



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES**

**CIENCIA E INGENIERÍA**

***“ESTUDIO DE LA METÁTESIS CRUZADA DEL LÁTEX Y HULE  
NATURAL CON ACEITES ESENCIALES USANDO NUEVOS  
CATALIZADORES VINILIDENOS DE RUTENIO”***

**T E S I S**

**QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

**MAESTRO EN CIENCIA**

**E INGENIERÍA EN MATERIALES**

**P R E S E N T A**

**I.Q. SONIA ESPERANZA REYES GÓMEZ**

**Tutor: Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev**

**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES**

**MÉXICO, D.F.**

**Enero 2013**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**ALUMNA: SONIA ESPERANZA REYES GÓMEZ**  
**P r e s e n t e.**

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, el comité académico del posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, ha designado el siguiente sínodo:

Presidente	Dr. Mikhail Zolotukhin
Primer vocal	Dr. Ricardo Vera Graziano
Segundo vocal	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua
Tercer vocal	Dr. Emilio Bucio Carrillo
Secretario	M. en C. Carlos Guzmán de las Casas

**LABORATORIO DE PROCESAMIENTO DE POLÍMEROS**

**TUTOR DE TESIS:**

**DR. MIKHAIL TLENKOPATCHEV**

Mis agradecimientos para:

- El Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el apoyo otorgado a través de la Beca con número de registro 255429 para la realización de los estudios de maestría.
- Al Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal ICyTDF por su apoyo otorgado a través del proyecto con número de contrato 4312.
- A los fondos mixtos CONACyT-SEMARNAT por su apoyo otorgado a través del proyecto con número de contrato 23432.
- Al programa de apoyo a estudios de posgrado PAEP por el apoyo otorgado para asistir a congresos.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales IIM por las facilidades brindadas para la realización de esta investigación.
- A los miembros de mi comité tutorial: M. en C. Carlos Guzmán de las Casas y M. en C. Marco Antonio Uresti por sus consejos y recomendaciones.
- Al Dr. Emilio Bucio del Instituto de Ciencias Nucleares, por su disposición y colaboración en las mediciones de espectrometría infrarroja.
- A Alejandrina Acosta, Salvador López, Miguel Ángel Canseco, Omar Novelo, Esteban Fregoso y Alfredo Maciel por su colaboración en las determinaciones realizadas, fundamentales en el desarrollo de éste trabajo.
- A la empresa Químicos y Polímeros Corporation S.A de C.V, por la muestra de hule de Oaxaca brindada para el desarrollo de esta investigación.

## **Agradezco especialmente a:**

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por su valioso apoyo en la dirección de ésta investigación.
- A mi familia, especialmente a mis papás por el apoyo brindado para emprender este viaje a México y continuar con mi formación profesional.
- A la Universidad Nacional Autónoma de México y al Instituto de Investigaciones en Materiales por permitirme ser parte de su comunidad, por la formación impartida académica y profesionalmente.
- Al Dr. Alfredo Maciel Cerda, por su amistad, por su asesoría, por su confianza, por hacer todo esto posible mil gracias.
- Al Dr. Ricardo Vera Graziano y todo el personal administrativo por su disposición y ayuda que fueron muy importantes para poder culminar este proyecto.
- Al Dr. Luis Felipe del Castillo, Isabel, Esther, Rosita y Lilia, por su colaboración en todos los trámites del posgrado.
- A Alida Ospina, Carolina Caicedo, Johanna Galindo, Nini Gómez, Johans Restrepo, David Giraldo y Nelson Cala, por hacerme sentir como en casa, por su compañía y gran ayuda en todo momento.
- A mis compañeros: Araceli, Selena, Paula, Ana Line, Jorge, Manuel y Daniel por las enseñanzas, las charlas amenas y la buena atmósfera de trabajo en el laboratorio.
- A mis amigas por todo el apoyo brindado aún desde la distancia: Lina, Adriana, Yadi, Liliana, Diana, Sandra, Carolina.

*Sonia Esperanza Reyes Gómez*

***A Dios por guiar mi camino y permitirme alcanzar este logro.***

***A mis padres, este viaje a México ha sido posible gracias a ellos.***

***A mi hermanita Viviana, su convicción y dedicación han sido mi inspiración y me han dado la fuerza para seguir adelante y lograr este objetivo.***

***A Alida, su apoyo incondicional ha hecho posible cumplir este sueño.***

## TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS

- Sonia Reyes-Gómez, Araceli Martínez, Mikhail A. Tlenkopatchev. "Metathesis Degradation of Natural Rubber Latex With Essential Oils" 30° Congreso Latinoamericano de Química, CLAQ-2012. Cancún, Quintana Roo, México, octubre 27-31 de 2012.
- Araceli Martínez, Sonia Reyes G., Mikhail A. Tlenkopatchev. "Metathesis degradation of poly(styrene-co-butadiene) in presence of natural oils using Ru-alkylidene catalysts". *International Conference on Polymers and Advanced Materials Polymat-2011*. Huatulco, Oaxaca, México, octubre 16-21 de 2011.

## GLOSARIO

<b>ADMET</b>	Polimerización vía metátesis de dienos acíclicos.
<b>ATC</b>	Agente de transferencia de cadena.
<b>CDCl<sub>3</sub></b>	Cloroformo deuterado.
<b>CG/EM (EI)</b>	Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico.
<b>CM</b>	Metátesis cruzada.
<b>GPC</b>	Cromatografía de permeación en gel.
<b>HNG</b>	Hule natural de Guatemala.
<b>HNTO</b>	Hule natural de Tuxtepec Oaxaca.
<b>LNO</b>	Látex natural de Oaxaca.
<b>LCV</b>	Látex coagulado de Veracruz.
<b>LNV</b>	Látex natural de Veracruz.
<b>FT-IR</b>	Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier.
<b>Me<sub>4</sub>Si</b>	Tetrametil silano.
<b>MHz</b>	MegaHertz.
<b>M<sub>n</sub></b>	Peso molecular promedio en número.
<b>M<sub>w</sub></b>	Peso molecular promedio en peso.
<b>PI</b>	Poliisopreno.



<b>RMN <sup>1</sup>H</b>	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de protón.
<b>RMN <sup>13</sup>C</b>	Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear de carbono.
<b>ROM</b>	Metátesis por apertura de anillo.
<b>ROMP</b>	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo.
<b>SEM</b>	Microscopía electrónica de barrido.
<b>TGA</b>	Análisis termogravimétrico.
<b>THF</b>	Tetrahidrofurano.

## RESUMEN

**Palabras claves:** Látex de hule natural, degradación por metátesis, catalizadores de rutenio, aceites esenciales.

En esta investigación se reporta la degradación vía metátesis cruzada del látex de hule natural (LHN) y hule coagulado (HN) en presencia de aceites esenciales como agentes de transferencia de cadena (ATC) y disolventes verdes, usando catalizadores alquilidenos de rutenio bien definidos  $(PCy_3)_2(Cl)_2Ru=CHPh$  (I) y  $(1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$  (II) y vinilidenos de rutenio  $Cl_2Ru(=C=CH-CF_3C_6H_4)(PCy_3)_2$  (III), el complejo  $Cl_2Ru(=C=CH-CF_3C_6H_4)(PCy_3)_2$  en presencia de ácido tricloroacético como co-catalizador (III<sup>\*</sup>) y el complejo vinilideno de rutenio III en presencia de hidroquinona como co-catalizador (III<sup>\*\*</sup>) sintetizados en nuestro laboratorio. Las reacciones se llevaron a cabo sin hacer un tratamiento previo a la materia prima. Se obtuvieron productos de bajo peso molecular y grupos terminales monoterpreno, los cuales se caracterizaron por RMN y GPC.

Además, se realizaron pruebas de biodegradación de los hules naturales de Veracruz (LNV) y Oaxaca (LNO) en composta elaborada con residuos orgánicos. Resultó ser más eficiente la depolimerización del hule natural vía metátesis respecto a esta vía microbiana. Asimismo, la metátesis cruzada permitió un mayor control de las variables del proceso y del peso molecular de los productos.

## ABSTRACT

**Keywords:** Natural rubber latex, metathesis degradation, ruthenium catalysts, essential oils.

The research presented in this thesis focuses on the cross-metathesis degradation of natural rubber (NR) and latex (NRL) in the presence of essential oils as chain transfer agents (CTAs) and green solvents, using well-defined alkylidene ruthenium catalysts  $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (I) and  $(1,3\text{-dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-ylidene})(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (II) and Ru-vinylidene catalyst  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$  (III), the  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$  complex in presence of trichloroacetic acid as co-catalyst (III<sup>\*</sup>) and the vinylidene complex III in presence of hydroquinone as co-catalyst (III<sup>\*\*</sup>) synthesized in our laboratory. Reactions were carried out using raw materials without prior treatment. The products obtained were low molecular weight and monoterpene terminated, and were characterized by NMR and GPC.

In addition, the biodegradation tests of Veracruz (VNR) and Oaxaca (ONR) natural rubber were performed in compost made from organic waste. Natural rubber metathesis depolymerization proved to be more efficient compared to this microbial pathway. Also, the cross metathesis degradation allowed greater control over the process variables and molecular weight distribution of the products.

# TABLA DE CONTENIDO

<b>CAPÍTULO 1</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b>	<b>1</b>
<b>ANTECEDENTES</b>	<b>1</b>
<b>JUSTIFICACIÓN</b>	<b>5</b>
<b>OBJETIVOS</b>	<b>8</b>
<b>OBJETIVO GENERAL</b>	<b>8</b>
<b>OBJETIVOS ESPECÍFICOS</b>	<b>8</b>
<b>CAPÍTULO 2</b>	<b>9</b>
<b>FUNDAMENTO TEÓRICO</b>	<b>9</b>
<b>2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA REACCIÓN DE METÁTESIS</b>	<b>9</b>
<b>2.2 MECANISMO DE METÁTESIS DE OLEFINAS</b>	<b>10</b>
<b>2.3 REACCIONES DE METÁTESIS</b>	<b>12</b>
<b>2.4 CATALIZADORES DE METÁTESIS</b>	<b>16</b>
2.4.1 Sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos	16
2.4.2 Complejos vinilidenos de rutenio	22
2.4.2.1 Métodos de síntesis de los complejos metal-vinilideno	22
2.4.2.2 Propiedades catalíticas de los vinilidenos de rutenio en metátesis de olefinas	24
<b>2.5 Aplicaciones Industriales de la Metátesis</b>	<b>27</b>
2.5.1 Aplicaciones en la Industria Petroquímica	27
2.5.2 Aplicaciones en la Síntesis de Polímeros	27
2.5.3 Aplicaciones en Química Fina	31

<b>2.6 ASPECTOS GENERALES DEL HULE NATURAL</b>	<b>34</b>
2.6.1 Hule Natural	34
2.6.2 Producción y consumo a nivel Nacional e Internacional de Hule natural	34
2.6.3 Obtención del Hule natural	36
2.6.4 Composición y propiedades del látex de hule natural	38
2.6.5 Usos del hule natural	39
<b>2.7 DEGRADACIÓN Y RECICLAJE DEL HULE NATURAL Y SINTÉTICO</b>	<b>41</b>
2.7.1 Rutas de degradación de hule	41
2.7.1.1 Degradación oxidativa usando ácido peryódico	42
2.7.1.2 Degradación usando fluidos supercríticos	43
2.7.1.3 Degradación microbiana o biodegradación de hule	43
2.7.1.4 Degradación de hule vía metátesis	44
<b>2.8 BIODEGRADABILIDAD DEL HULE NATURAL EN COMPOSTA</b>	<b>45</b>
<b>2.9 ASPECTOS GENERALES DE LOS ACEITES ESENCIALES</b>	<b>47</b>
2.9.1 Producción mundial y nacional de frutos cítricos	47
2.9.2 Obtención de los aceites esenciales	48
2.9.3 Métodos de separación e identificación de los aceites esenciales	49
2.9.4 Usos de los aceites esenciales de Frutos Cítricos	51
<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>52</b>
<b>TÉCNICAS ANALÍTICAS</b>	<b>52</b>
<b>3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS</b>	<b>52</b>
3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR)	52
3.1.2 Espectroscopía de Resonancia magnética nuclear (RMN)	53
3.1.2.1 Análisis de polímeros por resonancia magnética nuclear	55
3.1.2.2 Espectrómetro de resonancia magnética nuclear	56
3.1.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	56
3.1.4 Espectrometría de masas (GC-MS)	58
3.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	59
3.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	60
3.1.7 Caracterización mecánica	61
3.1.7.1 Ensayo de Tensión	61

<b>CAPÍTULO 4</b>	<b>65</b>
<b>SECCIÓN EXPERIMENTAL</b>	<b>65</b>
<b>4.1. MATERIALES Y REACTIVOS</b>	<b>65</b>
<b>4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>66</b>
4.2.1 Síntesis del vinilideno de rutenio $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=C=CH-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$ (III)	66
4.2.2 Coagulación del látex natural de Veracruz LCV	67
4.2.3 Degradación de látex y hule natural vía metátesis cruzada, empleando aceites esenciales cítricos como agentes de transferencia de cadena	67
4.2.4 Estudio de la interacción del catalizador Ru-vinilideno con ácido tricloroacético III*	69
4.2.5 Estudio de la cinética de degradación del látex natural vía metátesis cruzada, empleando aceite de limón o $\beta$ -pineno como agente de transferencia de cadena	70
4.2.6 Biodegradación de las películas de hule natural en composta	71
<b>4.3 CARACTERIZACIÓN</b>	<b>73</b>
4.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	73
4.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , RMN)	74
4.3.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)	74
4.3.4 Espectroscopía de Masas (GC-MS)	74
4.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	75
4.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)	75
4.3.7 Modulo de Young y ensayo de tensión	75
<b>CAPÍTULO 5</b>	<b>76</b>
<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b>	<b>76</b>
<b>5.1 CARACTERIZACIÓN DE LÁTEX Y HULES NATURALES</b>	<b>77</b>
5.1.1 Látex natural de Veracruz, LNV, LCV y P-LNV	77
5.1.2 Látex natural de Oaxaca, LNO y P-LNO	80
5.1.3 Hule natural de Tuxtepec Oaxaca, HNTO	82
5.1.4 Hule natural de Guatemala, HNG	85

<b>5.2 CARACTERIZACIÓN DE ACEITES ESENCIALES</b>	<b>87</b>
5.2.1 Aceite esencial de mandarina	87
5.2.2 Aceite esencial de limón	89
5.2.3 Aceite esencial de naranja	92
<b>5.3 DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS CRUZADA DE LÁTEX Y HULES NATURALES, EMPLEANDO TERPENOS COMO ATC</b>	<b>95</b>
5.3.1 Degradación del hule natural	95
5.3.2 Degradación del látex de hule natural de Oaxaca LNO y de Veracruz LNV	98
<b>5.4 ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DEL CATALIZADOR VINILIDENO DE RUTENIO III CON ÁCIDO TRICLOROACÉTICO</b>	<b>109</b>
5.4.1 Caracterización del catalizador vinilideno de rutenio (III) y del ácido tricloroacético	109
5.4.2 Reacción del vinilideno de rutenio (III) con ácido tricloroacético	112
<b>5.5 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL LÁTEX NATURAL VÍA METÁTESIS CRUZADA, EMPLEANDO ACEITE DE LIMÓN O <math>\beta</math>-PINENO COMO AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA</b>	<b>119</b>
<b>5.6 BIODEGRADACIÓN EN COMPOSTA DE LAS PELÍCULAS DE HULE NATURAL</b>	<b>125</b>
5.6.1 % Pérdida de peso	126
5.6.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)	127
5.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	130
5.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)	131
5.6.5 Ensayo de Tensión	133
<b>CAPÍTULO 6</b>	<b>135</b>
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>135</b>
<b>CAPÍTULO 7</b>	<b>137</b>
<b>PERSPECTIVAS</b>	<b>137</b>
<b>REFERENCIAS</b>	<b>138</b>

<b>ANEXOS</b>	<b>149</b>
<b>ANEXO A</b>	<b>149</b>
CURVA DE CALIBRACIÓN DE GPC	149
<b>ANEXO B</b>	<b>150</b>
ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$	150
<b>ANEXO C</b>	<b>157</b>
ESPECTROS DE INFRARROJO (FT-IR)	157
<b>ANEXO D</b>	<b>160</b>
GC-MS (EI)	160



## LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Tolerancia de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía a los grupos funcionales [79].....	18
Tabla 2. Agentes que intervienen en la biodegradación de polímeros [122]. .....	46
Tabla 3. Descripción comparativa de las técnicas de extracción de aceites [130].	50
Tabla 4. Diferentes condiciones de reacción a las que se llevaron a cabo las reacciones de metátesis cruzada de látex y hule natural, en presencia de aceites esenciales y terpenos como ATC.....	69
Tabla 5. Condiciones de reacción de las cinéticas de degradación. ....	71
Tabla 6. Composición del aceite de mandarina determinada por GC-MS (EI) [23]. .....	87
Tabla 7. Composición del aceite de limón determinada por GC-MS (EI) .....	90
Tabla 8. Composición del aceite de naranja determinada por GC-MS (EI).....	92
Tabla 9. Degradación de hule natural HN en presencia de <i>d</i> -limoneno y aceites de limón y mandarina, usando catalizadores I, III y III*. ....	97
Tabla 10. Degradación de látex de hule natural LNO en presencia de aceite de mandarina, usando catalizadores I, II y III (T= 80°C). ....	99
Tabla 11. Degradación de látex de hule natural LNV en presencia de aceites esenciales de mandarina, limón y naranja y de terpenos como <i>d</i> -limoneno y $\beta$ -pineno usando catalizadores I, II y III. ....	101
Tabla 12. Degradación vía metátesis del LNV empleando $\beta$ -pineno como ATC. Condiciones: catalizador Ru-vinilideno III en presencia de ácido tricloroacético 1:1.1, relación molar C=C/III* = 250, LNV/ $\beta$ -pineno = 1:6, T = 80°C. ....	120

Tabla 13. Degradación vía metátesis del LNV empleando  $\beta$ -pineno como ATC. Condiciones: catalizador Grubbs II, relación molar C=C/II = 250, LNV/  $\beta$ -pineno = 1:6, T = 80°C. .... 120

Tabla 14. Degradación vía metátesis del LNV empleando aceite de limón como ATC. Condiciones: catalizador Ru-vinilideno III en presencia de ácido tricloroacético 1:1.1, relación molar C=C/III\* = 250, LNV/ a. limón = 1:4, T = 80°C. .... 122

Tabla 15. Degradación vía metátesis del LNV empleando aceite de limón como ATC. Condiciones: catalizador Grubbs II, relación molar C=C/II = 250, LNV/ a. limón = 1:4, T = 80°C..... 123

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Catalizadores metal alquilideno de un solo componente, bien definidos tipo Schrock [51].....	17
Figura 2. Catalizadores de Grubbs: 1. Primera, 2. Segunda, 3a., 3b. Tercera generación [22].....	19
Figura 3. Catalizadores tipo Hoveyda [22]. ....	20
Figura 4. Polímeros comerciales sintetizados vía ROMP [73].....	29
Figura 5. Poli- DCPD [22].....	29
Figura 6. Catalizadores comerciales para metátesis de olefinas [22].....	33
Figura 7. Estructura del cis-1,4-poliisopreno. ....	38
Figura 8. Esquema de la superficie de una molécula de hule [111]. ....	39
Figura 9. Espectrómetro de RMN [133].....	56
Figura 10. Esquema general de las partes de un microscopio electrónico de barrido.....	60
Figura 11. Termogramas: diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo).....	61
Figura 12. Curvas típicas para ensayos de esfuerzo contra deformación en polímeros.....	63
Figura 13. Curva esfuerzo-deformación de un material. ....	64
Figura 14. Catalizadores alquilidenos de rutenio (I), (II) y el complejo vinilideno de rutenio (III) empleados en la degradación de látex y hule natural, vía metátesis cruzada [23].....	68
Figura 15. Biodegradación de las películas de látex de Veracruz LNV y látex de Oaxaca LNO en composta. ....	72

Figura 16. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del látex natural de Veracruz (LNV).....	78
Figura 17. Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del látex natural de Veracruz (LNV).....	79
Figura 18. Espectro FT-IR del látex natural de Veracruz (LNV). ....	79
Figura 19. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del látex natural de Oaxaca (LNO). ....	81
Figura 20. Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del látex natural de Oaxaca (LNO). ....	81
Figura 21. Espectro FT-IR del látex natural de Oaxaca LNO. ....	82
Figura 22. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del hule natural de Tuxtepec Oaxaca (HNTO).....	83
Figura 23. Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del hule natural de Tuxtepec Oaxaca (HNTO).....	84
Figura 24. Espectro FT-IR del hule natural de Tuxtepec Oaxaca HNTO. ....	84
Figura 25. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del hule natural de Guatemala (HNG) [17]. ....	85
Figura 26. Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del hule natural de Guatemala (HNG) [17]. ....	86
Figura 27. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del aceite de mandarina [23]. ....	88
Figura 28. Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del aceite de mandarina [23]. ....	89
Figura 29. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del aceite de limón.....	91

Figura 30. Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del aceite de limón. ....	91
Figura 31. Espectro FT-IR del aceite de limón. ....	92
Figura 32. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del aceite de naranja. ...	93
Figura 33. Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del aceite de limón. ....	94
Figura 34. Espectro FT-IR del aceite de naranja. ....	94
Figura 35. Degradación vía metátesis del HN utilizando d-limoneno como ATC [23]. ....	96
Figura 36. Degradación vía metátesis del LHN utilizando d-limoneno y β-pineno como ATC [21]. ....	104
Figura 37. Espectros de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para el LNV inicial (a) y los productos obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del LNV con d-limoneno (b). ....	105
Figura 38. Espectros de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> ) para el LNV inicial (a) y los productos obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del LNV con β-pineno (b). ....	107
Figura 39. Espectros de RMN- <sup>1</sup> H a) ácido tricloroacético y b) catalizador Ru-vinilideno III. ....	111
Figura 40. Espectros IR del catalizador III y el ácido tricloroacético iniciales y después de: 20, 40, 60 y 120 min de reacción. ....	113
Figura 41. Espectros IR del catalizador III y de las muestras tomadas a 20 y 120min. ....	114
Figura 42. Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de la reacción del catalizador III y el ácido tricloroacético tomadas a t=0, 20, 60 y 120min. ....	115
Figura 43. Espectros de RMN- <sup>1</sup> H de la reacción del catalizador III y el ácido tricloroacético tomadas a t=0, 20 y 120min. ....	116

Figura 44. Espectro de $^{13}\text{C}$ -RMN de la reacción del catalizador III con el ácido tricloroacético a $t=120\text{min}$ . .....	117
Figura 45. % pérdida de peso de las películas de LNO y LNV enterradas en composta en función del tiempo.....	126
Figura 46. Espectros de RMN- $^1\text{H}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3$ ) (a) película LNO inicial; (b) película LNO después de 60 días de estar enterrada en composta.....	128
Figura 47. Espectros de RMN- $^1\text{H}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3$ ) (a) película LNV inicial; (b) película LNV después de 60 días de estar enterrada en composta. ....	129
Figura 48. Micrografías de SEM a 1000 aumentos de las películas de hule natural: a) LNO, b) LNO-P7, c) LNV y d) LNV-P7. ....	130
Figura 49. Análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno de la película de LNO inicial y la película LNO-P5 enterrada durante 31 días en composta.....	131
Figura 50. Análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno de la película de LNV inicial y la película LNV-P5 enterrada durante 31 días en composta. ....	132
Figura 51. Resultados de las propiedades mecánicas: resistencia a la tensión, modulo de elasticidad y deformación medidas a las películas de LNO y LNV a 0, 60 y 237 días de biodegradación. ....	133
Figura 52. Curva de calibración con estándares de poliestireno PS [23]. ....	149
Figura 53. Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (300MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm) del <i>d</i> -limoneno. ....	151
Figura 54. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ (75MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm) del <i>d</i> -limoneno. ....	152
Figura 55. Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm) del vinilideno de rutenio (III). ....	153
Figura 56. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$ (75MHz, $\text{CDCl}_3$ , ppm) del catalizador vinilideno de rutenio (III) [23]. ....	154

Figura 57. Espectro de RMN- <sup>1</sup> H (300MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del ácido tricloroacético. .....	155
Figura 58. Espectro de RMN- <sup>13</sup> C (75MHz, CDCl <sub>3</sub> , ppm) del ácido tricloroacético. .....	156
Figura 59. Espectro FT-IR del catalizador vinilideno de rutenio (III). ....	158
Figura 60. Espectro FT-IR del co-catalizador ácido tricloroacético. ....	159
Figura 61. Cromatograma del aceite de mandarina y espectro de masas del <i>d</i> -limoneno [23]. ....	160
Figura 62. Cromatograma del aceite de limón. ....	161
Figura 63. Cromatograma del aceite de naranja. ....	162

## LISTA DE ESQUEMAS

Esquema 1. Reacción de metátesis [50]. .....	10
Esquema 2. Mecanismos propuestos para la metátesis olefínica, actualmente no aceptados [53]. .....	11
Esquema 3. Mecanismo de la metátesis de olefinas actualmente aceptado, propuesto por Yves Chauvin [50]. .....	12
Esquema 4. Tipos de reacciones de metátesis [17, 44]. .....	13
Esquema 5. Mecanismo disociativo para los catalizadores Ru-alquilideno [22]. ....	21
Esquema 6. Mecanismo de reacción para la obtención de complejos de metal-vinilideno vía migración directa del 1,2-hidrógeno sobre el triple enlace C-C, o mediante una adición oxidativa seguida de un cambio 1,3-hidrógeno [41]. .....	23
Esquema 7. Mecanismo de polimerización con metal-vinilidenos vía metátesis [41]. .....	24
Esquema 8. Complejos de Ru-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=C=CHR})\text{L}_2$ , sintetizados a partir de derivados de acetilenos terminales [92]. .....	25



# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1. ANTECEDENTES

Las reacciones de metátesis han tenido una amplia aplicación, permitiendo el avance en la síntesis orgánica moderna, ya que esta requiere el uso de catalizadores, los cuales hacen posible simplificar la síntesis de diferentes moléculas, evitando el uso de reactivos tóxicos y disminuyendo considerablemente el número de etapas, minimizando así los costos de operación [1].

La metátesis de alquenos es la más ampliamente utilizada dentro de las reacciones de formación de enlaces carbono-carbono en metátesis [2]. Una de las características más importantes de la metátesis de olefinas lineales y cíclicas, es que durante la reacción se conserva el tipo y número total de enlaces [3].

Desde que se observó la drástica reducción en el peso molecular del *cis*-polibutadieno (*cis*-PB) en una solución diluida que contenía un catalizador a base de tungsteno (W), muchos estudios se han dedicado a la degradación por metátesis de polímeros insaturados [4]. Dichas reacciones de degradación de varios polialquenameros han sido estudiadas por más de 30 años [5]. La depolimerización vía metátesis intramolecular de varios polialquenameros y su metátesis intermolecular con olefinas lineales como agentes de transferencia de cadena (ATC) para producir oligómeros de bajo peso molecular con grupos funcionales terminales se ha llevado a cabo usando catalizadores a base de tungsteno (W), molibdeno (Mo) y rutenio (Ru) [6, 7].

Con el objetivo de aprovechar completamente el hule natural (HN), se ha investigado la forma de producir oligómeros de isoprenos y/o copolímeros en bloque a partir de esta fuente renovable de hidrocarburos [8]. Una de las rutas para producir dichos oligómeros a partir del HN o *cis*-1,4-poliisopreno (*cis*-1,4-PI), es mediante las reacciones de metátesis, las cuales son amigables con el medio ambiente. Es por esto que dichas reacciones están catalogadas dentro de la química verde o química sustentable.

Se han desarrollado pocas investigaciones acerca de la degradación del HN o *cis*-1,4-PI [3-4, 6-21]. Esto puede ser debido a varias razones, entre ellas:

- El hecho de que el HN es muy sensible a las reacciones secundarias, por lo tanto, los catalizadores clásicos basados en W y Mo, causan la ciclización catiónica entre otras reacciones secundarias [4].
- La degradación ocurre a una velocidad más lenta que en el *cis*-PB y otros polialquenameros con insaturaciones disustituidas, esto es debido a que en el HN, un grupo alquil se encuentra directamente enlazado al carbono del doble enlace, lo cual impide su coordinación con el centro activo del metal.
- La degradación de estos polímeros que se encuentran estéricamente impedidos, requiere de catalizadores altamente estables y selectivos. Actualmente, el desarrollo de catalizadores alquilideno y vinilideno a base de rutenio abre nuevas posibilidades en la metátesis de olefinas y su aplicación en la síntesis controlada de productos deseados [22-24]. En el año 1982, los autores [25] reportaron que la metátesis intramolecular empleando catalizadores a base de W para degradar *cis*-1,4-PI en solución diluida tomaba más de 200h para formar los oligómeros cíclicos, ya que dichos catalizadores clásicos son muy sensibles a los grupos funcionales contenidos en los substratos.

Más recientemente, se han empleado catalizadores de alquilideno altamente activos como el 1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) ( $(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$  (II)) en la degradación del HN o *cis*-1,4-PI con olefinas lineales

funcionalizadas (cis-but-2-eno-1,4-diol, cis-1,4-diacetato-2-buteno, cis-1,4-dicloro-2-buteno y cis-1,4-diacetoxi-2-buteno) en donde se han obtenido como productos, oligómeros bien definidos con grupos funcionales terminales de bajo peso molecular [17, 26-27]. Así, cuando se empleó la relación polímero/ATC=1:1 en estas reacciones, fue 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 como grupo terminal en ambos extremos de los oligómeros [4]. Además, cuando la olefina empleada como ATC se encuentra funcionalizada, es posible obtener oligómeros telequéricos, es decir, oligómeros con peso molecular controlado, estructura definida, y funcionalidad cercana a dos ( $f_n = 2$ ). Asimismo, varios trabajos se han publicado sobre la depolimerización por metátesis vía intermolecular del *cis*-1,4-PB y del *cis*-1,4-PI [10, 28] en presencia de diversos ATC, [4, 28] obteniéndose diversos oligómeros telequéricos (funcionalizados) y no funcionalizados, lográndose la obtención del dieno monomérico [4, 6, 29]. Cabe resaltar que, siempre existe 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, en la cual en una primera etapa, se forman los oligómeros cíclicos en configuración *cis*, los cuales después son transformados al trímero cíclico de isopreno en configuración *trans*, que es más estable termodinámicamente [30].

Más recientemente los autores han reportado la degradación del hule natural HN y el copolímero estireno-butadieno (SBR) empleando como ATC, a los triglicéridos insaturados contenidos en los aceites naturales y también terpenos presentes en aceites esenciales; usando los catalizadores alquilidenos de rutenio comerciales [17–20, 31]. Además, nuestro grupo de investigación es pionero en la síntesis de catalizadores de complejos carbenos vinilidenos de rutenio y otros metales de transición, y su uso en la degradación vía metátesis del HN, el SBR y otros elastómeros como el PB [14, 18–21, 23, [31-32].

Por otro lado, existen pocos reportes sobre la depolimerización del hule natural en fase látex (LHN) debido a que este contiene proteínas y otras sustancias que pueden causar la desactivación de los catalizadores de metátesis [10, 15]. Por esta razón, la degradación de este tipo de sustratos constituye un reto, ya que se requiere el desarrollo de catalizadores altamente estables y selectivos, con los cuales se abre un vasto número de posibilidades en la metátesis de olefinas y su aplicación en la síntesis controlada de productos deseados.

# JUSTIFICACIÓN

El látex de hule natural (LHN), es un politerpeno lineal renovable, el cual es aislado del *Hevea brasiliensis* y otras plantas tropicales [33]. En las plantas, los terpenos se encuentran entre los componentes principales de los aceites esenciales, los cuales se usan como medicinas, especias y perfumes [34]. Las transformaciones de las moléculas a base de terpenos usando catalizadores eficientes son de gran interés para el desarrollo de nuevas aplicaciones para estos compuestos derivados de la biomasa.

En los últimos años, se ha incrementado la presión sobre las industrias para adaptar sus procesos y productos a las tendencias globales recientes. La preocupación ambiental ha forzado el desarrollo de procesos más limpios, de acuerdo a la regla 3R (reduce, reusa y recicla) se ha impuesto una demanda creciente por productos naturales y más recientemente, productos funcionales que contengan los llamados compuestos bioactivos [35].

Por otra parte, se ha hecho creciente la necesidad de resolver los problemas ambientales relacionados con los desechos a base de hule. A este respecto, cabe señalar que los terpenos son sustratos que presentan un desafío para la metátesis ya que estos compuestos requieren catalizadores muy activos en la etapa de iniciación y muy estables en la etapa de transición de la reacción [11]. Por ejemplo, se conoce que el LHN, contiene no sólo una larga secuencia de unidades *cis*-1,4-isopreno, sino también otros constituyentes como: proteínas, lípidos y carbohidratos [36]. El LHN además contiene grupos funcionales polares altamente reactivos como aldehídos lactonas, amidas y epóxidos, los cuales son capaces de: desactivar los catalizadores clásicos de metátesis basados en cloruros de Mo y W, causar la ciclación del hule y producir otras reacciones secundarias [10, 19-20].

## Justificación

En esta perspectiva, el creciente desarrollo en el campo de la síntesis de catalizadores alquilidenos de rutenio bien definidos, tolerantes a un mayor número de grupos funcionales y más eficientes, están haciendo más atractivas las transformaciones vía metátesis [37-38].

A su vez, una gran variedad de complejos de rutenio incluyendo alenilidenos y alquilidenos, han sido examinados como precursores de catalizadores de metátesis. Esto se debe principalmente al inconveniente de sintetizar los complejos de tipo alquilideno, los cuales generalmente requieren ciclopropenos o diazoalcanos, dichos reactivos son difíciles de hacer o manipular, especialmente a gran escala [39].

Los complejos metal vinilideno han probado ser útiles como catalizadores en reacciones de metátesis [40]. Desde su inesperado descubrimiento, se han generado rutas más eficientes para sintetizar dichos complejos, a partir de sustratos ambientalmente amigables, bajo condiciones suaves de reacción y economía atómica, lo que hace más verde su proceso de síntesis [41]. Nuestro grupo de trabajo, ha desarrollado una línea de investigación dedicada a sintetizar nuevos catalizadores basados en complejos vinilidenos de rutenio del tipo  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=C=CHR})\text{L}_2$  ( $\text{L}=\text{PPh}_3$ ,  $\text{PCy}_3$ ) [23]. Uno de los métodos más convenientes por ser una ruta simple y accesible para sintetizar dichos complejos es a partir de alquinos terminales disponibles comercialmente. Por esta vía, se emplean acetilenos terminales y derivados de fenil acetilenos como fuente de carbenos, los cuales pueden ser sintetizados a gran escala. Los complejos vinilidenos de rutenio obtenidos, poseen gran estabilidad al aire y a la temperatura, comparados con los complejos alquilidenos de rutenio y como ventaja adicional se pueden reciclar una vez que han sido empleados en las reacciones de metátesis. Por ejemplo, pueden reactivarse a partir de los derivados de acetilenos terminales, para obtener nuevamente el ligando vinilideno [23, 39].

La química verde o química sostenible, consiste en una filosofía química dirigida hacia el diseño de productos y procesos químicos que implica la reducción

## Justificación

o eliminación de productos químicos peligrosos para las personas, los materiales y el medio ambiente. Las sustancias naturales renovables como los aceites esenciales extraídos de cítricos, se producen en grandes cantidades (el aceite esencial de limón ocupa el segundo lugar en la comercialización luego del aceite de la naranja dulce [42] con un volumen en promedio de 9 mil ton. y una tasa anual de crecimiento del 10% [43]). Estos aceites están constituidos por terpenos, los cuales contienen en su estructura dobles enlaces carbono-carbono y pueden participar en las reacciones de metátesis. Estos aceites extraídos del limón, la naranja y la mandarina, pueden actuar como ATC en la degradación de hules [18, 20-21, 23, 31].

En este estudio se llevó a cabo la degradación vía metátesis de hule natural en forma de látex y también coagulado, sin hacer ningún tratamiento previo a la materia prima. Empleando catalizadores complejos carbenos alquilidenos disponibles comercialmente y catalizadores complejos carbenos vinilidenos sintetizados en nuestro laboratorio. Además se usaron aceites esenciales de cítricos como ATC en las reacciones de metátesis cruzada, con los cuales se obtuvieron productos de bajo peso molecular y grupos terminales monoterpeno cuya toxicidad es reducida.

# OBJETIVOS

## OBJETIVO GENERAL

Estudiar la degradación vía metátesis cruzada de látex y hule natural, empleando nuevos catalizadores: complejos carbeno vinilidenos de rutenio, en presencia de aceites esenciales para obtener productos de bajo peso molecular con grupos funcionales terminales monoterpeno.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudiar la interacción del Ru-vinilideno:  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=C=CH-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$ , (III) con el ácido tricloroacético, mediante IR, RMN- $^1\text{H}$  y RMN- $^{13}\text{C}$ .
- Degradar vía metátesis cruzada látex y hule natural, empleando como catalizadores complejos carbeno vinilidenos de rutenio y complejos alquilideno de rutenio, en presencia de aceites esenciales como agentes de transferencia de cadena (ATC); para obtener productos de bajo peso molecular con grupos funcionales terminales monoterpeno.
- Caracterizar la materia prima y los productos de degradación, mediante las diferentes técnicas: espectroscópicas (FT-IR y RMN de  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ) y cromatográficas (GPC y GC-MS (EI)).
- Realizar pruebas de biodegradación de películas de látex natural de Oaxaca y Veracruz empleando composta elaborada con residuos orgánicos.
- Caracterizar las películas biodegradadas mediante % pérdida de peso y las técnicas: RMN de  $^1\text{H}$ , TGA, SEM y ensayo de tensión.



## CAPÍTULO 2

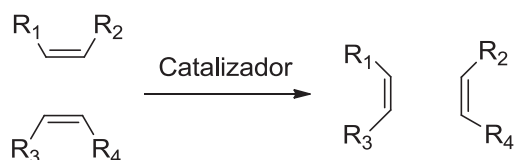
### FUNDAMENTO TEÓRICO

#### 2.1 ASPECTOS GENERALES DE LA REACCIÓN DE METÁTESIS

La historia de la metátesis es muy intrigante, comenzando por su descubrimiento accidental hace ya un poco más de medio siglo, pasando al diseño de los últimos sistemas catalíticos y aplicaciones [22].

La metátesis catalizada de olefinas fue descubierta en la industria en el año 1950, siguiendo observaciones de la polimerización de etileno vía Ziegler. Nuevos procesos se reportaron en una serie de patentes, pero sus mecanismos aún no se comprendían [44]. En 1957, Herbert S. Eleuterio de la compañía petroquímica Dupont en Wilmington, patentaba la formación de nuevos polímeros insaturados a partir de norborneno empleando óxido de molibdeno soportado en alúmina ( $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) combinado con hidruro de litio y aluminio ( $\text{LiAlH}_4$ ) [23, 44–46]. Simultáneamente, otra patente, en la industria del caucho, demostraba la formación de buteno y eteno a partir de propeno empleando un sistema de catalizadores a base de tungsteno, en lo que se denominó "reacción de desproporción de olefinas" [47]. En 1967, Nissim Calderón y colaboradores, de la compañía Goodyear Tire and Rubber en Akron (Ohio), llevaron a cabo un experimento que consistió en hacer reaccionar 2-buteno y 2-buteno- $d_8$  en presencia de sistemas catalíticos homogéneos como el  $\text{WCl}_6/\text{EtAlCl}_2/\text{EtOH}$  (1/4/1), obteniendo como producto el 2-buteno- $d_4$ . Explicaron que los inesperados productos son debidos a la ruptura y reformación de los dobles enlaces olefínicos en presencia de un catalizador (Esquema 1) y llamaron a la reacción "metátesis de

olefinas" proponiendo por primera vez el uso de la palabra metátesis, del griego *μετα* (*metá*: cambio) y *τησις* (*tíhemi*: posición) para describir ambos procesos [5, 17, 23, 46, 48-49]. En 1971, Chauvin y Hérisson describieron el mecanismo de la metátesis de olefinas, estableciendo que la reacción de metátesis procede vía formación de un intermediario metal ciclobutano [49].



Esquema 1. Reacción de metátesis [50].

Una de las principales características de la metátesis de olefinas es que el número de dobles enlaces se conservan en los productos de reacción. Asimismo, todas las especies formadas durante el intercambio de dobles enlaces alcanzan el equilibrio, cuyo sentido depende de factores cinéticos y termodinámicos. Además, 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 [17].

La metátesis está a la vanguardia de la química verde debido a sus rutas de síntesis más cortas y a que proporciona más fácil acceso a agentes terapéuticos bajo condiciones catalíticas cada vez más favorables [51]. Esto provee nuevas posibilidades para explotar la enorme diversidad de moléculas orgánicas [44]. Existen aún hoy incógnitas y limitaciones por resolver, como la falta de selectividad en la estereoquímica de los dobles enlaces generados vía metátesis de olefinas o la descomposición y pérdida de actividad del catalizador. Sin embargo, dado el enorme interés que despierta este tipo de transformaciones, es de esperar que en los próximos años se presenten grandes avances en este campo [46, 52].

### 2.2 MECANISMO DE METÁTESIS DE OLEFINAS

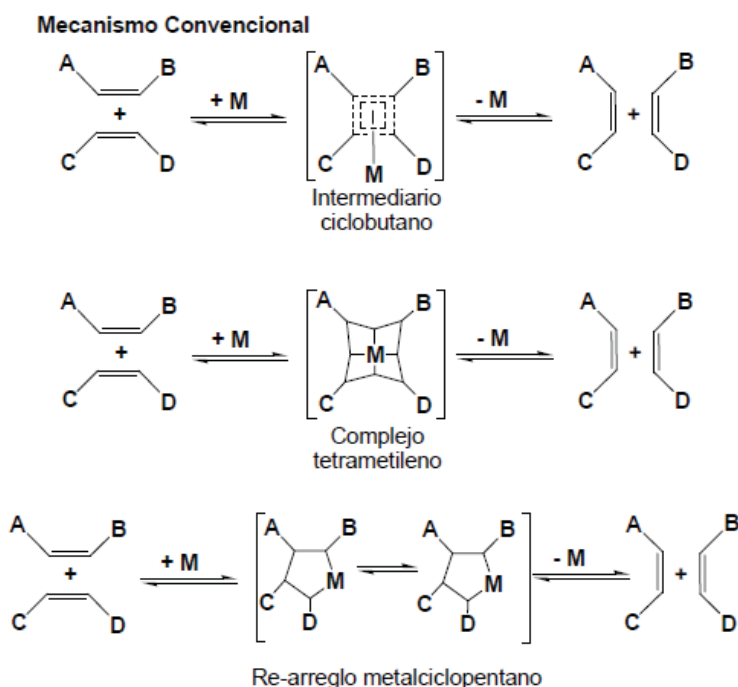
El "Mecanismo Convencional" propuesto por N. Calderón, involucraba la formación de un complejo intermediario ciclobutano con el metal. Otros

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

mecanismos propuestos para la metátesis olefínica fueron los siguientes (Esquema 2) [17, 23, 44, 53]:

**1971:** Roland Pettit, propuso la formación de un complejo tetrametileno, en el cual cuatro unidades metileno se unían al átomo metálico central [54]. En el mismo año, Yves Chauvin y su estudiante Jean Louis Hérisson propusieron el mecanismo basado en el intermediario metalciclobutano, el cual presentaba evidencias experimentales que no podían ser explicadas por los otros mecanismos propuestos [44, 49, 55].

