **1983**, *15*, 143.
- [7] – Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron*, **1998**, *54*, 4413.
- [8] – Standard Oil co.; Peters, E. F.; Evering, B. L. *Patente US* 2963447, **1960**.
- [9] – Calderon, N.; Olfsead, E. A.; Judy, W. A. *J. Polym. Sci. A-1* **1967**, *5*, 2209.
- [10] – Davison, T. A.; Wagener, K. B. *Materials Science and Technology series*; Wiley- VCH: Wienheim, **1999**, pp. 105.
- [11] – Mol, J. C.; Moulijn, J. A.; Boelhouwer, C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1968**, *11*, 633.
- [12] – Calderon, N.; Olfsead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 4133.
- [13] – Lewandos, G. S.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 7087.
- [14] – Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 2538.
- [15] – Hérisson, J. L.; Chauvin, Y. *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.
- [16] – Fischer, E. O.; Maasbol, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 580.
- [17] – Natta, G.; Dall'Asta, G.; Mazzanti, G. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1964**, *3*, 723.
- [18] – Dolgoplosk, B. A.; Makovetsky, K. L.; Tiniakova, E. I. *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1972**, *202*, 871.
- [19] – Soufflet, J. P.; Commereuc, D.; Chauvin, Y. *C. R. Acad. Sc. Paris* **1973**, *276*, 169.
- [20] – Grubbs, R. H.; Burk, P. L.; Carr, D. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3265.
- [21] – Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, *97*, 1592.
- [22] – Rouhi, A. M. *Chemical & Engineering New* **2002**, *80*, 29.
- [23] – McGinnis, J.; Katz, T. J.; Hurwitz, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 605.
- [24] – Katz, T. J.; McGinnis, J.; Craig, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1976**, *98*, 606.
- [25] – Katz, T. J.; Lee, S. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.* **1976**, *47*, 4247.

- [26] – Katz, T. J.; Acton, N. *Tetrahedron Lett.*, **1976**, *47*, 4251.
- [27] – Wengrovius, J. H.; Sancho, J.; Schrock, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3932.
- [28] – Masuda, T.; Sasaki, N.; Higashimura, T. *Macromolecules*, **1975**, *8*, 717.
- [29] – Schrock, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [30] – Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J. *J. Mol. Catal.* **1980**, *8*, 73.
- [31] – Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Shocll, M.; Grubbs, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783.
- [32] – Mori, K. *Tetrahedron*, **2009**, *65*, 2798.
- [33] – Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
- [34] – Miller, S. J.; Blackwell, H. E.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 9606.
- [35] – Fraser, C.; Grubbs, R. H. *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7248.
- [36] – Scholl, M.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1425.
- [37] – Tlenkopatchev, M. A.; Martínez, V. S.; Fomine, S. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 4817.
- [38] – Gutiérrez, S.; Fulgencio, A.; Tlenkopatchev, M. A. *J Chem Thermodyn.* **2006**, *38*, 383.
- [39] – Gutiérrez, S.; Martínez, V. S.; Tlenkopatchev, M. A. *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 29.
- [40] – Fomine, S.; Vargas, J.; Tlenkopatchev, M. A. *J Mol Catal A: Chem.* **2005**, *236*, 156.
- [41] – Bazan, G. C.; Schrock, R. R.; Cho, H. N.; Gibson, V. C. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4495.
- [42] – Vargas, J.; Sánchez, C. E.; Tlenkopatchev, M. A. *European Polym. J.* **2004**, *40*, 1325.
- [43] – Perrott, M. G.; Novak, B. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1817.
- [44] – Conticello, V. P.; Gin, D. L.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9708.
- [45] – Patton, P. A.; Lillya, C. P.; McCarthy, T. J. *Macromolecules* **1986**, *19*, 1266.
- [46] – Risse, W.; Wheeler, D. R.; Cannizzo, L. F.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3205.
- [47] – Royappa, A. T.; Saunders, R. S.; Rubner, M. F.; Cohen, R. E. *Langmuir* **1998**, *14*, 6207.
- [48] – Vargas, J.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Gaviño, R.; Fe-Laguna, M.; López-González, M.; Riande, E. *Macromolecules* **2007**, *40*, 563.
- [49] – Lynn, D. M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 1627.
- [50] – Nomura, K.; Schrock, R. R. *Macromolecules*, **1996**, *29*, 540.
- [51] – Fomine, S.; Vargas, J.; Tlenkopatchev, M. A. *Organometallics* **2005**, *24*, 5696.
- [52] – Ji, S.; Hoye, T. R.; Macosko, C. W. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5485.
- [53] – Morita, T.; Maughon, R.; Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 6621.
- [54] – Hillmyer, M. A.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 718.
- [55] – Thomas, R. M.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2010**, *43*, 3705.
- [56] – Bielawski, C. W.; Scherman, O. A.; Grubbs, R. H. *Polymer* **2001**, *42*, 4939.