**1972:** R. H. Grubbs propone un mecanismo basado en el re-arreglo de un intermediario metalciclopentano [54, 56].

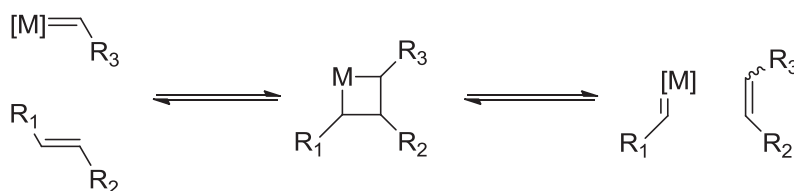


Esquema 2. Mecanismos propuestos para la metátesis olefínica, actualmente no aceptados [53].

El mecanismo de Chauvin actualmente es aceptado como el mecanismo de la metátesis, el cual consiste en un intercambio entre los dobles enlaces carbono-carbono de una olefina y un metal-carbono. Está reacción ocurre vía el

intermediario metalciclobutano a partir de una cicloadición [2+2] entre el doble enlace carbono-carbono de un olefina o cicloolefina y el complejo metal-carbeno, seguido por una retro-cicloadición; como se muestra en el Esquema 3 [44], [53-54].

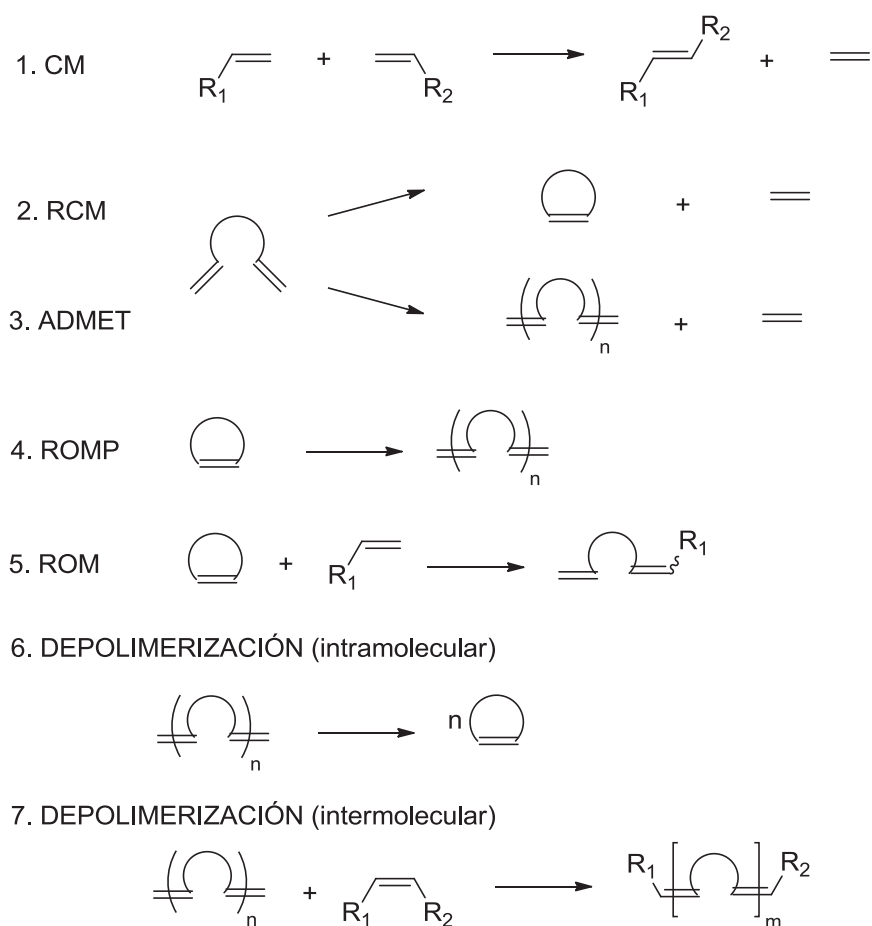
En 1972 el grupo de investigación del Dr. B. A. Dolgoplosk en Moscú, publicó otro artículo estableciendo claramente que el mecanismo involucrado en la reacción de metátesis es el Mecanismo Metal Carbeno [17, 57]. El artículo publicado por Katz en 1975 dio la evidencia completa sobre el mecanismo metalciclobutano [58], el cual más adelante fue soportado experimentalmente por Grubbs [59], Schrock [60–62] y otros [44]. Éste mecanismo tuvo una gran influencia en el desarrollo de catalizadores, tal como los catalizadores homogéneos, lo cual llevó a entender la actividad catalítica. El entendimiento de cómo funciona el catalizador en la reacción de metátesis, proporcionó la base para que los científicos crearan nuevos catalizadores bien definidos y eficientes, ya que quedó demostrado que éstos podrían encontrarse en complejos metal carbeno aislables.



Esquema 3. Mecanismo de la metátesis de olefinas actualmente aceptado, propuesto por Yves Chauvin [50].

### 2.3 REACCIONES DE METÁTESIS

Las reacciones de metátesis engloban una gran variedad de transformaciones, entre las principales se menciona la metátesis de olefinas, las cuales se muestran en el Esquema 4 [5, 17, 63].



Esquema 4. Tipos de reacciones de metátesis [17, 44].

1. **CM: Metátesis cruzada** (del inglés cross metathesis) consiste en una reacción intermolecular entre dos olefinas que se combinan para generar otra olefina más sustituida [64–66]. Ya que la homodimerización es posible y muchas veces compite con la heterodimerización, típicamente se obtienen mezclas de productos. Isómeros cis y trans también son posibles, lo cual complica aún más la mezcla de productos. Sin embargo, esta reacción ha alcanzado un éxito extraordinario en la solución de problemas de síntesis orgánica [67].

2. **RCM: Metátesis por cierre de anillo** (del inglés ring closing metathesis) un  $\alpha, \omega$ -diene reacciona conduciendo a una olefina cíclica [52]. Es probablemente la variante más utilizada a escala de laboratorio debido a que permite la formación de sistemas cíclicos de mediano tamaño de manera eficaz. En contraste con la

ROMP, la RCM es entálpicamente desfavorecida. La reacción está entrópicamente dirigida por la liberación de pequeñas moléculas volátiles. Sin embargo, la formación del anillo está limitada por la tensión relativa del producto. Así, olefinas altamente tensionadas como el norborneno, no pueden ser sintetizadas por RCM. Sin embargo, se ha reportado la ciclización de una variedad de anillos de mediano (6, 7, 8 miembros) y gran tamaño, incluso, se ha usado en la formación de sistemas multicíclicos. La RCM es un paso clave en la síntesis de muchos productos naturales [2, 67].

**3. ADMET: Metátesis de dienos acíclicos** (del inglés acyclic diene metathesis polymerization) es una reacción de policondensación a través de la cual olefinas terminales son transformadas en polialquenos, formándose etileno como subproducto [63]. Es una reacción típicamente industrial utilizada para la síntesis de polímeros. 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 polioctenano; respectivamente. También, el 1,5-hexadieno ha sido polimerizado empleando como catalizadores  $WCl_6/SnMe_4/n$ -propil y catalizadores tipo Schrock. La reacción ADMET ha sido empleada en la síntesis de copolímeros en bloque a partir del 1,5-hexadieno y 1,9-decadieno [5, 17].

**4. ROMP: Polimerización vía metátesis por apertura de anillo** (del inglés ring opening metathesis polymerization). Permite la conversión de cicloolefinas en polialquenos insaturados [5, 63]. De esta forma, cicloalquenos tales como norbornenos [68], ciclobutenos y barrelenos han sido exitosamente polimerizados [67]. En contraste, los monómeros que poseen relativamente baja tensión, tales como ciclopentenos, son difíciles de polimerizar y pocos catalizadores son capaces de polimerizar tales monómeros. Esta reacción es controlada entálpicamente por que se libera la tensión del anillo asociada con el monómero. 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 y copolímeros por injerto vía adición secuencial de los monómeros [69]. Así, mediante ROMP pueden ser

sintetizados polímeros altamente entrecruzados, polímeros conductores [70, 71], cristales líquidos, polímeros solubles en agua, polímeros con actividad biológica, polímeros unidos a superficies, polímeros con grupos terminales funcionales (telequéricos) y polímeros para la elaboración de membranas para la separación de gases [17, 67, 72].

**5. ROM: Metátesis por apertura de anillo** (del inglés ring opening metathesis). Una olefina cíclica y una acíclica reaccionan para obtener dienos acíclicos. Dependiendo de las condiciones de reacción, éste puede sufrir otro tipo de reacción de metátesis. Durante la reacción todas las especies alcanzan el equilibrio. Un factor determinante para el funcionamiento de esta reacción es la tensión del sistema cíclico. En éste sentido han sido publicados varios artículos sobre la ROM del ciclooctadieno, [73] ciclohexeno [74], 1,5-dimetil ciclooctadieno [75] y norborneno [17, 76].

**6. Depolimerización:** La degradación vía metátesis de polialquenameros ha sido estudiada por más de 30 años. La degradación vía metátesis intramolecular de varios alquenameros y su metátesis cruzada con olefinas lineales que actúan como ATC (degradación intermolecular) para producir oligómeros de bajo peso molecular con grupos terminales funcionalizados ha sido llevada a cabo, usando catalizadores a base de tungsteno, molibdeno y rutenio [6].

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 [3-4, 17]. La reacción de depolimerización por metátesis vía intermolecular es realizada a altas concentraciones del polímero en el disolvente.

Más recientemente se ha reportado la degradación de los copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno, isopreno-estireno-isopreno [23, 31, 77], estireno-butadieno [18, 31] y el látex de hule natural [21].

### 2.4 CATALIZADORES DE METÁTESIS

A lo largo del tiempo, se han probado un gran número de sistemas catalíticos capaces de iniciar las reacciones de metátesis de olefinas. Cabe resaltar que los complejos metálicos que intervienen en las reacciones de metátesis se suelen denominar catalizadores, si bien de manera más precisa, cabría definirlos como "iniciadores" ya que salvo algunas excepciones, no suelen recuperarse intactos al término del ciclo catalítico [2, 46].

#### 2.4.1 Sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos

Los primeros sistemas catalíticos eran multicomponentes heterogéneos y homogéneos, consistían en sales de metales de transición que estaban combinados con grupos de agentes alquilantes o depositados en soportes sólidos. Algunos sistemas clásicos son:  $WCl_6/Bu_4Sn$ ,  $WOCl_4/EtAlCl_2$ ,  $MoO_3/SiO_2$ ,  $WO_3/SiO_2$ ,  $Re_2O_7/Al_2O_3$  [78]. Debido a su bajo costo y fácil preparación, estos sistemas catalíticos tuvieron un lugar importante en la metátesis de olefinas con aplicaciones comerciales en el campo de la petroquímica como fueron los procesos Tri Olefin, SHOP y en la polimerización del dicitropentadieno mediante el moldeo por inyección reacción (RIM) [79]. Sin embargo, la utilidad de estos catalizadores estuvo limitada por las condiciones drásticas y los ácidos fuertes de Lewis que eran requeridos durante la reacción, los cuales fácilmente se desactivaban con los grupos funcionales, en su mayoría bases de Lewis. De esta manera sólo eran útiles para reacciones que involucraran hidrocarburos sin funcionalizar. Además, las reacciones de metátesis en presencia de estos sistemas catalíticos eran difíciles de iniciar y controlar, debido a que estos sistemas no definidos en su composición química eran ineficientes en la formación de especies activas. Fueron estos problemas los que motivaron a los investigadores a estudiar en detalle el mecanismo de reacción de la metátesis [78].

Una vez que se confirmó el mecanismo propuesto por Chauvin, se abrió el camino para el desarrollo de catalizadores bien-definidos. En este contexto, la expresión "bien-definido" se refiere a los sistemas catalíticos que se pueden aislar



## Capítulo 2 Fundamento Teórico

y que se caracterizan por tener composición estequiométrica y para los cuales la propagación de las especies es bien conocida [22, 56].

En 1976, Katz y colaboradores fueron capaces de sintetizar por primera vez, un carbeno de tungsteno (W) bien definido,  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{W}(\text{CO})_5$ , como único promotor de la reacción en ausencia de otros co-activantes [58]. Otro avance se produjo en la década de los noventa con la síntesis de los primeros catalizadores basados en complejos de molibdeno (Mo) por parte del grupo de Schrock [24]. Sin embargo, estos complejos alquilidenos de Mo y W se caracterizan por su gran sensibilidad hacia el oxígeno, la humedad, e incluso ciertos grupos funcionales como alcoholes y aldehídos, debido al elevado carácter electrófilo del centro metálico, al encontrarse éste en un alto estado de oxidación  $d^0$  [22].

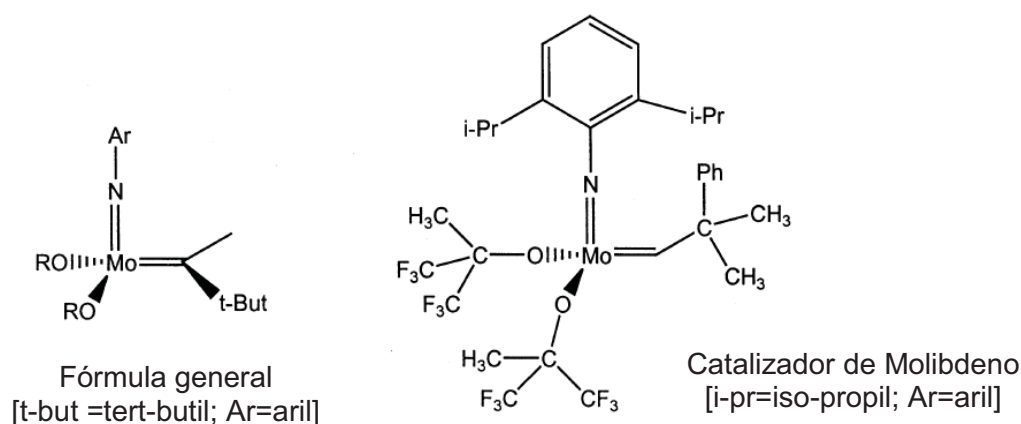


Figura 1. Catalizadores metal alquilideno de un solo componente, bien definidos tipo Schrock [51].

Por otro lado, los complejos carbenos de rutenio demostraron buena quimioselectividad hacia los dobles enlaces carbono-carbono, sobre otros sitios más reactivos como alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Éstos sistemas basados en Ru son complejos metálicos  $d^4$  con ligandos básicos, los cuales ayudan en la disociación de un ligando, para generar las especies activas [22, 63, 78]. Los catalizadores basados en metales de transición temprana, requieren el uso de líneas de vacío y cajas con condiciones de atmósfera inerte para su uso eficiente, mientras que los catalizadores de rutenio pueden ser usados

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

en fase sólida al aire y las reacciones se pueden llevar a cabo bajo atmósfera de nitrógeno en matraces estándar [2, 56].

Tabla 1. Tolerancia de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía a los grupos funcionales [78].

Ti	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	<b><u>Olefinas</u></b>
Alcoholes, Agua	Alcoholes, Agua	Alcoholes, Agua	Ácidos
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes, Agua
Cetonas	Cetonas	<b><u>Olefinas</u></b>	Aldehídos
Esteres, amidas	<b><u>Olefinas</u></b>	Cetonas	Cetonas
<b><u>Olefinas</u></b>	Esteres, amidas	Esteres, amidas	Esteres, amidas

Aumenta la reactividad

La primera generación de catalizadores tipo Grubbs  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CH-CH=CPh}_2)(\text{PPh}_3)_2]$  fue sintetizada en 1992. Estos mostraron buena tolerancia a los grupos funcionales, pero actividad limitada. Refinamientos posteriores dieron lugar al catalizador conocido como Grubbs de primera generación  $[\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=CHPh})(\text{PCy}_3)_2]$  **1** este es un complejo de 16 electrones, de coordinación 5. Con el objetivo de aumentar la actividad de estos catalizadores, se realizaron pruebas cambiando los ligandos [56, 63, 80-81]. Encontraron que el intercambio de un ligando fosfina por un carbeno N-heterocíclico (NHC) aumenta la actividad y selectividad en muchas reacciones de metátesis de olefinas. De esta manera se investigaron los catalizadores con ligandos NHC saturados e insaturados [22, 56, 63, 82–84]. También se encontró que entre los halógenos Cl, Br, I; el cloruro parece ser el sustituyente aniónico óptimo (-X), el efecto electroattractivo de este grupo es contrarrestado por las fosfinas electrodonadoras [84-85]. El complejo con

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

el ligando IMesH<sub>2</sub> (1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) es conocido como el catalizador Grubbs de segunda generación **2**. Algunos de los diferentes catalizadores que se han sintetizado por Grubbs y colaboradores, se muestran en la Figura. 2.

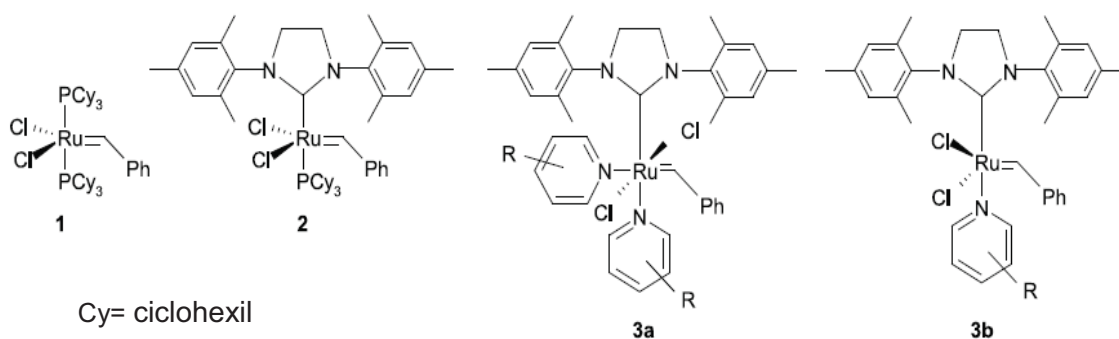


Figura 2. Catalizadores de Grubbs: 1. Primera, 2. Segunda, 3a., 3b. Tercera generación [22].

Debido a la alta actividad que tienen los complejos **2** (saturados e insaturados) pueden participar en reacciones de metátesis vía ROMP con olefinas débilmente tensionadas y con olefinas estéricamente impedidas tal como las olefinas trisustituídas, por ejemplo, con el 1,5-dimetil-1,5-ciclooctadieno. Además, son capaces de llevar a cabo las reacciones vía RCM de dienos para formar olefinas di-, tri-, y tetra-sustituídas [85–87].

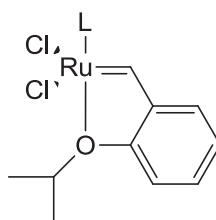
La etapa lenta de iniciación en el catalizador Grubbs de segunda generación **2** se ha mejorado reemplazando la fosfina, por un ligando heterocíclico más lábil como la piridina, lo que resulta en el catalizador **3a**. Este aducto bi-piridina de 18 electrones posee una muy alta velocidad de iniciación, a este catalizador se le conoce como Grubbs de tercera generación. A vacío, se separa una piridina, formándose el complejo mono-piridina **3b** (Figura 2., R=H, Br, Ph, NO<sub>2</sub>) [22, 83].

El descubrimiento de los complejos tipo Grubbs, ha impulsado la investigación de otros catalizadores basados en rutenio activos para la metátesis [88]. Un ejemplo de estos son los catalizadores tipo Hoveyda (Figura 3), los cuales

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

---

fueron descubiertos accidentalmente en el año 1999 durante estudios mecanísticos de la transformaciones de estirenil éter a cromeno catalizadas mediante Ru [22]. Este complejo quelato aril-éter puede formar las mismas especies activas que **1** y además ofrece la ventaja de ser excepcionalmente robusto y reciclable, ya que puede ser recuperado después de una reacción, mediante cromatografía de sílica gel impulsada por aire.

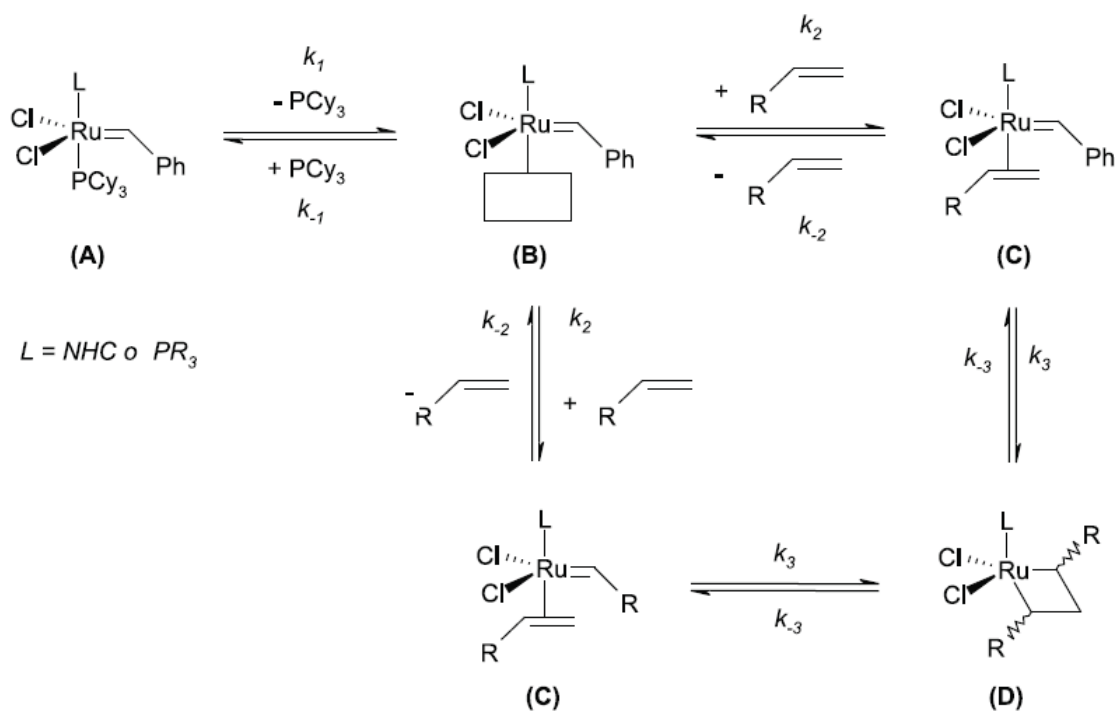


**4** L=PCy<sub>3</sub>

**5** L=H<sub>2</sub>IMes

Figura 3. Catalizadores tipo Hoveyda [22].

El mecanismo disociativo para los catalizadores tipo Grubbs se muestra en el Esquema 5. En el cual, inicialmente se disocia un ligando fosfina para formar el intermediario de 14 electrones. En la siguiente etapa, el sustrato olefínico se coordina con el Ru para dar el complejo de 16 electrones. De este modo se forma un anillo de metalciclobutano. Luego, este Ru(IV) ciclo se rompe para formar de manera productiva una nueva olefina y un nuevo complejo alquilideno y de manera no productiva regenera los compuestos iniciales [22].



Esquema 5. Mecanismo disociativo para los catalizadores Ru-alquilideno [22].

La síntesis de los complejos de rutenio-alquilideno tiene una limitante requieren de ciclopropanos o diazoalcanos como precursores de carbenos, los cuales condicionan su preparación por las grandes cantidades de disolvente y por ser muy inestables, lo que llega a ser peligroso y costoso [56, 63]. Estudios dedicados a mejorar la ruta de síntesis y la actividad catalítica de los complejos para la metátesis de olefinas, han encontrado que los derivados de acetilenos son una fuente de carbenos para la síntesis de los catalizadores de metal vinilideno de nueva generación, haciéndolos muy accesibles para las reacciones de metátesis [1, 40].

### 2.4.2 Complejos vinilidenos de rutenio

Desde finales de la década de los 90's se llevaron a cabo muchas investigaciones con el objetivo de buscar nuevas rutas de síntesis de complejos análogos a los de Grubbs y que a su vez eludieran el inconveniente de sintetizar el complejo bencilideno. En 1997, Tlenkopatchev y colaboradores sintetizaron catalizadores de Ru-vinilideno [32], empleando el complejo  $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$  y derivados de fenilacetileno como fuente de carbenos y por primera vez, se demostró que estos complejos Ru-vinilideno eran eficientes en la polimerización vía metátesis de derivados de norborneno dicarboxiimidias y en la degradación de hules [23, 32, 89].

Los vinilidenos libres, los más simples de los carbenos insaturados, son tautómeros altamente reactivos de alquinos. Estos son útiles en síntesis orgánica y organometálica estequiométrica y catalítica, cuando se estabilizan coordinándose a un metal de transición. Se conocen complejos vinilidenos mono-, bi- o polinucleares de varios metales de transición y pueden ser preparados por varios métodos [90]. Como carbenos, los ligandos vinilideno unidos a metales de transición temprana son nucleofílicos, mientras que aquellos unidos a metales de transición tardía actúan como electrófilos [23, 41]. Actualmente está establecido que la estabilidad y propiedades de dichos derivados, son función tanto del centro metálico como de los ligandos auxiliares.

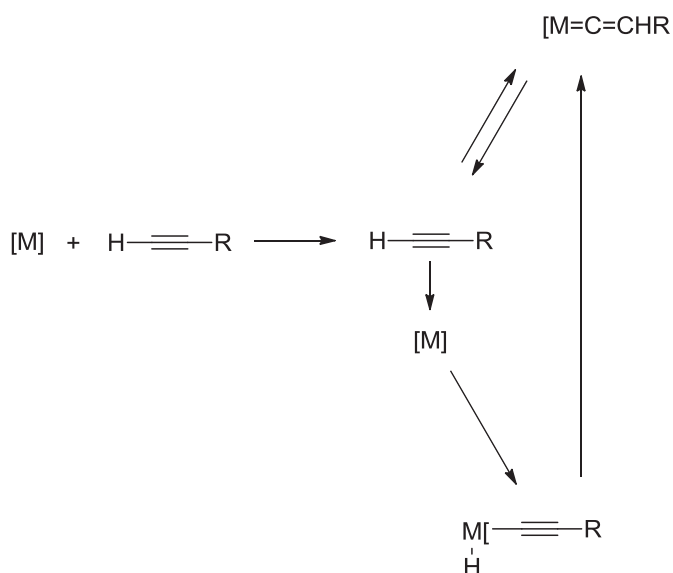
#### 2.4.2.1 Métodos de síntesis de los complejos metal-vinilideno

Las síntesis y reacciones de los complejos vinilidenos han sido promovidas por la química organometálica, en la cual se ha dado un gran desarrollo en las últimas décadas. Se ha explorado una gran variedad de complejos de vinilidenos de diferentes metales de transición y con varias clases de ligandos auxiliares [1, 39–41, 91-92].

La ruta más directa para formar los complejos vinilidenos de metales surge de la activación de un alquino terminal para dar un intermediario alquino  $\eta$ -coordinado inicial, seguido por una migración 1,2-hidrógeno directa sobre el triple

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

enlace carbono-carbono, o a partir de una adición oxidativa del enlace C-H al centro metálico y subsecuente desplazamiento 1,3-hidrógeno del hidruro al ligando alquínilo (Esquema 6) [41, 92-93]. Esta tautomerización es ahora reconocida como la etapa clave para muchas transformaciones catalizadas de alquinos [94]. El mismo rearrreglo puede llevarse a cabo en los alquinos con heteroátomos sustituidos como: trialquilsilil, tioalquil o yodoalquino vía migración 1,2 del grupo lábil silil, tio o yodo [41, 94].



Esquema 6. Mecanismo de reacción para la obtención de complejos de metal-vinilideno vía migración directa del 1,2-hidrógeno sobre el triple enlace C-C, o mediante una adición oxidativa seguida de un cambio 1,3-hidrógeno [41].

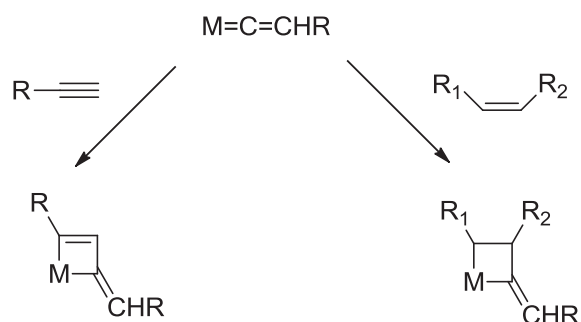
La ruta más favorable para formar los complejos vinilidenos a partir de polihidruros de rutenio, es mediante la inserción del triple enlace dentro de un enlace Ru-H para formar el intermedio vinil rutenio [95], el cual experimenta una migración  $\alpha$ -H. En particular, los complejos de rutenio (II) ricos en electrones tales como:  $RuCl_2(PPh_3)_3$ ,  $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ ,  $[RuCl_2(PPr^i_3)_2]$  y  $RuCl(\eta^5-C_9H_7 \text{ o } Cp)L_2$ , (L=dos fosfinas, una fosfina y un CO, fosfinas bidentadas) han demostrado ser precursores apropiados para la preparación de vinilidenos estables [1, 96].

En nuestro grupo de trabajo [17, 23, 32] como en grupos de investigación en Japón y Bélgica entre otros, se han desarrollado estos complejos como

catalizadores para la metátesis de olefinas, utilizando diferentes acetilenos terminales como precursores de carbenos y complejos simples de cloruro de rutenio y trifenilfosfina siguiendo rutas muy accesibles [1, 23, 32, 39–41, 93, 97–98].

### 2.4.2.2 Propiedades catalíticas de los vinilidenos de rutenio en metátesis de olefinas

Los rasgos característicos del rutenio como la alta transferibilidad de electrones, los bajos potenciales redox, la estabilidad de las especies metálicas reactivas, baja oxofilicidad han allanado el camino a una amplia variedad de transformaciones catalíticas [96]. Las reacciones más frecuentemente observadas son: el ataque nucleofílico al carbono  $\alpha$  o el ataque electrofílico al carbono  $\beta$  del ligando vinilideno [97]. Una tercera ruta de reacción implica la interacción [2+2] del enlace M=C con un enlace insaturado C=C o triple y proporciona el paso de iniciación en las reacciones de polimerización vía metátesis [41].



Esquema 7. Mecanismo de polimerización con metal-vinilidenos vía metátesis [41].

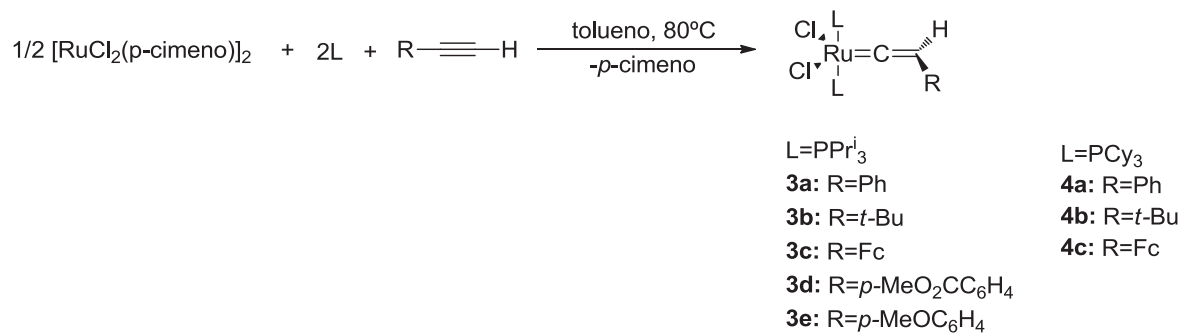
Katayama y colaboradores, reportaron algunos complejos de Ru-vinilideno del tipo  $RuCl_2\{C=C(H)R\}-L_2$  que fueron sintetizados a partir de  $[RuCl_2(p\text{-cimeno})]_2$ ,  $L = PPr_3^i$ ,  $PCy_3$  y acetilenos terminales como fuentes de carbenos. Los rendimientos obtenidos fueron mayores a 52% (Esquema 8). Los precursores de vinilideno exhibieron actividad catalítica sin haber sido aislados [39].

Recientes publicaciones describen que estos complejos Ru-vinilideno proveen otro grupo viable de precursores catalíticos para la ROMP de



## Capítulo 2 Fundamento Teórico

norbornenos y sus derivados. Aunque su eficiencia fue más baja que los alquilidenos tipo Grubbs, la velocidad de polimerización fue lo suficientemente rápida para usos prácticos y los polímeros resultantes tuvieron altos pesos moleculares y polidispersidades equivalentes a los sistemas alquilideno [1]. La polimerización de cicloolefinas muy tensionadas en presencia del complejo **3a** con ligandos  $\text{PPr}^i_3$  provee una iniciación más rápida que utilizando el complejo **4a** con ligando  $\text{PCy}_3$  [97]. Los ligandos de fosfinas básicas y voluminosas aumentan la actividad en los complejos de Ru-vinilideno, una tendencia similar se ha reportado para las reacciones catalizadas usando alquilidenos de rutenio [23, 97].



Esquema 8. Complejos de Ru-vinilideno del tipo  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$ , sintetizados a partir de derivados de acetilenos terminales [91].

Por otro lado, una variedad de dienos y dieninos fueron convertidos a sus correspondientes alquenos cíclicos, con altos rendimientos y sin reacciones secundarias, usando los complejos **3a**, **3a** y **4b** [39]. Se determinó que en las reacciones de RCM y ROMP en presencia de los complejos **3a-3c**, los catalizadores con sustituyentes más donadores tienden a ser más activos y más estables [1, 39, 97]. Se ha sugerido que los sustituyentes electro-donadores R y el carbono  $\beta$  facilitan la tautomerización alquino-vinilideno desde los puntos de vista cinéticos y termodinámicos [40].

En la actualidad, nuestro grupo investigación se ha enfocado en el estudio de la actividad catalítica de los complejos de Ru-vinilideno del tipo  $\text{RuCl}_2\{=\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}\}-\text{L}_2$ , especialmente en reacciones de degradación vía metátesis de elastómeros [14, 23]. Como ya se había mencionado, Tlenkopatchev y colaboradores [32] son

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

---

pioneros en la síntesis y uso de nuevos catalizadores de complejos vinilidenos de rutenio en las reacciones de degradación vía metátesis del hule natural HN, del copolímero estireno-butadieno SBR y otros elastómeros [23]. Estas reacciones se han llevado a cabo empleando los complejos de vinilidenos in situ o aislados.

Entre las ventajas que presentan estos complejos vinilidenos de rutenio, se puede mencionar que son muy accesibles puesto que se pueden preparar con altos rendimientos a partir de productos comerciales como los alquinos,  $\text{PCy}_3$ , y  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  lo cual disminuye su costo. Son muy estables al oxígeno y a la humedad en estado sólido y en solución; tanto así que las muestras sólidas se pueden guardar al aire de forma segura por meses y a temperatura ambiente. A su vez, los catalizadores de Ru-vinilideno presentan actividades catalíticas comparables a los catalizadores de rutenio altamente activos como los tipo Grubbs [39]. Estos argumentos son decisivos al momento de escoger un sistema catalítico robusto, que pueda operar a varias condiciones de reacción [1].

### 2.5 Aplicaciones Industriales de la Metátesis

En general, la metátesis de olefinas ha abierto nuevas rutas en tres importantes campos de la industria química [23, 51, 72, 79]:

#### 2.5.1 Aplicaciones en la Industria Petroquímica

La metátesis cruzada mediante catalizadores heterogéneos tiene numerosas aplicaciones industriales en la producción de petroquímicos. La reacción de metátesis es un paso clave en el proceso Shell Higher Olefin Process (SHOP), en el cual la empresa Shell produce más de 1.2 millones ton/año de alquenos de cadena larga C<sub>11</sub>-C<sub>14</sub> a partir de etileno.

De 1966 a 1972, la Phillips Petroleum produjo etileno y 2-buteno a partir de propileno, en un proceso conocido como Phillips Triolefin Process. Luego, la alta demanda global por propileno, estimuló a las compañías petroleras a convertir el etileno y 2-buteno de las naftas craqueadas en propileno. Este proceso inverso al Phillips triolefin process es conocido como Olefins Conversion Technology (OCT). Actualmente, la OCT es usada por Lyondell Petrochemical, BASF Fina Petrochemical, Mitsui Chemical y Shanghai Secco Petrochemical.

Además, el 1-hexeno, es una de las olefinas producidas industrialmente por metátesis cruzada. La metátesis del buteno produce 3-hexeno, el cual es luego isomerizado a 1-hexeno (un co-monómero usado en la producción de polietileno).

#### 2.5.2 Aplicaciones en la Síntesis de Polímeros

La mayoría de los polímeros derivados de la metátesis de olefinas son manufacturados usando sistemas catalíticos homogéneos. El polinorborneno, fue el primero polímero disponible comercialmente y producido por metátesis. El monómero fue sintetizado por la reacción de Diels-Alder de ciclopentadieno y el etano. En Francia en 1976, la CdF Chimie y Elf Atochem lo sacaron al mercado bajo el nombre comercial Norsorex®. El proceso desarrollado por Degussa-Hüls AG, emplea el catalizador RuCl<sub>3</sub>/HCl en butanol y produce este elastómero que es útil para recuperar el petróleo derramado y también como barrera de sonido o antivibración [72].

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

---

La ROMP de cicloocteno es llevada a cabo usando un catalizador basado en tungsteno ( $WCl_6$ ) y produce el polioctanmero conocido comercialmente como Vestenamero® 8012, el cual posee propiedades inusuales para un elastómero. A 20°C, es duro y tiene una viscosidad excepcionalmente alta, arriba de 60°C se torna un fluido con consistencia parecida a la miel. Es especialmente adecuado para mezclas con otros hules, lo cual mejora las propiedades de las mezclas en términos de co-vulcanización, mayor dureza y muy alta estabilidad a la degradación térmica, oxidativa y fotoquímica. En la industria del hule, se usa para la fabricación de llantas, perfiles, tubos y recubrimientos de rodillos [22, 72].

El “Zeonex” es un polímero comercializado desde 1991 por la Nippon Zeon Co. Es sintetizado vía la ROMP de derivados de norborneno y posteriormente hidrogenado dando como resultado un polímero amorfo, incoloro y transparente con aplicaciones especiales en el área médica, óptica y eléctrica. Posee propiedades sobresalientes tales como estabilidad dimensional, baja absorción de agua (no posee grupos polares), alta transmitancia y resistencia al calor por lo que es eficientemente empleado en lentes ópticos y prismas de cámaras, unidades de CD y CD-ROM e impresoras láser. Es el sustituto apropiado para las resinas tradicionales utilizadas en óptica tales como el policarbonato y el poli(metacrilato de metilo). En el campo médico, y debido a su alta pureza, baja absorción de medicinas, baja permeabilidad al agua y alta tolerancia a la esterilización con vapor, es empleado en jeringas pre-cargadas, viales y celdas para sistemas de análisis sanguíneos. En el campo eléctrico es utilizado como aislante en conectores coaxiales [72].

El polidiciclopentadieno PDCPD ha sido producido desde 1982 por la BF Goodrich bajo el nombre comercial “Telene” y desde 1984 por la Hercules Inc. bajo el nombre comercial “Metton”. Este polialquenamero ha llegado a consolidarse en el mercado de los polímeros termoestables debido a que posee un alto módulo y alta resistencia al impacto, aún a temperaturas tan bajas como 30°C [72].

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

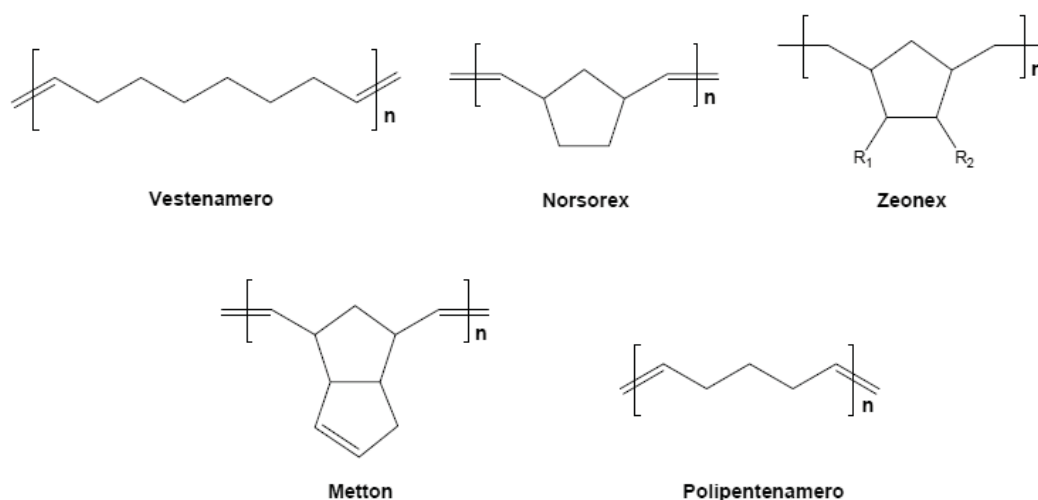


Figura 4. Polímeros comerciales sintetizados vía ROMP [72].

Recientemente se ha mostrado interés en la ROMP de endo-diciclopentadieno (DCPD). El cual es un subproducto disponible y económico de la industria petroquímica. Cuando se abre solamente el anillo más tensionado del norborneno, se forma un polímero lineal. Bajo ciertas condiciones, es posible hacer metátesis en el doble enlace del anillo ciclopenteno, lo cual produce un entrecruzamiento (Figura 5). Este polímero entrecruzado, es procesado industrialmente mediante moldeo por inyección reacción (RIM) y tiene aplicaciones en la producción de maquinaria de construcción, módulos para baño, etc. [22].

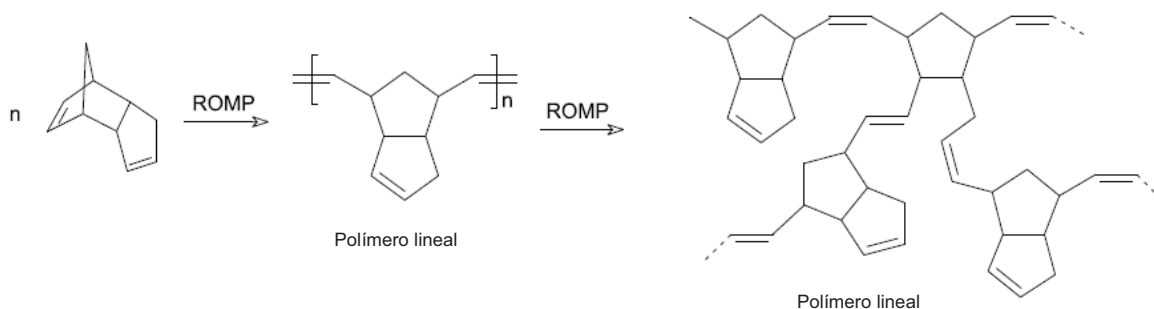


Figura 5. Poli- DCPD [22].

Ya que los sistemas a base de rutenio son más tolerantes a la humedad, oxígeno, pigmentos y rellenos, se consideran una alternativa interesante en comparación con los sistemas de Mo y W. Los iniciadores a base de Ru, fueron

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

---

investigados por primera vez por Ciba Specialty Chemicals para producir poli-DCPD. Para esto usaron  $\text{Cl}_2\text{Ru}(p\text{-cimeno})\text{PCy}_3$ , el cual mostró buena latencia a temperatura ambiente, la polimerización es activada aumentando la temperatura a  $80^\circ\text{C}$ . Se cree que algunas impurezas acetilénicas en el uso de DCPD aumentan la velocidad de polimerización [22].

Otra de las aplicaciones de los polímeros sintetizados vía ROMP, son las membranas poliméricas para la separación de gases mediante permeación selectiva. Esta es una de las ramas de más rápido crecimiento de la industria química en los últimos 30 años [72]. La primera planta, basada en esta tecnología a gran escala, fue instalada por la Monsanto Co. en 1977 para recuperar  $\text{H}_2$  de una corriente de gas industrial. Este proceso de separación con membranas ofrece varias ventajas significativas. Primero, los requerimientos energéticos y los costos de inversión de capital son mucho más bajos para determinadas aplicaciones industriales importantes en comparación con los procesos de separación convencional tales como la destilación criogénica y la adsorción con presión (PSA, Pressure Swing Adsorption). Segundo, el módulo de permeación utilizado en este proceso es simple, compacto y sencillo de operar por lo que su integración dentro de otros procesos de separación ó de reacción así como su escalamiento industrial es relativamente fácil [72].

A pesar de que las celdas de combustible no son un descubrimiento reciente, el uso de membranas poliméricas como electrolitos, ha tenido un impacto sorprendente en la generación de energía para aplicaciones automotrices, estacionarias y portátiles [71-72]. El componente más importante en una PEMFC es, sin duda, la membrana de intercambio protónico (PEM), la cual desempeña dos funciones principales: (a) es un separador para evitar el mezclado del combustible (hidrógeno, metanol, etc.) y el oxidante (aire u oxígeno puro) y (b) es un polielectrolito para transportar protones del ánodo al cátodo. Casi todos los materiales utilizados como PEM's dependen de la cantidad de agua absorbida y su interacción con los grupos ácidos para producir conductividad protónica. Por consiguiente, debido a la gran cantidad de agua absorbida por la membrana, tanto

las propiedades mecánicas como el transporte de agua representan puntos clave en el diseño de nuevos materiales para membranas [71].

Los catalizadores homogéneos, bien definidos, del tipo Schrock y Grubbs, aún no desempeñan un rol importante en la industria. Sin embargo, para la producción de poli-DCPD, la tecnología basada en Ru de Grubbs se ha puesto a disposición por la compañía Materia, fundada en 1997. Es muy probable que dichos catalizadores bien definidos jueguen un importante papel en el futuro, ya que éstos permiten alcanzar altas eficiencias con una relativamente pequeña carga de catalizador.

### 2.5.3 Aplicaciones en Química Fina

El amplio uso de la RCM y la CM para síntesis orgánica, se vio obstaculizado inicialmente por la sensibilidad de los primeros catalizadores de metátesis a los grupos funcionales. Sin embargo, con el reciente desarrollo en el campo de la síntesis de catalizadores bien definidos y tolerantes a dichos grupos funcionales, se ha impulsado esta área de investigación [17, 22, 51]. Algunas de estas importantes contribuciones se han dado en la industria farmacéutica; en donde se usa la RCM como una etapa en la síntesis de fármacos. Ejemplos de esto: Mevinolin, medicamento que se emplea para disminuir los niveles de colesterol; Ambruticin, antibiótico contra los hongos; Nonenolide, contra la malaria.

La metátesis también puede ser usada para mejorar la síntesis de feromonas de insectos, los cuales son alternativas ecológicas a los pesticidas químicos; además son reacciones intermedias para producir sabores y fragancias químicas. Mediante este proceso, el número de etapas y por lo tanto, la cantidad de residuos generados, disminuyen enormemente [22].

Durante los últimos siete años, un gran número de catalizadores de metátesis a base de rutenio, se han puesto a disposición a escala industrial. En la Figura 6 se muestran algunos de ellos, desarrollados por diferentes grupos de investigación alrededor del mundo: Ciba Specialty Chemicals (Suiza) produjo en el año 2003 el complejo Ru feniltiometileno, tiempo después produjo su análogo de

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

---

segunda generación. La compañía China Zannan (Shanghai) introdujo el derivado de Hoveyda estable al aire: Zhan®. La empresa alemana Umicore AG&CO.KG (Hanau-Wolfgang) produce Neolyst®. En 2006, otra empresa alemana Degussa Homogeneous Catalysts (DHC) (Degussa-Hüls AG, Düsseldorf), lanzó al mercado, CatMETium IMesPCy® el cual se ofrece solamente para aplicaciones farmacéuticas [22].



## Capítulo 2 Fundamento Teórico

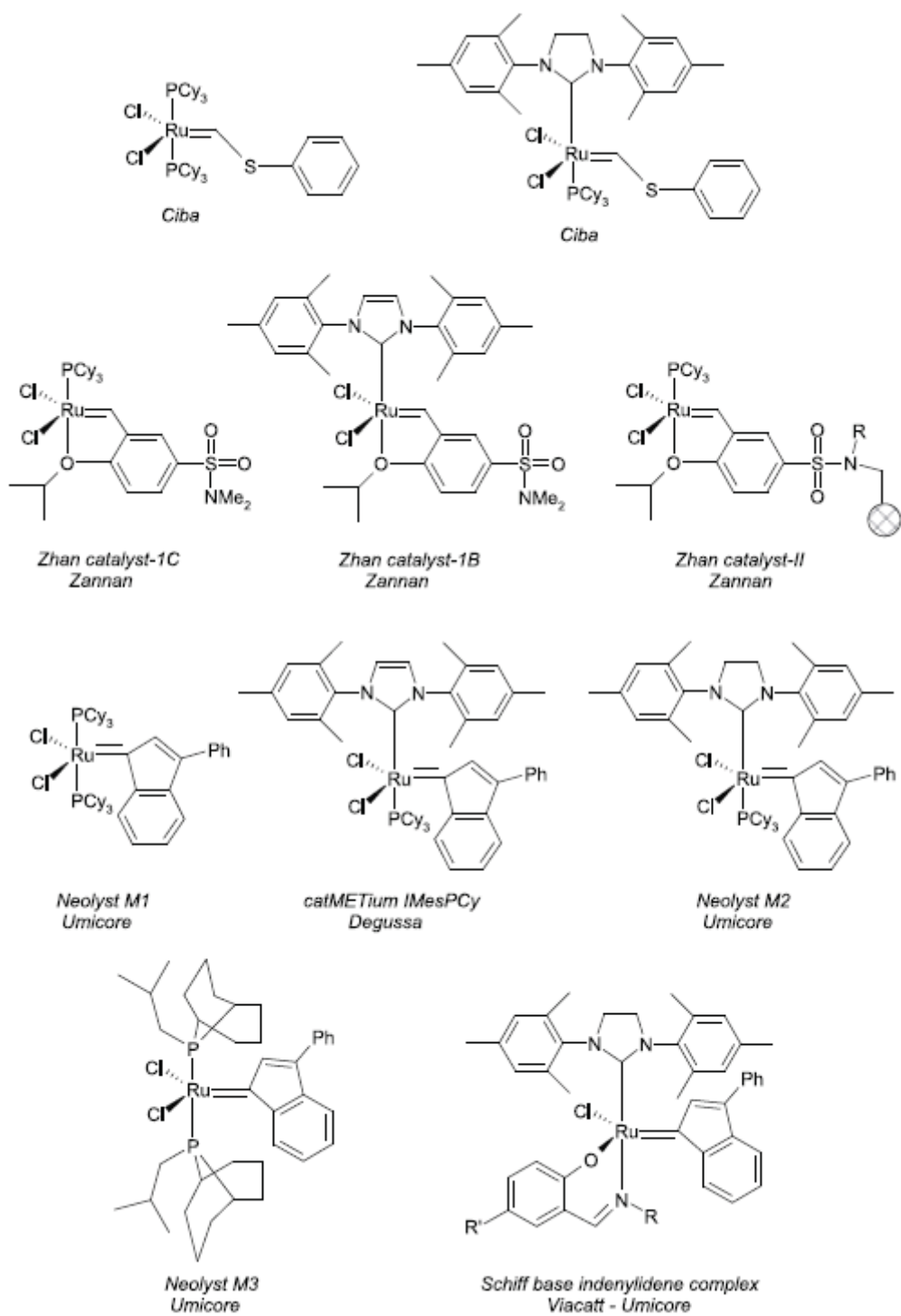


Figura 6. Catalizadores comerciales para metátesis de olefinas [22].

### 2.6 ASPECTOS GENERALES DEL HULE NATURAL

En esta sección se presenta un panorama del hule natural, desde su obtención producción, estructura química, propiedades y usos, hasta los procesos que se han desarrollado para lograr su reciclaje y degradación.

#### 2.6.1 Hule Natural

El látex es una sustancia natural producida por diferentes especies de plantas, se forma en células especializadas llamadas células laticíferas o en una serie de vesículas, encontrándose principalmente en las hojas y la corteza; existen reportadas más de 2000 especies productoras de látex en el mundo, que prosperan en las zonas tropicales y subtropicales [99].

El látex de hule natural LHN fue obtenido a partir de muchas especies hasta el siglo veinte. Sin embargo, el árbol *Hevea brasiliensis* originario de la cuenca del amazonas brasileño, se ha establecido como la principal fuente de hule comercial, debido a sus buenos rendimientos y excelentes propiedades físicas de los productos hechos a partir de este. El cultivo del hule natural contribuye a la disminución de CO<sub>2</sub> de la atmósfera y también ha atraído la atención para usarlo como sustituto para el bosque tropical, ya que después de que el hule se ha colectado de cada árbol por cerca de 20 años, se puede cortar la planta y usar su madera para las diferentes aplicaciones: pisos, muebles, etc. [100].

#### 2.6.2 Producción y consumo a nivel Nacional e Internacional de Hule natural

Los Olmecas fueron los primeros en descubrir el hule. Los arqueólogos encontraron recientemente el testimonio más antiguo de utilización de este producto en el sitio llamado “El Manatí” un centro funerario Olmeca localizado en la cuenca del río Coatzacoalcos al sur de Veracruz. Ahí se descubrieron objetos ofrendados por los sacerdotes a las divinidades del agua hace 3600 años [99].

El cultivo y producción de hule natural en México en la modernidad, se remonta a 1882 cuando las compañías inglesas y holandesas establecieron las primeras plantaciones de *Hevea brasiliensis* en Veracruz, Oaxaca y Chiapas.

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

---

Actualmente, el 99% de hule natural producido en México es extraído de la *Hevea Brasiliensis* [99]. Las especies endémicas de las cuales puede ser extraído el hule natural son el árbol *Castilla elástica* originario del sureste, el guayule (*Parthenium Argentatum*), un arbusto de las zonas áridas del norte. Y Chicle (*Achras sapota*) que excepcionalmente produce una mezcla de *cis* y *trans*-poliisopreno, el cual es una materia prima importante en la industria de las gomas de mascar [100-101]. En contraste con la *Hevea*, el hule del guayule es hipoalérgico, por lo que se ha enfocado la producción para aplicaciones médicas.

Actualmente el hule natural es producido de manera importante en poco más de una veintena de países, aunque Asia concentra el 92.6% de la producción [102]. En el año 2010, se produjeron mundialmente 10399 millones de toneladas (MT) de hule natural, de las cuales 6503 MT fueron provistas por Tailandia, Indonesia y Malasia [103]. En el consumo mundial para ese mismo año destaca la participación de Asia y Oceanía que consumieron 7632 MT, seguido de la Unión Europea con 1132 MT y Estados Unidos con 1071 MT [102].

Por su escasa producción, México dispone casi exclusivamente de mercado interno. El hule en “quesillo” o coágulo (sólido) es la principal forma de comercialización y en menor cantidad en forma líquida (látex). La totalidad de la producción en campo se comercializa a través de 18 plantas beneficiadoras, de las cuales 11 se localizan en el estado de Veracruz, 5 en Oaxaca, una en Chiapas y una en Tabasco. En el estado de Veracruz, se localizan las empresas beneficiadoras con mayor capacidad industrial para la producción de hule granulado y látex así como pequeños molinos para la producción de hule crepé y laminado. La mayoría de estas empresas no alcanza a operar siquiera al 20% de su capacidad instalada, ni logra retener el total de la producción del estado por la competencia de los beneficiadores en Chiapas y Oaxaca ante la escasez del producto [101, 104]. Ante la demanda nacional e internacional de producción de hule, autoridades, industriales y productores integrantes de este sistema producto, buscan reactivar el potencial que México tiene estimado en más de 413 mil hectáreas. En el país existen alrededor de 27 mil hectáreas con este cultivo, lo que

representa el 6% de la superficie potencial para esta actividad; 25 mil hectáreas están en desarrollo, aunado a las acciones tomadas por el Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP), adscrito a la SAGARPA, para liberar nuevo material vegetativo, lo que traería beneficios al sector [105].

### 2.6.3 Obtención del Hule natural

Las plantaciones de hule emplean trabajadores llamados picadores quienes recolectan el látex de los árboles. El picador corta un estrecho canal en el tronco del árbol entre 1.20 m. y 1.50 m. arriba del suelo. El canal corre diagonalmente hacia abajo alrededor de la mitad del tronco. Al final del corte se coloca una canaleta de metal en forma de U, la cual llega a una pequeña tasa. El látex fresco del árbol de *Hevea* es una suspensión coloidal que contiene entre 30-40% de hule puro. La cantidad colectada en cada pica es de alrededor de 300mL. En algunas plantaciones durante 9 meses del año se pica el árbol cada tercer día, en otras se pica diariamente por quince días y luego se suspende por otro período igual.

El hule natural es un material estéril en el árbol, pero se contamina por la acción de microorganismos durante la pica. Estos microorganismos que incluyen especies de bacterias y hongos, se multiplican rápidamente bajo las condiciones de trópico a expensas de los componentes no hulosos del látex, produciendo grandes cantidades de ácidos y causando el deterioro del látex [106]. El látex obtenido de la pica, 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 los microorganismos causando su coagulación. Para evitar esto, se estabiliza el látex agregando una solución de amoníaco y se transporta de la plantación al beneficiadero, en donde se centrifuga para producir un látex de hule natural concentrado que contiene aproximadamente 60% de hule, el cual puede comercializarse directamente. Para preservar el látex concentrado por largo tiempo, el contenido de amoníaco se aumenta a 0.6-0.7%, a este se le llama látex preservado a alto amoníaco. Para el látex preservado a bajo amoníaco, se adiciona una solución de  $\text{NH}_3$  al 0.2-0.3% más un conservante secundario como bactericida, el cual puede ser: el

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

---

pentaclorofenato sódico, el disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), el dimetilditiocarbamato sódico o el óxido de zinc [107-108].

En el año de 1965 fue introducido el hule técnicamente especificado con el fin de modernizar el procesamiento y presentación del hule natural y sintético. La calidad TSR que se produce en México se conoce como HEM (Hule Estandarizado Mexicano).

La fabricación del caucho de especificación técnica consiste en tratar el látex colectado con ácido fórmico o ácido acético para coagular las partículas de hule suspendidas en el látex, se deja reposar por varias horas para después colocarlo en separadores y obtener un coágulo esponjoso. Se recomienda no usar ácidos fuertes para la coagulación del látex, ya que disminuyen las propiedades de elasticidad y plasticidad de los productos finales [105]. El agua que contiene el coágulo esponjoso, es exprimida pasándolo a través de máquinas de cortado y por una serie de cilindros de crepado, a continuación, con una trituradora de martillos o un granulador, se convierte el producto en grumos de caucho que son tamizados, lavados, secados, embalados y acondicionados. Las planchas estriadas ahumadas se obtienen pasando el látex coagulado a través de una serie de cilindros, de los que salen planchas finas que se estampan con un patrón estriado para aumentar la superficie del material y mejorar su secado. Las planchas se tratan en un ahumador a 60°C durante una semana y a continuación se clasifican visualmente y se acondicionan en balas. Las fórmulas de las mezclas de los compuestos que se utilizan en los cauchos naturales son básicamente las mismas que las que se emplean para la mayoría de los cauchos sintéticos no saturados. La presencia de aceleradores, activadores, antioxidantes, materiales de relleno, agentes plastificantes o vulcanizantes depende de las propiedades que se deseen obtener del compuesto final [108].

### 2.6.4 Composición y propiedades del látex de hule natural

El hule natural obtenido del látex del *Hevea Brasiliensis* es una mezcla compleja de agua, hidrocarburos de hule y otros compuestos sólidos no hulosos [106].

El hule natural está compuesto en un 99.99% de *cis*-1,4- poliisopreno lineal (Figura 7). Este hecho se estableció a comienzos del siglo XX, usando técnicas químicas como degradación térmica, ozonólisis e hidrogenación. La configuración *cis* del doble enlace en la unidad de isopreno se demostró mediante estudios de difracción de rayos X.

La distribución del peso molecular puede variar entre los diferentes clones y al parecer puede ser genéticamente controlada en la *Hevea Brasiliensis* [100]. Su peso molecular promedio en número está alrededor de  $1 \cdot 10^5$  a  $1 \cdot 10^6$  Da. La proporción de moléculas de alto peso molecular se incrementa con la edad del árbol [109]. Asimismo, presenta índices de polidispersidad (PDI) entre 2.8 y 3.5.

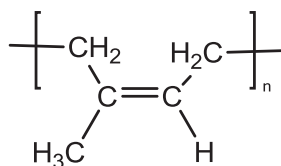


Figura 7. Estructura del *cis*-1,4-poliisopreno.

El látex del *H. Brasiliensis* contiene alrededor del 35% en peso de partículas de hule, las cuales presentan un amplio rango de diámetro, desde 0.01-5 $\mu\text{m}$ , estando la mayoría entre 0.1-2 $\mu\text{m}$ . El hule natural comercialmente disponible, contiene: 94-95% hidrocarburos de hule, lípidos neutrales (2.4%), glicolípidos y fosfolípidos (1.0%), proteínas (2.2%), carbohidratos (0.4%), cenizas (0.2%) y otros compuestos (0.1%) [107, 110]. Se ha reportado que las moléculas de hule de *Hevea* contienen grupos atípicos como ésteres, aldehídos y epóxidos. Estos componentes no hulosos, no sólo son importantes respecto al origen y estructura del caucho, sino que además afectan las propiedades físicas y químicas del látex.

Como se muestra en la Figura 8, las moléculas hidrofóbicas de hule, están protegidas del medio hidrofílico por una capa compleja de proteínas y lípidos (triglicéridos, esteroides, tocotrienoles, etc.) [100].

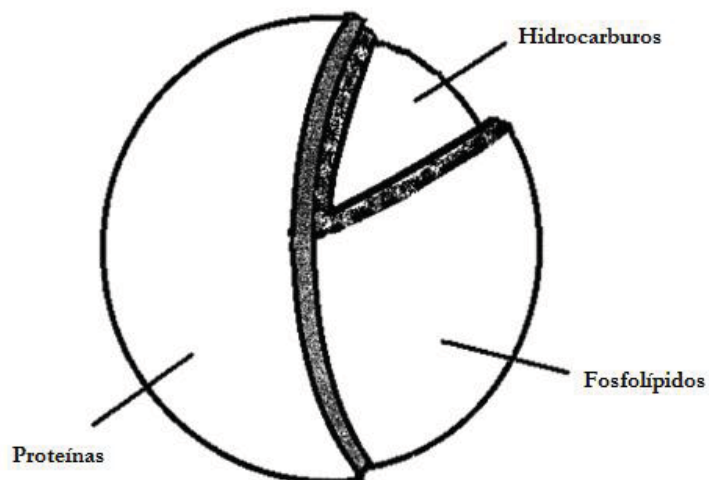


Figura 8. Esquema de la superficie de una molécula de hule [110].

El HN virgen es insoluble en agua, álcali o ácidos débiles, y soluble en disolventes orgánicos como la esencia de trementina, benceno, tolueno, gasolina, aceites vegetales, aceites minerales, tetracloruro de carbono, sulfuro de carbono, etanol, etc., formando una solución muy viscosa. En este proceso se vencen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas [105].

El fenómeno de endurecimiento por almacenamiento (storage-hardening SH) ha sido ampliamente reconocido por afectar las propiedades de procesabilidad del HN sólido como la viscosidad Mooney y la plasticidad de Wallace durante el almacenamiento [107]. Se presume que ocurre un entrecruzamiento entre los componentes no hulosos y los grupos atípicos, que varía según las condiciones ambientales. Sin embargo, la función y estructura de estos grupos atípicos, aún no ha sido identificada [100].

### 2.6.5 Usos del hule natural

El hule es un producto especialmente útil por varias razones: retiene el aire, es repelente al agua, no conduce fácilmente la electricidad y tiene larga duración;

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

---

sin embargo, su principal característica es su elasticidad. La sociedad moderna depende tanto del hule que sería casi imposible su funcionamiento sin él. No pasa lo mismo con la mayor parte de los materiales, que pueden ser sustituidos con mucha mayor facilidad en la mayor parte de sus usos. Actualmente se usa prácticamente el doble de hule sintético que de hule natural. Esto se debe a que la producción del hule sintético compite con el costo del hule natural. Sin embargo, el aumento en los precios del petróleo y el carbón, y su carácter de perecederos, han disminuido el crecimiento de la producción de hule sintético. Actualmente, se fabrican más de 40000 artículos con hule natural y cada uno de ellos tiene propiedades y usos muy específicos [105]. Estas materias primas, usualmente se convierten en productos mediante procesos de vulcanización que producen entrecruzamiento entre las cadenas de polímero ya sea por calentamiento en presencia de azufre elemental (por ejemplo, en la fabricación de llantas que además contienen otros tipos de hules sintéticos) o por irradiación o peroxidación, respectivamente, como en el caso de los guantes de látex de hule natural [111]. De todos estos artículos, los de mayor importancia comercial son las llantas, los preservativos y los guantes quirúrgicos.

A continuación se presentan algunos datos estadísticos de los usos del hule natural:

- Aproximadamente el 70% de la producción mundial de hule natural con especificaciones técnicas: TSR 5L, TSR 10 y principalmente TSR 20, se destina para la fabricación 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.



En México hay 150 empresas que elaboran productos con esta materia prima, con un impacto económico y social importante. Estas empresas, transforman las casi 120 mil toneladas de hule y 25 mil de látex que consumen anualmente, cuya gran mayoría se importa principalmente de Indonesia, Guatemala y Malasia [105].

### **2.7 DEGRADACIÓN Y RECICLAJE DEL HULE NATURAL Y SINTÉTICO**

Como consecuencia de las dificultades en reusar los materiales a base de hule tanto natural como sintético y su uso ampliamente extendido, grandes cantidades de desechos de estos hules se acumulan alrededor del mundo, causando graves problemas de contaminación ya que estos materiales poliméricos no se descomponen fácilmente debido al entrecruzamiento en su estructura y a la presencia de otros aditivos y estabilizantes. Esto plantea dos principales problemas: el desperdicio de hule valioso y la disposición de dichos desechos. Los dos enfoques principales que se han planteado para resolver esta problemática son el reciclaje y reuso de hules de desecho y la recuperación de las materias primas de hule [112].

#### **2.7.1 Rutas de degradación de hule**

Se presentan algunos esfuerzos que se han hecho para lograr recuperar tanto los hules naturales como sintéticos una vez que estos han sido utilizados o degradarlos sin haber sido tratados. Los procesos de recuperación se pueden clasificar en dos grupos: los procesos físicos y los químicos [112].

En los procesos físicos, la red tridimensional entrecruzada de hule, se rompe en presencia de diferentes fuentes de energía, para producir fragmentos de bajo peso molecular que luego pueden ser mezclados con hule virgen. Algunos tipos de procesos físicos son: mecánico, termo-mecánico, criomecánico, microondas y ultrasonido [112-113].

La mayoría de las empresas recuperadoras de hule, usan agentes químicos para la manufactura y recuperación de hules. Se han reportado tratamientos químicos para degradar los desechos de hule a productos viscoelásticos

desvulcanizados usando disulfuros orgánicos y mercaptanos, los cuales son usados exclusivamente durante el trabajo mecánico a elevada temperatura [113-114]. Compuestos inorgánicos como hidruro de aluminio y litio, fenil litio,  $\text{CuCl}/\text{Bu}_3\text{N}$ , metales alcalinos (ej.  $\text{Na}^+$ ) y  $\text{FeCl}_2$ /hidracina también conducen a productos desvulcanizados viscoelásticos. Entre los tratamientos químicos reportados, algunos implican el uso de ozono, radiación o peróxido de hidrógeno que conducen a la formación de hule líquido [114] o a una modificación de la superficie del polvo de hule, volviéndola hidrofílica. Se ha reportado en la literatura el uso de sistemas redox como peróxido de hidrógeno, o peróxidos orgánicos y ácido sulfámico o fenilhidracina, oxígeno y fenilhidracina con cloruro férrico para producir hule natural líquido. El uso de nitrito de sodio o sulfato de potasio en conjunto con peróxido de hidrógeno se ha reportado que produce polímeros de bajo peso molecular a partir de llantas [113-114].

La degradación fotoquímica del hule natural bajo radiación UV, se puede llevar a cabo con diferentes fotosensibilizantes, en solución orgánica, en goma y en forma de látex. El principal inconveniente de estos métodos que implican reacciones con radicales son el alto costo, las condiciones fuertes de experimentación, la baja eficiencia y el limitado control sobre los productos debido a los mecanismos complejos y reacciones secundarias que se pueden presentar como isomerización y entrecruzamiento [113].

A continuación se describen otras metodologías desarrolladas para la degradación tanto de llantas como de hule natural.

### **2.7.1.1 Degradación oxidativa usando ácido peryódico**

La degradación de hule natural y llantas se ha llevado a cabo usando ácido peryódico, el cual actúa rompiendo los dobles enlaces carbono-carbono de las cadenas de polímero. Mediante este proceso, se tiene un mejor control sobre el peso molecular promedio y la estructura de los grupos terminales de los productos, comparado con los otros métodos oxidativos. Además, presenta como

ventajas que el ácido peryódico es económico, no es tóxico y es altamente eficiente [113].

### 2.7.1.2 Degradación usando fluidos supercríticos

Por este método se puede depolimerizar de manera controlada llantas y hule natural, usando H<sub>2</sub>O y CO<sub>2</sub> supercríticos. Se puede controlar el grado de ruptura de las cadenas por medio del tiempo de reacción. Se ha reportado que se obtienen productos con grupos carbonil y aromático que presentan pesos moleculares en el rango de  $1 \cdot 10^3$  a  $1 \cdot 10^4$  [115]. Como desventaja de este método, se menciona el alto costo de los equipos.

### 2.7.1.3 Degradación microbiana o biodegradación de hule

Se han realizado varios estudios microbiológicos, en los cuales diversos microorganismos se han aislado y se ha probado el potencial degradativo de estos cultivos puros. Las bacterias *Gordonia sp.*, *Nocardia sp.*, *Pseudomonas sp.* y hongos como *Aspergillus sp.*, son capaces de degradar hules naturales mediante un proceso lento [106, 116–118]. Entre las ventajas que presentan estos procesos biotecnológicos, se resalta el hecho de que no producen sustancias químicas nocivas o tóxicas y que no son energéticamente intensivos [118].

Resultados de estos experimentos indican que prácticamente los actinomicetos son los únicos microorganismos capaces de descomponer considerablemente el hule natural y usar los hidrocarburos de hule como fuente de carbono. Se determinó que la cepa *Gordonia* descompone estos hules mediante el siguiente mecanismo: el oxígeno ataca los dobles enlaces cis-1,4 del polímero y ocurre una escisión, esto produce grupos carbonilo con un aldehído a un lado y una cetona al otro lado de la molécula [111].

Muchas dificultades serias obstaculizan la investigación de la degradación microbiana de hules. Entre ellas se encuentra que esta biodegradación de hule es un proceso lento, y el cultivo de bacterias que utilizan el hule como única fuente de carbono también es lento. Por lo tanto, los periodos de incubación se extienden

semanas o incluso meses para poder obtener suficiente masa celular o productos de degradación del polímero para análisis posteriores [117].

También se ha probado la biodegradación de materiales de hule vulcanizado y aunque es posible, es mucho más difícil de llevar a cabo, debido al entrecruzamiento de las cadenas de cis-PI, lo que resulta en una reducida absorción de agua y permeabilidad de gases del material. Además, es notoria la sensibilidad de muchos microorganismos a las sustancias químicas presentes en estos materiales, por ejemplo, los aditivos usados para mejorar la estabilidad y función de las llantas en un amplio rango de temperaturas [118].

### 2.7.1.4 Degradación de hule vía metátesis

Como se mencionó anteriormente, la degradación vía metátesis de copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno, isopreno-estireno-isopreno [23, 31, 77], estireno-butadieno [18, 31], látex de hule natural [21], hule natural o sintético es una ruta que permite obtener productos con valor agregado [13, 16-17].

La depolimerización vía metátesis permite controlar el peso molecular y la estructura de los oligómeros. Por este proceso, se ha podido producir polímeros telequéricos, los cuales pueden ser usados como precursores para la síntesis de polímeros lineales y entrecruzados y también copolímeros en bloque. Además, durante la degradación no se genera ningún tipo de residuo y/o emisión contaminante. Asimismo, estas reacciones ocurren en condiciones moderadas de temperatura y presión (50-80°C y 1 atm) [17]. Alternativamente, este proceso podría adaptarse para ser usado en las plantas fabricadoras de hule con el objetivo de reducir los residuos y optimizar el rendimiento de los productos.

Por estas ventajas descritas, en la presente investigación ha sido seleccionada la reacción de metátesis para efectuar la degradación del látex y hule natural, empleando como ATC los aceites esenciales de: mandarina, limón y naranja y terpenos como  $\beta$ -pineno y *d*-limoneno.

### 2.8 BIODEGRADABILIDAD DEL HULE NATURAL EN COMPOSTA

La composta es un abono orgánico (ni mineral ni químico) obtenido a partir de la descomposición de la materia orgánica. Es lo que se produce cuando los materiales de origen animal o vegetal se biodegradan por la acción de microorganismos. El compostaje se puede definir como la técnica por la cual la materia orgánica es descompuesta de forma aeróbica o anaeróbica de manera controlada, imitando los procesos naturales de fermentación termófila para producir humus, convirtiéndose en un producto válido para abonar suelos y plantas. Es, asimismo una forma de reciclaje. Por tanto, el compostaje es el cierre artificial del ciclo de la materia orgánica [119-120].

La degradación biológica o biodegradación de polímeros es el resultado de un proceso químico y biológico que es catalizado por enzimas producidas por microorganismos. El polímero es metabolizado, es decir, su estructura se rompe en unidades más pequeñas generando productos intermedios, los cuales se convierten en sustrato de crecimiento y fuente considerable de energía. No existe una definición unificada sobre éste concepto, pero se presenta la definición estipulada por el comité técnico D20.96 encargado de las normativas que regulan los plásticos ambientalmente degradables perteneciente al American Society for Testing and Materials (ASTM). Este comité define a un plástico biodegradable como: *“Un plástico biodegradable es aquel en el cual la biodegradación resulta de la acción de microorganismos naturales tales como bacterias, hongos y algas”*. Existen además otros agentes degradativos que pueden actuar conjuntamente sobre el mismo material [121]. Los más importantes se muestran en la Tabla 2.

Los productos principales del proceso metabólico son entre otros: agua, dióxido de carbono, metano (en caso de biodegradación anaerobia) y materia orgánica.

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

Tabla 2. Agentes que intervienen en la biodegradación de polímeros [121].

AGENTE EXTERNO	TIPO DE DEGRADACIÓN
Luz Solar	Fotodegradación
Calor	Degradación Térmica
Agentes Atmosféricos	Degradación Oxidativa
Humedad	Degradación Hidrolítica
Luz + Oxígeno	Fotodegradación Oxidativa
Calor + Oxígeno	Degradación Termoxidativa
Luz + Humedad	Degradación Fotohidrolítica

Generalmente el proceso de biodegradación se caracteriza por [121]:

- *Cambios en la apariencia del material:* Morfología, color y brillo de la superficie se alteran.
- *Deterioro de las propiedades físicas:* Aumento en la fragilidad, disminución de la dureza, entre otras.
- *Desintegración y fragmentación:* Es la fase más lenta. Se evidencian fragmentaciones en la superficie del material acompañadas de una disminución en el peso del polímero debido al rompimiento de las cadenas que conforman su estructura. Finalmente los fragmentos del polímero se convierten en CO<sub>2</sub> y agua.

La velocidad de degradación depende de algunas propiedades tales como:

- *Peso molecular:* En los polímeros con altos pesos moleculares, el proceso de biodegradación se lleva a cabo lentamente.
- *Complejidad estructural:* La resistencia al ataque microbiano depende del grado de accesibilidad que presente el material a sitios específicos para que se pueda llevar a cabo una reacción determinada promovida por las enzimas. En consecuencia, cuanto mayor sea el grado de cristalinidad presentado por la estructura del material se requerirá de un número mayor de microorganismos para que su acción sea más efectiva, retardando así el proceso de biodegradación.

### 2.9 ASPECTOS GENERALES DE LOS ACEITES ESENCIALES

Los aceites esenciales son una mezcla de componentes volátiles, producto del metabolismo secundario de las plantas que actúan en parte, como defensa contra los microorganismos e insectos, adicionalmente a sus propiedades atractivo-polinizadoras.

Las esencias cítricas están contenidas en los sacos o vesículas de forma ovalada, localizados en el anillo externo o flavedo de la cáscara del fruto. La cáscara contiene 0.4-0.5% de aceite, el cual está compuesto por una porción de hidrocarburos de la serie polimetilénica del grupo de los terpenos de fórmula  $(C_5H_8)_n$  (monoterpenos,  $n=2$ ; sesquiterpenos,  $n=3$ ; diterpenos,  $n=4$ ; etc.) junto con otros compuestos casi siempre oxigenados (alcoholes, éteres, ésteres, aldehídos y compuestos fenólicos) que son los que transmiten a los aceites esenciales el aroma que los caracteriza [122].

Aparte de los componentes volátiles, están presentes pequeñas cantidades (2-15%) de residuos no volátiles que poseen propiedades antioxidantes, en las que se incluyen: cumarinas, psoralenos y flavones polimetoxilados [123]. Los terpenos más simples (mono- y sesquiterpenos) son los mayores constituyentes de los aceites esenciales y son ampliamente usados en la industria de la perfumería, mientras que los di- y triterpenos son menos volátiles y se obtienen de las gomas y resinas de plantas. Además, son buenas materias primas para la síntesis en la química fina debido a su similar estructura de carbono. R-(+)-Limoneno, por ejemplo, es el monoterpeno monocíclico más abundante en la naturaleza, y representa más del 90% del aceite de la cáscara de naranja, siendo por tanto, un precursor muy económico [35].

#### 2.9.1 Producción mundial y nacional de frutos cítricos

El informe completo de la FAO en 2009 indica una producción total de cítricos de unos 78 MT, de las cuales 66% son de naranjas, 16% de mandarinas, 11% de los limones y limas y 7% de pomelos. Mientras que la producción está

muy extendida a nivel mundial, el grueso de la cosecha de cítricos se origina en un grupo relativamente pequeño de países, en los cuales los 15 principales países representan más del 80% de la producción mundial. Brasil y Estados Unidos siguen liderando la producción mundial como lo han hecho durante varias décadas y juntos, estos dos países producen alrededor del 37% de la cosecha de cítricos del mundo, con 14.8 MT y 14.3 MT respectivamente. La mayoría de los cultivos de otros importantes países productores de naranja como México, Egipto, Irán, India y Pakistán son principalmente para la venta del fruto fresco en el mercado interno [124]. El aceite esencial de limón ocupa el segundo lugar en la comercialización luego del aceite de la naranja dulce con un volumen en promedio de 9 mil toneladas y una tasa anual de crecimiento del 10% [42-43].

En México los cuatro principales estados productores de limón son: Colima, Michoacán, Oaxaca y Guerrero [125]. Por otro lado, los estados con mayor superficie sembrada de naranja a nivel nacional son: Veracruz con el 44.3% seguido de San Luís Potosí con el 12.6% y en tercer lugar Tamaulipas con el 9.9%. A excepción de Yucatán los demás estados presentan crecimiento en la superficie destinada a este cultivo [126].

### 2.9.2 Obtención de los aceites esenciales

De acuerdo a la clasificación de Swingle, los limones y limas pertenecen a dos especies: *Citrus limon* (L.) *Burm.* y *Citrus aurantifolia* (Christm.) *Swing* (familia *Rutaceae*). Por el contrario, en el sistema de Tanaka, éstas se dividen en diferentes especies caracterizadas por su variabilidad botánica [123, 127].

La variación de la composición de los aceites esenciales de los frutos u hojas, puede ser atribuida a varios factores entre ellos:

1. Genética de la planta.
2. Condiciones geobotánicas del medio (clima, altitud, tipo de suelo, cantidad de lluvias, etc.)
3. Método de cultivo (Uso de fertilizantes, abono, pesticidas, otros químicos, etc.)



4. Época de recolección y parte de la planta (raíz, tallo, hojas, semillas, etc.)
5. Modo de manejo y almacenamiento del material vegetal (fresco, seco, fermentado, etc.)
6. Método de obtención del aceite (destilación, maceración, prensado, extracción con solventes, extracción con fluidos supercríticos, etc.)
7. Edad de la planta y estado fenológico.

Entre estos factores, los principales son: la genética, las condiciones geobotánicas y el método de cultivo [127].

Los aceites esenciales aislados de la cáscara y de las hojas de cítricos se diferencian notoriamente tanto en su composición química, como en la proporción en la cual se encuentran sus constituyentes. En las hojas de los cítricos predominan compuestos oxigenados y monoterpénicos, mientras que en la cáscara de los frutos se encuentran en mayor proporción los hidrocarburos mono- y sesquiterpénicos (superiores a 96-98%) [127–129].

Para la obtención de aceites esenciales se emplean diferentes técnicas de extracción, cuya descripción comparativa se muestra en la Tabla 3. Los métodos de arrastre con vapor y destilación-extracción simultánea con solventes recuperan con mayor eficiencia monoterpenos y sus derivados oxigenados. La extracción con disolventes, asistida por la radiación de microondas y la extracción con fluidos supercríticos “enfocan” el aislamiento de metabolitos secundarios hacia productos más pesados: sesquiterpenoides, hidrocarburos mayores de C<sub>20</sub> y diterpenos. Comercialmente los aceites esenciales de cítricos se obtienen por expresión en frío de la cáscara o destilación de las hojas [129].

### **2.9.3 Métodos de separación e identificación de los aceites esenciales**

Los métodos modernos de análisis de aceites esenciales están fundamentados básicamente en la cromatografía de gases capilar usando detectores convencionales, principalmente, de ionización en llama (FID) y selectivo de masas (MSD).

## Capítulo 2 Fundamento Teórico

Tabla 3. Descripción comparativa de las técnicas de extracción de aceites [129].

MÉTODO DE EXTRACCIÓN	VENTAJAS	LIMITACIONES
<b>DESTILACIÓN CON VAPOR</b>	<p>Método industrial y de laboratorio. Buenos rendimientos en aceite extraído. Obtención del aceite puro, libre de disolvente. Bajo costo. Tecnología no sofisticada.</p>	<p>Procesos colaterales como polimerización y resinificación de los terpenos; hidrólisis de ésteres; destrucción térmica de algunos componentes; no se aplica a flores.</p>
<b>EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES VOLATILES (Éter de petróleo, pentano, hexano, etc.)</b>	<p>Uso de temperaturas bajas. No provoca termodestrucción ni alteración química de los componentes del aceite. Posibilidad de separación de componentes individuales.</p>	<p>Costoso, contaminante del ambiente, riesgo de incendio y explosión. Difícil separar completamente el disolvente sin alterar la composición del aceite. Co-extracción de ácidos grasos, ceras, pigmentos.</p>
<b>EXTRACCIÓN CON CO<sub>2</sub> SUPERCRÍTICO</b>	<p>Alto rendimiento. Ecológicamente limpio. Fácil retiro y reciclaje del disolvente. Bajas temperaturas de extracción. No hay alteración química del aceite. Cambiando parámetros operacionales se puede variar la composición del aceite.</p>	<p>Ácidos grasos, pigmentos y ceras también pueden ser extraídos junto con el aceite esencial.</p> <p>Alta inversión inicial.</p>
<b>MACERACIÓN CON DISOLVENTES NO VOLATILES Y ENFLEURAGE</b>	<p>Uso de bajas temperaturas. Ausencia de destrucción térmica y deterioro químico de los componentes del aceite. Extracción de esencias de flores delicadas (rosa, jazmín, azahar, etc.)</p>	<p>Operación costosa, demorada. Poco rendimiento del aceite. Difícil separación del disolvente (aceites vegetales).</p>

Durante las dos últimas décadas se ha demostrado que el método más adecuado para el estudio de la composición de los aceites esenciales es la técnica de acoplamiento de cromatografía de gases con espectrometría de masas (GC-MS). Esto debido a que los componentes del aceite son compuestos volátiles y de bajo peso molecular (< 300Da). La esencia se aplica directamente al cromatógrafo sin tratamiento previo, de esta manera se elimina cualquier posibilidad de

introducir modificaciones en la composición de la muestra o en la estructura de sus constituyentes. Los componentes del aceite pueden ser simultáneamente separados e identificados con base en sus tiempos e índices de retención y los espectros de masas, los cuales son característicos para cada sustancia. El método GC-MS permite realizar en una sola operación, para una muestra del orden de 1  $\mu\text{L}$ , un análisis cualitativo junto con una indicación de las proporciones en las que se encuentran los componentes. Cuando se dispone de sustancia patrón, la calibración del equipo permite un análisis cuantitativo exacto de la muestra. Los constituyentes del aceite se identifican también por sus espectros de masas (patrones de fragmentación) [129].