- [57] – Hillmyer, M. A.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1993**, *26*, 872.
- [58] – Maughon, B. R.; Morita, T.; Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 1929.
- [59] – Bielawski, C. W.; Benítez, D.; Morita, T.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8610.
- [60] – Hillmyer, M. A.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1996**, *28*, 8662.
- [61] – Vargas, J.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; López-González, M.; Riande, E. *J. Memb. Sci.* **2010**, *361*, 78.
- [62] – Vargas, J.; Martínez, A.; Santiago, A. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Gaviño, R.; Aguilar-Vega, M. *J. Fluorine Chem.* **2009**, *30*, 162.
- [63] – Zuluaga, F.; Wagener, K. B.; Matloka, P. *Rev. Acad. Colomb. Cienc.* **2005**, *39*, 290.
- [64] – Wagener, K. B.; Gómez, F. J. *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*; Elsevier (Pergamon): Oxford, 2008, pp. 48-52.
- [65] – Marmo, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2137.
- [66] – Nubel, P. O.; Lutman, C. A.; Yokelson, H. B. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7000.
- [67] – Wagener, K. B.; Nel, J. G.; Konzelman, J.; Boncella, J. M. *Macromolecules* **1990**, *23*, 5155.
- [68] – Korshak, Y. V.; Tlenkopatchev, M. A.; Dolgoplosk, B.A.; Avdeikina, E. G.; Kutepov, D. F. *J. Mol. Catal.* **1982**, *15*, 207.
- [69] – Kress, J.; *J. Mol. Catal.* **1995**, *102*, 7.
- [70] – Thorn-Csányi, E.; Hammer, J.; Pflug, K. P.; Zilles, J. U.; *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1043.
- [71] – Tlenkopatchev, M. A.; Barcenás, A.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **1999**, *8*, 581.
- [72] – Tlenkopatchev, M. A.; Barcenás, A.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 44.
- [73] – Lapinte, V.; Fontaine, L.; Montebault, V.; Campistron, I.; Reyx, D. *J Mol Catal A*, **2002**, *190*, 117.
- [74] – Brosse, J. C.; Campistron, I.; Derouet, D.; Hamdaoui, A. E.; Houdayer, S.; Reyx, D.; Ritoit-Gillier, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, *78*, 1461.
- [75] – Solanky, S. S.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilar, J-F. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1057.
- [76] – Tlenkopatchev, M. A.; Barcenás, A.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 729.
- [77] – Gutiérrez, S.; Martínez, V. S.; Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *83*, 149.
- [78] – Grubbs, R. H.; Nguyen, S. T. *Patente US 5728917*, **1998**.
- [79] – Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. TESIS de Licenciatura, UNAM (México), **2004**.
- [80] – Marmo, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1995**, *28*, 2602.

- [81] – Marmo, J. C.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2137.
- [82] – Solanky, S. S.; Campistrone, I.; Laguerre, A.; Pilar, J-F. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1057.
- [83] – Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2036.
- [84] – Truett, W. L.; Johnson, D. R.; Robinson, M. I.; Montague, B. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2337.
- [85] – Mühlebach, A.; Bernhard, P.; Bühler, N.; Karlen, T.; Ludi, A.; *J. Mol. Catal.* **1994**, *90*, 143.
- [86] – Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 960.
- [87] – Kress, J.; Osborn, J. A.; Amir-Ebrahimi, V.; Ivin, K. J.; Rooney, J. J. *J. Am. Chem. Soc. Commun.* **1998**, 1164.
- [88] – Johnson, K. L.; Virgil, S. C.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5384.
- [89] – Schrock, R. R.; Murdzek, J. S.; Bazan, G. C.; Robbins, J.; DiMare, M.; O'Regan, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3875.
- [90] – Wagener, K. B.; Brzezinska, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5273.
- [91] – Patton, Jt.; Boncella, J. M.; Wagener, K. B. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3862.
- [92] – Bazan, G. C.; Khosravi, E.; Schrock, R. R.; Feast, W. J.; Gibson, V. C.; O'Regan, M. B.; Thomas, J. K.; Davis, W. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8378.
- [93] – Bazan, G. C.; Oskam, J. H.; Nam Cho, H.; Park, L. Y.; Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6899.
- [94] – Trnka, T. M.; Grubbs, R. H. *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18.
- [95] – Grubbs, R. H.; Johnson, L. K. Nguyen, S. T. *Patente US 5342909*, **1994**.
- [96] – Sanford, M. S.; Ulman, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 749.
- [97] – Grubbs, R. H. *Tetrahedron* **2004**, *60*, 7117.
- [98] – Opstal, T.; Vepoort, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *200*, 49.
- [99] – Stüer, W.; Weberndörfer, B.; Wolf, J.; Werner, H. *Dalton Trans.* **2005**, *10*, 1796.
- [100] – Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. Ph. D. Thesis, California Institute of Technology, **2003**.
- [101] – Hillmyer, M. A.; Laredo, W. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6311.
- [102] – Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5765.
- [103] – Dias, E. L.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3887.
- [104] – Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 3974.
- [105] – Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
- [106] – Fürstner, A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012.