### **2.9.4 Usos de los aceites esenciales de Frutos Cítricos**

Aunque el jugo es el producto comercial más importante de los cítricos, los aceites esenciales se comercializan de manera importante en la industria de alimentos. Son ampliamente usados para aumentar el sabor y aroma tanto de bebidas suaves y alcohólicas y también de la comida. En la industria farmacéutica se usan como agentes saporíferos para enmascarar el sabor desagradable de los fármacos. En la perfumería, son la base de muchas composiciones. Los aceites de limón y lima, tienen un valor más alto por peso en el mercado, que los aceites de naranja, toronja o mandarina [127].

Industrialmente, los terpenos extraídos de estos aceites tienen una ventaja fundamental respecto de los solventes de petroquímicos por su origen biológico por lo que son ampliamente usados como disolventes de sustancias orgánicas no polares como grasas y aceites. También son utilizados como diluyentes, componentes aromáticos y como materia prima para la síntesis de otros valiosos compuestos químicos [42, 130].

## **CAPÍTULO 3 TÉCNICAS ANALÍTICAS**

### **3.1 DESCRIPCIÓN DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS**

#### **3.1.1 Espectroscopía de infrarrojo (IR)**

La espectrofotometría de infrarrojo es una de las técnicas más eficaces para identificar compuestos orgánicos e inorgánicos puros. Con la excepción de unas pocas moléculas mononucleares tales como el O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, y Cl<sub>2</sub>, todas las especies moleculares absorben radiación infrarroja. Además exceptuando las moléculas quirales en el estudio cristalino, cada especie molecular tiene un único espectro de absorción de infrarrojo.

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica menos satisfactoria para análisis cuantitativo, porque dado que los picos que caracterizan la absorción en el infrarrojo son estrechos, no se cumple la ley de Beer. En la región del IR tiene lugar la absorción vibracional, dado que la energía de radiación es insuficiente para excitar transiciones de electrones. Los espectros de infrarrojo presentan picos de absorción estrechos situados muy cerca uno de otros, que resultan de transiciones entre los niveles cuánticos vibracionales. Las variaciones de niveles rotacionales pueden también originar una serie de picos dentro de cada estado vibracional; sin embargo en muestras líquidas o sólidas a menudo la rotación está impedida, y por tanto no se detectan los efectos de estas pequeñas diferencias de energía. Así, un espectro de infrarrojo típico de un líquido, consta de una serie de picos vibracionales.

El número de formas como puede vibrar una molécula está relacionado con el número de átomos, y por tanto en el número de enlaces que contiene. Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de tensión y de flexión. Las vibraciones de tensión son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

La absorción de infrarrojo tiene lugar no sólo en moléculas orgánicas, sino también en complejos metálicos con enlaces covalentes, que por lo general son activos en la región del infrarrojo lejano.

Actualmente existen una multitud de accesorios para la espectroscopía de IR que han logrado extender notablemente su campo de actuación [131–133].

### 3.1.2 Espectroscopía de Resonancia magnética nuclear (RMN)

La espectrometría de resonancia magnética nuclear (RMN), junto con la espectrometría de masa y de infrarrojo, es de gran importancia en la determinación de la estructura molecular de compuestos orgánicos y macromoléculas tanto bioquímicas como sintéticas [131, 134]. En contraste con la espectroscopía óptica donde es el campo eléctrico de la radiación electromagnética el que interacciona con la especie absorbente, en la espectroscopía de RMN, es el *campo magnético* de la radiación el que excita a la especie absorbente.

La RMN es usada para estudiar una gran variedad de núcleos, incluyendo  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{15}\text{N}$ ,  $^{19}\text{F}$  y  $^{31}\text{P}$  [135]. Los químicos orgánicos encuentran la resonancia de protón  $^1\text{H}$  y la de carbono  $^{13}\text{C}$  las más útiles, debido a que la mayoría de compuestos orgánicos se componen en gran medida de hidrógeno y carbono. La RMN de protón no sólo es la más medida sino que también es, inherentemente, la más sensible, por dos razones. En primer lugar, el protón presenta el mayor núcleo magnético y, en segundo lugar, casi el 100% de la abundancia isotópica natural del hidrógeno es  $^1\text{H}$ .

## CAPÍTULO 3 Técnicas analíticas

---

En ausencia de un campo magnético externo, los momentos magnéticos de los protones tienen orientaciones al azar. Cuando se aplica el campo, cada protón en la muestra asume el estado  $\alpha$  o  $\beta$ . Debido a que el  $\alpha$ -spin es el de menor energía, hay más  $\alpha$ -spines que  $\beta$ -spines [131].

En un campo magnético fuerte la diferencia de energía entre los dos estados de spin es más grande que en un campo débil, como se expresa en las siguientes ecuaciones:

$$\Delta E = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0 \quad (\text{Ec. 1})$$

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \gamma B_0 \quad (\text{Ec. 2})$$

Donde

$\Delta E$  = diferencia de energía entre estados  $\alpha$  y  $\beta$

$h$  = constante de Planck

$B_0$  = fuerza del campo magnético externo

$\gamma$  = radio giromagnético,  $26\,753 \text{ s}^{-1} \text{ gauss}^{-1}$  para un protón

$\nu$  = frecuencia de resonancia en Hz

En otras palabras, la orientación de un dipolo nuclear está cuantizada. Cuando un núcleo es sujeto a la correcta combinación de campo magnético y radiación electromagnética para cambiar su spin, se dice que está “en resonancia” y su absorción de energía es detectada por los imanes magnéticos nucleares. Este es el origen del término “resonancia magnética nuclear”.

Una cuidadosa medición de las fuerzas de campo requeridas para la resonancia de varios protones en una molécula provee importante información:

1. El número de las diferentes absorciones (también llamadas picos o señales) indica la cantidad de los diferentes tipos de protones presentes.
2. La cantidad de apantallamientos mostrados por estas absorciones muchas veces implica el tipo de estructura electrónica de la molécula cercana a cada tipo de protón.

## CAPÍTULO 3 Técnicas analíticas

---

3. Las intensidades de las señales indican la cantidad de protones de cada tipo que hay presentes.
4. La separación de los picos brinda información acerca de otros protones cercanos.

El espectrómetro de RMN debe estar equipado para variar el campo magnético y dibujar una gráfica que muestre la absorción de energía como función de la fuerza del campo magnético. Dichas gráficas se llaman espectros de resonancia. En estos espectros, valores grandes de campo magnético se ubican a la derecha (sobre el eje de las x) también llamadas señales de campo alto; y valores más bajo de campo, se ubican a la izquierda, se conocen como señales de campo bajo. Las absorciones de los protones más apantallados aparecen en el campo alto y correspondientemente, las señales de los menos apantallados aparecen en el campo bajo.

### 3.1.2.1 Análisis de polímeros por resonancia magnética nuclear

Análisis de grupos terminales por  $^1\text{H}$  RMN es un método alternativo sencillo para determinación de peso molecular número promedio  $M_n$  para polímeros con  $M_n < 3000\text{Da}$ . La sensibilidad del instrumento y la subsecuente habilidad para detectar los protones de los grupos terminales determinarán el límite superior que puede ser medido [136]. Para poder hacer la medición se requiere:

- Protones de los grupos terminales identificables y distinguibles de los protones de la unidad repetitiva.
- Integración precisa de los protones de grupos terminales y de la unidad repetitiva.
- Conocimiento del peso fórmula del monómero.
- Polímeros sin ramificaciones, sintetizados por condensación.

### 3.1.2.2 Espectrómetro de resonancia magnética nuclear

El espectrómetro de RMN consta básicamente de un imán súper conductor, los instrumentos de alta resolución comúnmente operan a frecuencias de 100 a 300 MHz y mayores, que corresponden a campos de 23486 a 70459 gauss. El equipo se refrigera con nitrógeno y helio líquidos para que el imán no pierda sus características superconductoras.

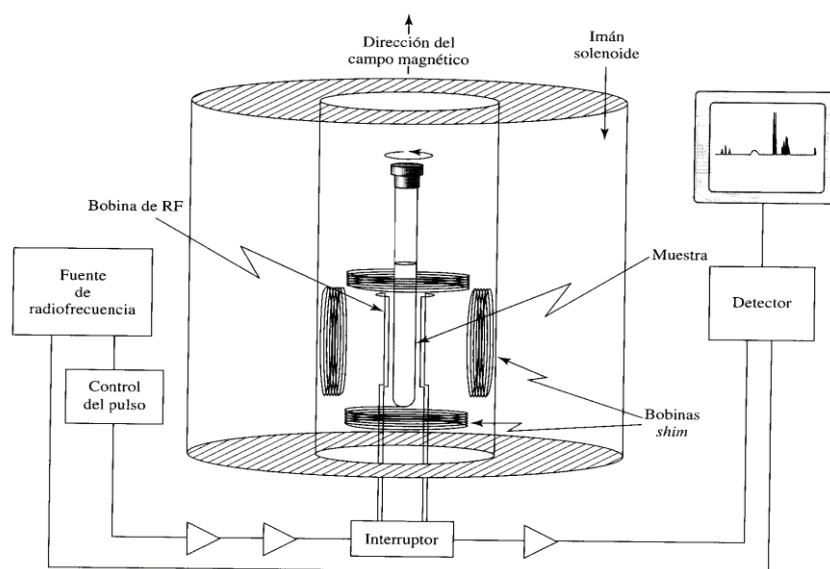


Figura 9. Espectrómetro de RMN [132].

Los instrumentos excitan con pulsos de radiofrecuencia, recogen disminuciones por libre inducción y aplican la transformada de Fourier FT-RMN. Los datos se recogen como amplitudes de la señal a intervalos regulares durante tiempos de hasta unos segundos. El período de tiempo de recogida de datos depende del tipo de núcleo ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ), el entorno (sólido, disolución), el tipo de molécula (pequeña, polímero) y la concentración del analito.

### 3.1.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La cromatografía de permeación en gel (GPC) es un método empleado en la determinación de masas moleculares de polímeros. Comparado con otros métodos de análisis, tales como la osmometría y dispersión de luz, la técnica de GPC tiene la ventaja de determinar no solamente valores promedios sino la



### CAPÍTULO 3 Técnicas analíticas

---

distribución completa de pesos moleculares. Sin embargo, en su forma convencional, es decir, usando un sólo detector de concentración, GPC sólo reporta masas moleculares relativas. Para superar esta limitante y satisfacer la creciente demanda para la caracterización de polímeros cada vez más complejos, se pueden usar en GPC detectores de dispersión de luz y viscosidad sensibles a los pesos moleculares. De esta forma, se pueden obtener verdaderas distribuciones de pesos moleculares, así como distribuciones de tamaño e información estructural adicional, tal como el grado de ramificación del polímero [137-138].

El método consiste en hacer pasar una muestra líquida donde esté contenido el polímero de interés, a través de una columna empacada por un matriz polimérica con diversos tamaños de poro. Los materiales de relleno de la columna son principalmente poliestireno poroso (entrecruzado e hinchado) y vidrio poroso, de esta manera las moléculas pequeñas penetran en los pequeños conductos que presenta el empaque, donde la velocidad de flujo del solvente es menor. Las moléculas grandes, incapaces de penetrar en los pequeños conductos del empaque, se mueven entre ellas, donde la velocidad de flujo del solvente es superior. Como consecuencia, las moléculas de mayor peso molecular son eluidas antes que las de menor peso molecular. Las moléculas son separadas de acuerdo a su volumen hidrodinámico. Su peso molecular (PM) y distribución de pesos moleculares pueden ser determinados a partir del volumen de retención (VR) medido, mediante una curva de calibración ( $\log PM$  vs. VR), el cual debe ser fijado mediante un número de estándares de peso molecular conocido.

Las partes más importantes del cromatógrafo son la columna y el detector. Los detectores usados pueden ser: de índice de refracción (IR) o ultravioleta (UV). Las señales de éstos dependen únicamente de la concentración. Para los detectores de IR se aplica la siguiente ecuación:

$$IR_{\text{señal}} = K_{IR} \cdot d_n/d_c \cdot c \quad (\text{Ec. 3})$$

Donde  $K_{IR}$  es la constante de sensibilidad específica del instrumento,  $d_n/d_c$  es el incremento en el índice de refracción y  $c$  es la concentración.

### 3.1.4 Espectrometría de masas (GC-MS)

La cromatografía de gases es una técnica muy útil para de separación y determinación de compuestos orgánicos volátiles y semivolátiles que sean térmicamente estables. Acoplada a la espectrometría de masas, permite una identificación inequívoca de los distintos componentes separados sin necesidad de disponer de patrones de los mismos. En caso de poder comparar con los correspondientes patrones, se puede llevar a cabo, además, el análisis cuantitativo de los compuestos identificados. Una mezcla de compuesto inyectada en el cromatógrafo de gases se separa en la columna cromatográfica obteniendo la elución sucesiva de los componentes individuales aislados que pasan inmediatamente al espectrómetro de masas. Cada uno de estos componentes se registra en forma de pico cromatográfico y se identifica mediante su respectivo espectro de masas [131, 134, 139]. Durante la obtención del espectro tienen lugar procesos químicos, con lo que la muestra utilizada se destruye y no puede recuperarse; este hecho no es un inconveniente grave, ya que la cantidad de muestra necesaria para la obtención de un espectro de masas es del orden del  $\mu\text{g}$ .

Existen dos métodos para producir la ionización de la muestra en estado gaseoso; la ionización por impacto o bombardeo electrónico, más comúnmente utilizado, y la ionización química. En la ionización por impacto electrónico (EI), las moléculas de muestra son ionizadas por medio de un haz de electrones de elevada energía. El haz de moléculas procedente del sistema de introducción de muestras, atraviesa el haz de electrones de alta energía, y al entrar en colisión con ellos, pueden darse varios procesos primarios:

- Eliminación de un electrón
- Eliminación de dos electrones
- Captación de un electrón
- Disociación de la molécula

## CAPÍTULO 3 Técnicas analíticas

---

De entre estos cuatro tipos de procesos primarios, el más probable es que se elimine un electrón, siendo la posibilidad de que se dé cualquiera de los otros tres, entre 1000 y 10000 veces menor, de tal forma que por medio del bombardeo electrónico, se obtendrá fundamentalmente un ion radical denominado ion molecular:  $ABC^+$ .

El proceso primario de producción de iones, depende de la energía de los electrones; la energía mínima que deben llevar éstos, se corresponde con el potencial de ionización de la molécula, normalmente entre 7 y 10 eV. Las moléculas ionizadas procedentes del proceso primario que tengan un mayor contenido de energía, se podrán descomponer originando diversos procesos secundarios, incluso a partir de iones procedentes de los procesos secundarios que tengan elevada energía, se podrán originar procesos terciarios.

Cabe resaltar, que al trabajar a un vacío tan elevado, se evita la posibilidad de que se originen reacciones bimoleculares, de forma que el ion de mayor masa posible, será el ion molecular, que al ser detectado, originará en el espectro el llamado "pico molecular"; este pico molecular, suministra información muy exacta sobre el peso molecular de la muestra.

### **3.1.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

En 1938 Ardenne Von M. construyó el primer microscopio electrónico de barrido, cuyo principio se basa en un haz de electrones que focaliza y rastrea la superficie del espécimen de tal manera que los electrones no atraviesan la muestra, si no que son absorbidos por la superficie de la misma, esto produce una emisión secundaria de electrones que son captados por un sistema integrador y transductor de imagen, para hacerla observable en un monitor similar a los empleados en la televisión convencional [140]. Las partes esenciales del microscopio electrónico de barrido se muestran en la Figura 10.

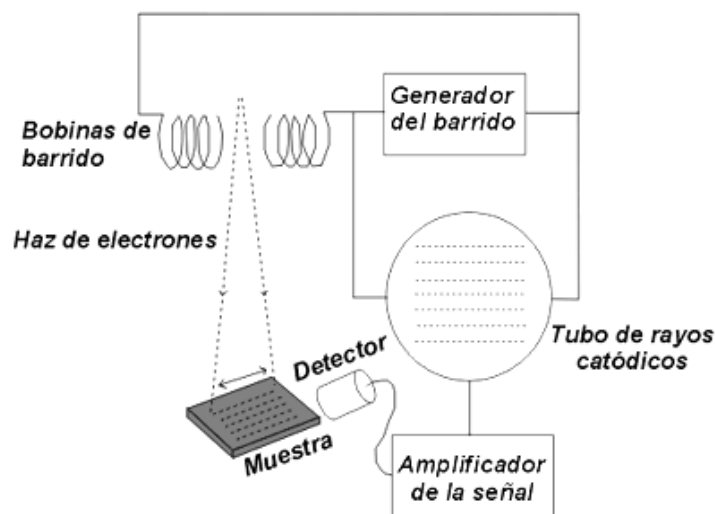


Figura 10. Esquema general de las partes de un microscopio electrónico de barrido [140].

El microscopio electrónico de barrido proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies.

### 3.1.6 Análisis termogravimétrico (TGA)

En un análisis termogravimétrico se registra, de manera continua, la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura, o bien en función del tiempo. En el primer caso (experimento dinámico) la temperatura de la muestra aumenta de manera controlada (normalmente de forma lineal con el tiempo), y en el segundo (experimento isoterma), la temperatura se mantiene constante durante todo el experimento.

La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo o de la temperatura se denomina termograma o curva de descomposición térmica. Existen otros tipos de análisis denominados termogravimetría diferencial, donde se registra o representa la variación de masa o su derivada con respecto a la temperatura o respecto al tiempo, dependiendo de que el experimento sea dinámico o isotérmico, respectivamente [141]. En la Figura 11 se representan estos dos tipos de termogramas: a) convencional; b) diferencial.

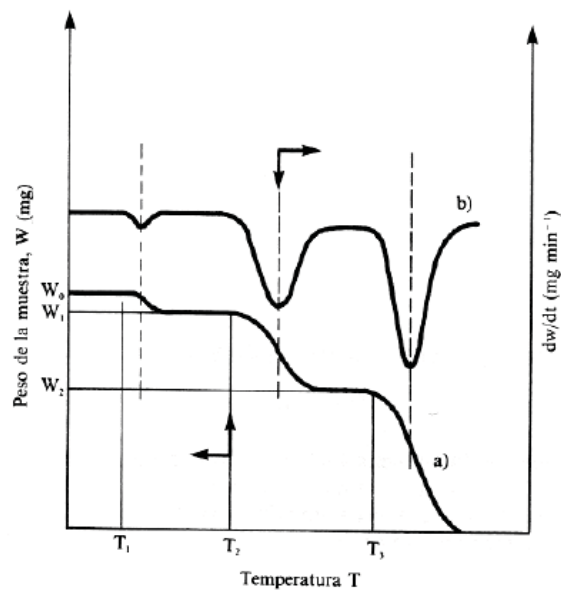


Figura 11. Termogramas: diferencial (curva superior, eje derecho) y convencional (curva inferior, eje izquierdo) [141].

### 3.1.7 Caracterización mecánica

Las características más importantes de los materiales en general son aquellas relacionadas con su uso final. En este sentido, el estudio de las propiedades mecánicas es una de las más interesantes, pues restringe la aplicación específica de un material.

El estudio de las propiedades mecánicas se refiere a la respuesta de un cuerpo cuando se le somete a una fuerza externa, la cual genera relaciones del tipo tensorial con la deformación que sufre este material. De los diferentes ensayos existentes, el más empleado es el ensayo de tensión en una dimensión, el cual entrega la mayoría de los datos relevantes para un primer estudio mecánico de materiales [142-143].

#### 3.1.7.1 Ensayo de Tensión

Este ensayo consiste en someter al material (moldeado en una probeta) a una velocidad de deformación constante y medir la fuerza necesaria para cada deformación. Esto se hace generalmente hasta que el material se fractura.

### CAPÍTULO 3 Técnicas analíticas

---

Finalmente, el equipo grafica una curva en donde el eje de las abscisas muestra la deformación del material y en el eje de las ordenadas la tensión requerida. Es importante señalar que, para no depender de las dimensiones particulares de cada probeta, en lugar de trabajar con la fuerza (F) se utiliza la tensión o carga ( $\sigma$ , en ingles “stress” o “load”) la cual se define como la fuerza aplicada dividida por el área transversal a la deformación (A):

$$\sigma = \frac{F}{A(t)}$$

Se utiliza el término  $A(t)$  para mostrar explícitamente la dependencia del área con la deformación que sufre el material, o lo que es lo mismo en este tipo de ensayo, con el tiempo de estiramiento. Generalmente es mucho más fácil trabajar sólo con el área inicial, ya que así se evita medir constantemente las dimensiones de las probetas y, en ese caso, a la tensión se le denomina nominal o de ingeniería. Con la deformación ( $\epsilon$ , en ingles “strain” o “extensión”) sucede algo similar y se trabaja generalmente con la deformación nominal o de ingeniería:

$$\epsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{\Delta l}{l_0}$$

Una de las grandes dificultades que presentan los polímeros desde el punto de vista mecánico, es la gran dependencia que tienen sus propiedades con la temperatura y la velocidad de deformación. Lo anterior debido a su comportamiento viscoelástico que, en primera aproximación es producto de los altos tiempos de relajación de los procesos microscópicos, debido al alto peso molecular de ellos. En la Figura 12 se muestran diferentes tipos de comportamiento de materiales poliméricos que se pueden encontrar, los cuales además se pueden tener para un mismo material si se modifica la temperatura del ensayo [142].

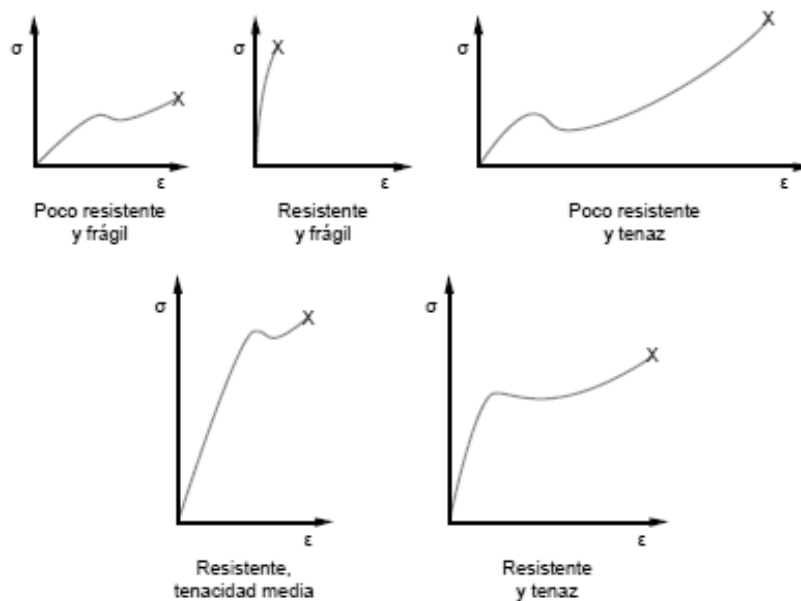


Figura 12. Curvas típicas para ensayos de esfuerzo contra deformación en polímeros [142].

La Figura 13 ilustra la terminología para ensayos de esfuerzo contra deformación. A bajas deformaciones se dice que el material sufre una deformación elástica, término que manifiesta un proceso reversible, o sea el material almacena energía, es decir, cuando cesa la fuerza externa, el material en esa zona es capaz de volver a su estado (o longitud) inicial, y expulsa la energía acumulada. En general, esta zona elástica coincide con la zona lineal de la curva de esfuerzo vs deformación, por lo que se emplea la siguiente relación (análoga a la ley de Hooke), válida sólo para la zona elástica-lineal:

$$\sigma = E\varepsilon$$

La constante  $E$  se denomina módulo de elasticidad o de Young y es la constante que relaciona, en la zona elástica-lineal, la tensión con la deformación. Con lo anterior su cálculo resulta directo: es la pendiente a bajas deformaciones en la curva esfuerzo-deformación. Un material con un módulo alto es un material rígido, el cual no se deforma fácilmente, mientras que un módulo pequeño, corresponde a materiales fácilmente deformables.

## CAPÍTULO 3 Técnicas analíticas

Cuando la curva se desvía de la recta inicial, el material alcanza el punto de fluencia, desde aquí el material comienza a adquirir una deformación permanente, es decir parte de la energía que se le entrega al material para ser deformado no se recupera. A partir de este punto deja de ser válida la fórmula  $\sigma = E\varepsilon$  y se define que ha comenzado la zona plástica del ensayo de tensión. El punto de transición, es decir el límite entre los procesos elásticos y los plásticos, se denomina punto de fluencia (“yield point”) y queda caracterizado por una tensión ( $\sigma_y$ ) y deformación ( $\varepsilon_y$ ) de fluencia. Luego de la fluencia sigue una parte inestable, que depende de cada material, para llegar a un máximo en  $\sigma = \sigma_{m\acute{a}x}$ . Entre  $\sigma = \sigma_y$  y  $\sigma = \sigma_{m\acute{a}x}$  la probeta se alarga en forma permanente y distribuida, a lo largo de toda su longitud. En  $\sigma = \sigma_{m\acute{a}x}$  la probeta muestra su punto débil, y la deformación se concentra en una zona en la cual se forma un cuello. La deformación en la zona del cuello, provoca que la carga deje de subir. Al adelgazarse la probeta la carga queda aplicada en menor área, y así se induce a la ruptura del material [143].

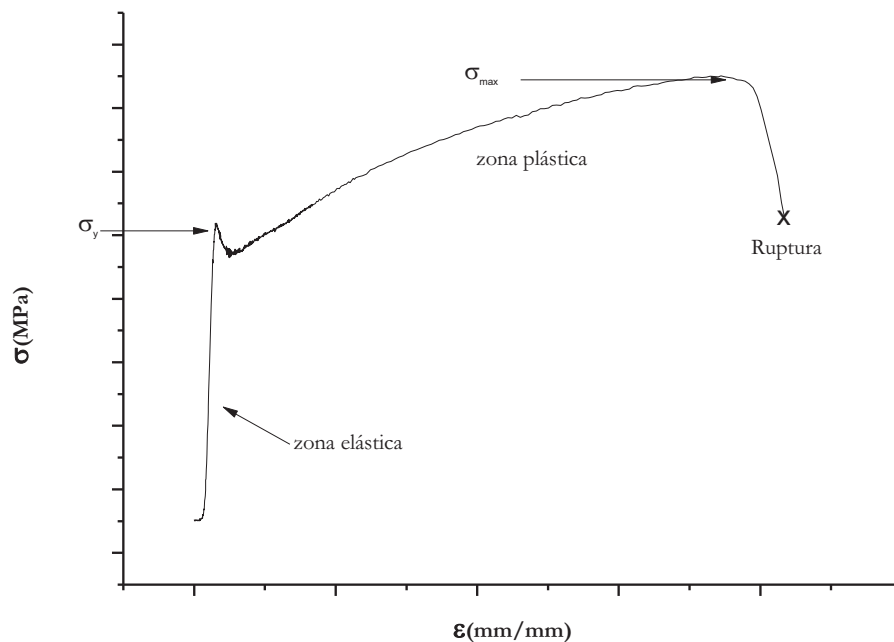


Figura 13. Curva esfuerzo-deformación de un material [143].



## **CAPÍTULO 4**

### **SECCIÓN EXPERIMENTAL**

#### **4.1. MATERIALES Y REACTIVOS**

Durante la experimentación se empleó el siguiente material: línea de vacío, rotavapor, balanza analítica, desecador, horno, termómetro, soporte universal, pinzas de nuez, picetas, parrilla de calentamiento, baño de silicón, agitadores magnéticos, filtros millipore (0.45 $\mu$ m,  $\phi$  de poro), tapones de hule, propipeta, espátula, papel pH. Matraces de bola (25 ml, 50ml, 250ml y 500ml), matraces aforados (5ml, 10ml), pipetas Pasteur, tubos de ensayo, embudos de filtración, vasos de precipitados (50 ml, 100ml, 250ml), tubos de ensayo, tubos schlenk, jeringas de vidrio (1 ml, 2 ml, 5ml y 10ml), agujas metálicas para las jeringas, instrumentos de destilación, tubos para RMN, viales, frascos con tapa.

Los disolventes: cloroformo, acetona, metanol, fueron utilizados sin purificación alguna. El cloroformo-*d*, metanol anhidro, clorobenceno anhidro, 1,2,4 triclorobenceno anhidro, tolueno anhidro y THF grado HPLC fueron utilizados tal como se recibieron del proveedor Sigma Aldrich. De los disolventes empleados el 1,2-dicloroetano y diclorometano, fueron secados por destilación con hidruro de calcio y posteriormente fueron almacenados en atmósfera de nitrógeno (N<sub>2</sub>). El agua destilada y desionizada fue proporcionada por la planta del IIM–UNAM.

Los siguientes reactivos fueron utilizados tal como se recibieron del proveedor Sigma Aldrich: ácido acético glaciado, ácido clorhídrico, 2,5-di-terbutilhidroquinona, ácido tricloroacético e hidroquinona. Los terpenos usados como agentes de transferencia de cadena:  $\beta$ -pineno, 99% y (R)-(+)-limoneno ( $\geq 97\%$ ). Los catalizadores alquilideno de rutenio: catalizador de Grubbs de

## CAPÍTULO 4 Sección experimental

---

primera generación (Bis(triciclohexilfosfina) bencilideno dicloruro de rutenio (IV)) y segunda generación (Bis(triciclohexilfosfina) bencilideno [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)] dicloruro de rutenio (IV)), como catalizador I y II respectivamente. Para sintetizar el complejo vinilideno de rutenio (catalizador III) se empleó:  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ , triciclohexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ ) y 4-etinil- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno.

El aceite esencial de mandarina destilado se compró al grupo Natural Oils & Chemical y los aceites esenciales de limón y naranja destilados fueron provistos por 3QR Materias S.A de C.V. Estos aceites esenciales se emplearon como ATC en la degradación de látex y hule natural y se usaron sin ninguna purificación posterior.

El hule natural de Guatemala (HNG) ( $M_n=1.7 \cdot 10^6$ , PDI=1.5) fue obtenido de las plantaciones de Agros en Guatemala. El hule natural de Tuxtepec Oaxaca (HNTO) ( $1.6 \cdot 10^5$ , PDI=3.0), fue donado por la empresa Químicos y Polímeros Corporation S.A de C.V. Los látex mexicanos se obtuvieron de plantaciones de Veracruz (LNV) ( $M_n = 2.2 \cdot 10^5$ ; PDI =3.5) y Oaxaca (LNO) ( $M_n = 1.5 \cdot 10^5$ ; PDI = 2.9). Estos hules y látex se usaron sin posterior purificación.

### 4.2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

#### 4.2.1 Síntesis del vinilideno de rutenio $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$ (III)

La síntesis de este complejo vinilideno de rutenio  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$  (III) la realizó la Dra. Araceli Martínez partiendo del complejo  $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$  rico en electrones, se utilizó el derivado de acetileno terminal: 4-etinil- $\alpha,\alpha,\alpha$ -trifluorotolueno como fuente de carbenos. Este procedimiento y los resultados de la caracterización de este catalizador (III) están descritos en su tesis de doctorado [23].

### 4.2.2 Coagulación del látex natural de Veracruz LCV

Se hicieron pruebas para comparar la degradación del látex natural de Veracruz (LNV), en fase látex y también coagulado (LCV). El procedimiento para la coagulación de LNV se describe a continuación:

- 1) Se preparó una solución acuosa de ácido acético al 3% v/v. La cual se adicionó a un vaso de precipitados que contenía 20g de látex natural.
- 2) Se formaron coágulos de hule, que se lavaron varias veces con agua desionizada (hasta pH= 6-7).
- 3) Se cortó el hule coagulado en trozos pequeños de aproximadamente 5mm de diámetro, que posteriormente se secaron durante 2 días en un horno a vacío a T=50°C.

### 4.2.3 Degradación de látex y hule natural vía metátesis cruzada, empleando aceites esenciales cítricos como agentes de transferencia de cadena

Para efectuar la degradación vía metátesis de los látex naturales LNV y LNO, se pesaron entre 0.4-0.6g de látex y se colocaron en un matraz bola con atmósfera de nitrógeno. En el caso de los hules HNG, HNTD y LCV, se pesaron 0.5g de hule coagulado. Los aceites esenciales de mandarina, limón y naranja y los terpenos:  $\beta$ -pineno y d-limoneno, se utilizaron como agentes de transferencia de cadena (ATC) y como disolventes verdes.

Los catalizadores empleados fueron: a) el complejo vinilideno de rutenio  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$  (III), b) complejo vinilideno de rutenio III en presencia de ácido tricloroacético como co-catalizador (III\*) y c) el complejo vinilideno de rutenio III en presencia de hidroquinona como co-catalizador (III\*\*). Con el objetivo de comparar la actividad de los catalizadores de vinilideno, se llevaron a cabo degradaciones en presencia de catalizadores Ru-alquilideno Grubbs de primera y segunda generación, (I) y (II) respectivamente. En la Figura 14 se muestran las estructuras de los catalizadores utilizados en las reacciones de

## CAPÍTULO 4 Sección experimental

degradación por metátesis cruzada, se puede observar como el catalizador de Grubbs de la primera generación **I** contiene dos ligantes del tipo triciclohexil fosfina ( $\text{PCy}_3$ ), en tanto que en el catalizador de Grubbs de la segunda generación **II**, contiene un ligante  $\text{PCy}_3$  y un ligante N-heterocíclico el cual es menos lábil.

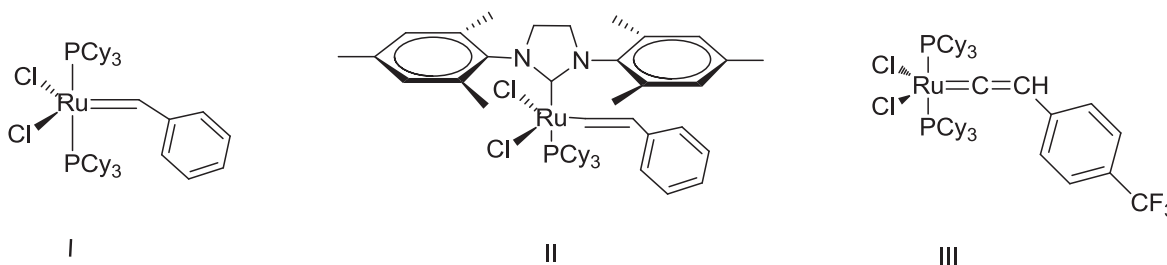


Figura 14. Catalizadores alquilidenos de rutenio (I), (II) y el complejo vinilideno de rutenio (III) empleados en la degradación de látex y hule natural, vía metátesis cruzada [23].

Se emplearon disolventes clorados en todas las reacciones de depolimerización vía metátesis según la temperatura a la que se llevó a cabo la reacción. De esta manera, para trabajar a  $T=50^\circ\text{C}$  se utilizó el dicloroetano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), para  $T=80^\circ\text{C}$  el clorobenceno y para  $T=140^\circ\text{C}$  el 1,2,4-triclorobenceno. Se seleccionaron por que en ellos son solubles todos los látex y hule naturales, el catalizador y las olefinas (ATC) y; por ser disolventes apróticos, característica con la que se evita la desactivación de los catalizadores.

Las reacciones se llevaron a cabo calentando el matraz de reacción dentro de un baño de silicón con agitación magnética constante y presión atmosférica. Las condiciones a las cuales se realizaron dichas reacciones, se resumen en la Tabla 4. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los productos fueron precipitados en una solución ácida ( $\text{HCl}$ ) de metanol con estabilizador (2,5-di-terbutil-hidroquinona). La fase precipitada fue secada a vacío y se determinó el rendimiento por gravimetría. La fase soluble en el metanol fue evaporada, una vez aislados los productos, se caracterizaron por RMN  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , y GPC. Los rendimientos oscilaron entre el 93-99%, según las condiciones de reacción.

## CAPÍTULO 4 Sección experimental

Tabla 4. Diferentes condiciones de reacción a las que se llevaron a cabo las reacciones de metátesis cruzada de látex y hule natural, en presencia de aceites esenciales y terpenos como ATC.

Variable de reacción	Condiciones
Látex o Hule	LNV, LNO, LCV, HNG, HNT0
Olefina (ATC)	Aceites de: Mandarina, Limón y Naranja, $\beta$ -pineno, <i>d</i> -limoneno
[C=C]/Ru	250, 500
Hule/ATC	1:1, 1:2, 1:3, 1:4, 1:5, 1:6
Catalizador	I, II, III
Co-catalizador <sup>a</sup>	Sin co-catalizador, ácido tricloroacético, hidroquinona
Disolvente	Sólo aceite, sin disolvente, con disolvente
Temperatura (°C)	50, 80, 120, 140
Tiempo (h)	24, 48

<sup>a</sup> Sólo se usó co-catalizador con el vinilideno de rutenio III.

### 4.2.4 Estudio de la interacción del catalizador Ru-vinilideno con ácido tricloroacético III\*

Se llevó a cabo la reacción del catalizador vinilideno de rutenio  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$  con el ácido tricloroacético como co-catalizador (III\*) y se siguió por las técnicas de IR y RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Esto con el objetivo de estudiar la interacción del catalizador de vinilideno con el ácido tricloroacético y conocer su influencia en la actividad del Ru-vinilideno III.

Se usó la relación catalizador/co-catalizador = 1:1.1, el procedimiento realizado se describe a continuación:

1. Se caracterizaron por IR y RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ , los reactivos de partida, es decir: el Ru-vinilideno  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$  (III), el ácido tricloroacético y el disolvente, en este caso se usó dicloroetano.

2. En dos matraces de bola, se pesaron por separado el catalizador **III** y el ácido tricloroacético. Luego el vinilideno se disolvió y seguidamente se mezcló con el co-catalizador. La reacción se llevó a cabo a temperatura ambiente, presión atmosférica y agitación constante.
3. Se tomaron muestras a los tiempos: 20, 40, 60 y 120 minutos. Las cuales se caracterizaron inmediatamente por IR, esto con el objetivo de estudiar la cinética de reacción. En la toma de muestras se mantuvieron las condiciones de atmósfera inerte, para evitar la desactivación del catalizador.
4. Las muestras tomadas a los tiempos 20, 60 y 120 minutos. Se guardaron en matraces bola, a las que inmediatamente se les evaporó el disolvente, para caracterizarlas por RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

### **4.2.5 Estudio de la cinética de degradación del látex natural vía metátesis cruzada, empleando aceite de limón o $\beta$ -pineno como agente de transferencia de cadena**

Con el objetivo de comparar la actividad del catalizador  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{=C=CH-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$  (**III**) en presencia de ácido tricloroacético como co-catalizador (**III\***) con el catalizador comercial Grubbs de segunda generación **II**, se siguió la cinética de degradación del látex LNV en presencia de aceite de limón o de  $\beta$ -pineno que actuaron como agentes de transferencia de cadena.

Se pesaron 0.8-0.9g de LNV y se colocaron en un matraz bola con atmósfera de nitrógeno. Las reacciones se llevaron a cabo a presión atmosférica y agitación constante a  $T=80^\circ\text{C}$ . Se empleó clorobenceno como disolvente del catalizador.

Se tomaron 9 muestras del matraz de reacción en los siguientes tiempos: 20, 40 y 60 minutos; 3, 6, 18, 24, 48 y 72 horas. Cada una se precipitó en una solución de metanol más HCl y estabilizante. Después las fases precipitada y evaporada se secaron a vacío y se caracterizaron por RMN  $^1\text{H}$  y GPC. En la Tabla 5, se resumen las condiciones para cada cinética de reacción.

## CAPÍTULO 4 Sección experimental

Tabla 5. Condiciones de reacción de las cinéticas de degradación.

Reacción	Látex	Catalizador	ATC	LNV/ ATC	LNV/ Cat	Temperatura
GKLV	LNV	II	Aceite limón	1:4	250	80°C
GBLV	LNV	II	$\beta$ -pineno	1:4	250	80°C
RLCV	LNV	III*	Aceite limón	1:4	250	80°C
RCBV	LNV	III*	$\beta$ -pineno	1:4	250	80°C

### 4.2.6 Biodegradación de las películas de hule natural en composta

Para las pruebas de biodegradación de las películas de los látex LNV y LNO, la composta fue obtenida de manera natural por descomposición aeróbica de materia orgánica elaborada con residuos de frutas y verduras. Por cada tipo de látex se prepararon 12 películas utilizando la técnica de casting, sin adicionar ningún disolvente aparte de la solución acuosa del látex, y se midieron sus espesores con un micrómetro digital, tomando tres mediciones de cada muestra y calculando el promedio aritmético. Asimismo, cada película se pesó 3 veces antes y después de ser enterrada.

La prueba de biodegradación consistió en enterrar cada una de las películas de látex, en un recipiente con composta. Para asegurar la biodegradación en toda el área de la muestra, se llenó a la mitad el vaso de poliestireno (PS) con composta, luego se colocó la película y se adicionó más composta. Los recipientes se taparon con papel aluminio manteniéndose en un lugar fresco a temperatura ambiente y presión atmosférica. En la Figura 15, se observan las muestras que se enterraron en los recipientes con composta. Las muestras fueron retiradas de la composta en un intervalo de tiempo de 237 días. Posteriormente se lavaron en metanol y se secaron a vacío para después determinar su % pérdida de peso.



Figura 15. Biodegradación de las películas de látex de Veracruz LNV y látex de Oaxaca LNO en composta.