- [107] – Schawab, P.; France, M. B.; Ziller, J. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2039.
- [108] – Maas, G. *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 183.
- [109] – Davies, H. M.; Loe, O. *Synthesis* **2004**, *16*, 2595.
- [110] – Bazan, G. C.; Schrock, R. R.; O'Regan, M. B. *Organometallics* **1991**, *10*, 1062.
- [111] – Baratta, W.; Herrmann, W. A.; Kratzer, R. M.; Rigo, R. *Organometallics* **2000**, *19*, 3664.
- [112] – Maughon, B. R.; Grubbs, R. H. *Macromolecules*, **1997**, *30*, 3459.
- [113] – Buchowicz, W.; Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *148*, 97.
- [114] – Despagnet-Ayoub, E.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **2005**, *24*, 338.
- [115] – Hejl, A.; Scherman, O. A.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **2005**, *38*, 7214.
- [116] – Kawai, T.; Shida, Y.; Yoshida, H.; Abe, J.; Iyoda, T. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *190*, 33.
- [117] – Scholl, D.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *Org. Lett.* **1999**, *1*, 953.
- [118] – Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
- [119] – Tlenkopatchev, M. A.; Barcenas, A.; Joachin, H. *Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts. 5th Pacific polymer conference*, **1997**, 451.
- [120] – Pineda, C. A.; Tlenkopatchev, M. A. TESIS de doctorado, UNAM (México), **2002**.
- [121] – Gonzalez, M. V.; Pineda, C. A.; Canseco, M-A.; Tlenkopatchev, M. A. *Reactive & Functional Polymers* **2001**, *49*, 145.
- [122] – Katayama, H.; Ozawa, F. *Chem. Lett.* **1998**, *67*, 8.
- [123] – Katayama, H.; Ozawa, F. *Organometallics* **1998**, *17*, 5190.
- [124] – Pineda, C. A.; Tlenkopatchev, M. A.; Ogawa, T.; Nakayawa, T. *J. Polymer* **2002**, *34*, 49.
- [125] – Fischer, E. O.; Maasböl, A. *Angew. Chem. Int.* **1964**, *3*, 580.
- [126] – Koppel, H. C. *Chem. Eng. News*, **1976**, *54*, 5.
- [127] – Dötz, K. H.; Fischer, E. O.; Hofmann, P.; Kreissel, F. R.; Schubert, W. K. *Transition Metal Carbene Complexes*; Verlag Chemie: Deerfield Beach, FL, **1983**.
- [128] – Dötz, K. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587.
- [129] – Schrock, R. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 6796.
- [130] – Taylor, T. E.; Hall, M. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1576.
- [131] – Schrock, R. R. *Science* **1983**, *219*, 13.
- [132] – Gallop, M. A.; Roper, W. R. *Adv. Organomet. Chem.* **1986**, *25*, 121.
- [133] – Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *213*, 39.
- [134] – Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
- [135] – Blechert, S. *Pure Appl. Chem.* **1999**, *71*, 1393.

- [136] – Phillips Petroleum Co. *Hydrocarbon process* **1967**, 46, 232.
- [137] – Scott, A. *Chemical Week* **1999**, 3, 41.
- [138] – Shell International Chemical Co. SHOP-Linear Alpha Olefins (company publications), **1982**.
- [139] – Banks, L. *J. Mol. Cat.*, **1980**, 8, 269.
- [140] – Singh, O. M. *J of Science and Industrial Research* **2006**, 65, 957.
- [141] – Marbach, A.; Hupp, R. *Rubber World*; **1989**, 30.
- [142] – Diedrich, K. M.; Burns, B. J. *Polym. Recycling* **1999**, 4, 237.
- [143] – *European Chemical News*, **2000**, 25, 20.
- [144] – Breslow, D. S. *CHETECH* **1990**, 20, 540.
- [145] – Mol, J. C. *Green Chem.* **2002**, 4, 5.
- [146] – Boelhouwer, C.; Mol, J. C. *Prog. Lipid. Res.* **1985**, 24, 243.
- [147] – Mol, J. C. *Topics in catalysis* **2004**, 27, 95.
- [148] – Rouhi, A. M. *Chemical Engineering News*, **2002**, 80, 29.
- [149] – Lloyd, F.-E. *Guayule (Parthenium Argentum Gray): A rubber plant of the Chihuahuan desert*; J a Lippincott Company: Philadelphia, **1942**.
- [150] – Jasso-Rodríguez, D.; Ángulo-Sánchez, J. L.; Rodríguez, R. *Industrial Crops and Products* **2006**, 24, 3, 296.
- [151] – McGinnies, W. G. *Overview of guayule programs. In: Guayule, Reencuentro en el desierto*; CIQA Saltillo: México, **1978**, pp. 15–70.
- [152] – Wright, N. G.; Fansler, S.; Lancewell, R. D. *Guayule economics*; Office of Arid Lands Studies: Tucson, AZ, **1991**, pp. 351–365.
- [153] – Barcenas, A.; Tlenkopatchev, M. A. TESIS de Licenciatura, UNAM (México), **1999**.
- [154] – Arcos-Garfías, J. A.; Tlenkopatchev, M. A. TESIS de Licenciatura, UANM (México) **2001**.
- [155] – *IRSG: Estadísticas del International Rubber Study Group* **2010**, Vol. 64, núm. 10-12.
- [156] – Plan rector del comité Nacional Sistema producto Hule. Gobierno de Veracruz, Tabasco Y Chiapas, 23 septiembre **2009**.
- [157] – Gillier-Rioit, S.; Reyx, D.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Singh, R. P. *J. of Applied Polym. Sci.* **2003**, 87, 42.
- [158] – Brosse, J. C.; Campistron, I.; Derouet, D.; El Hamdaoui, A.; Houdayer, S.; Reyx, D.; Ritoit-Gillier, S. *J. of Applied Polym. Sci.* **2000**, 78, 1461.
- [159] – Mohd, N. H.; Ebdon, J. R. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, 23, 143.

- [160] – Stevens, P. M. *Polymer Chemistry: an Introduction*, 3<sup>rd</sup> Ed; Oxford University Press: New York, **1999**, pp. 35-37, 169-170, 189-190, 252-254, 476-479.
- [161]– Ramos de Valle, L. F.; Sánchez, V. S. *Vulcanización y Formulación de Hules*, Ed. Limusa, Primera edición, **2003**.
- [162] – IISRP: Instituto Internacional de Productores de Hule Sintético. Página de Internet: <http://www.iisrp.com/synthetic-rubber.html>
- [163] – Odian G, *Principles of Polymerization*, 3<sup>rd</sup> Ed; John Wiley & Sons: New York, **1991**, capítulo 3.
- [164] – Tang, Y. *Patente* US 6590042, **2003**.
- [165] – Adhikari, B; Maiti, S. D. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 909.
- [166] – Maridass, B.; Gupta, B. R. *Polymer Testing* **2004**, 23, 377.
- [167] – Mastral-Lamarca A. M. *Patente* ES 2217899 A1, **2004**.
- [168] – Yang, J. *Patente* CN 1236804, **1999**.
- [169] – Villuendas, R. M.; Mastral-Lamarca, A. M. *Patente* US 5936134, **1999**.
- [170] – Shunsheg, H. *Patente* CN 1184825, **1998**.
- [171] – Tokarz, Z. *Patente* US 2005/0131260 A1, **2005**.
- [172] – Chen, D. T.; Perman, C. A.; Riechert, M. E.; Hoven J. *J. Hazard. Mater.* **1995**, 44, 53.
- [173] – Gallezot, P. *Catal. Today* **2007**, 121, 76.
- [174] – Gandini, A. *Macromolecules* **2008**, 41, 9492.
- [175] – Tanaka, Y.; Hirasawa, H. *Chem Phys Lipids* **1989**, 51, 183.
- [176] – Baldenius, K. U.; von dem Bussche-Huñnefeld, L.; Hilgemann, E.; Hoppe, P.; Stürmer, R. *Encyclopedia of industrial chemistry*; VCHVerlagsgesellschaft: Weinheim, **1966**, vol 7. pp. 478–488, 594–597.
- [177] – Packer, L.; Fuchs, J. *Vitamin E in health and disease*; Marcel Dekker: New York, **1993**, capítulo 9.
- [178] – Breitmaier, E. *Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*; Wiley-VCH: New-York, **2006**, capítulos 1-2.
- [179]– Ruzicka, L. *Proc. Chem. Soc.* London, **1959**, 341.
- [180] – Mathers, R. T.; McMahon, K. C.; Damodaran, K.; Retarides, C. J.; Kelly, D. *Macromolecules* **2006**, 39, 8982.
- [181] – Mathers, R. T.; Damodaran, K.; Rendos, M. G.; Lavrich, M. S. *Macromolecules* **2009**, 42, 1512.
- [182] – Casotti, W. J. *Patente* AR 101840, **2006**.
- [183] – Martínez, L. D. *Patente* EP 2 289 943, **2008**.