Los métodos y ensayos utilizados para comprobar de la biodegradación del material se presentan a continuación:

- *Inspección visual:* En su etapa inicial, el ataque microbiano se concentra sobre la superficie del material lo que ocasiona cambios visibles en la apariencia, color y brillo de la misma.
- *Estimación cuantitativa del % de pérdida de peso:* Como evidencia del avance del proceso biodegradativo se presenta la pérdida de peso en el material debido a la ruptura o fraccionamiento de las cadenas del polímero.
- *Inspección mediante Microscopía electrónica de barrido (SEM):* Se usó la técnica SEM para inspeccionar el ataque microbiano a nivel de la microestructura del polímero. Se tomaron muestras de películas de LNV y LNO sin enterrar y después de 60 días de permanecer dentro de la composta, y se les tomaron micrografías a 1000 aumentos.
- *Ensayo de Tensión:* Además de los cambios visibles en la superficie, también se presentan cambios en las propiedades mecánicas del polímero. En los



procesos de biodegradación de polímeros, se espera un cambio en el material de un comportamiento plástico a frágil. Se realizaron pruebas de esfuerzo-deformación a películas de LNV y LNO sin enterrar y también a las muestras desenterradas a los 60 y 237 días.

- *Análisis termogravimétrico (TGA)*: Mide la estabilidad térmica y temperatura final de descomposición del material. Además, brinda información sobre el comportamiento del mismo a través de los cambios presentados en el peso de la muestra como respuesta a un incremento de la temperatura. Las curvas que se obtienen son útiles para evidenciar cambios en la estructura química del polímero y la aparición de productos intermedios como consecuencia del mecanismo biodegradativo. Por esta técnica se analizaron películas de LNV y LNO sin enterrar y después de 31 días de permanecer dentro de la composta, y se compararon sus termogramas.

- *RMN <sup>1</sup>H*: Se empleó esta técnica espectroscópica para determinar cambios químicos en las películas desenterradas después de 60 días. Dichos cambios podrían presentarse en la estructura del *cis*-1,4-PI. Además, se podrían determinar o descartar la aparición de productos intermedios durante este intervalo de tiempo de biodegradación.

### 4.3 CARACTERIZACIÓN

A continuación se enlistan las técnicas y equipos utilizados en la caracterización de los catalizadores, látex y hules naturales, los productos de degradación vía metátesis y las películas de látex biodegradadas en composta:

#### 4.3.1 Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

Los espectros de infrarrojo (IR) fueron obtenidos usando un Espectrómetro Thermo Scientific NICOLET 6700 FT-IR, con una celda ATR (diamante 30000–200cm<sup>-1</sup>). Los espectros IR se obtuvieron en el intervalo de 4000-400cm<sup>-1</sup>. Se determinaron los grupos funcionales presentes en el catalizador de Ru-vinilideno y su interacción con el ácido tricloroacético, también en los látex y hules antes y después de la degradación vía metátesis.

### 4.3.2 Espectroscopía de resonancia magnética nuclear ( $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ , RMN)

Los espectros RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se obtuvieron 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 tetrametilsilano, usado como estándar interno (TMS,  $\delta=0.00\text{ppm}$ ). Las muestras fueron preparadas disolviendo 30mg (ó 100mg en el caso del carbono) en cloroformo deuterado  $\text{CDCl}_3$ .

### 4.3.3 Cromatografía de permeación en gel (GPC)

El peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) e índice de polidispersidad ( $\text{PDI} = M_w/M_n$ ) de los látex y hules naturales, antes y después de la degradación vía metátesis se determinaron empleando un equipo Waters ALLIANCE Modelo 510C. Tetrahidrofurano grado HPLC fue usado como eluyente a una velocidad de flujo de 0.3 mL/min y temperatura de 35°C. Se realizan dos curvas de calibración, una con 18 estándares de poliestireno (rango Mp  $3.70 \cdot 10^2$  a  $4.290 \cdot 10^6$ ) y otra con 10 estándares de polimetacrilato de metilo (rango Mp  $2.58 \cdot 10^3$  a  $9.81 \cdot 10^5$ ) a las condiciones anteriormente descritas. En el Anexo A se muestra la curva de calibración. Las muestras fueron preparadas con una concentración de 5 mg/mL y antes de ser inyectadas al equipo fueron filtradas usando filtros millipore (0.45  $\mu\text{m}$ ,  $\phi$  de poro).

### 4.3.4 Espectroscopía de Masas (GC-MS)

Se empleó la cromatografía de gases acoplada a masas, para caracterizar los aceites esenciales. Las muestras fueron disueltas en diclorometano Chromasolv Plus, y fueron aforadas en viales de 2mL. Los cromatogramas fueron obtenidos empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, GC-210/MS-QP2010 (versión 2.5, software Shimadzu GC-MS solution, Kyoto, Japan). El cromatógrafo está equipado con un auto inyector AOC-20i, utilizando una temperatura de inyector de 335°C, una relación de separación de 1:5 y un volumen de inyección de 1 $\mu\text{L}$ . Se empleó una columna capilar [30m x 0.32mmID Rtx-5MS (RESTEK), con un flujo de 1.22 mL/min y una presión de helio de 78 kPa, usando el gas He como acarreador para la separación de los

productos. La temperatura inicial de la columna fue de 45°C, y se mantuvo constante por 3 minutos, después se calentó a una velocidad de 10°C/min a 150°C hasta mantenerse constante por 14 minutos. La interface y la fuente de iones se mantuvieron a 340 y 220°C, respectivamente. Los cromatogramas fueron obtenidos por impacto electrónico (IE) a 70eV con un rango de masas de 40-600 (m/z) a una velocidad de 0.1 scan/s.

### **4.3.5 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

La morfología de las películas de látex LNV y LNO biodegradadas fue observada mediante esta técnica en un microscopio JEOL JSM-7600F. Las muestras fueron previamente recubiertas con oro por medio de pulverización catódica asistida por plasma.

### **4.3.6 Análisis termogravimétrico (TGA)**

Las curvas termogravimétricas se obtuvieron en un equipo Perkin-Elmer 7 series Thermal Analysis System. Las muestras, aproximadamente de 2mg, fueron sometidas a calentamiento desde 25 hasta 400°C, a 10°C/min bajo atmósfera de N<sub>2</sub>. A través de esta técnica se determinó la degradación y estabilidad térmica de las películas de látex LNV y LNO.

### **4.3.7 Modulo de Young y ensayo de tensión**

Una máquina universal Instron 5500R fue usada para determinar las propiedades mecánicas de las películas de látex LNV y LNO que se prepararon por evaporación del agua en una disolución de látex. El espesor y el largo de estas muestras se midieron utilizando un micrómetro digital. Las mediciones se realizaron por el método de fracción 04, a una velocidad de deformación de 100 mm/min a 25°C.

Las probetas fueron cortadas en una prensa manual con un troquel afilado con medidas de acuerdo a la norma ASTM D-1708-96 [144]. Se utilizaron cinco probetas para cada muestra.

# CAPÍTULO 5

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los productos naturales han mostrado ser valiosos en el contexto de la escasez del petróleo y el uso de materiales renovables como fuente de materia prima para la industria química. Las transformaciones de los terpenos usando métodos eficientes y selectivos es de gran interés para la preparación de nuevas moléculas de utilidad potencial en perfumería o farmacéutica o como intermediarios de síntesis [129-130, 145]. Estos terpenos contienen en su estructura dobles enlaces carbono-carbono por lo que han sido utilizados en las reacciones de metátesis [18–21, 31, 145–147]. Por ejemplo, monoterpenos tales como el *d*-limoneno extraído de la cáscara de los cítricos y el  $\beta$ -pineno extraído del aceite de trementina han sido usados como monómero y agentes de transferencia de cadena para las polimerizaciones vía ROMP de cicloolefinas para sintetizar polímeros termofijos [19-20, 146].

El  $\beta$ -pineno y el *d*-limoneno también han sido empleados para degradar HN vía metátesis cruzada [19-20]. La ventaja de emplear terpenos en estas reacciones radica en que estos exhiben una toxicidad despreciable, en comparación con otros ATC. Como se mencionó anteriormente, la metátesis de productos naturales como: HN, terpenos, extractos de plantas de poliprenoles, dolicoles constituye un reto, debido a la presencia de un grupo alquil directamente enlazado al doble enlace de la olefina, lo que puede impedir la coordinación del centro activo del metal [147-148].

En esta investigación, se estudió la degradación vía metátesis del látex (LNV, LNO) y del hule natural (LCV, HNT0, HNG) usando aceite de mandarina, limón y naranja y los terpenos *d*-limoneno y  $\beta$ -pineno (componentes abundantes en

aceites esenciales) como disolventes verdes y agentes de transferencia de cadena. Nuestro grupo de investigación es pionero a nivel mundial en degradar vía metátesis el hule natural e industrial en presencia de los catalizadores de vinilideno a base de rutenio del tipo  $\text{RuCl}_2\{\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{R}\}_2\text{L}_2$  [17, 21, 23, 32]. Estos catalizadores tiene la ventaja de exhibir buena estabilidad en las reacciones de metátesis y su actividad puede compararse con los catalizadores de Ru-alquilideno de Grubbs.

### 5.1 CARACTERIZACIÓN DE LÁTEX Y HULES NATURALES

Los látex mexicanos que se utilizaron contienen aproximadamente 60% de hule, son del tipo concentrado preservado a alto amoniaco, se obtuvieron después de centrifugar el látex de hule natural sangrado del árbol de *Hevea Brasiliensis*.

Para conocer el peso molecular inicial, confirmar la estructura de los látex LNV y LNO y de los hules naturales HNG, HNTO y LCV empleados en las reacciones de depolimerización, estos se caracterizaron por las siguientes técnicas:

#### 5.1.1 Látex natural de Veracruz, LNV, LCV y P-LNV

El látex natural obtenido de las plantaciones de Veracruz se empleó en forma de látex (LNV) y también coagulado (LCV) en las reacciones de degradación vía metátesis. Así mismo, se prepararon películas (LNV-P) a las que se estudió su biodegradación en composta. En las Figuras 16-18 se muestran los espectros  $\text{RMN-}^1\text{H}$ ,  $\text{RMN-}^{13}\text{C}$  y FT-IR de este látex, respectivamente.

*GPC:*

*Mn:*  $2.2 \cdot 10^5$

*PDI:* 3.5

*RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 16):*

$\delta$  5.12 (s, CH=C, *cis*);  $\delta$  2.037 (m, -CH<sub>2</sub>);  $\delta$  1.68 (s, CH<sub>3</sub>).

*RMN-<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 17):*

$\delta$  135.1 (s, C=);  $\delta$  1254.98 (s, CH=);  $\delta$  32.16, 26.36 (s, CH<sub>2</sub>);  $\delta$  23.34 (s, CH<sub>3</sub>).

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

FT-IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 18):

3374.4 ( $\nu_{\text{as}}$  -OH, tensión), 2959 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H,  $\text{CH}_3$ , tensión); 2925 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H,  $\text{CH}_2$ , tensión); 2852 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H,  $\text{CH}_2$ , tensión); 1446 (C-H,  $\text{CH}_2$ , deformación); 1375 (C-H,  $\text{CH}_3$ , deformación); 830 (C=C, deformación).

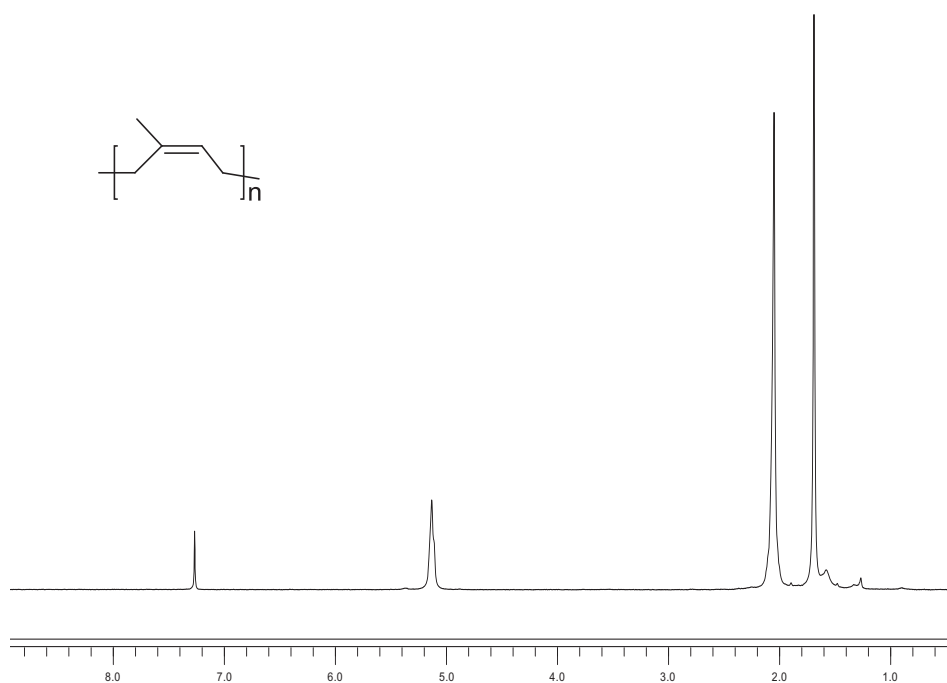


Figura 16. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del látex natural de Veracruz (LNV).

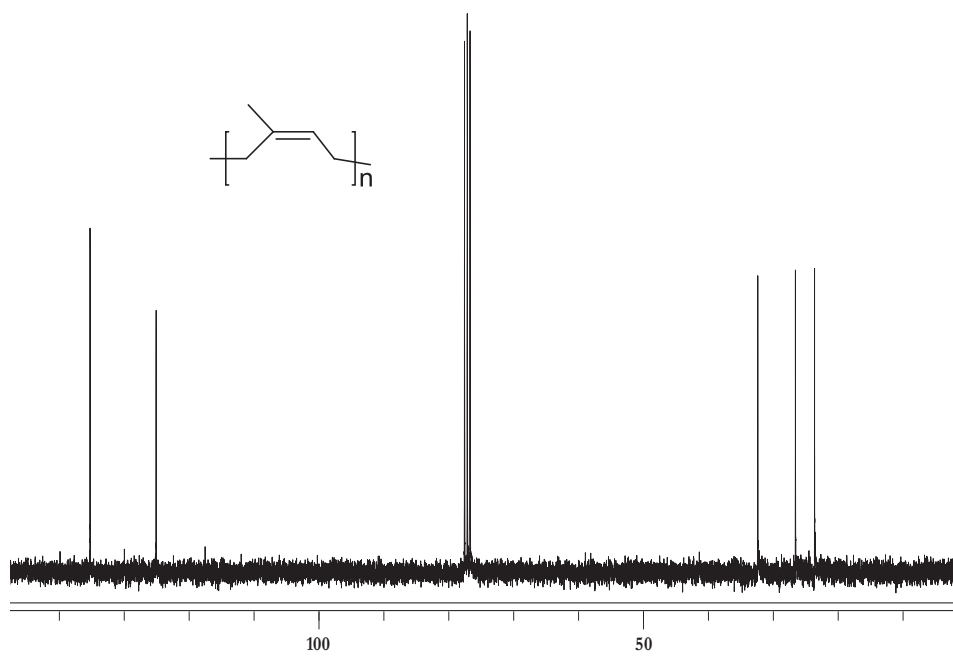


Figura 17. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del látex natural de Veracruz (LNV).

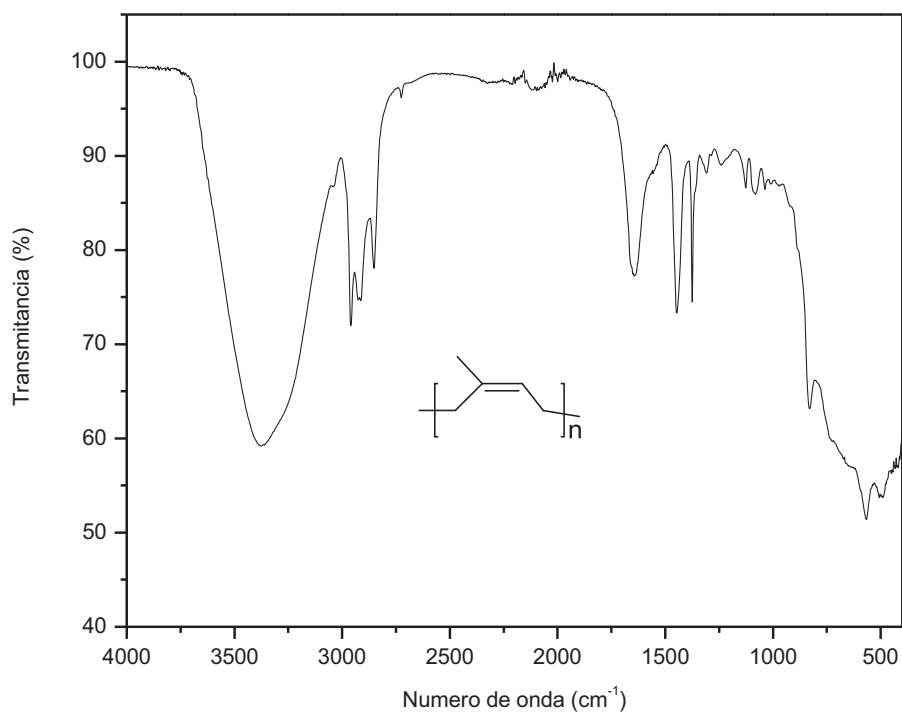


Figura 18. Espectro FT-IR del látex natural de Veracruz (LNV).

### 5.1.2 Látex natural de Oaxaca, LNO y P-LNO

El látex natural obtenido de las plantaciones de Oaxaca se empleó en forma de látex (LNO) en las reacciones de degradación vía metátesis. Así mismo, se prepararon películas (LNO-P) a las que se estudió su biodegradación en composta. Se caracterizó mediante las siguientes técnicas  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -RMN, IR y GPC. En las Figuras 19, 20 y 21 se muestran los espectros RMN- $^1\text{H}$ , RMN- $^{13}\text{C}$  y FT-IR de este látex, respectivamente.

*GPC:*

*Mn:*  $1.5 \cdot 10^5$

*PDI:* 2.9

*RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) (Figura 19):*

$\delta$  5.12 (s, CH=C, *cis*);  $\delta$  2.037 (m, -CH<sub>2</sub>);  $\delta$  1.679 (s, CH<sub>3</sub>).

*RMN- $^{13}\text{C}$  (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) (Figura 20):*

$\delta$  135.18 (s, C=);  $\delta$  124.99 (s, CH=);  $\delta$  32.16, 26.37 (s, CH<sub>2</sub>);  $\delta$  23.42 (s, CH<sub>3</sub>).

*FT-IR ( $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) (Figura 21):*

3291 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H, péptidos); 2959 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H, CH<sub>3</sub>, tensión), 2911 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 2850 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 1662 (C=C, tensión), 1443 (C-H, CH<sub>2</sub>, deformación); 1374 (C-H, CH<sub>3</sub>, deformación); 840 (C=C, deformación).



## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

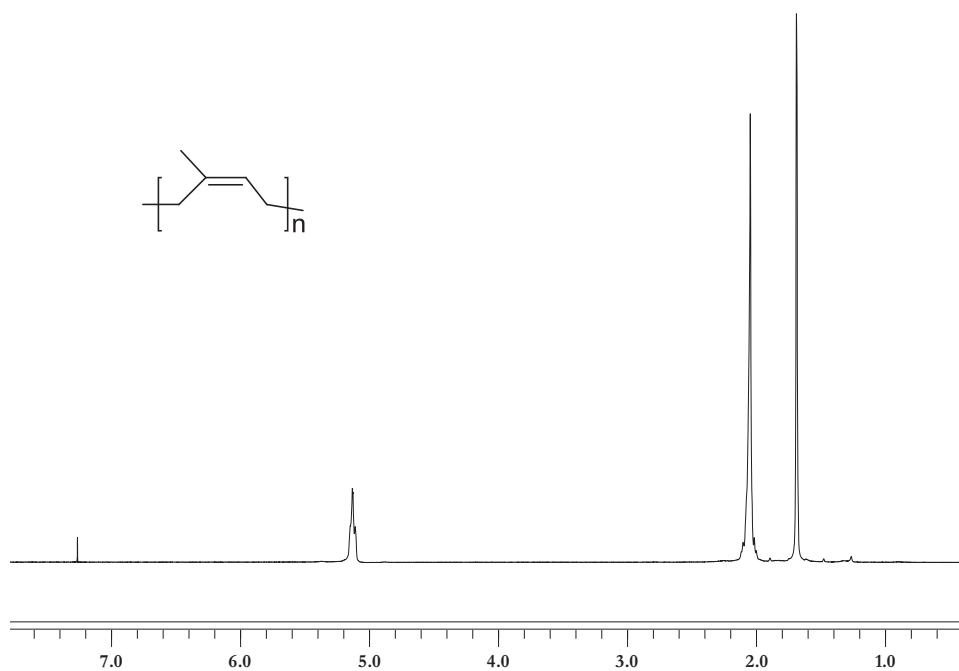


Figura 19. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del látex natural de Oaxaca (LNO).

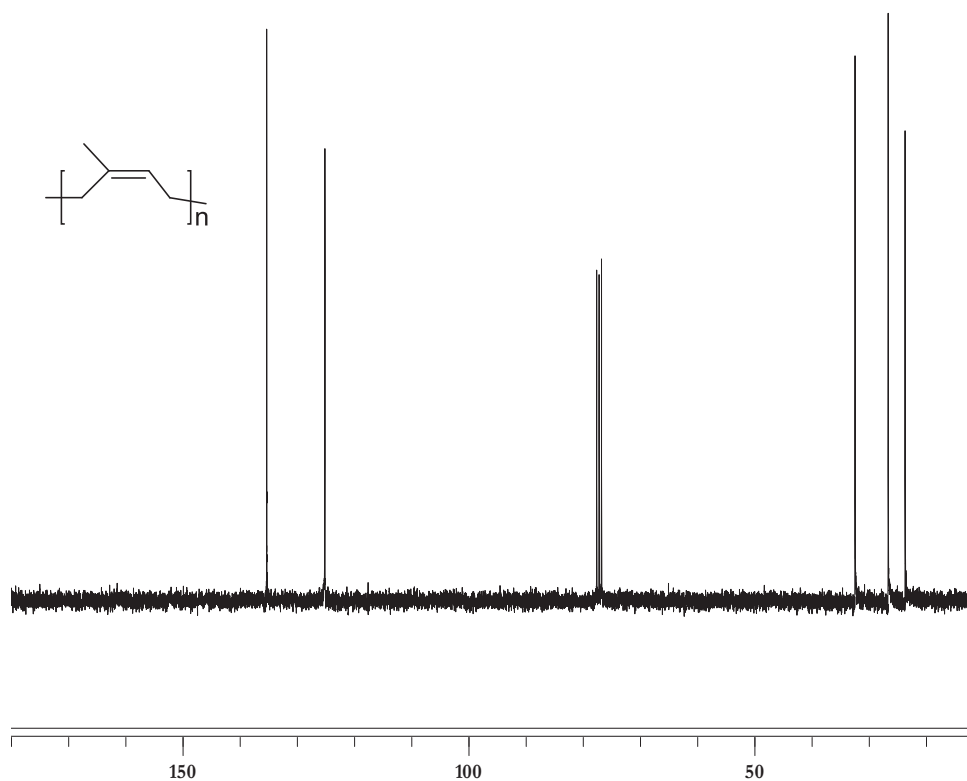


Figura 20. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del látex natural de Oaxaca (LNO).

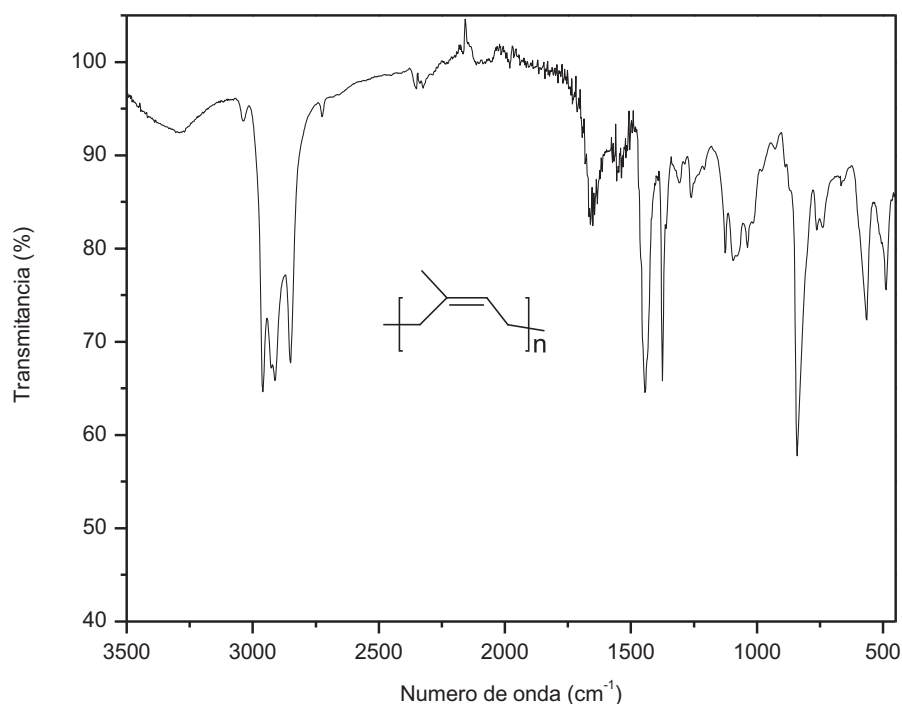


Figura 21. Espectro FT-IR del látex natural de Oaxaca LNO.

### 5.1.3 Hule natural de Tuxtepec Oaxaca, HNTO

El hule natural HNTO fue obtenido de las plantaciones de Tuxtepec, Oaxaca. En las Figuras 22-24 se muestran los espectros RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C y FT-IR de este hule, respectivamente.

GPC:

Mn:  $1.6 \cdot 10^5$

PDI: 3.0

RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 22):

δ 5.12 (s, CH=C, *cis*); δ 2.037 (m, -CH<sub>2</sub>); δ 1.676 (s, CH<sub>3</sub>).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 23):

δ 135.18 (s, C=); δ 124.98 (s, CH=); δ 32.1, 26.36 (s, CH<sub>2</sub>); δ 23.41 (s, CH<sub>3</sub>).

FT-IR (ν, cm<sup>-1</sup>) (Figura 24):

3292 (ν<sub>as</sub> C-H, péptidos); 3034 (ν<sub>as</sub> C-H, C=C, tensión), 2959 (ν<sub>as</sub> C-H, CH<sub>3</sub>, tensión), 2914 (ν<sub>as</sub> C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 2850 (ν<sub>s</sub> C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 1662 (C=C,

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

tensión), 1446 (C-H, CH<sub>2</sub>, deformación); 1375 (C-H, CH<sub>3</sub>, deformación); 834 (C=C, deformación).

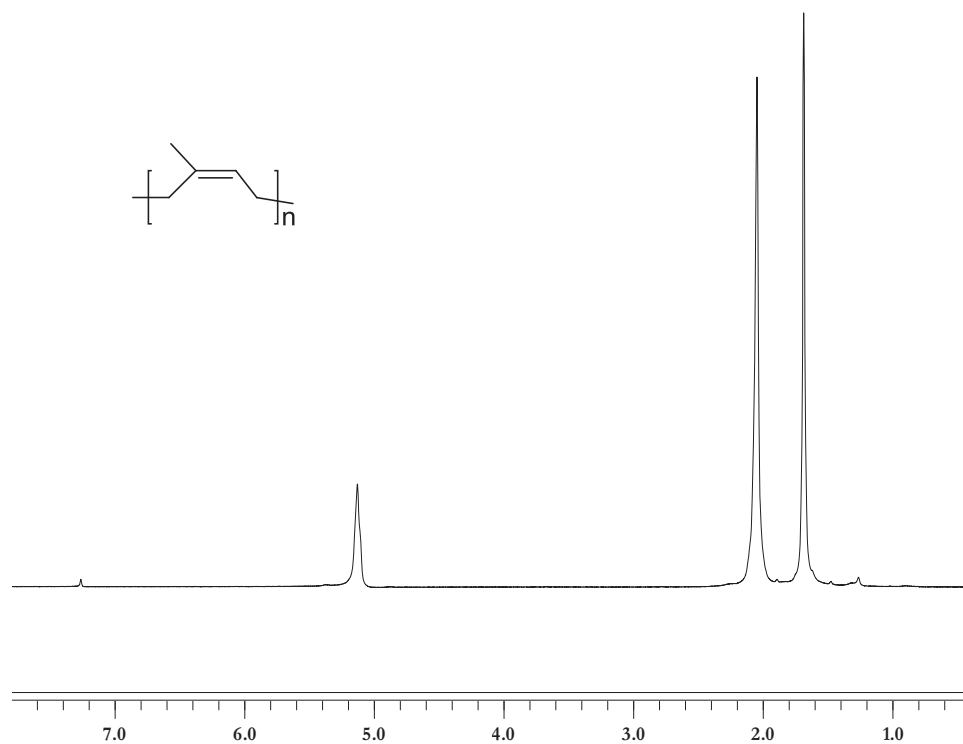


Figura 22. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del hule natural de Tuxtepec Oaxaca (HNTO).

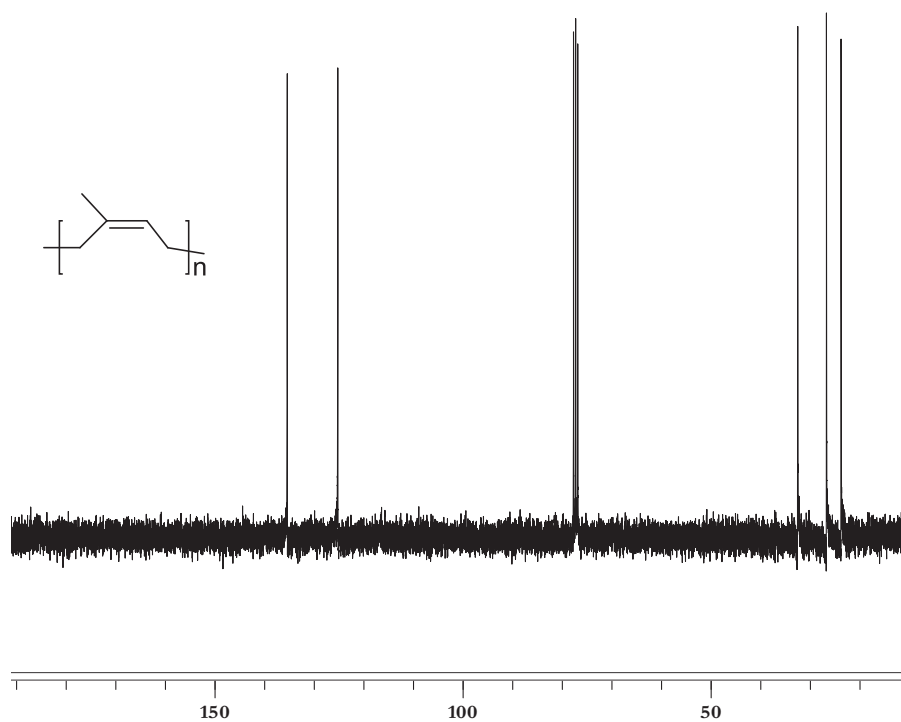


Figura 23. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del hule natural de Tuxtepec Oaxaca (HNTO).

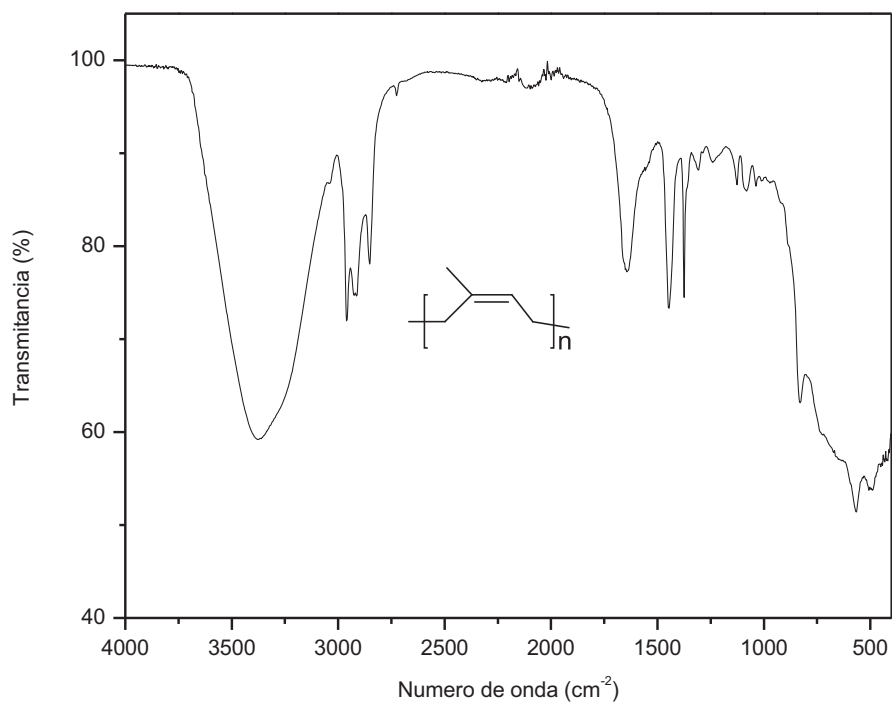


Figura 24. Espectro FT-IR del hule natural de Tuxtepec Oaxaca HNTO.

### 5.1.4 Hule natural de Guatemala, HNG

El hule natural HNG, fue obtenido de las plantaciones de AGROS en Guatemala. En las Figuras 25 y 26 se muestran los espectros RMN-<sup>1</sup>H, RMN-<sup>13</sup>C de este hule, respectivamente [17].

GPC:

Mn:  $1.7 \cdot 10^6$

PDI: 1.5

RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 25):

$\delta$  5.12 (s, CH=C, *cis*);  $\delta$  2.037 (m, -CH<sub>2</sub>);  $\delta$  1.68 (s, CH<sub>3</sub>).

RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 26):

$\delta$  135.1 (s, C=);  $\delta$  125.03 (s, CH=);  $\delta$  32.21, 26.40 (s, CH<sub>2</sub>);  $\delta$  23.41 (s, CH<sub>3</sub>).

FT-IR ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>):

2953 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H, CH<sub>3</sub>, tensión); 2920 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 2851 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 1455 (C-H, CH<sub>2</sub>, deformación); 1375 (C-H, CH<sub>3</sub>, deformación); 835 (C=C, deformación).

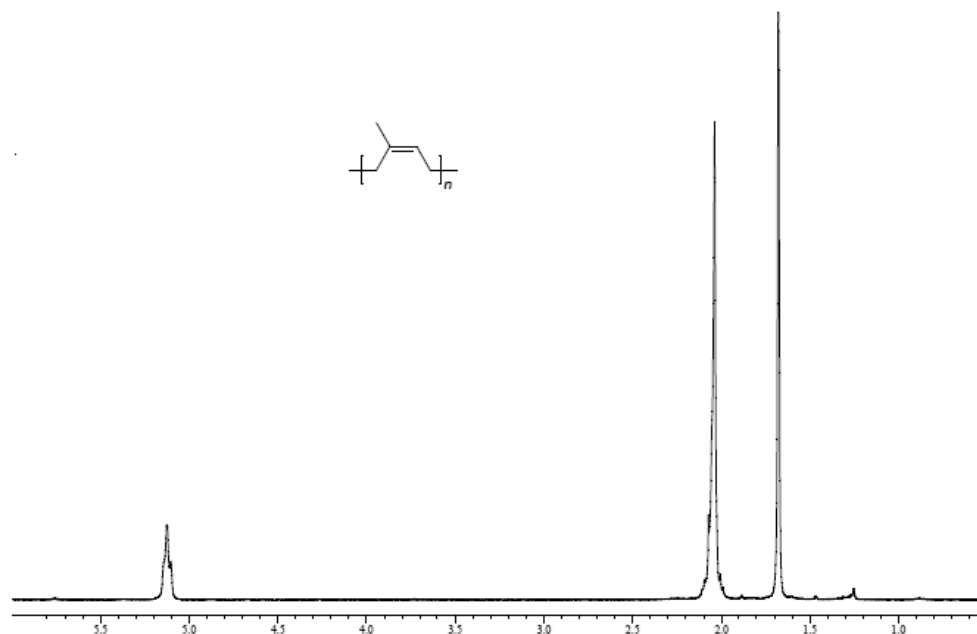


Figura 25. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del hule natural de Guatemala (HNG) [17].

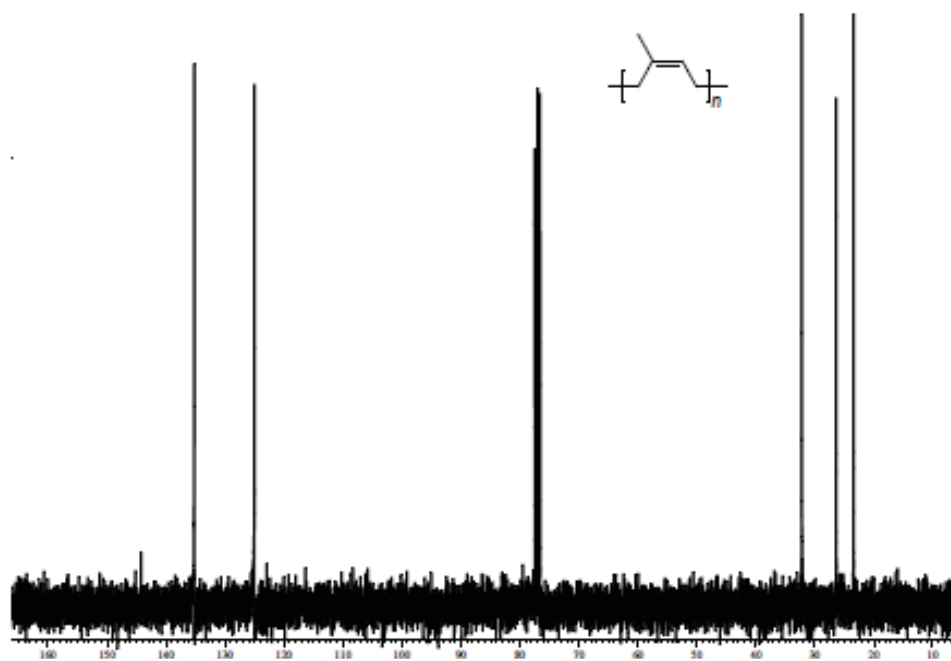


Figura 26. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del hule natural de Guatemala (HNG) [17].

## **5.2 CARACTERIZACIÓN DE ACEITES ESENCIALES**

Los aceites de mandarina (*Citrus reticulata*), de limón (*Citrus aurantifolia* Swingle) y de naranja (*Citrus sinensis* L Osbeck) fueron obtenidos por destilación, y están constituido por una mezcla de terpenos, principalmente monoterpenos. Estos aceites esenciales junto con los terpenos *d*-limoneno y  $\beta$ -pineno, fueron utilizados como ATC y como disolvente en las reacciones de degradación vía metátesis cruzada con el látex y hule natural.

### **5.2.1 Aceite esencial de mandarina**

El aceite de mandarina fue caracterizado por las siguientes técnicas:  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -RMN y GC-MS (EI) con un rango de masas de 45-600 m/z. El análisis por GC-MS por impacto electrónico (EI) mostró que el aceite de mandarina está constituido principalmente de monoterpenos tales como: *d*-limoneno (74%),  $\gamma$ -terpineno (10.6%) y  $\beta$ -pineno (4.2%) (Tabla 6) [23].

*GC-MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia) (Anexo D):*

13.22 (cital, 152, 1.20%); 12.76 (canfeno, 136, 1%); 12.02 (citronelol, 156, 0.8%), 8.23 (terpinoleno, 0.90%); 7.51 ( $\gamma$ -terpineno, 136, 10.6%); 7.03 (*d*-limoneno, 136, 74%); 5.74 (mirceno, 136, 1.1%); 5.52 ( $\beta$ -pineno, 136, 3.0%); 4.62 ( $\alpha$ -pineno, 136, 4.2%); (otros compuestos, 3.2%).

Tabla 6. Composición del aceite de mandarina determinada por GC-MS (EI) [23].

No.	Compuesto	Composición %
1	<i>d</i> -limoneno	74
2	$\beta$ -pineno	4.2
3	$\alpha$ -pineno	3.0
4	Cital	1.2
5	$\gamma$ -terpineno	10.6
6	Mirceno	1.1
7	Canfeno	1.0
8	Citronelol	0.8
9	Terpinoleno	0.9
10	Otros	3.2

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

*RMN-<sup>1</sup>H* (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 27):

δ 5.39 (br, s, CH=CH, CyHe); δ 4.69 (s, CH=CH); δ 2.1 (s, CH, CyHe); δ 1.97-1.95 (m, CH<sub>2</sub>, CyHe); δ 1.72-1.71 m, =CH<sub>3</sub>); δ 1.64-1.60 (m, CH<sub>3</sub>); δ 1.58-1.51, 1.49-1.47 (m, CH<sub>2</sub>, CyHe).

*RMN-<sup>13</sup>C* (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 28):

δ 150.14, 133.66 (s, s, C=); δ 120.78 (s, CH=); δ 108.48 (s, CH<sub>2</sub>=); δ 41.23 (s, -CH); δ 30.94, 30.71, 28.06 (s, s, s, -CH<sub>2</sub>); δ 23.48, 20.82 (s, -CH<sub>3</sub>).

*FT-IR* (ν, cm<sup>-1</sup>):

2953 (ν<sub>as</sub> C-H, CH<sub>3</sub>, tensión); 2920 (ν<sub>as</sub> C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 2851 (ν<sub>s</sub> C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 1455 (C-H, CH<sub>2</sub>, deformación); 1375 (C-H, CH<sub>3</sub>, deformación); 835 (C=C, deformación).

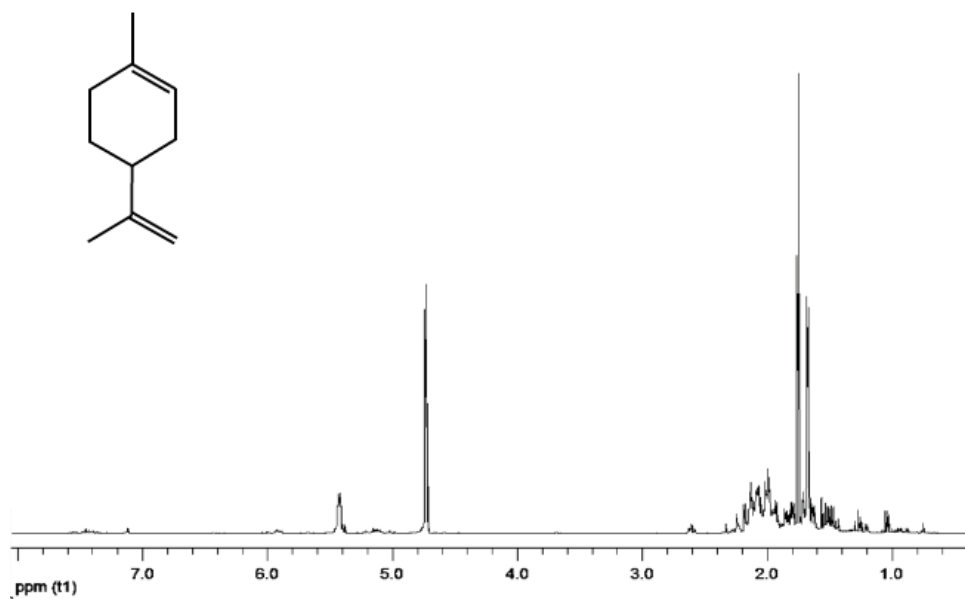


Figura 27. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del aceite de mandarina [23].