- [184] – Wu, W. H.; Foglia, T. A.; Marmer, W. N.; Phillips, J. G. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1999**, *76*, 517.
- [185] –Kaieda, M.; Samukawa, T.; Matsumoto, T.; Ban, K.; Kondo, A.; Shimada, Y.; Noda, H.; Nomoto, F.; Ohtsuka, K.; Izumoto, E.; Fukuda, H. *J. Biosci. Bioeng.* **1999**, *88*, 627.
- [186] – Asfaltos Energéticos S.A. de C.V. *Patente* MX PA04005349 A1, **2005**.
- [187] – Sharma, M. *Patente* US 0094890 A1, **2007**.
- [188] – Pesquera Pacific Star S.A. *Patente* CLP 02534, **2005**.
- [189] – Bhat, R. N. *Patente* US 0260078 A1, **2007**.
- [190] – Ciciulla, J. *Patente* 0023353 A1, **2011**.
- [191] – Haas, M. J.; Bloomer, S.; Scott, K. *Patente* 6399800, **2002**.
- [192] – Wimmer, T. *Patente* US 5399731, **1995**.
- [193] – Tomashino Katsuhiko, T.; Kiyoshi, K. *Patente* JP 206770, **2005**.
- [194] – Lin, V.; Shang-Yi. *World Patent* WO 013551 A1, **2008**.
- [195] – Farid, M. *World Patent* WO 049979 A1, **2006**.
- [196] – Dufek, E. J.; Butterfield, R. O.; Frankel, E. N. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* **1972**, *49*, 302.
- [197] –Noureddini, H.; Zhu, D.; *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1997**, *74*, 1457.
- [198] – Huang, Q.; Huanghon, X.-F. *Patente* CN 1556174, **2004**.
- [199] – Zhang, C. W. *Patente* CN 1775913, **2006**.
- [200] – Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. *Biosci. Bioeng.* **2001**, *92*, 405.
- [201] – Ma, F.; Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, *70*, 1.
- [202] – Srivastava, A.; Prasad, R. *Renew. Sust. Energ. Rev.* **2000**, *4*, 11.
- [203] – Alcántara, R.; Amores, J.; Canoira, L.; Fidalgo, E.; France, M. J.; Naverro, A. *Biomass Bioenerg.* **2000**, *18*, 515.
- [204] – Felly, M. F. *Patente* US 0224005 A1, **2006**.
- [205] – Bulent, K. *World Patent* WO 2007/058636 A2, **2007**.
- [206] – Nakazono, Y. *World Patent* WO 2006/016492 A1, **2006**.
- [207] – Pelly, M. F. *World Patent* WO 2004/085579 A2, **2004**.
- [208] – Seiji, Y.; Masahiro, H.; Tadao, S.; Naohiko, U. *Patente* JP 045056, **2008**.
- [209] – Lastella, J. P. *Patente* US 0081435 A1, **2005**.
- [210] – Raffaele V. A. *Patente* UYP27217, **2003**.
- [211] – Norman J. R. *World Patent* WO 011731 A3, **2008**.
- [212] – Heaven Petroleum operators S.A.; George, S. *Patente* PE 000819, **2006**.
- [213] – Ma, F.; Hanna, M. A. *Biores. Tech.* **1999**, *70*, 1.
- [214] – Lebrón-Parejo, J. D.; García-Ruz, C. *Patente* EP 2278533, **2007**.