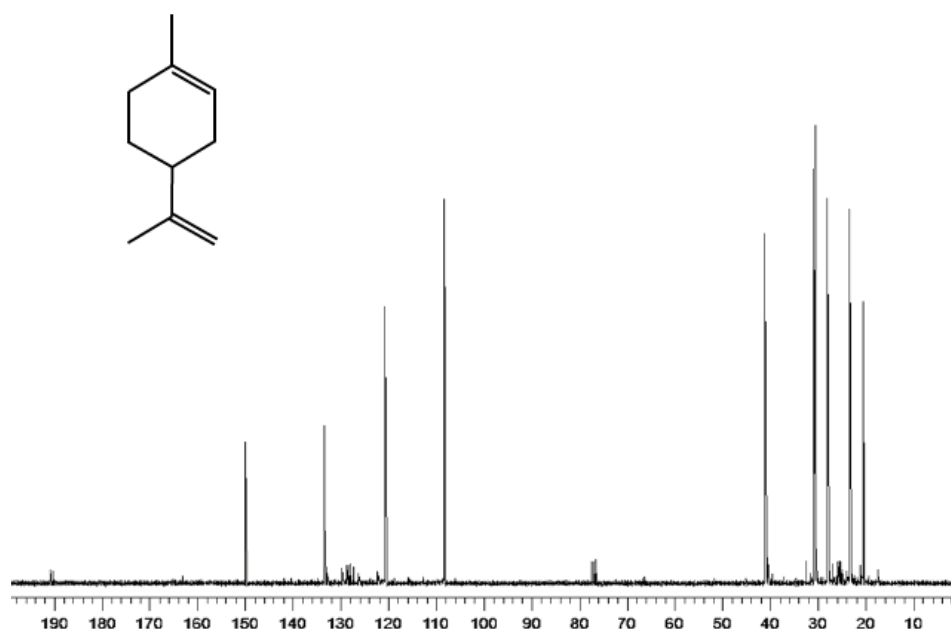


Figura 28. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del aceite de mandarina [23].

### 5.2.2 Aceite esencial de limón

El aceite de limón fue caracterizado por las siguientes técnicas: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-RMN y GC-MS (EI) con un rango de masas de 45-600 m/z. El análisis por GC-MS por impacto electrónico (EI) mostró que el aceite de limón está constituido de los siguientes monoterpenos: *d*-limoneno (68%),  $\gamma$ -terpineno (4.9%), carveol (4.2%),  $\alpha$ -citral (3.9%), canfeno (3.2%) (Tabla 7).

*GC-MS (EI) min (Componente, m/z, abundancia) (Anexo D):*

5.52 ( $\beta$ -pineno, 136, 1.6%); 5.74 ( $\beta$ -mirceno, 136, 1.1%); 7.031 (*d*-limoneno, 136, 68 %), 7.51 ( $\gamma$ -terpineno, 136, 4.9%), 8.23 ( $\alpha$ -terpinoleno, 1.8%); 11.00 ( $\beta$ -ocimeno, 136, 1.8%); 12.41 (carveol, 152, 4.2%); 12.76 (canfeno, 136, 3.2%); 13.22 ( $\alpha$ -citral, 152, 3.9%); (otros compuestos, 9.5%).

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

Tabla 7. Composición del aceite de limón determinada por GC-MS (EI)

No.	Compuesto	Composición %
1	<i>d</i> -limoneno	68
2	$\gamma$ -terpineno	4.9
3	carveol	4.2
4	$\alpha$ -citral	3.9
5	canfeno	3.2
6	$\alpha$ -terpinoleno	1.8
7	$\beta$ -ocimeno	1.8
8	$\beta$ -pineno	1.6
9	$\beta$ -mirceno	1.1
10	Otros	9.5

*RMN-<sup>1</sup>H* (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 29):

$\delta$  5.39-5.37 (*br, s*, CH=CH, CyHe);  $\delta$  4.69 (*s*, CH=CH);  $\delta$  2.20 (*s*, CH, CyHe);  $\delta$  1.97-1.95 (*m*, CH<sub>2</sub>, CyHe);  $\delta$  1.72-1.71 (*m*, =CH<sub>3</sub>);  $\delta$  1.63-1.60 (*m*, CH<sub>3</sub>);  $\delta$  1.58-1.51, 1.49-1.47 (*m*, CH<sub>2</sub>, CyHe).

*RMN-<sup>13</sup>C* (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 30):

$\delta$  149, 133.37 (*s,s*, C=);  $\delta$  120.58 (*s*, CH=);  $\delta$  108.31 (*s*, CH<sub>2</sub>=);  $\delta$  41.01 (*s*, -CH);  $\delta$  30.72, 30.50, 27.82 (*s, s, s*, -CH<sub>2</sub>);  $\delta$  23.31, 20.62 (*s*, -CH<sub>3</sub>).

*FT-IR* ( $\nu$ , cm<sup>-1</sup>) (Figura 31):

2964 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H, CH<sub>3</sub>, tensión); 2916 ( $\nu_{\text{as}}$  C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 2855 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 1679 ( $\nu_{\text{s}}$  C-H, ciclo, tensión) 1435 (C-H, ciclo, deformación); 1376 (C-H, CH<sub>3</sub>, deformación); 885 (C=C, deformación).

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

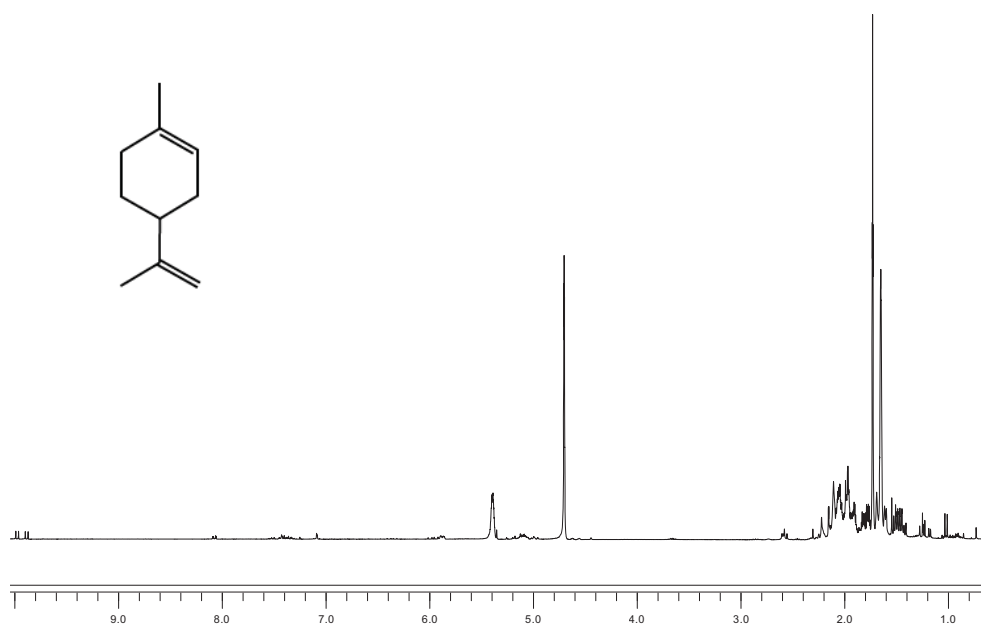


Figura 29. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del aceite de limón.

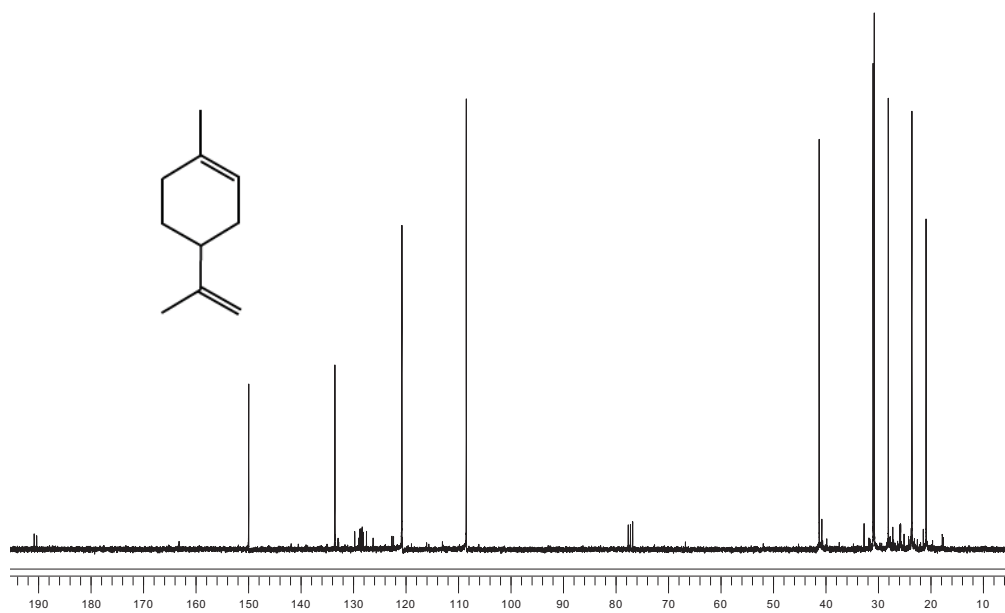


Figura 30. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del aceite de limón.

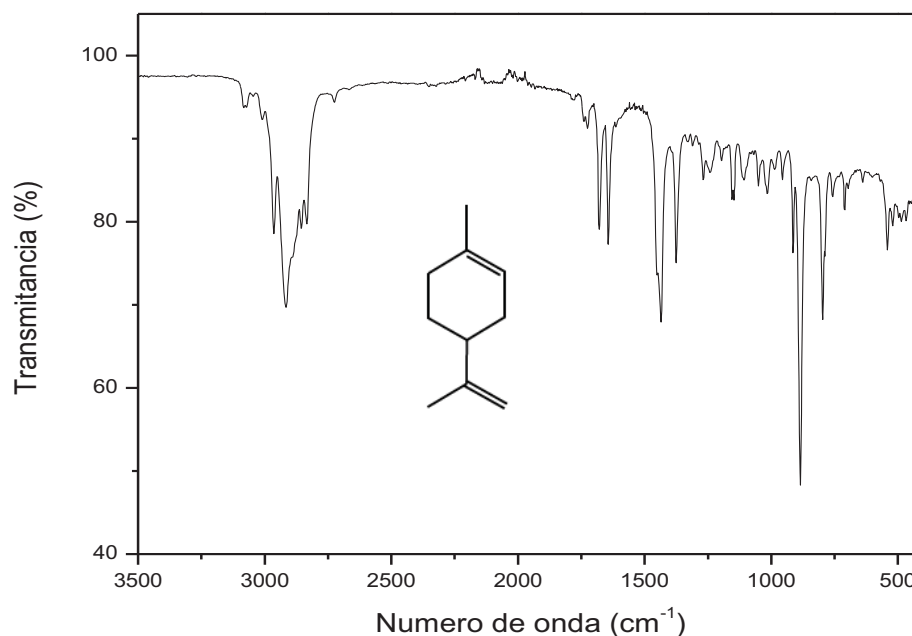


Figura 31. Espectro FT-IR del aceite de limón.

### 5.2.3 Aceite esencial de naranja

El aceite de naranja fue caracterizado por las siguientes técnicas: <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C-RMN y GC-MS (EI) con un rango de masas de 45-600 m/z. El análisis por GC-MS por impacto electrónico (EI) mostró que el aceite de naranja está constituido principalmente de monoterpenos tales como: *d*-limoneno (93%), β-mirceno (1.48%), α-pineno (0.62%) y linalol (0.38%) (Tabla 8).

GC-MS (EI) *min* (Componente, m/z, abundancia) (Anexo D):

4.62 (α-pineno, 136, 0.62%); 5.73 (β-mirceno, 136, 1.48 %); 6.87 (*d*-limoneno, 136, 93.1%), 8.43 (linalol, 154, 0.38%); (otros compuestos, 4.42%).

Tabla 8. Composición del aceite de naranja determinada por GC-MS (EI)

No.	Compuesto	Composición %
1	<i>d</i> -limoneno	93
2	β-mirceno	1.5
3	α -pineno	0.6
4	Linalol	0.4
5	Otros	4.5

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

*RMN-<sup>1</sup>H* (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 32):

δ 5.39-5.36 (*br, s*, CH=CH, CyHe); δ 4.69 (*s*, CH=CH); δ 2.09 (*s*, CH, CyHe); δ 1.97-1.94 (*m*, CH<sub>2</sub>, CyHe); δ 1.717-1.713 (*m*, =CH<sub>3</sub>, ); δ 1.65-1.63 (*m*, CH<sub>3</sub>); δ 1.49-1.47 (*m*, CH<sub>2</sub>, CyHe).

*RMN-<sup>13</sup>C* (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 33):

δ 149.8, 138.9 (*s,s*, C=); δ 120.74 (*s*, CH=); δ 108.37 (*s*, CH<sub>2</sub>=); δ 41.08 (*s*, -CH); δ 31.01, 30.69, 28.02 (*s, s, s*, -CH<sub>2</sub>); δ 23.53, 20.74 (*s*, -CH<sub>3</sub>).

*FT-IR* (ν, cm<sup>-1</sup>) (Figura 34):

2964 (ν<sub>as</sub> C-H, CH<sub>3</sub>, tensión); 2916 (ν<sub>as</sub> C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 2855 (ν<sub>s</sub> C-H, CH<sub>2</sub>, tensión); 1644 (ν<sub>s</sub> C-H, ciclo, tensión) 1435 (C-H, ciclo, deformación); 1376 (C-H, CH<sub>3</sub>, deformación); 885 (C=C, deformación).

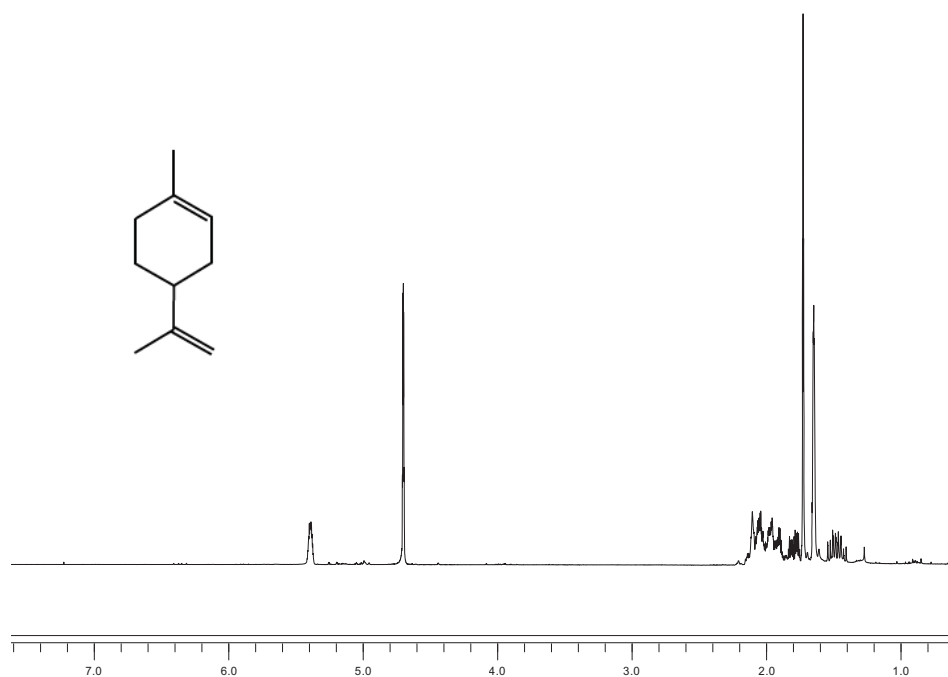


Figura 32. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del aceite de naranja.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

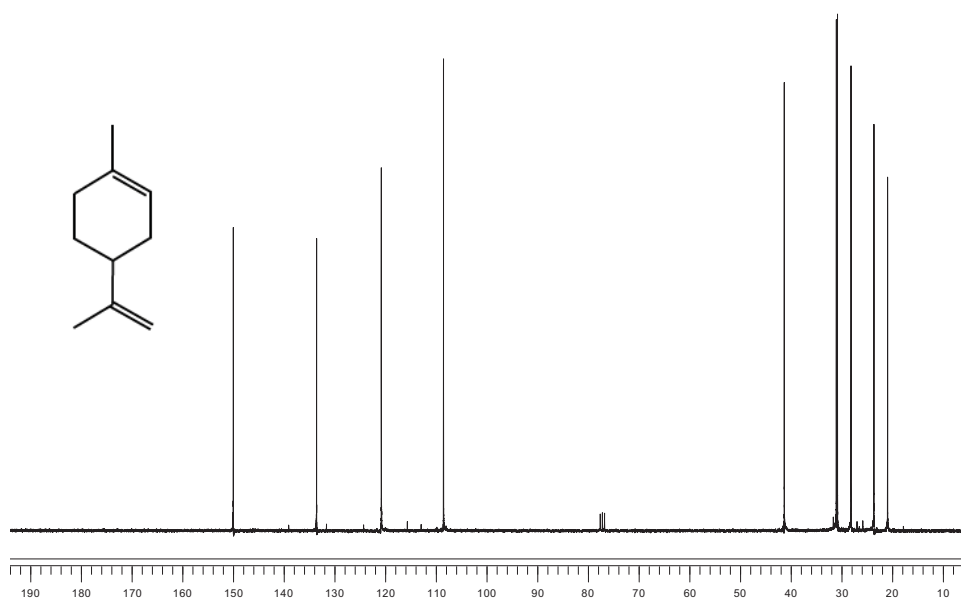


Figura 33. Espectro de RMN-<sup>13</sup>C (75MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del aceite de limón.

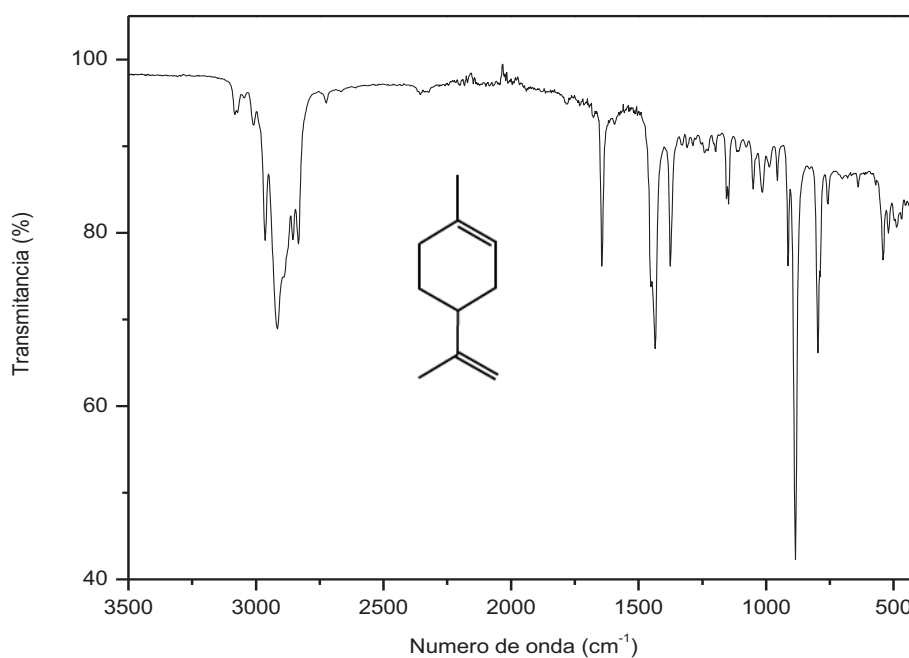


Figura 34. Espectro FT-IR del aceite de naranja.

Las composiciones de estos aceites esenciales extraídos de la cáscara de cítricos están en concordancia con lo reportado en la literatura, en donde se encontró que el *d*-limoneno es el componente principal de los aceites de mandarina, limón y naranja [20, 122, 129, 149-150].

### 5.3 DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS CRUZADA DE LÁTEX Y HULES NATURALES, EMPLEANDO TERPENOS COMO ATC

En el capítulo 2.7 se expusieron los diferentes métodos que se han investigado con el objetivo de degradar el hule natural y el hule vulcanizado. Entre tales procesos de depolimerización, resalta la degradación vía metátesis cruzada de dichos polímeros insaturados en presencia de un agente de transferencia de cadena (ATC), ya que es una metodología que permite controlar el peso molecular y la estructura de los productos formados, además de ser ambientalmente amigable puesto que puede llevarse a cabo a condiciones de reacción moderadas, se puede realizar en masa o con disolventes, aparte de la ventaja de que estos disolventes pueden ser aceites naturales renovables, cuya toxicidad es despreciable y pueden actuar como ATC. Los productos obtenidos pueden ser empleados en la síntesis de biocombustibles o diversas materias primas para otros procesos, en los cuales son importantes la uniformidad y el peso molecular de los materiales de partida.

#### 5.3.1 Degradación del hule natural

En esta sección se estudió la depolimerización del hule natural obtenido de árboles de *Hevea Brasiliensis* de las regiones de Veracruz, Oaxaca y Guatemala. El hule LCV se obtuvo después de realizar la coagulación del látex de Veracruz, según el procedimiento descrito en la sección experimental 4.2.2. El hule HNTO proveniente de las plantaciones de Tuxtepec (Oaxaca) fue donado por la empresa Químicos y Polímeros Corporation S.A DE C.V., finalmente, el hule HNG fue adquirido de la empresa AGROS Guatemala. Estos hules naturales presentan la estructura *cis*-1,4-poliisopreno pero varían en su peso molecular Mn.

Las reacciones de degradación vía metátesis cruzada de los hules naturales LCV, HNTO y HNG con los aceite de limón, mandarina, y el terpeno *d*-limoneno (ATC), se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, a temperaturas de 50 y 80°C. Se mantuvo constante la relación hule natural/agente de transferencia de

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

cadena [HN]/[ATC] = 1:1. Se emplearon los catalizadores de rutenio-alquilideno (I) y el rutenio vinilideno sólo (III) y con ácido tricloroacético como co-catalizador (III\*) a las relaciones molares [C=C]/[Ru] = 250 y 500. Estos catalizadores se disolvieron en clorobenceno a una concentración molar [ $2 \cdot 10^{-5}$  mol/mL].

Se obtuvieron productos de bajo peso molecular ( $M_n = 1 \cdot 10^3$  y  $1 \cdot 10^4$ ) los cuales se determinaron mediante cromatografía de permeación en gel (GPC), la presencia de grupos monoterpeno en los extremos de las cadenas de hule natural se confirmó mediante resonancia magnética de protón.

De los resultados de la caracterización de los aceites esenciales se determinó por la técnica de cromatografía de gases acoplada a masa, que el monoterpeno *d*-limoneno es el componente mayoritario en los aceites extraídos de la cáscara de limón, mandarina y naranja con un porcentaje de 68, 74 y 93% de abundancia, respectivamente. El *d*-limoneno posee en su estructura dobles enlaces carbono-carbono, por lo que puede participar en reacciones de metátesis.

En la Figura 35 se muestra el esquema general de la reacción de metátesis cruzada entre el hule natural y el *d*-limoneno presente en los aceites esenciales de cítricos.

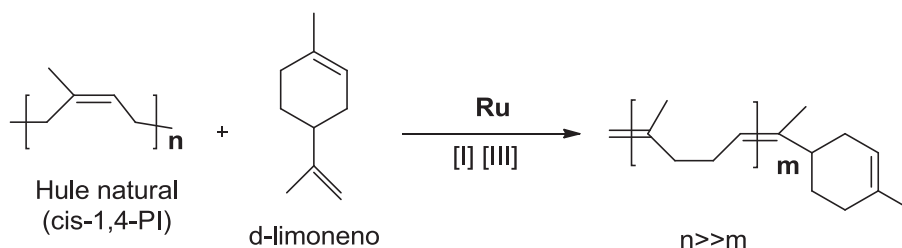


Figura 35. Degradación vía metátesis del HN utilizando *d*-limoneno como ATC [23].

La Tabla 9 presenta los valores promedio de los pesos moleculares de los productos aislados de la degradación del HN empleando el catalizador de rutenio-vinilideno I y el catalizador de Ru-vinilideno III, sólo y en presencia de ácido tricloroacético como co-catalizador III\*. Cada experimento se hizo por duplicado.



## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

La degradación vía metátesis cruzada del HN con aceite de mandarina, limón y *d*-limoneno, empleando los catalizadores de vinilideno **III** y **III\***, permitió la obtención de productos de bajo peso molecular, ( $M_n$  del orden de  $1 \cdot 10^3$  y  $1 \cdot 10^4$ ) los cuales fueron determinados por GPC, y rendimientos del 97 al 99%.

Tabla 9. Degradación de hule natural HN en presencia de *d*-limoneno y aceites de limón y mandarina, usando catalizadores I, III y III\*.

Reacción	Hule	Cat	ATC	HN/ ATC	HN/ Cat	T (°C)	Tiempo (h)	Rend (%) <sup>d</sup>	$M_n^e$ (GPC)	PDI <sup>e</sup> (GPC)
			<b>LCV<sup>a</sup></b>						$2.2 \cdot 10^5$	3.5
			<b>HNTOb</b>						$1.6 \cdot 10^5$	3.0
			<b>HNG<sup>c</sup></b>						$1.7 \cdot 10^6$	1.5
1	LCV	<b>I</b>	Ac. Limón	1:1	500	50	120	97	$4.8 \cdot 10^4$	2.1
2	HNTO	<b>III</b>	Ac. Mandarina	1:1	500	50	120	98	$3.4 \cdot 10^4$	1.8
3	HNG	<b>III*</b>	<i>d</i> - limoneno	1:1	250	80	48	99	$7.8 \cdot 10^3$	1.2

<sup>a</sup>Látex coagulado de Veracruz. <sup>b</sup>Hule natural de Tuxtepec Oaxaca. <sup>c</sup>Hule natural de Guatemala. <sup>d</sup>Rendimiento de los productos aislados. <sup>e</sup>Determinado usando GPC con THF como eluyente, valores reportados respecto a estándares de PS. \*Complejo Ru-vinilideno (III) con ácido tricloroacético como co-catalizador.

En la Tabla 9, se compara la actividad de los catalizadores **I** y **III** (reacciones 1 y 2) en la degradación de HN a las mismas condiciones de reacción ( $T=50^\circ\text{C}$ ,  $\text{HN}/\text{ATC}=1:1$ ,  $\text{HN}/\text{Cat}=500$ , tiempo =120h) con los aceites de limón y mandarina (68 y 74% *d*-limoneno) como ATC. Se observa una mayor degradación cuando se usó el Ru-vinilideno **III** ( $M_n = 3.4 \cdot 10^4$ , PDI = 1.8, Rend. = 98%) que usando el Ru-alquilideno **I** ( $M_n = 4.8 \cdot 10^4$ , PDI = 2.1, Rend. 97%).

Por otro lado, en la reacción 3 se observa que la depolimerización de HN en presencia de *d*-limoneno (99.9%) usando el Ru-vinilideno **III** en presencia de ácido tricloroacético como co-catalizador (**III\***), manteniendo la relación  $\text{HN}/\text{ATC}=1:1$ , disminuyendo la relación  $\text{HN}/\text{Cat}=250$  y aumentando la  $T=80^\circ\text{C}$ , se alcanza una mayor degradación ( $M_n = 7.8 \cdot 10^3$ , PDI = 1.2, Rend. =99%) en un tiempo menor

(sólo 48h). Se ha reportado que la actividad de estos catalizadores vinilideno de rutenio aumenta cuando se aumenta la temperatura de reacción [23].

Se sabe que el ATC tiene como función controlar los pesos moleculares de las reacciones de metátesis mediante la relación HN/ATC [13, 17, 19-20, 23]. Asimismo, es posible controlar los pesos moleculares de los productos cambiando la relación HN/catalizador y también si se varía el tiempo de reacción.

### 5.3.2 Degradación del látex de hule natural de Oaxaca LNO y de Veracruz LNV

Se estudió la depolimerización del látex de hule natural obtenido de árboles de *Hevea Brasiliensis* de las regiones de Oaxaca (LNO) y Veracruz (LNV). Estos látex de hule natural son del tipo concentrado preservado a alto amoniaco, presentan la estructura *cis*-1,4-poliisopreno pero varían ligeramente en su peso molecular  $M_n$ , el porcentaje de hule sólido es de 62 y 59% para el LNO y LNV, respectivamente. Para la degradación vía metátesis cruzada del LNO y LNV se utilizaron dichos látex tal como se recibieron, sin hacer un tratamiento previo de purificación ni deproteinización. Se ha comprobado que el látex de hule natural contiene alrededor de 30-40% de hule seco y que estos látex para preservarlos líquidos, contienen entre 0.6-0-7% de amoniaco, 50-60% de agua y en menor proporción otros compuestos como lípidos neutrales, glicolípidos y fosfolípidos, proteínas, carbohidratos, cenizas y otros [107, 110]. Estos componentes no hulosos causan envenenamiento de los catalizadores de metátesis, ocasionando su desactivación como se ha observado en los sistemas catalíticos clásicos e incluso para el catalizador de Grubbs de primera generación I [10, 22, 151].

Las reacciones de metátesis cruzada del LNO con el aceite de mandarina (ATC), se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, a  $T=80^\circ\text{C}$ . Se usaron las relaciones molares  $[\text{LHN}]/[\text{ATC}] = 1:1$  y  $1:2$ . Se utilizaron los catalizadores de rutenio-alkilideno (I y II) y el rutenio vinilideno III a las relaciones molares  $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Ru}] = 250$  y  $500$ . Todos estos catalizadores se disolvieron en clorobenceno a una concentración molar  $[2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/ml}]$ .

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

Los productos presentaron bajos pesos moleculares ( $M_n=1\cdot 10^4$ ) los cuales se determinaron mediante GPC. La presencia de grupos monoterpreno en los extremos de las cadenas de hule natural se confirmó mediante resonancia magnética de hidrógeno. Los resultados obtenidos de la degradación vía metátesis del látex LNO se presentan en la Tabla 10. Cada experimento se hizo por duplicado.

Tabla 10. Degradación de látex de hule natural LNO en presencia de aceite de mandarina, usando catalizadores I, II y III ( $T= 80^\circ\text{C}$ ).

Reacción	Látex	Catalizador	ATC	LNO/ ATC	LNO/ Cat	Tiempo (h)	Rend (%) <sup>a</sup>	$M_n^b$ (GPC)	PDI <sup>b</sup> (GPC)
			LNO					$1.5\cdot 10^5$	2.9
1	LNO-1 <sup>c</sup>	I	Ac. mandarina	1:1	500	72	97	$6.4\cdot 10^4$	2.7
2	LNO-2	II	Ac. mandarina	1:2	250	24	94	$1.8\cdot 10^4$	1.5
3	LNO-3 <sup>c</sup>	III	Ac. mandarina	1:1	500	72	95	$5.3\cdot 10^4$	3.4
4	LNO-4	III	Ac. mandarina	1:2	250	72	98	$2.8\cdot 10^4$	1.9

<sup>a</sup>Rendimiento de los productos aislados. <sup>b</sup>Determinado usando GPC con THF como eluyente, valores reportados respecto a estándares de PS. <sup>c</sup>Clorobenceno se usó como disolvente.

Las reacciones 1 y 3 de la Tabla 10 se llevaron a cabo en presencia de clorobenceno como disolvente del látex LNO. En ellas se compara la actividad del catalizador Ru-alquilideno I y el Ru-vinilideno III bajo las mismas condiciones de reacción (LNO/ATC =1:1, LNO/Catalizador = 500, tiempo de reacción =72h). Usando el catalizador I se consiguió una menor degradación del látex ( $M_n= 6.4\cdot 10^4$ , PDI=2.7, Rend.= 97%) que la obtenida empleando el catalizador III ( $M_n=5.3\cdot 10^4$ , PDI=3.4, Rend.= 95%). En consecuencia, estos experimentos confirman el hecho de que el catalizador III es más activo y estable en la degradación de látex de hule natural que el catalizador I.

Las reacciones 2 y 4 comparan la eficiencia de degradación del LNO en presencia del catalizador de Grubbs de segunda generación II y el Ru-vinilideno III, en ausencia de disolvente y a las mismas condiciones de reacción (LNO/ATC =1:2, LNO/Catalizador = 250), en donde se observa que el catalizador II degrada

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

el látex más profundamente y en menor tiempo que el catalizador **III**. Los valores obtenidos son:  $M_n = 1.8 \cdot 10^4$ ,  $PDI = 1.5$  y  $Rend. = 94\%$  respecto a  $M_n = 2.8 \cdot 10^4$ ,  $PDI = 1.9$  y  $Rend. 98\%$  respectivamente.

El catalizador **I** no es muy estable para la degradación del látex mientras que **II** y **III** si toleran la presencia de otros componentes no hulosos en el LHN. Estos experimentos concuerdan con los reportados por otros autores [10].

Las reacciones de metátesis cruzada del LNV con los aceite de mandarina, limón y naranja y los terpenos *d*-limoneno y  $\beta$ -pineno (ATC), se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno, a  $T = 80$  y  $140^\circ\text{C}$ . Se usaron diferentes relaciones molares LHN/ATC, empleándose siempre un exceso de olefina para garantizar la disolución del látex y que se mantuviera una agitación constante. Se utilizaron los catalizadores de rutenio-alquilideno (**I** y **II**) y el rutenio vinilideno sólo (**III**) y en presencia de ácido tricloroacético (**III**<sup>\*</sup>) o hidroquinona (**III**<sup>\*\*</sup>) que actuaron como co-catalizadores; la relación molar fue  $C=C/Ru = 250$ . Usualmente el catalizador se disolvió en clorobenceno cuya concentración molar fue  $[2 \cdot 10^{-5} \text{ moles/ml}]$ , sin embargo para las reacciones LNV-7, LNV-8 y LNV-11 se usó como disolvente: tolueno, aceite de limón y 1,2,4-triclorobenceno, respectivamente.

En todos los experimentos, se obtuvieron productos de bajo peso molecular ( $M_n = 1 \cdot 10^4$ ) los cuales se determinaron mediante GPC, la presencia de grupos monoterpeno en los extremos de las cadenas de hule natural se confirmó mediante RMN-<sup>1</sup>H.

La Tabla 11, muestra los pesos moleculares y los PDI de los productos aislados en la degradación del LNV empleando los catalizadores de Ru-alquilideno (**I** y **II**) y los catalizadores de rutenio-vinilideno (**III**, **III**<sup>\*</sup> y **III**<sup>\*\*</sup>).

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

Tabla 11. Degradación de látex de hule natural LNV en presencia de aceites esenciales de mandarina, limón y naranja y de terpenos como *d*-limoneno y  $\beta$ -pineno usando catalizadores I, II y III.

Reacción	Látex	Cat.	ATC	LNV/ ATC	LNV/ Cat	T (°C)	Tiempo (h)	Rend (%) <sup>a</sup>	M <sub>n</sub> <sup>b</sup> (GPC)	PDI <sup>b</sup> (GPC)
					LNV				2.2•10 <sup>5</sup>	3.5
1	LNV-1	III	Ac. mandarina	1:3	250	80	120	98	4.8•10 <sup>4</sup>	1.9
2	LNV-2	III	Ac. mandarina	1:4	250	80	120	98	3.5•10 <sup>4</sup>	1.8
3	LNV-3	I	Ac. limón	1:5	250	80	62	98	5.2•10 <sup>4</sup>	2.3
4	LNV-4	II	Ac. limón	1:4	250	80	48	94	1.7•10 <sup>4</sup>	2.4
5	LNV-5	III	Ac. limón	1:4	250	80	48	94	1.3•10 <sup>4</sup>	1.5
6	LNV-6	III*	Ac. limón	1:4	250	80	48	94	1.5•10 <sup>4</sup>	1.5
7	LNV-7	III**	Ac. limón	1:4	250	80	48	94	1.2•10 <sup>4</sup>	2.2
8	LNV-8 <sup>c</sup>	III	Ac. limón	1:4	250	80	48	93	1.2•10 <sup>4</sup>	1.2
9	LNV-9	III	Ac. naranja	1:4	250	80	48	98	2.8•10 <sup>4</sup>	1.7
10	LNV-10	III <sup>e</sup>	Ac. naranja	1:4	250	80	48	98	4.3•10 <sup>4</sup>	2.0
11	LNV-11 <sup>d</sup>	III	Ac. naranja	1:4	250	140	48	95	2.4•10 <sup>4</sup>	1.8
12	LNV-12	III	<i>d</i> - limoneno	1:3	250	80	48	98	2.7•10 <sup>4</sup>	2.0
13	LNV-13	II	$\beta$ -pineno	1:6	250	80	20	96	1.4•10 <sup>4</sup>	2.6
14	LNV-14	III	$\beta$ -pineno	1:6	250	80	20	98	6.0•10 <sup>4</sup>	2.1
15	LNV-15	III*	$\beta$ -pineno	1:6	250	80	20	97	3.9•10 <sup>4</sup>	2.0
16	LNV-16	II	$\beta$ -pineno	1:6	250	80	48	98	1.1•10 <sup>4</sup>	1.4
17	LNV-17	III	$\beta$ -pineno	1:6	250	80	48	94	3.8•10 <sup>4</sup>	2.0
18	LNV-18	III*	$\beta$ -pineno	1:6	250	80	48	94	1.6•10 <sup>4</sup>	1.6

<sup>a</sup>Rendimiento de los productos aislados. <sup>b</sup>Determinado usando GPC con THF como eluyente, valores reportados respecto a estándares de PS. \*Complejo Ru-vinilideno (III) con ácido tricloroacético como co-catalizador. \*\*Complejo Ru-vinilideno (III) con hidroquinona como co-catalizador, se usó tolueno como disolvente. <sup>c</sup>Aceite de limón se usó como disolvente. <sup>d</sup>1,2,4-triclorobenceno se usó como disolvente. <sup>e</sup>Complejo Ru-vinilideno (III) disuelto en clorobenceno durante 1 mes.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

De los resultados mostrados en la Tabla 11, se puede observar que las reacciones 1 y 2, se llevaron a cabo usando el Ru-vinilideno **III** en presencia de aceite de mandarina como ATC, variando únicamente la relación LNV/ATC de 1:3 a 1:4. Se obtuvieron productos con pesos moleculares del mismo orden de magnitud y polidispersidades cercanas. A partir de estos experimentos se determinó que la relación 1:4 era idónea ya que permitía una mejor disolución del látex en el aceite.

En las reacciones 3-7 se comparó la actividad de los catalizadores alquilideno de rutenio (**I** y **II**) con el vinilideno de rutenio sólo y en presencia de ácido tricloroacético o hidroquinona (**III**, **III\*** y **III\*\*** respectivamente) en la degradación de LNV en presencia de aceite de limón a las mismas condiciones de reacción. Se observa que los pesos moleculares, las polidispersidades y los rendimientos de los productos usando los catalizadores **III**, **III\*** y **III\*\*** son cercanos a los obtenidos utilizando el catalizador de Grubbs de segunda generación **II**, mientras que usando el catalizador **I** se obtienen pesos más altos. Esto comprueba que el catalizador de vinilideno es más activo en la metátesis de olefinas trisustituídas que el catalizador de rutenio-alquilideno **I**.

De los datos de la Tabla 12, se puede observar que al variar el ATC (aceite de mandarina, limón, naranja y *d*-limoneno) en la degradación de LNV usando el catalizador **III** no se producen cambios considerables en los pesos moleculares, los PDI y los rendimientos de los productos (reacciones 1, 5, 9 y 12).

En la depolimerización de LNV usando aceite de naranja como ATC (reacciones 9, 10 y 11) se estudió la actividad catalítica del vinilideno **III**. En las reacciones 9 y 10 se observa un ligero incremento de la actividad al aumentar la temperatura de reacción. Lo que concuerda con lo reportado en la literatura respecto a que este catalizador vinilideno de rutenio, por ser muy estable, necesita mayores temperaturas de reacción para lograr actividades cercanas a la del alquilideno **II** [23]. En la reacción 11 se probó el tiempo de vida del catalizador **III**, para esto se disolvió el catalizador en clorobenceno y se guardó en refrigeración

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

durante un mes, al cabo de este tiempo se usó en la degradación de LNV. Comparando los productos obtenidos a estas condiciones con un catalizador que se utilizó fresco (reacción 9) se observa que los pesos moleculares de LNV-11 son mayores ( $M_n=43 \cdot 10^4$ ,  $PDI=2.0$ ) pero tienen el mismo orden de magnitud, con lo que puede afirmar que el vinilideno de rutenio **III** es muy estable en solución.

En las reacciones 13-18 se empleó el terpeno  $\beta$ -pineno (99.9%) como ATC. Se usó la relación LNV/ATC =1:6, ya que fue con la que se obtuvo una mejor disolución del látex. Comparando el tiempo de reacción entre los catalizadores **II**, **III** y **III\***, se observa que el alquilideno **II** es el más eficiente en la degradación de LNV ya que alcanza pesos moleculares de  $M_n=1.4 \cdot 10^4$  ( $PDI=2.6$ ) en 20h de reacción, mientras que utilizando los vinilidenos de rutenio **III** y **III\*** se obtienen pesos moleculares  $M_n=6.0 \cdot 10^4$  ( $PDI= 2.1$ ) y  $M_n= 3.9 \cdot 10^4$  ( $PDI=2.0$ ) respectivamente.

En esta serie de reacciones se hace más notoria la influencia del ácido tricloroacético en el catalizador **III** (reacciones 14-15 y 17-18) promoviendo que se obtengan productos con pesos moleculares más bajos que utilizando sólo **III**. Estos resultados demuestran que el ácido tricloroacético actúa como co-catalizador en la reacción de degradación por metátesis.