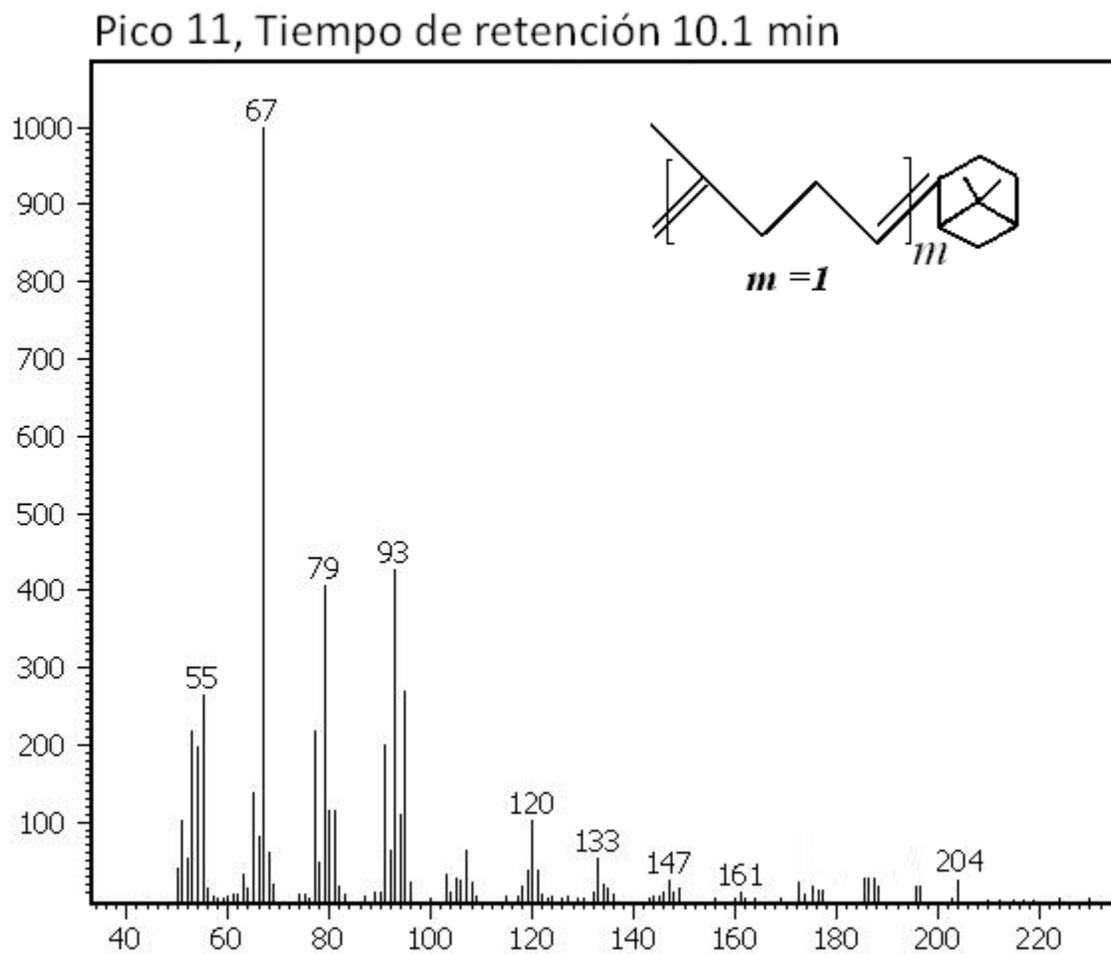
- [215] – Dall'Oglio, E.; Garofalo, M. N.; De Sousa, P. Jr. Patente US 0249851 A1 ó Patente EP 1849854 A1, **2007**.
- [216] – Breccia, F. A. *World Patent* WO 014272 A2, **2003**.
- [217] – Díaz, I.; Mohino, F.; Pérez-Pariente, J.; Sastre, E. *Appl. Catal. A* **2003**, 242, 161.
- [218] – Márquez-Álvarez, C.; Sastre, E.; Pérez-Pariente, J. *Top. Catal.*, **2004**, 27, 105.
- [219] – Kumar Pandey, R.; Kumar, P. *Catal. Commun.* **2007**, 8, 1122.
- [220] – Laszlo, P. *Patente* HU 9900530, **2004**.
- [221] – Corma, A.; Iborra, S.; Miguel, S.; Primo, J. *J. Catal.* **1998**, 173, 315.
- [222] – Choudary, B. M.; Lakshmi Kantam, M.; Venkat Reddy, Ch.; Aranganathan, S.; Lakshmi Santhi, P.; Figueras, F. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2000**, 159, 411.
- [223] – Verziu, M.; Cojocar, B.; Hu, J.; Richards, R.; Ciuculescu, C.; Filip, P.; Parvulescu, V. I. *Green Chem.* **2008**, 10, 373.
- [224] – Bancquart, S.; Vanhove, C.; Pouilloux, Y.; Barrault, J. *Appl. Catal. A* **2001**, 218, 1.
- [225] – Xie, W.; Huang, X. *Catal. Lett.* **2006**, 107, 53.
- [226] – López-Granados, M.; zafra-Poves, M. D.; Martín, A. D.; Mariscal, R.; Cabello, F.; Galisteo.; Moreno-Tost, R.; Santamaría, J.; Fierro, J. L. *Appl. Catal. B* **2007**, 73, 317.
- [227] – Suppes, J. G.; Buchwinkel, K.; Lucas, S.; Botts, J. B.; Máson, M. H.; Heppert, J. A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2001**, 78, 139.
- [228] – Kim, H. J.; Kang, B. S.; Kim, M. J.; Park, Y. M.; Kim, D. K.; Lee, J. S.; Lee, K. Y. *Catal. Today* **2004**, 93, 315.
- [229] – Portnoff, M. A.; Purta, D. A.; Nasta, M. A.; Zhang, J.; Pourarian. F. *Patente* US 0274065 A1, **2005**.
- [230] – Hongda, D. *Patente* CN 1850945, **2006**.
- [231] – Rodríguez, J. A.; Anguiano, R.; Santoyo, M.; Universidad Autónoma de Nuevo León.
- [232] – Norma Europea EN 14214-03, para regular la calidad de los biocombustibles.
- [233] – Bauí, D. S. *Química de los alimentos*, 4 ed.; Pearson: México, **2006**, pp. 262.
- [234] – Clarck, J. M. Jr. *Bioquímica Experimental*, 1<sup>er</sup> ed.; Acribia: México, **1966**, pp. 65.
- [235] – Plummer, D. T. *An Introduction to Practical Biochemistry*, 2<sup>da</sup> ed.; McGraw Hill: México, **1978**, pp. 207-211.
- [236] – Skook, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J. *Fundamentos de Química analítica*, 4<sup>ta</sup> ed; Reverté: España, **2001**, capítulo 20.
- [237] – Skoog, D. A.; West, D. M. *Introducción a la Química analítica*, Reverté: España, **1986**, pp. 442-459.
- [238] – Harris, D. *Análisis Químico Cuantitativo*, 3<sup>era</sup> ed; Reverté: España, **2007**, pp. 378.

- [239] – Maridass, B.; Gupta, B. R. *Polymer Testing* **2004**, *23*, 377.
- [240] – Kébir, N.; Morandi, G.; Campistrone, I.; Laguerre, A.; Pilard, J-F. *Polymer* **2005**, *46*, 6869.
- [241] – Kébir, N.; Morandi, G.; Campistrone, I.; Laguerre, A.; Pilard, J-F. *Polymer* **2005**, *46*, 6844.
- [242] – Dombrow, B. A. *Polyurethanes*, 2<sup>nd</sup> ed; Chapman and Hall: London, **1965**.
- [243] – Brosse, J. C.; Derouet, D.; Epailard, F.; Soutif, J. C. *Adv. Polym. Sic.* **1987**, *81*, 167.
- [244] – Hillmeyer, M. A.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1996**, *28*, 8662.
- [245] – Fomine, S.; Tlenkopatchev, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *690*, 5189.
- [246] – Ulman, M.; Belderrain, R. T.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **2000**, *41*, 4689.
- [247] – Fomine, S.; Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694*, 3287.
- [248] – Chatterjee, A. K.; Grubbs, R. H. *Handbook of metathesis—Applications in organic synthesis*, vol. 2, Wiley-VCH: Weinheim (Germany), **2003**, pp. 61, 246–295.
- [249] – Thorn-Csanyi, E.; Zilles, J. *J Mol Catal A* **2002**, *190*, 85.
- [250] – Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Prog Polym Sci.* **2007**, *32*, 1.
- [251] – Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. *Polym. Bull.* **2011**, *66*, 1029.
- [252] – Thorn-Csanyi, E.; Hammer, J.; Pflug, K. P.; Zilles, U. *Macromol. Chem. Phys.* **1995**, *96*, 1043.
- [253] – Thorn-Csanyi, E.; Ruhland, K. *Macromol. Chem. Phys.* **1999**, *200*, 1662.
- [254] – Breitmaier, E. *Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones*; Wiley-VCH: New York, **2006**, pp. 121.
- [255] – Snider, B. B. *Acc. Chem. Res.* **1980**, *13*, 426.
- [256] – Sanford, M. S.; Love, J. A.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6543.
- [257] – Ikeda, H.; Matsumoto, S.; Enyo, H. *ACS Symposium series 1977*; Am. Chem. Soc.: Washington D.C., **1977**, Capítulo 21.
- [258] – Alimuniar, A.; Yarmo, M. A.; Rahman, MZAb.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Yamashita, S. *Polym. Bull.*, **1990**, *23*, 119.
- [259] – Hummer, K.; Kiattavith, N.; Bernard, E. *Angew. Makromol. Chem.* **1993**, *207*, 137.
- [260] – Kiattavith, N.; Hummel, K. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *41*, 1.
- [261] – Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
- [262] – Craig, S. W.; Manzer, J. A.; Coughlin, E. B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7929.
- [263] – Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
- [264] – Gutiérrez, S.; Tlenkopatchev, M. A. TESIS de Maestría, UNAM (México), **2006**.
- [265] – Fomine, S.; Tlenkopatchev, M. A. *Organometallics* **2010**, *29*, 1580.

- [266] – Dam, P. B van.; Mittlemeijer, M. C.; Boelhouwer, C. J. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 22, 1221.
- [267] – Bosma, R. H. A.; Aardweg, F. Van Der.; Mol, J. C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 21, 1132.
- [268] – Grubbs, R. H.; Nguyen, S. T.; Johnson, L. K.; Hillmyer, M. S.; Fu, G. C. *World Pat. WO* 9604289, **1996**.
- [269] – Warwel, S.; Bruse, F.; Demes, C.; Kunz, M.; Klaas, M. R. *Chemosphere* **2001**, 43, 39.
- [270] – Dinger, M. B.; Mol, J. C. *Adv. Synth. Catal.* **2002**, 344, 671.
- [271] – Hong, S. H.; Sanders, D. P.; Lee, C. W.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 17160.
- [272] – Burdett, K. A.; Harris, L. D.; Margl, P.; Maughon, B. R.; Mokhtar-Zadeh, T.; Saucier, P. C.; Wasserman, E. P. *Organometallics* **2004**, 23, 2027.
- [273] – Patel, J.; Mujcinovic, S.; Jackson, W. R.; Robinson, A. J.; Serelis, A. K.; Such, C.; *Green Chem.* **2006**, 8, 450.
- [274] – Fukuda, H.; Kondo, A.; Noda, H. *J. Biosci. Bioeng.* **2001**, 92, 405.
- [275] – Hanna, M. A. *Bioresour. Technol.* **1999**, 70, 1.
- [276] – Srivastava, A.; Prasad, R. *Renew. Sust. Eneq. Rev.* **2000**, 4, 111.
- [277] – Martínez, O. M.; Sánchez, F. J.; Suárez, O. Y. *Revista de Ingeniería e Investigación*, **2007**, vol. 27, No. 2, 34.