De los resultados de la Tabla 11, se puede observar que usando los catalizadores **II** y **III** sólo o en presencia de un co-catalizador (**III\*** y **III\*\***), y los aceites esenciales o  $\beta$ -pineno se puede depolimerizar el látex LNV lográndose disminuir los pesos moleculares un orden de magnitud ( $M_n= 1 \cdot 10^4$ ).

En la Figura 36 se muestra el esquema general para las reacciones de degradación vía metátesis de látex de hule natural usando aceites esenciales que contienen *d*-limoneno (> 68%) o  $\beta$ -pineno. Se puede observar que la olefina (ATC) se adiciona a ambos extremos de la cadena de LHN, obteniendo así productos con grupos terminales monoterpeno.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

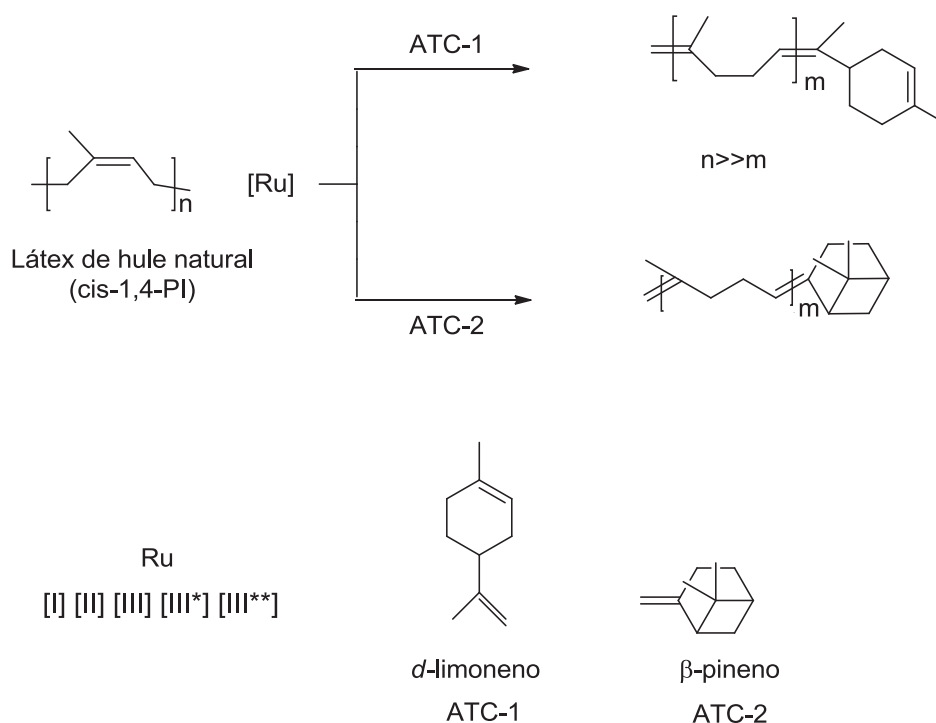


Figura 36. Degradación vía metátesis del LHN utilizando *d*-limoneno y  $\beta$ -pineno como ATC [21].

La Figura 37, muestra los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del látex natural inicial LNV (a) y los productos aislados (reacción 6) cuando se emplea el aceite esencial de limón como ATC. En el espectro (b), se observa la aparición de dos nuevas señales de dobles enlaces C=CH<sub>2</sub> del grupo terpénico con desplazamientos  $\delta$  4.68 y 4.70ppm; el enlace C=CH del isopreno aparece en  $\delta$  5.12ppm y el protón olefínico (C=CH) presente en el terpeno monocíclico del *d*-limoneno en el aceite de limón (68%), se conserva, con un desplazamiento de  $\delta$  5.38ppm.

*RMN-<sup>1</sup>H* (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 37):

$\delta$  5.38 (s, CH=C terpeno cíclico);  $\delta$  5.12 (s, CH=C isopreno),  $\delta$  4.68, 4.70 (*d*, CH<sub>2</sub>=C terpeno);  $\delta$  2.037 (s, CH<sub>2</sub>);  $\delta$  1.68-1.59 (*m*, CH<sub>3</sub>).



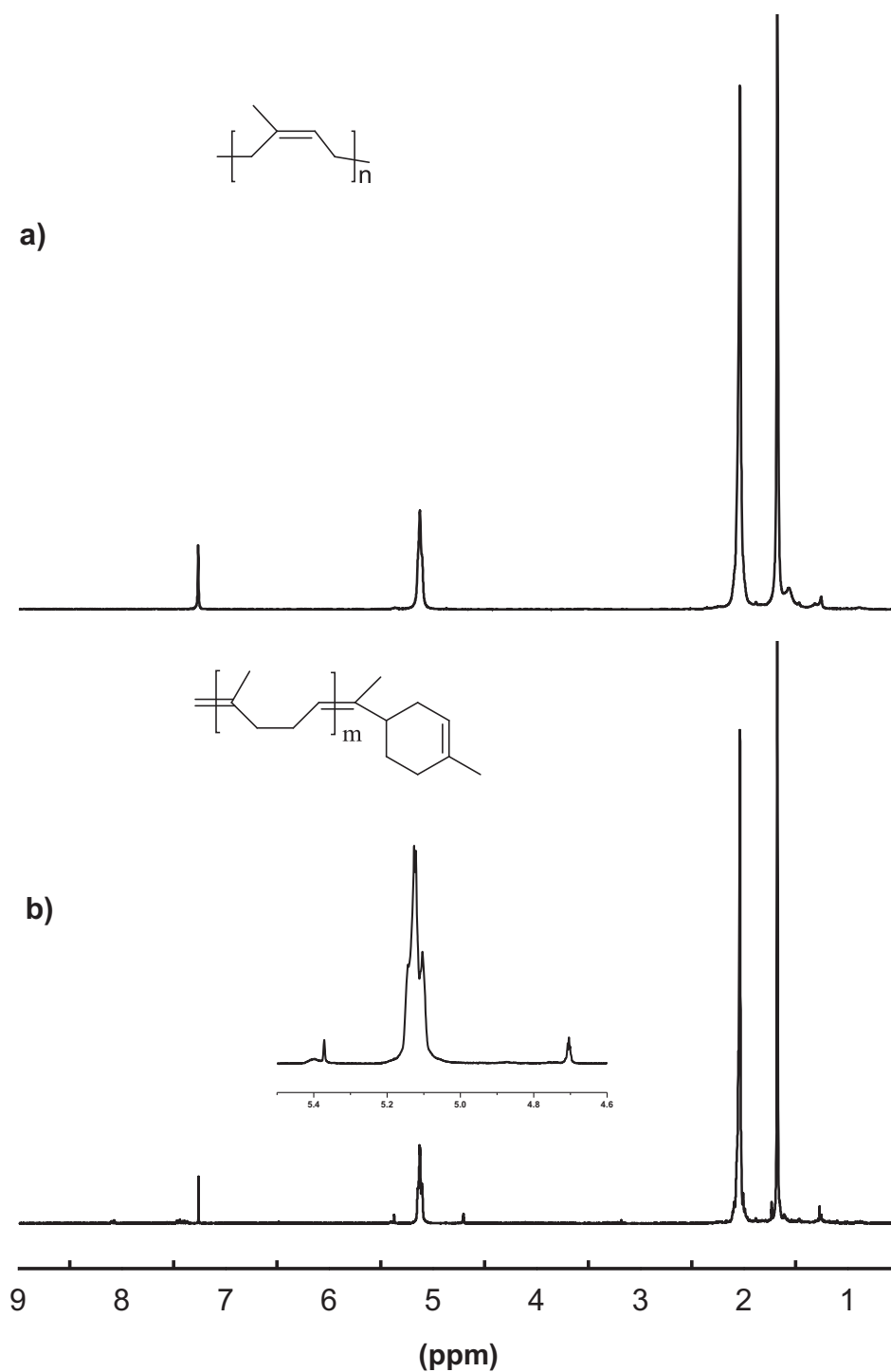


Figura 37. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>) para el LNV inicial (a) y los productos obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del LNV con *d*-limoneno (b).

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

La Figura 38 muestra los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del látex natural inicial LNV (a) y los productos aislados (reacción 18) cuando se emplea β-pineno como ATC. En el espectro (b), se observa la aparición de dos nuevas señales de dobles enlaces C=CH<sub>2</sub> del grupo terpénico con desplazamientos δ 5.38 y 4.8 ppm; y el protón olefínico del isopreno (C=CH) se conserva, con un desplazamiento de δ 5.12 ppm.

*RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) (Figura 38):*

δ 5.38 (s, CH=CH terpeno); δ 5.12 (s, CH=C isopreno), δ 4.8 (s, CH<sub>2</sub>=C terpeno); δ 2.037 (s, CH<sub>2</sub>); δ 1.84-1.79 (m, CH<sub>2</sub>, terpeno), 1.68-1.59 (m, CH<sub>3</sub>), 1.2 (s, CH<sub>3</sub>, terpeno alifático).

Debido a la presencia de sustancias diferentes al hule en el látex (agua, amoníaco, proteínas, etc.) que pudieron disminuir la actividad de los catalizadores empleados en la depolimerización vía metátesis de estos látex de hule natural, la degradación no se realizó a fondo y por lo tanto no se observaron oligómeros cíclicos en los productos de reacción.

Se sabe que el ATC tiene como función controlar los pesos moleculares de las reacciones de metátesis mediante la relación HN/CTA [13, 17, 19-20, 23]. En estas degradaciones de LHN, debido a que los terpenos se usaron en exceso, su función fue de ATC (para acortar las cadenas de hule natural) y también de disolvente. Sin embargo, en la metátesis de estos látex además es posible controlar los pesos moleculares de los productos cambiando otras variables como la relación HN/Catalizador, la temperatura de reacción o también el tiempo de reacción.

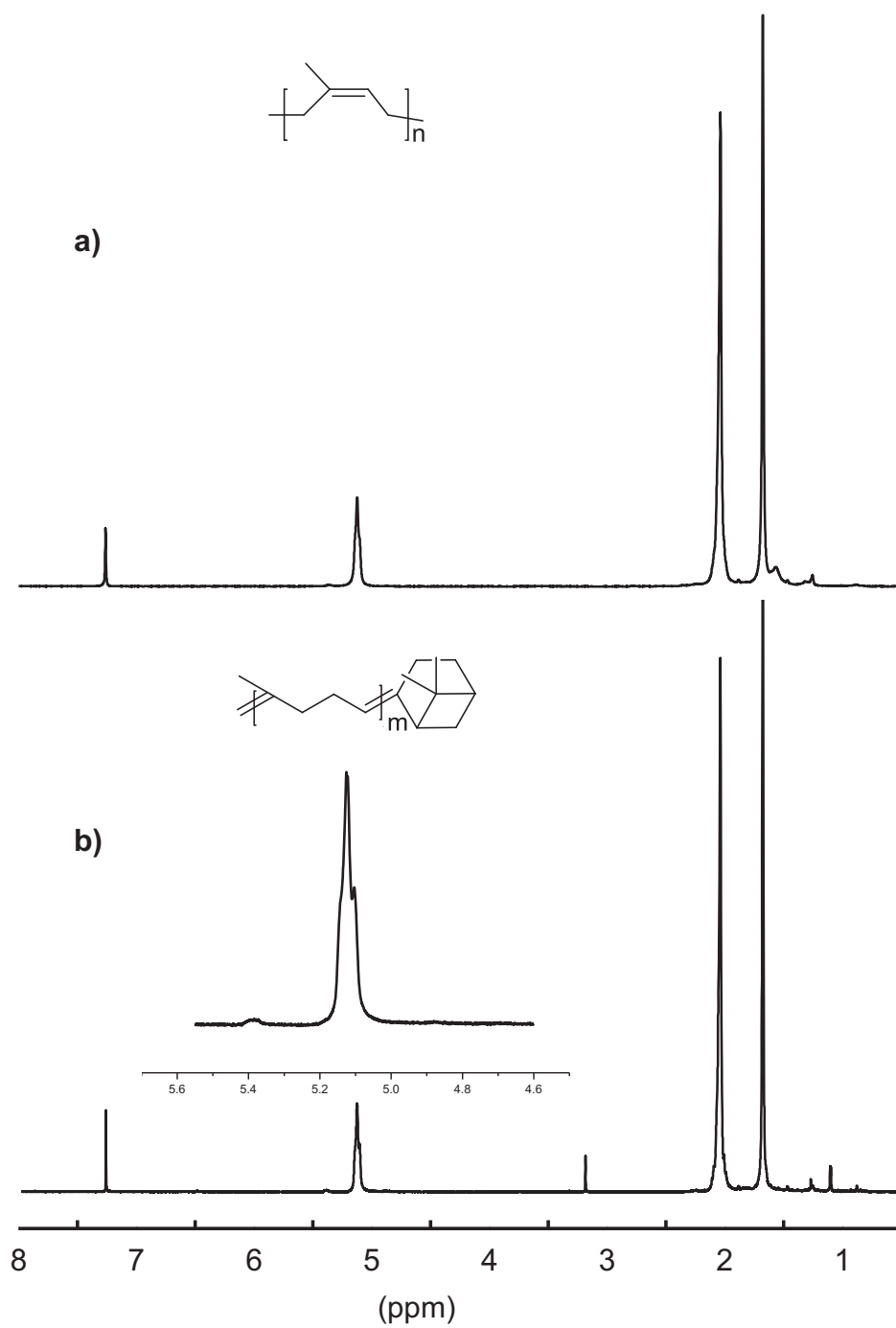


Figura 38. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) para el LNV inicial (a) y los productos obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del LNV con  $\beta$ -pineno (b).

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

Los índices de polidispersidad de los productos de las degradaciones de los látex y hules naturales empleando los vinilidenos **III**, **III\*** y **III\*\*** fueron bajos (1.2-2.2) lo que refuerza la idea de que en el proceso de metátesis se está controlando el peso molecular [10].

Respecto a la variable: temperatura de reacción, realizar estas degradaciones vía metátesis a 80°C es adecuado para los catalizadores Ru-vinilideno **III**, **III\*** y **III\*\***, ya que permite lograr eficiencias cercanas a la del alquilideno de rutenio **II**.

El catalizador de rutenio-alquilideno **II** mostró ser más activo comparado con los catalizadores de vinilideno **III**, **III\*** y **III\*\*** y el alquilideno **I**. Esto se puede explicar por el hecho de que el catalizador **II** tiene un ligando carbeno N-heterocíclico (NHC) voluminoso de carácter muy básico que está enlazado al átomo de rutenio (Figura 14), que lo hace ser más activo a las olefinas trisustituídas, que aquellos catalizadores que presentan ligandos de triciclohexilfosfinas (PCy<sub>3</sub>) como los complejos de rutenio-vinilideno del tipo Cl<sub>2</sub>Ru(=C=CHR)(PCy<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (**III**), y el catalizador de Grubbs **I**.

Finalmente, los látex y hules naturales fueron degradados vía metátesis, en presencia de sustancias naturales renovables, como los aceites esenciales y los terpenos como el β-pineno y *d*-limoneno para obtener productos de bajo peso molecular con grupos terminales metileno y monoterpeneo, los cuales pueden ser empleados posteriormente en la síntesis de biocombustibles, diversos productos químicos y materiales especiales.

## 5.4 ESTUDIO DE LA INTERACCIÓN DEL CATALIZADOR VINILIDENO DE RUTENIO III CON ÁCIDO TRICLOROACÉTICO

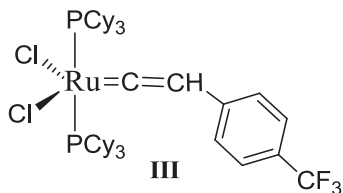
Se llevó a cabo la reacción del catalizador vinilideno de rutenio III con el ácido tricloroacético, con el objetivo de estudiar la interacción del catalizador con el ácido y observar su influencia sobre la actividad de III.

### 5.4.1 Caracterización del catalizador vinilideno de rutenio (III) y del ácido tricloroacético

La caracterización del vinilideno de rutenio  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$ , (III) la realizó la Dra. Araceli Martínez en su tesis de doctorado [23].

La reacción entre el catalizador III y el ácido tricloroacético, se siguió mediante las técnicas espectroscópicas: FT-IR, RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . En los Anexos B y C, se presentan los espectros tanto del catalizador III como del ácido tricloroacético.

$\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{p-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$ , (III) [23].



*Rendimiento* = 93 %

*Formula empírica*:  $\text{C}_{45}\text{H}_{71}\text{Cl}_2\text{F}_3\text{P}_2\text{Ru}$

*Peso molecular* = 902.93 g/mol

*Análisis elemental*:

Teórico: 59.86% C; 7.93% H; 7.85% Cl; 6.31% F; 6.86% P; 11.19% Ru.

Experimental: 59.89 C; 7.90 H

*Temperatura de fusión* = 207 °C

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

*RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):*

δ 7.34, 6.98 (*d, d*, 4H, Ph); δ 4.41 (*t*,  $J_{\text{PH}}=3.1\text{Hz}$ , 1H, =C=CH); δ 2.67-2.69, 2.06-1.55, 1.28-1.09 (todos *m*, 66H, Cy).

*RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):*

δ 339.58 (*t*,  $^2J_{\text{PC}}=13.93\text{ Hz}$ , Ru=C<sub>α</sub>=C); δ 152 (*s*, CF<sub>3</sub>); δ 138.38 (*s*, C<sup>1</sup> del Ph); δ 129.56, 125.95, 124.44 (todos *s*, C<sup>2-6</sup> del Ph); δ 107.54 (*t*,  $J_{\text{PC}}=4.17\text{ Hz}$ , Ru=C=C<sub>β</sub>); δ 33.10 (*t*,  $J=9.7\text{Hz}$ , C<sup>1</sup> del Cy); δ 30.04 (*s*, C<sup>3,5</sup> del Cy); δ 27.91 (*t*, C<sup>2,6</sup> del Cy); δ 26.49 (*s*, C<sup>4</sup> del Cy).

*RMN-<sup>31</sup>P (121 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):* δ 20.58 (*s*).

*RMN-<sup>19</sup>F (282 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):* δ -62.23, -61.17.

*FT-IR (ν, cm<sup>-1</sup>):*

2923 (C-H, tensión asimétrica); 2850 (C-H, tensión simétrica); 1598 (C=C, aromático, tensión) 1582 (C<sub>α</sub>=C<sub>β</sub>, tensión); 1445 (C-H, deformación); 1324 (C-F<sub>3</sub>, tensión); 1007 (P-Cy), 845 (p-aromático), 730 (C-F<sub>3</sub>).

### **Ácido tricloroacético:**

*RMN-<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):*

δ 9.37 (*s*, O-H).

*RMN-<sup>13</sup>C (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):*

δ 165.9 (*s*, C-Cl<sub>3</sub>); δ 76.98 (*s*, C=O).

*FT-IR (ν, cm<sup>-1</sup>):*

2996, 2875, 2636 (O-H, tensión); 1738 (C=O, tensión); 1415 (O-H, tensión); 1252 (OC-OH, tensión); 822, 703, 669 (Cl-Cl, tensión).

En la Figura 39 se presentan los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del ácido tricloroacético que actúa como co-catalizador y del vinilideno de rutenio **III**. La señal que aparece en δ 7.26 corresponde al disolvente CHCl<sub>3</sub>.

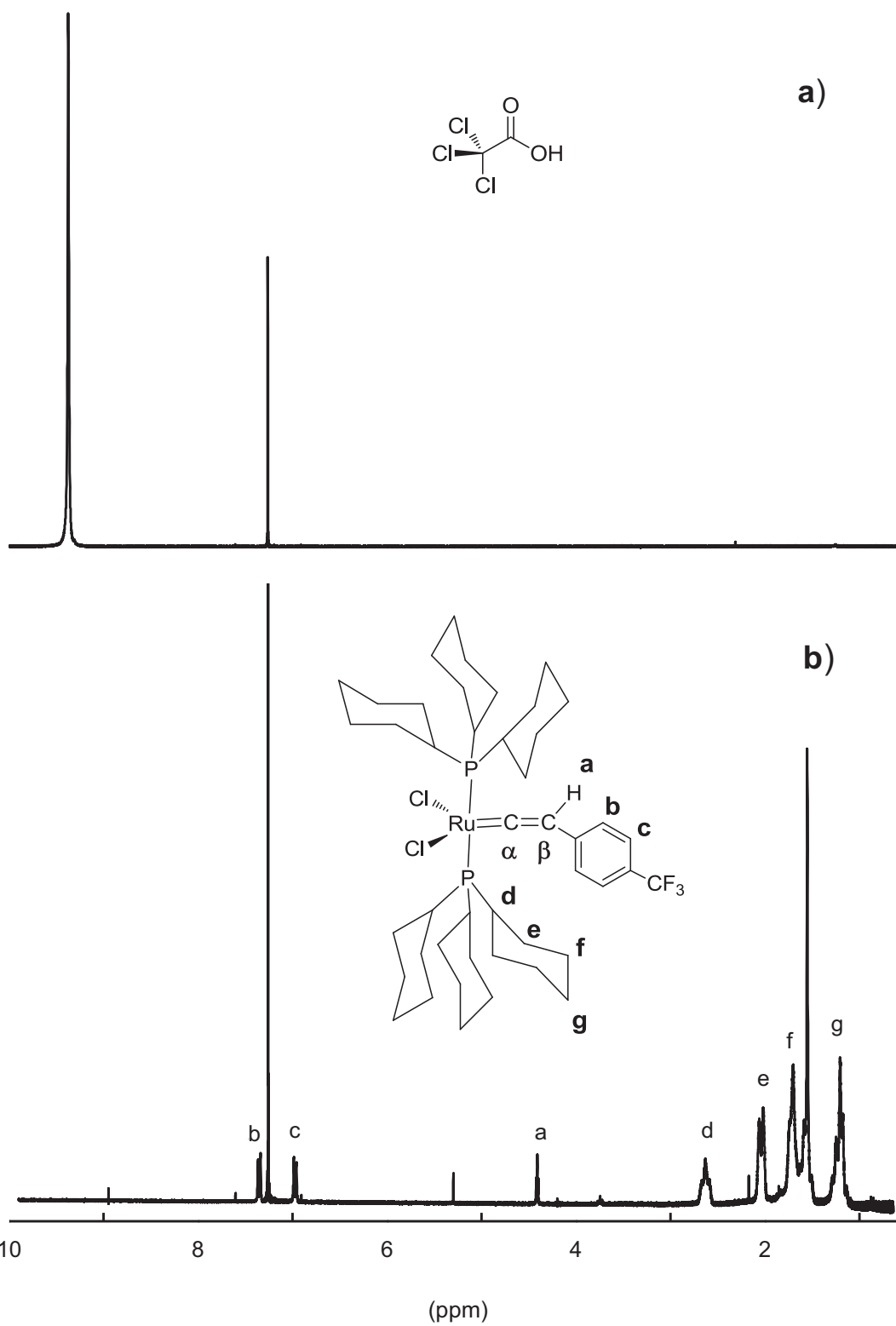


Figura 39. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  a) ácido tricloroacético y b) catalizador Ru-vinilideno III.

### 5.4.2 Reacción del vinilideno de rutenio (III) con ácido tricloroacético

La reacción se llevó a cabo en 1,2-dicloroetano (disolvente) a temperatura ambiente, presión atmosférica y agitación constante, manteniendo las condiciones de atmósfera inerte para evitar la desactivación del catalizador. Se tomaron muestras a los tiempos: 20, 40, 60 y 120 minutos. Las cuales se caracterizaron inmediatamente por FT-IR y se presentan en la Figura 40, junto con los espectros del catalizador III y el ácido tricloroacético. Al producto de esta reacción se le denotó III\*. A las muestras de III\* a t=20, 60 y 120min se les evaporó el disolvente y se les tomó RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ .

En la Figura 41 se presentan los espectros de IR del catalizador III y de los productos de la reacción III\* a t=20 y 120min. Se aprecia una disminución de la intensidad de las señales correspondientes al ligando triciclohexilfosfina ( $\text{PCy}_3$ ) en:  $\nu$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) = 2923(C-H, tensión asimétrica) y 2850 (C-H, tensión simétrica) y 1007 (P-Cy) del catalizador III respecto de los productos III\* a 20 y 120 min. Esta observación corresponde con el resultado esperado, ya que al reaccionar el ácido tricloroacético con el vinilideno III puede promover la disociación de los ligandos  $\text{PCy}_3$  del centro activo del Ru causando una reducción de sus señales correspondientes en el espectro IR.

Asimismo, no se observan cambios considerables en las señales de los productos III\* respecto al tiempo de reacción observado; es decir, el ácido tricloroacético reacciona con el catalizador III inmediatamente, promoviendo la disociación de las fosfinas y al cabo de 20 min no se generan cambios notorios en el espectro de IR respecto de la muestra tomada a los 120min.



## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

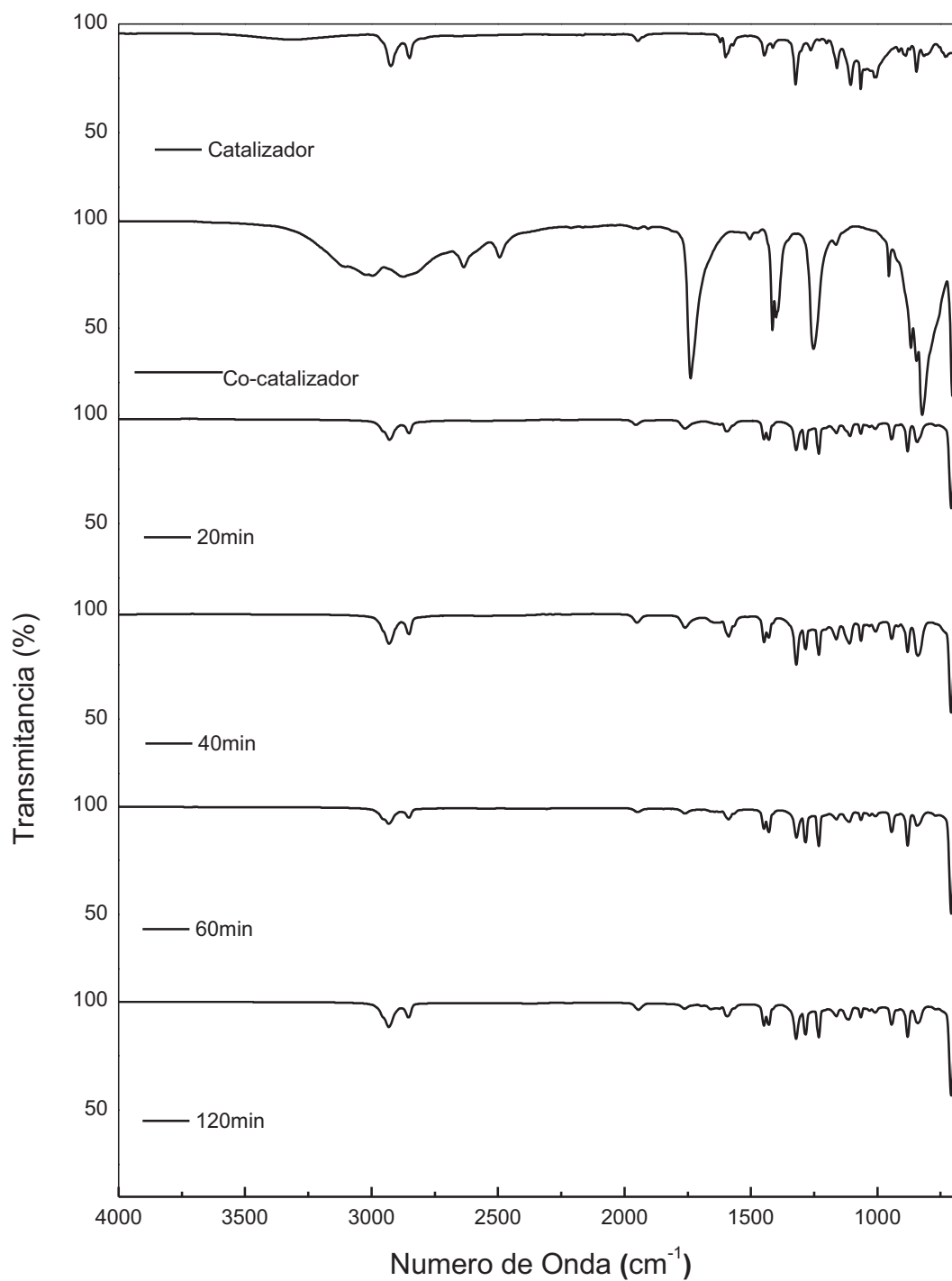


Figura 40. Espectros IR del catalizador III y el ácido tricloroacético iniciales y después de: 20, 40, 60 y 120 min de reacción.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

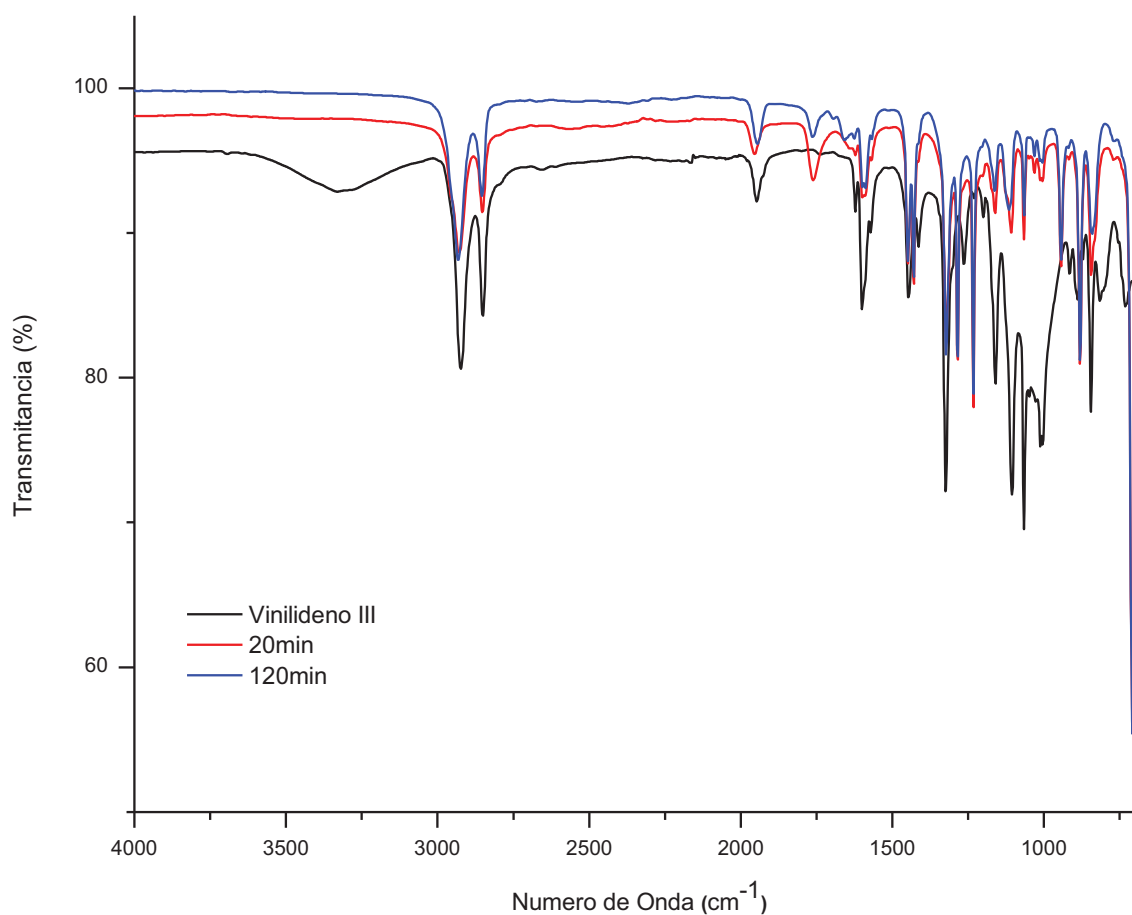


Figura 41. Espectros IR del catalizador III y de las muestras tomadas a 20 y 120min.

La Figura 42 muestra los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del catalizador y de los productos de la reacción entre el catalizador III y el ácido tricloroacético (III\*) a t=20, 60 y 120min. Los desplazamientos que aparecen en  $\delta$  7.26 y 3.73 corresponden a los disolventes CDCl<sub>3</sub> y 1,2-dicloroetano, respectivamente.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

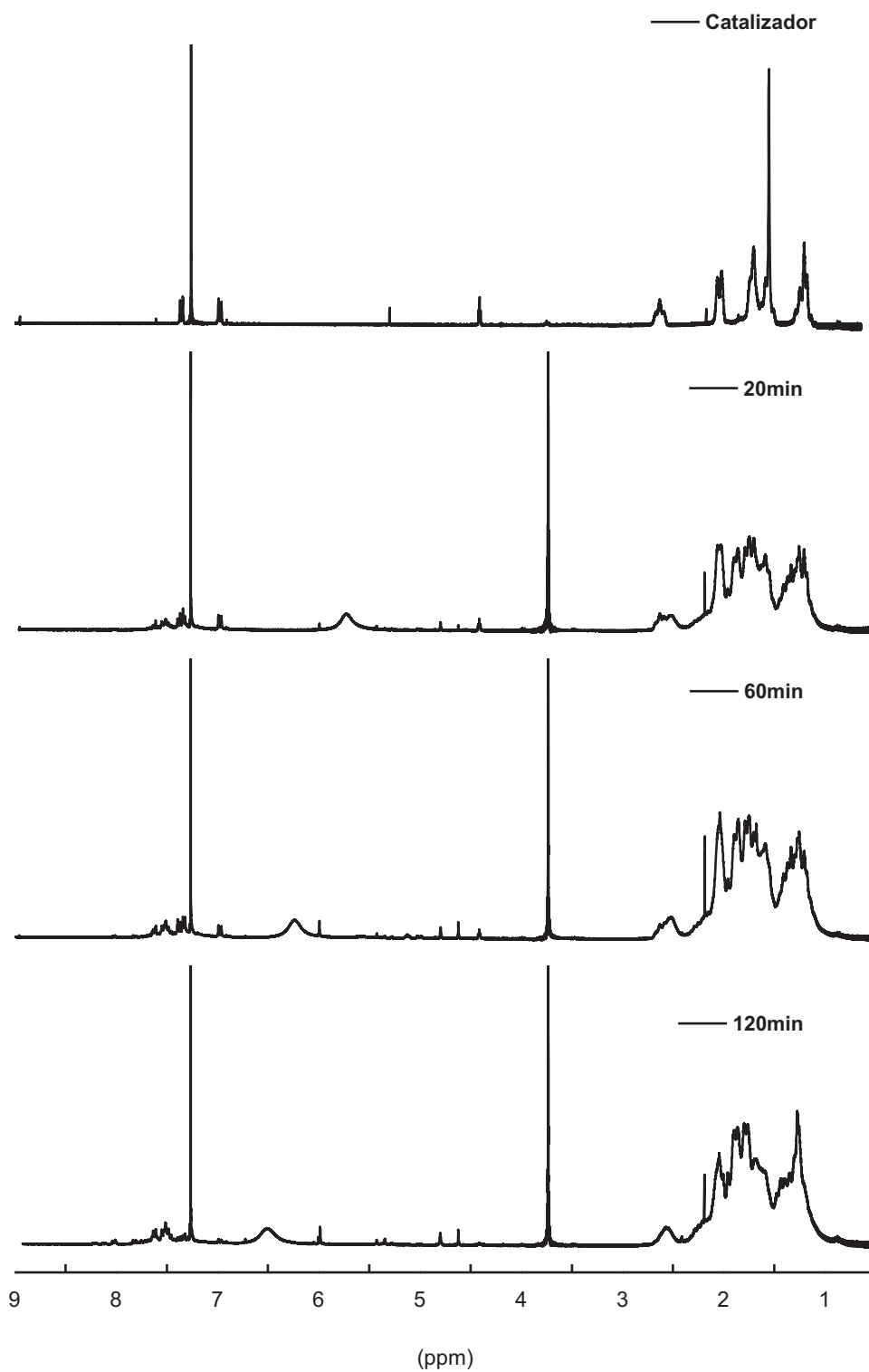


Figura 42. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  de la reacción del catalizador III y el ácido tricloroacético tomadas a t=0, 20, 60 y 120min.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

En la Figura 43 se comparan los cambios en los espectros de RMN-<sup>1</sup>H del catalizador Ru-vinilideno **III** respecto a las muestras **III**\* a los 20 y 120min.

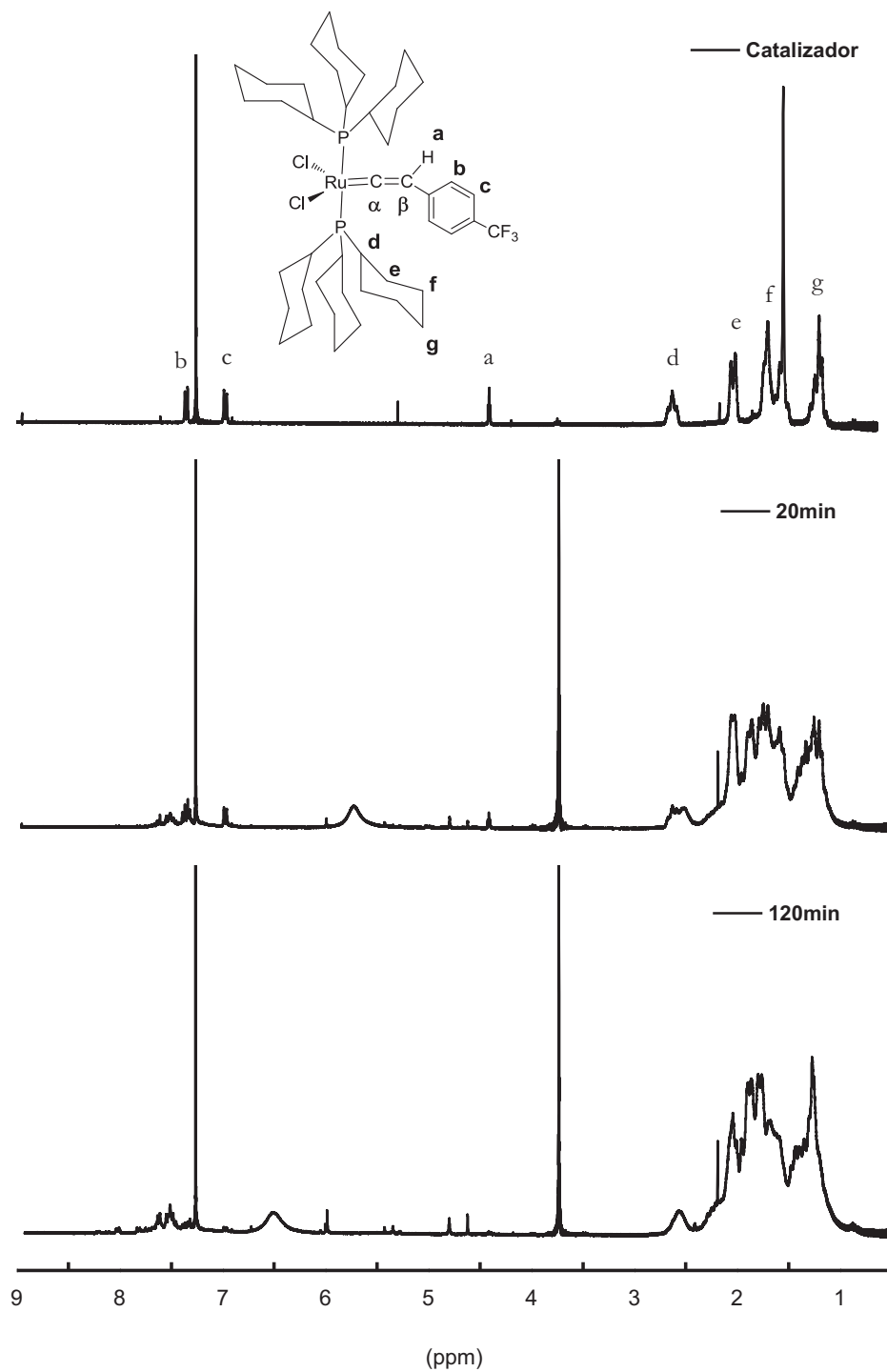


Figura 43. Espectros de RMN-<sup>1</sup>H de la reacción del catalizador **III** y el ácido tricloroacético tomadas a t=0, 20 y 120min.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

Se observa que la señal  $\delta$  4.4 del H olefínico ( $H^a$ ) disminuye con respecto al tiempo. Igualmente, la intensidad de los desplazamientos  $\delta$ 7.36, 7.34, 6.98, 6.96 de los H aromáticos ( $H^b$  y  $H^c$ ) se reduce con el tiempo. Además, los picos de los H correspondientes al  $PCy_3$  cambian por la presencia del ácido, pues ya no son bien definidos.

La Figura 44, presenta el espectro de RMN- $^{13}C$  de **III\*** tomado a los 120min de iniciada la reacción del catalizador **III** y el ácido tricloroacético.

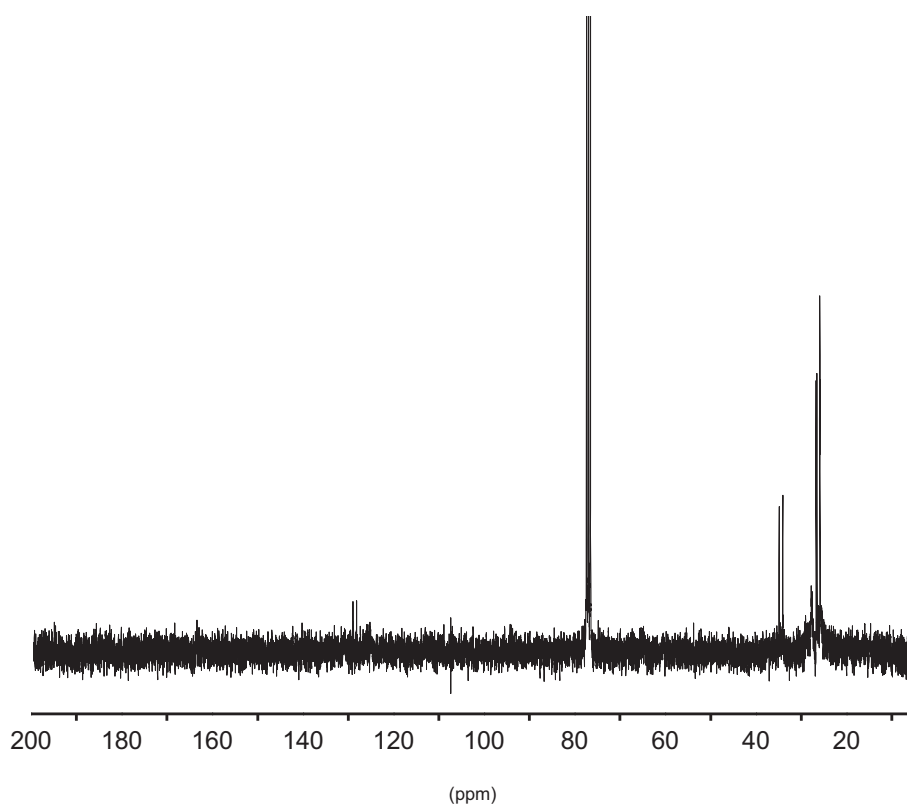


Figura 44. Espectro de  $^{13}C$ -RMN de la reacción del catalizador **III** con el ácido tricloroacético a  $t=120$ min.