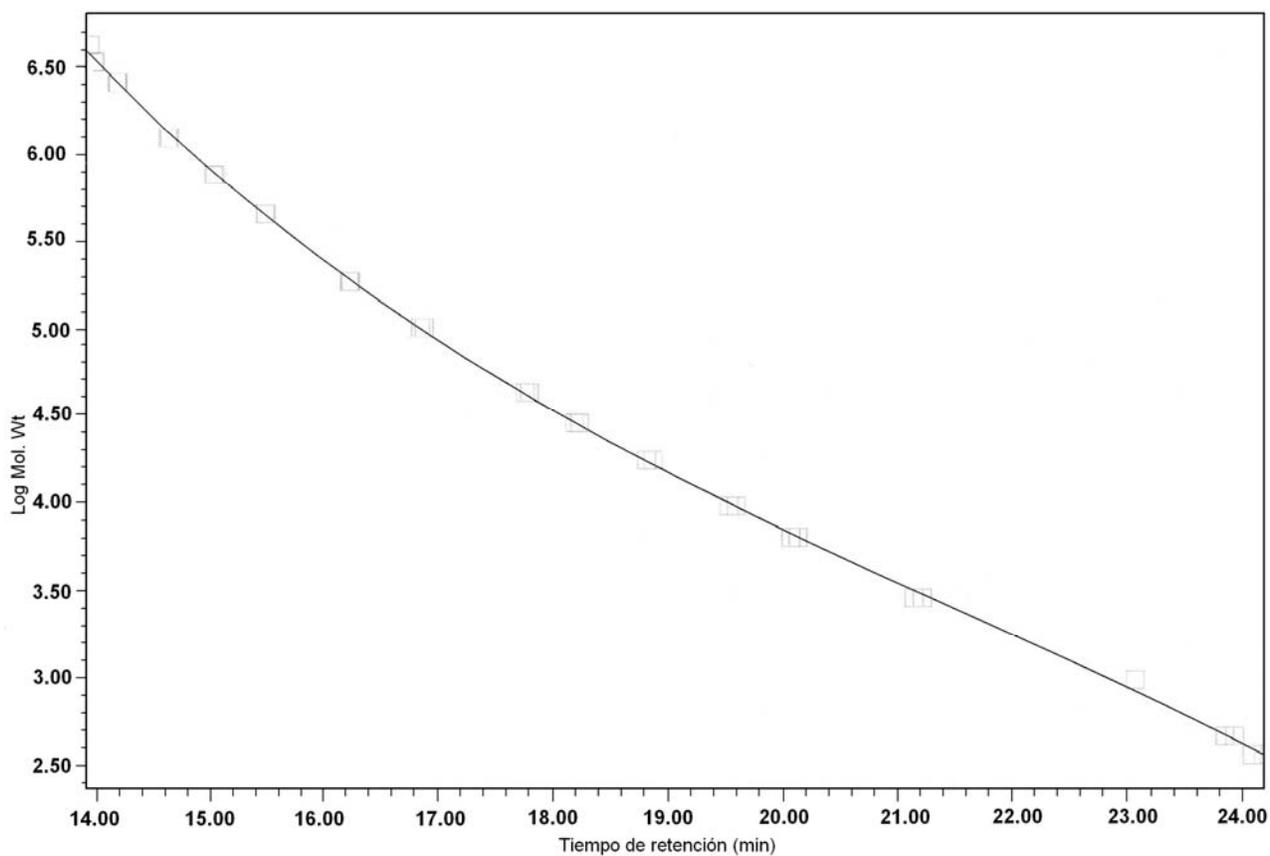
## xii. APÉNDICE

Espectro de masa del producto  $M_m = 1$ , obtenido de la degradación del HN empleando  $\beta$ -pineno como ATC: CG/EM (IE) min (componente,  $m/z$ , abundancia): 10.1 ( $M_m = 1$ , 204, 31%).



## GPC: Curva de calibración de Estándares de poliestireno monodisperso

Información Curva de calibración GPC	
<b>Estándares de PS monodisperso</b>	
A: 3.140997 e+001	D: -2.182417 e-003
B: -3.319138 e+000	E: 0.000000 e+000
C: 1.407045 e-001	F: 0.000000 e+000
R: 0.999836	R <sup>2</sup> : 0.999672
Vo: 13.903136	Vt: 24.166667



**Normas para Biodiesel: Norma Europea EN 14214-03 y Norma Americana  
A.S.T.M. D 6751-02**

PARÁMETRO	UNIDAD	ESPECIFICACIONES	
		EN 14214-03	A.S.T.M. D 6751-02
Contenido de ésteres	% masa	Mín. 96.5	----
Densidad a 15°C	g/cm <sup>3</sup>	0.86 – 0.90	----
Viscosidad cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.50 – 5.00	1.90 – 6.00
Punto de inflamación	°C	Mín. 120	Mín. 130
Punto de obstrucción de filtro frío (P.O.F.F.)	°C en verano	Máx. 0	----
	°C en invierno	Más. -20	----
Azufre total	% masa	Máx. 0.001	Más. 0.05
Número de Cetano	----	Mín. 51	Mín. 47
Contenido de cenizas	% masa	Máx. 0.03	Máx. 0.02
Contenido de agua	mg/kg	Máx. 500	----
Agua y sedimentos	% volumen	----	Máx. 0.05
Corrosión al cobre (3h/50°C)	Grado de corrosión	Máx. 1	Máx. 3
Estabilidad a la oxidación	horas	Mín. 6	-----
Índice de acidez	mg OH/ g	Máx. 0.50	Máx. 0.80
Contenido de metanol	% masa	Máx. 0.20	----
Contenido en monoglicéridos	% masa	Máx. 0.80	-----
Contenido en diglicéridos	% masa	Máx. 0.20	-----
Contenido en triglicéridos	% masa	Máx. 0.20	-----
Glicerol libre	% masa	Máx. 0.02	Máx. 0.02
Glicerol total	% masa	Máx. 0.25	Máx. 0.24
Índice de yodo	----	Máx. 120	-----
Fósforo	ppm	Máx. 10	Máx. 10