Los resultados obtenidos, mostraron que el ácido tricloroacético cambia las señales de los ligandos  $PCy_3$  y extrae el protón olefínico del Ru-vinilideno ( $H^a$ ). Posiblemente esto se debe a que el ácido desestabiliza el catalizador permitiendo que las fosfinas se disocien del centro activo de Ru.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

Respecto al espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  del **III**\* obtenido después de 120min de reacción que se muestra en la Figura 44, se puede observar que hay una disminución de las señales de los carbonos correspondientes a las fosfinas en el catalizador Ru-vinilideno **III** ( $\delta$  33.10 (*t*,  $J=9.7\text{Hz}$ ,  $\text{C}^1$  del Cy);  $\delta$  30.04 (*s*,  $\text{C}^{3,5}$  del Cy);  $\delta$  27.91 (*t*,  $\text{C}^{2,6}$  del Cy);  $\delta$  26.49 (*s*,  $\text{C}^4$  del Cy).

Con estos resultados de RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  se pueden observar los cambios en la estructura del catalizador **III** debido a la acción del ácido tricloroacético. Comparando estos resultados con los obtenidos al realizar la degradación de látex de hule natural mediante metátesis cruzada con terpenos (ATC) es posible afirmar que el ácido tricloroacético actúa como co-catalizador, aumentando la actividad catalítica del Ru-vinilideno **III**. Esto puede deberse a que durante la reacción de metátesis, el ácido puede promover la disociación de los ligandos  $\text{PCy}_3$  del centro activo del Ru permitiendo así, que éste se coordine más fácilmente con los  $\text{C}=\text{C}$  del terpeno o del hule.

### 5.5 ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE DEGRADACIÓN DEL LÁTEX NATURAL VÍA METÁTESIS CRUZADA, EMPLEANDO ACEITE DE LIMÓN O $\beta$ -PINENO COMO AGENTE DE TRANSFERENCIA DE CADENA

En esta sección del trabajo experimental, se estudió la disminución del peso molecular del látex natural de Veracruz LNV en función del tiempo. Se comparó la actividad del catalizador vinilideno de rutenio **III** en presencia de ácido tricloroacético (**III\***) con respecto al catalizador comercial Grubbs de segunda generación (**II**). En estos experimentos se usaron como agentes de transferencia de cadena (ATC) el aceite esencial de limón y el  $\beta$ -pineno. El tiempo de reacción fue de 72h. El procedimiento para las reacciones y la toma de muestras se describe en la sección 4.2.5. Los resultados mostraron que en pocas horas, el LNV es degradado a productos de bajo peso molecular con grupos terminales metileno y monoterpeno, cuya presencia fue confirmada por la técnica de RMN-<sup>1</sup>H.

La Tabla 12, presenta los datos de la reacción de degradación del LNV usando el Ru-vinilideno en presencia de ácido tricloroacético (**III\***), la relación molar de catalizador a co-catalizador fue de 1:1.1. Como disolvente y ATC se empleó  $\beta$ -pineno en una relación LNV:  $\beta$ -pineno= 1:6, debido a que a esta relación, el látex se disolvía completamente en el terpeno. Ya que las reacciones se llevaron a cabo a T=80°C, se empleó el clorobenceno como disolvente para los catalizadores. Los pesos moleculares (Mn) de los productos y los índices de polidispersidad (PDI) fueron determinados por GPC.

En la Tabla 13 se presentan los resultados con el catalizador de Grubbs **II** a las mismas condiciones de reacción. Esto con el fin de comparar la actividad de ambos catalizadores en la degradación de LNV.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

Tabla 12. Degradación vía metátesis del LNV empleando  $\beta$ -pineno como ATC.  
Condiciones: catalizador Ru-vinilideno III en presencia de ácido tricloroacético 1:1.1,  
relación molar C=C/III\* = 250, LNV/  $\beta$ -pineno = 1:6, T = 80°C.

Tiempo	Mn (GPC)	PDI
0min	$2.2 \cdot 10^5$	3.5
20min	$5.9 \cdot 10^4$	2.5
40min	$4.9 \cdot 10^4$	2
1h	$3.1 \cdot 10^4$	1.7
3h	$2.8 \cdot 10^4$	1.7
6h	$2.8 \cdot 10^4$	1.7
18h	$2.4 \cdot 10^4$	1.6
24h	$1.9 \cdot 10^4$	1.6
48h	$1.5 \cdot 10^4$	1.5
72h	$1.1 \cdot 10^4$	1.4

Tabla 13. Degradación vía metátesis del LNV empleando  $\beta$ -pineno como ATC.  
Condiciones: catalizador Grubbs II, relación molar C=C/II = 250, LNV/  $\beta$ -pineno = 1:6, T =  
80°C.

Tiempo	Mn (GPC)	PDI
0min	$2.2 \cdot 10^5$	3.5
20min	$1.6 \cdot 10^4$	1.4
40min	$1.3 \cdot 10^4$	1.4
1h	$1.3 \cdot 10^4$	1.4
3h	$1.3 \cdot 10^4$	1.4
6h	$1.3 \cdot 10^4$	1.4
18h	$1.2 \cdot 10^4$	1.4
24h	$1.1 \cdot 10^4$	1.4
48h	$9.8 \cdot 10^3$	1.3
72h	$8.9 \cdot 10^3$	1.2



## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

Los resultados demuestran que el látex LNV se puede degradar vía metátesis cruzada usando catalizadores tanto alquilideno como vinilideno de rutenio, en presencia del terpeno  $\beta$ -pineno como ATC. En ambos casos, al cabo de 72h de reacción, se obtuvieron productos de bajo peso molecular ( $M_n = 1 \cdot 10^3$  y  $1 \cdot 10^4$ ) con grupos terminales terpénicos. Asimismo, las polidispersidades de dichos productos son 1.4 para el vinilideno **III\*** y 1.2 para el catalizador de Grubbs **II**.

De los resultados reportados en las Tablas 12 y 13 se puede observar que el Ru-vinilideno **III** en presencia de ácido tricloroacético (**III\***), depolimeriza el LNV alcanzando pesos moleculares ( $M_n$ ) cercanos a los obtenidos con el Ru-alquilideno **II**, aunque la velocidad de degradación es mayor en el caso del catalizador de Grubbs **II**.

Observando los datos de las polidispersidades reportados en las Tablas 12 y 13, se puede notar que los PDI de los productos de degradación cuando se usa el vinilideno **III\*** disminuyen paulatinamente comparados con las polidispersidades de los productos usando Grubbs **II**. Ya que el PDI es una medida de la homogeneidad de la longitud de las cadenas de polímero, este hecho puede interpretarse de la siguiente manera: la etapa de iniciación del vinilideno **III\*** es lenta, el catalizador empieza a actuar sobre un porcentaje de las cadenas de hule y en otras no, por lo tanto los PDI son altos (2.5) después, en la etapa de la propagación, el catalizador actúa homogéneamente sobre todas las cadenas, causando la ruptura y reorganización de los dobles enlaces C-C ocasionando que las cadenas se vayan acortando con el transcurso del tiempo. No ocurre lo mismo con el catalizador **II**, que después de un tiempo corto (20min) alcanza valores de PDI de 1.4 y a su vez disminuye rápidamente los pesos moleculares de los productos. Debido a que el Ru-alquilideno **II** es muy activo por la presencia del ligando N-heterocíclico, corta homogéneamente todas las cadenas del hule.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

En las Tablas 14 y 15, se presentan los datos de la depolimerización del LNV empleando como disolvente y ATC el aceite de limón en una relación LNV: aceite limón= 1:4, debido a que a esta relación, el látex se disolvía completamente. Las reacciones se llevaron a cabo a las mismas condiciones que las anteriormente descritas para el  $\beta$ -pineno. Los pesos moleculares ( $M_n$ ) de los productos y los índices de polidispersidad (PDI) fueron determinados por GPC.

Tabla 14. Degradación vía metátesis del LNV empleando aceite de limón como ATC. Condiciones: catalizador Ru-vinilideno III en presencia de ácido tricloroacético 1:1.1, relación molar C=C/III\* = 250, LNV/ a. limón = 1:4, T = 80°C.

Tiempo	$M_n$ (GPC)	PDI
0min	$2.2 \cdot 10^5$	3.5
20min	$1.8 \cdot 10^5$	4
40min	$1.5 \cdot 10^5$	2.8
1h	$9.7 \cdot 10^4$	2.8
3h	$9.7 \cdot 10^4$	2.7
6h	$9.6 \cdot 10^4$	2.4
18h	$6.0 \cdot 10^4$	2.3
24h	$2.8 \cdot 10^4$	2.2
48h	$1.5 \cdot 10^4$	1.4
72h	$1.4 \cdot 10^4$	1.3

En la Tabla 15 se presentan los resultados de la degradación de LNV empleando el catalizador comercial Grubbs de segunda generación II.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

Tabla 15. Degradación vía metátesis del LNV empleando aceite de limón como ATC. Condiciones: catalizador Grubbs II, relación molar C=C/II = 250, LNV/ a. limón = 1:4, T = 80°C.

Tiempo	Mn (GPC)	PDI
0min	$2.2 \cdot 10^5$	3.5
20min	$1.0 \cdot 10^5$	2.8
40min	$9.0 \cdot 10^4$	2.4
1h	$8.6 \cdot 10^4$	2.3
3h	$2.6 \cdot 10^4$	1.6
6h	$2.0 \cdot 10^4$	1.4
18h	$1.8 \cdot 10^4$	1.4
24h	$1.7 \cdot 10^4$	1.4
48h	$1.3 \cdot 10^4$	1.3
72	$1.2 \cdot 10^4$	1.3

De los resultados reportados en las Tablas 14 y 15 se puede observar que el catalizador de vinilideno en presencia de ácido tricloroacético **III\***, depolimeriza el LNV cuando se usa el aceite de limón como ATC. En ambos casos, al cabo de 72h de reacción se obtienen productos con grupos terminales monoterpeno y se alcanzan pesos moleculares ( $M_n = 1 \cdot 10^4$ ). Asimismo, las polidispersidades de dichos productos fueron de 1.3 usando ambos catalizadores.

Al igual que en el caso del  $\beta$ -pineno, se puede observar que los pesos moleculares y los PDI de los productos de degradación usando Ru-alquilideno **II** disminuyen más rápidamente comparados con los obtenidos con el Ru-vinilideno **III\***. Por ejemplo, al cabo de 3h de reacción, con el catalizador **II** se obtienen productos con  $M_n = 2.6 \cdot 10^4$  y PDI = 1.6; mientras que usando el vinilideno **III\*** el peso molecular y la polidispersidad de los productos es:  $9.7 \cdot 10^4$  y 2.7, respectivamente. Lo que demuestra que el catalizador Grubbs **II** es más activo en las reacciones de depolimerización vía metátesis. Esto se puede explicar por el

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

hecho de que el catalizador **II** tiene un ligando carbeno N-heterocíclico (NHC) de carácter muy básico que está enlazado al átomo de rutenio (Figura 14), que lo hace ser más activo hacia las olefinas trisustituídas, comparado con los catalizadores que presentan ligandos triciclohexilfosfinas ( $\text{PCy}_3$ ) como el complejo Ru-vinilideno **III** y el Ru-alkilideno **I**. Además, según lo expuesto anteriormente con el  $\beta$ -pineno y según lo reportado en la literatura, la etapa de iniciación en estos complejos de Ru-vinilideno es lenta comparada con la etapa de propagación [1, 39-40].

Comparando la degradación del látex LNV usando aceite de limón respecto a la del  $\beta$ -pineno, se puede observar que la depolimerización con el aceite se lleva a cabo más lentamente y se obtienen productos con pesos moleculares ligeramente más altos. Esto puede ser debido a que el componente principal de este tipo de aceites es el terpeno *d*-limoneno (68%) el cual posee un metilo cerca del doble enlace C-C, lo que puede causar impedimento estérico para su coordinación con el centro activo del rutenio, contrario a lo que ocurre cuando se emplea el  $\beta$ -pineno como agente de transferencia de cadena.

Después de estudiar estas degradaciones del látex LNV empleando estos terpenos a las condiciones de reacción mencionadas anteriormente, se observa que el tiempo de reacción se puede usar para controlar el peso molecular de los productos. De esta manera, se puede disminuir ( $M_n$ ) a un orden de magnitud deseado y obtener un material más procesable.

### 5.6 BIODEGRADACIÓN EN COMPOSTA DE LAS PELÍCULAS DE HULE NATURAL

En este capítulo se presentan los resultados de la biodegradación de las películas de látex LNV y LNO por el método gravimétrico, el cual consiste en determinar los cambios en el peso del polímero respecto al tiempo debidos al rompimiento de las cadenas que conforman su estructura. Para ello se utilizó la composta elaborada con residuos orgánicos de frutas y verduras.

Por cada tipo de látex natural LNV y LNO se prepararon 12 películas utilizando la técnica de casting, sin adicionar ningún disolvente aparte de la solución acuosa del látex. Con el propósito de monitorear los cambios en el material durante el periodo de degradación establecido se midieron inicialmente algunas propiedades físicas tales como peso y espesor, los cuales se midieron por triplicado y calculando el promedio aritmético. El peso se determinó con una balanza analítica y el espesor con un micrómetro digital. Así mismo, se realizaron análisis térmicos y ensayos de tensión.

Las películas fueron biodegradadas en un medio aeróbico (es decir, en presencia de oxígeno) por medio de la reproducción masiva de bacterias aerobias termófilas que están presentes en forma natural, en cualquier lugar. La composta preparada es conocida como composta aerobia activa o en frío ya que no hay control de la temperatura y los procesos son naturales a temperatura ambiente. En este proceso biológico intervienen la población microbiana como las bacterias actinomicetos y los hongos que son responsables de la mayor actividad de la biodegradación [152].

Las pruebas de biodegradación consistieron en introducir las películas en recipientes de poliestireno PS con composta, estas películas tuvieron que ser enterradas totalmente, para asegurar una biodegradación en toda el área de las muestras. Los recipientes con la muestra introducida en la composta fueron sellados con papel aluminio manteniéndose en un lugar fresco a condiciones ambientales de temperatura y presión.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

### 5.6.1 % Pérdida de peso

En la Figura 45 se muestra el porcentaje de pérdida de peso que sufrieron las películas de látex LNV y LNO como consecuencia del proceso degradativo. El intervalo en el que permanecieron enterradas las películas fue de 237 días, al final de este periodo las películas fueron desenterradas, lavadas con metanol, secadas a vacío y pesadas tres veces.

El cálculo del porcentaje de pérdida de peso de las muestras se realizó en función del tiempo de biodegradación mediante la siguiente ecuación:

$$\% \text{ pérdida de peso} = \frac{(\text{Peso}_{\text{inicial}} - \text{Peso}_{\text{final}})}{\text{Peso}_{\text{inicial}}} \times 100$$

En la Figura 45, se observa que las películas de LNV tuvieron una pérdida de peso de 7% y las de LNO de 1.2% para el periodo de 237 días. Estos resultados muestran que estos materiales no registraron una pérdida significativa de peso durante el periodo de estudio.

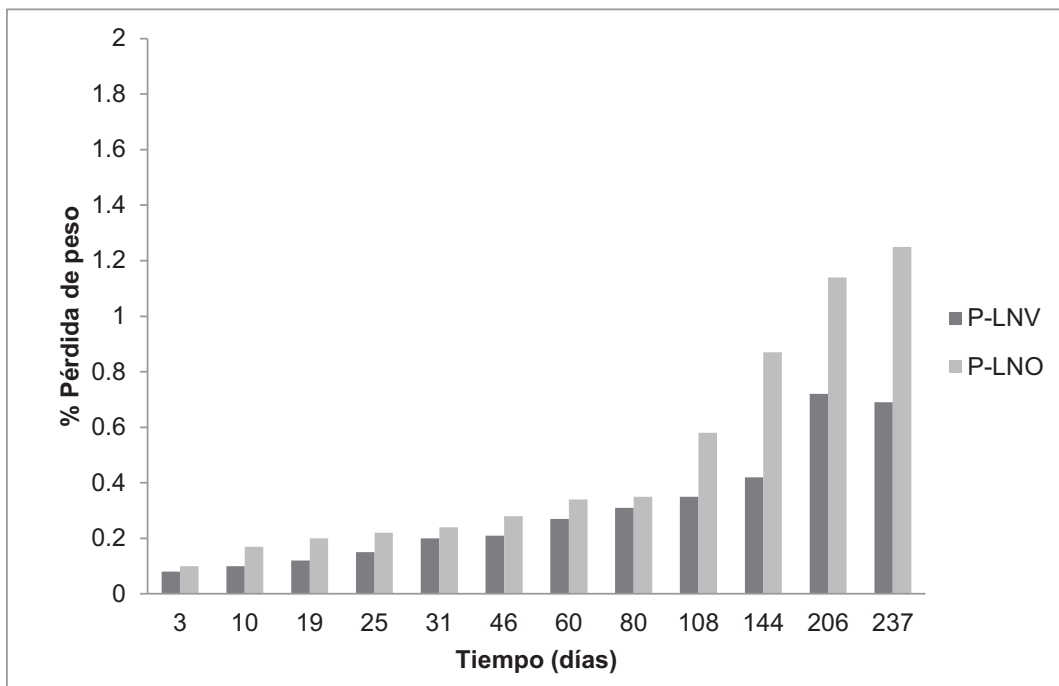


Figura 45. % pérdida de peso de las películas de LNO y LNV enterradas en composta en función del tiempo.

### 5.6.2 Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Mediante la técnica de resonancia magnética de protón se comparó la estructura del hule de las muestras LNO y LNV sin enterrar con respecto a las muestras que estuvieron enterradas en la composta durante 60 días, LNO-P7 y LNV-P7 respectivamente. Los espectros se presentan en las Figuras 46 y 47. Para su obtención se utilizó cloroformo deuterado como disolvente.

En ambas Figuras, no se observan cambios en los desplazamientos  $\delta$  de los H de los hules respecto a la muestra inicial.

*RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm):*

$\delta$  5.12 (s, CH=C, *cis*);  $\delta$  2.037 (*m*, -CH<sub>2</sub>);  $\delta$  1.68 (s, CH<sub>3</sub>).

Con base en estos resultados, se puede inferir que durante estos 60 días no han ocurrido cambios notorios en la estructura de ambos hules naturales debido a reacciones oxidativas que implicaran la ruptura de los dobles enlaces C-C. Esto a su vez se confirma con el % de pérdida de peso para este tiempo de biodegradación, de tan sólo 0.27% para el LNV-P7 y de 0.30% para el LNO-P7.

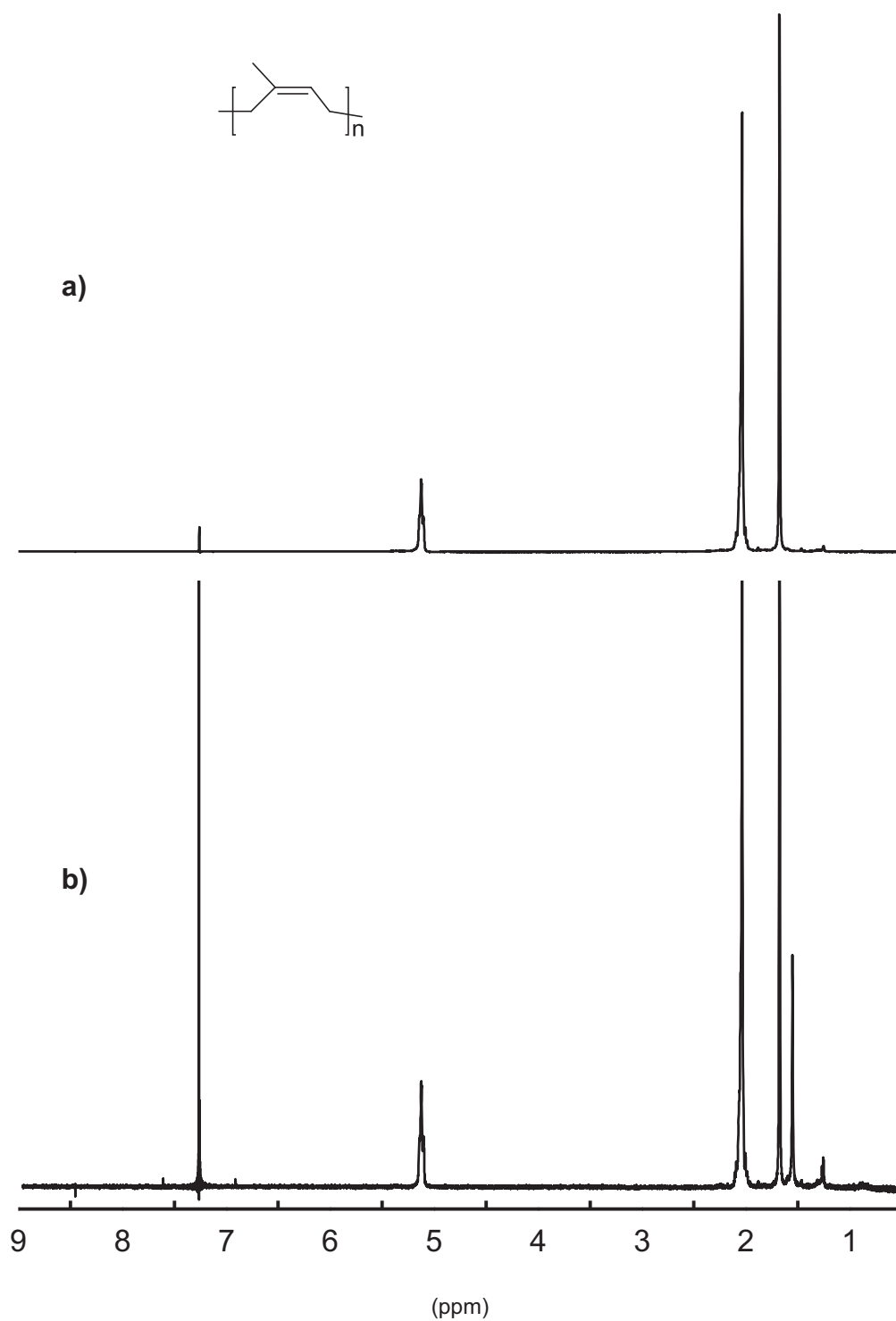


Figura 46. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (a) película LNO inicial; (b) película LNO después de 60 días de estar enterrada en composta.



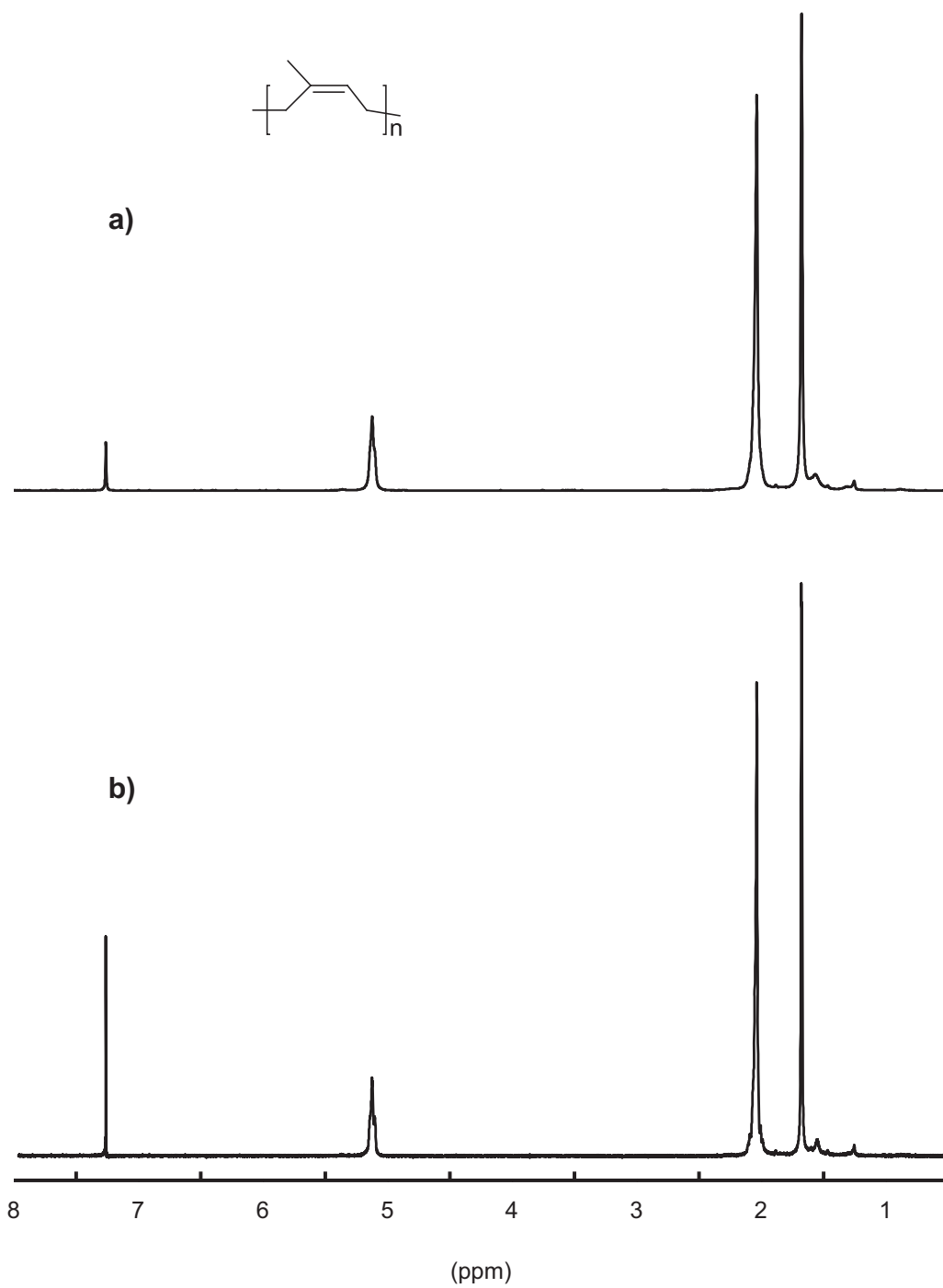


Figura 47. Espectros de RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) (a) película LNV inicial; (b) película LNV después de 60 días de estar enterrada en composta.

### 5.6.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

En la Figura 48 se presentan las micrografías de SEM a 1000x de las películas a) LNO-P0 y c) LNV-P0 iniciales, y después de la exposición al medio degradativo durante 60 días b) LNO-P7 y d) LNV-P7. Comparando la Figura 48.a con la 48.b se observan cambios físicos en la superficie del material tales como: variación del color, pérdida de brillo, aumento en la cantidad de cavidades, las cuales son señales de inicio del proceso de biodegradación. Esto mismo se presenta al comparar las Figuras 48.c y 48.d. Asimismo, el % de pérdida de peso reportado en la Figura 45 para la película LNV-P7 es de tan sólo 0.27% y para la LNO-P7 es de 0.30%. Por lo tanto, contrastando estos hallazgos, se infiere que el proceso de degradación se lleva a cabo lentamente.

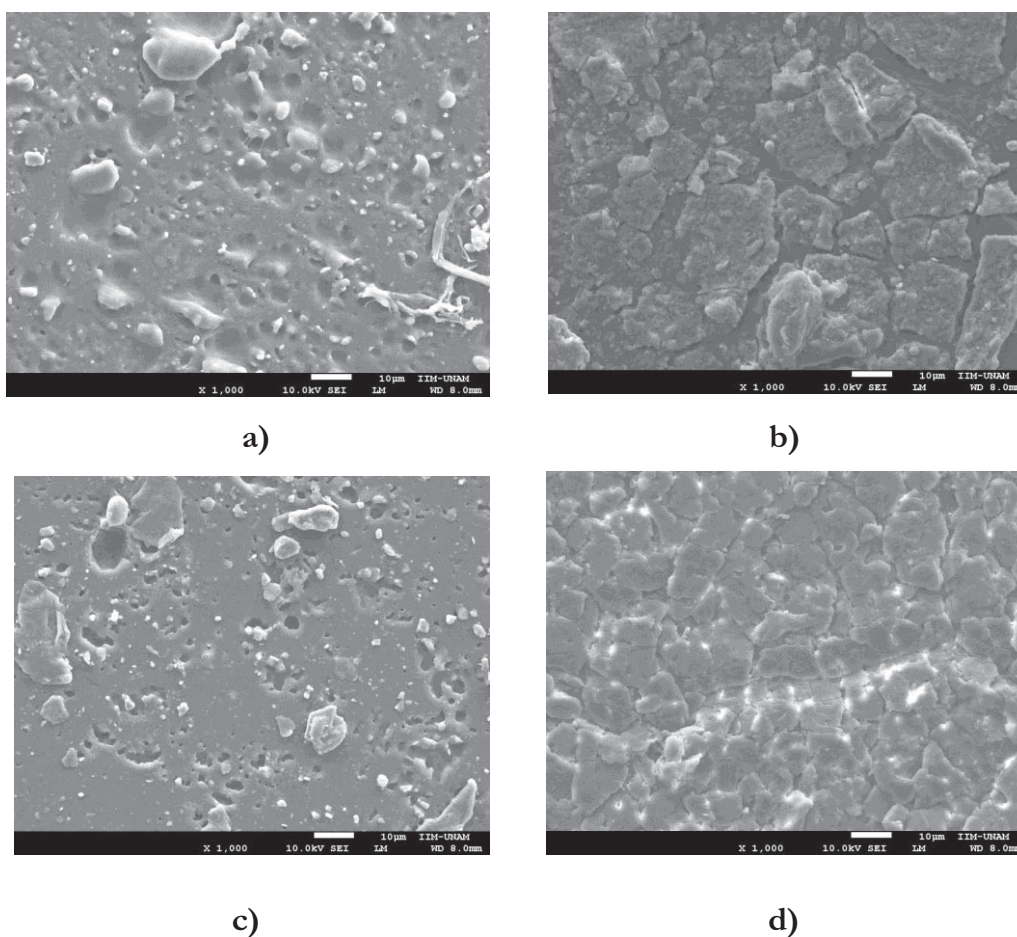


Figura 48. Micrografías de SEM a 1000 aumentos de las películas de hule natural: a) LNO, b) LNO-P7, c) LNV y d) LNV-P7.

### 5.6.4 Análisis termogravimétrico (TGA)

En las Figuras 49 y 50 se muestran las temperaturas de descomposición que presentaron las muestras de LNO y LNV iniciales y a los 31 días de haber estado enterradas (LNO-P5 y LNV-P5). Para las membranas LNO y LNV iniciales la descomposición ocurre en tres etapas, la primera es entre 100-300°C, con una pérdida de peso de 5% asociada con la evaporación de agua y simultáneamente entrecruzamiento y ruptura de cadenas. La pérdida de peso es pequeña en el caso de entrecruzamiento asociado con la formación de aldehídos, cetonas y ácidos carboxílicos [151]. La segunda etapa ocurre entre 300 y 425°C con una pérdida de masa de 93% relativa a la degradación de las moléculas de cis-1,4-poliisopreno. El 2% de la masa residual al final del proceso de degradación térmica (600°C) es atribuido a las cenizas inorgánicas como óxidos, carbonatos, fosfatos y silicatos metálicos.

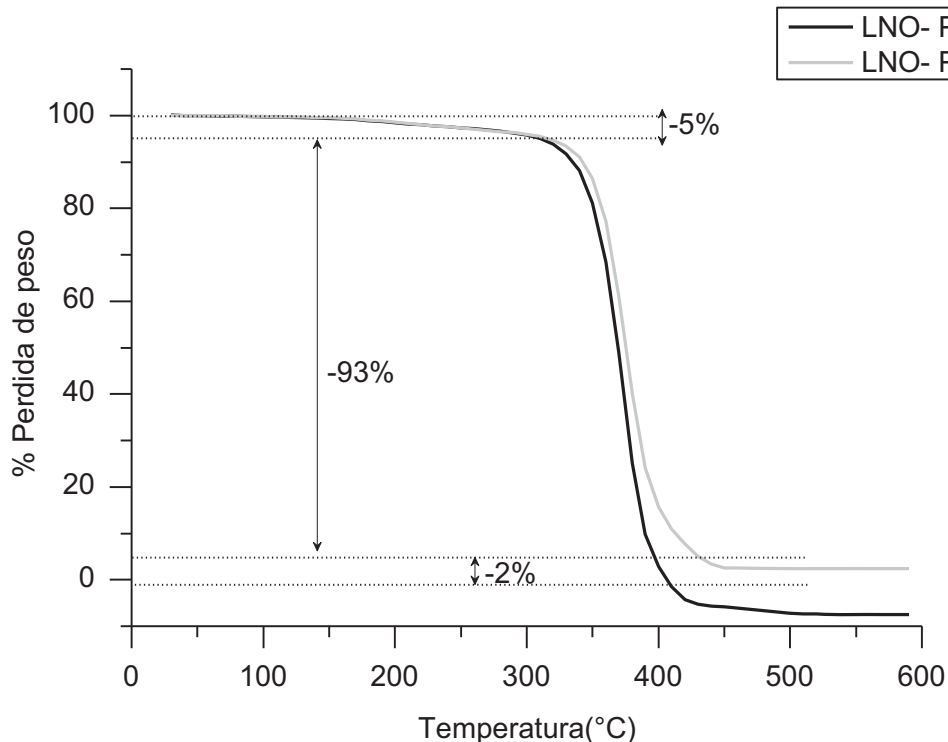


Figura 49. Análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno de la película de LNO inicial y la película LNO-P5 enterrada durante 31 días en composta.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

En ambas Figuras, la curva correspondiente a la película enterrada durante 31 días se encuentra ligeramente desplazada a la derecha de la curva de la película inicial, con una pérdida de peso en la zona entre 400-600°C, que se atribuye a la degradación de las cadenas poliméricas altamente reticuladas[151], que puede ser producto del proceso de biodegradación del hule.

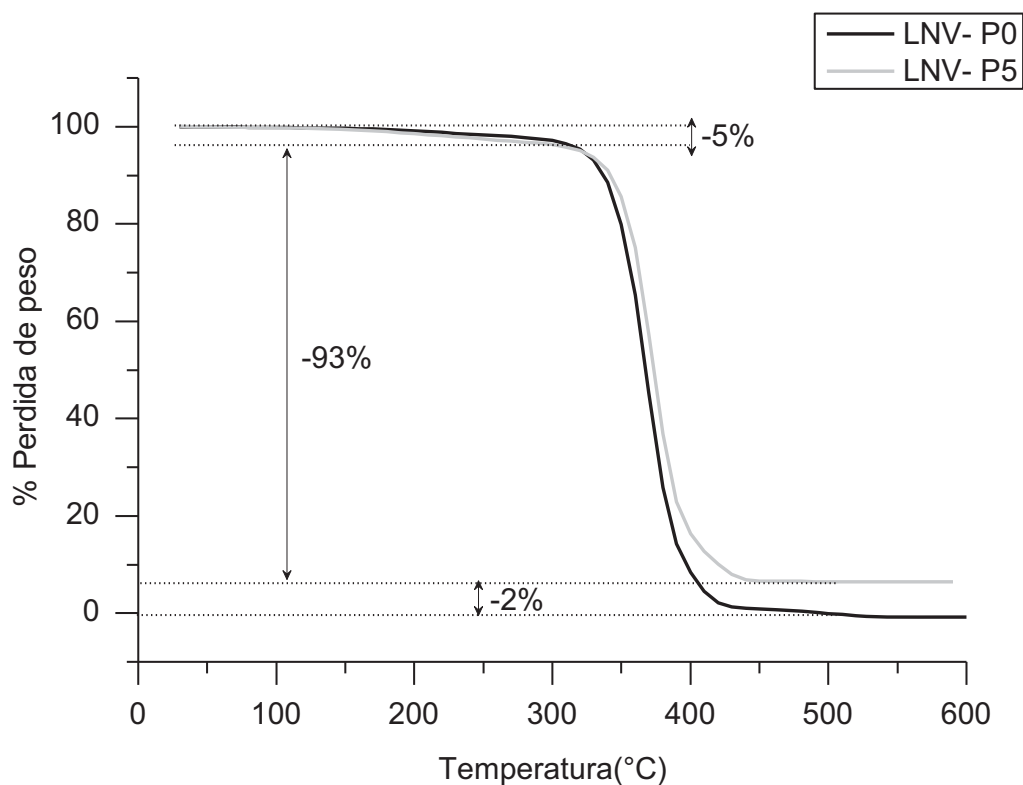


Figura 50. Análisis termogravimétrico en atmósfera de nitrógeno de la película de LNV inicial y la película LNV-P5 enterrada durante 31 días en composta.

5.6.5 Ensayo de Tensión

La Figura 51 presenta los resultados de las propiedades mecánicas, tales como resistencia a la tensión, modulo de elasticidad y deformación medidas a las películas de LNO y LNV a diferentes tiempos de biodegradación. Se observa que tanto las películas de LNO como de LNV no presentan cambios significativos en sus propiedades mecánicas con respecto al tiempo de biodegradación en el intervalo de 237 días.

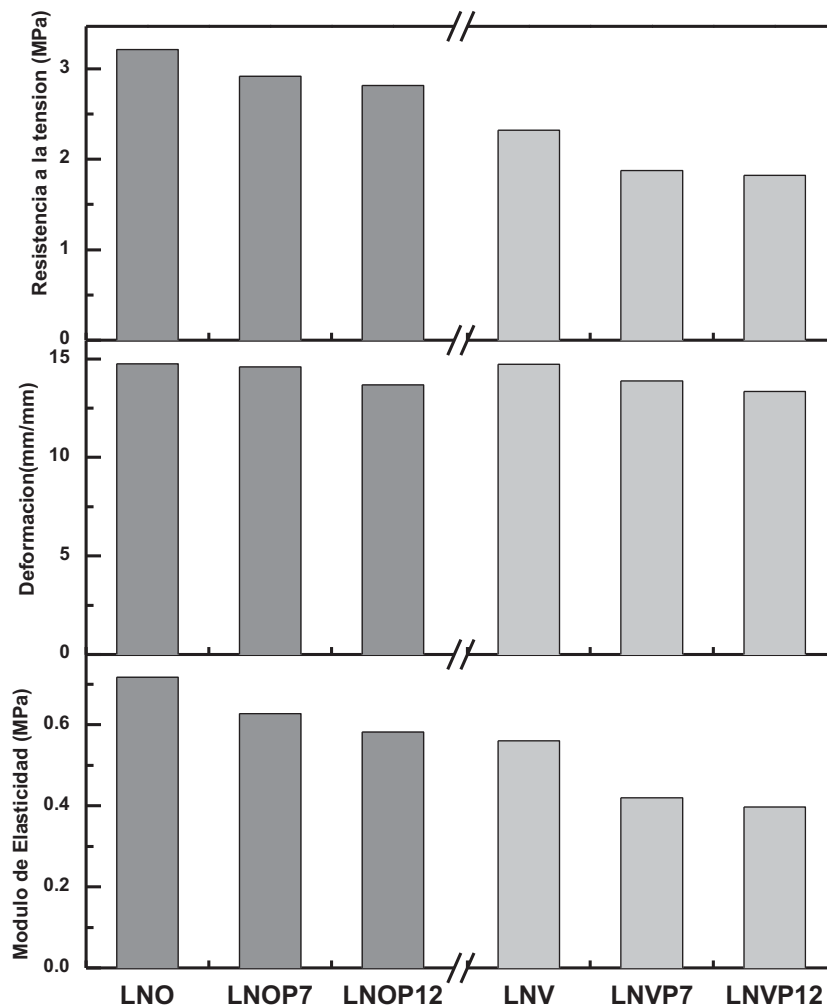


Figura 51. Resultados de las propiedades mecánicas: resistencia a la tensión, modulo de elasticidad y deformación medidas a las películas de LNO y LNV a 0, 60 y 237 días de biodegradación.

## CAPÍTULO 5 Resultados y Discusión

---

Por lo tanto se infiere que la biodegradación en composta no es un método eficiente para degradar hule natural, ya que se requerirían tiempos muy prolongados para observar una disminución en sus propiedades mecánicas. Podría aumentarse su eficiencia si se usaran cultivos de microorganismos aislados de la naturaleza como las bacterias *Gordonia sp.*, *Nocardia sp.*, *Pseudomonas sp.* y hongos como *Aspergillus sp.*

Comparando el proceso biodegradativo con la metátesis cruzada de hule natural con terpenos como agentes de transferencia de cadena, resulta más eficiente la metátesis, ya que se obtienen productos de bajo peso molecular en tiempos más cortos y al igual que la degradación microbiana, no se producen intermediarios tóxicos. Además, las condiciones a las que se lleva a cabo la reacción son moderadas (T=80°C y P=1 atm.).

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

Después de realizar la presente investigación se mostró se mostró la alta actividad del rutenio-vinilideno  $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{C}=\text{CH}-\text{CF}_3\text{C}_6\text{H}_4)(\text{PCy}_3)_2$  (III) en la degradación de látex de hule natural.

Los látex LHN y hules naturales HN provenientes de plantaciones mexicanas del árbol *Hevea Brasiliensis*, se pueden degradar sin someterlos a un tratamiento previo de deproteinización, empleando aceites esenciales como agentes de transferencia de cadena y disolventes verdes.

El ácido tricloroacético actúa como co-catalizador, aumentando la actividad catalítica del Ru-vinilideno III, promoviendo la disociación de los ligandos  $\text{PCy}_3$  del centro activo del Ru, permitiendo así, que éste se coordine más fácilmente con los dobles enlaces carbono-carbono del terpeno o del hule.

La depolimerización de los látex y hules naturales en presencia de aceites esenciales de mandarina, limón y naranja y de los terpenos *d*-limoneno y  $\beta$ -pineno, empleando los vinilidenos  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$  (III), en presencia de ácido tricloroacético (III\*) o hidroquinona (III\*\*) como co-catalizadores, permitieron obtener productos con grupos terminales mono-terpeno, con rendimientos en el intervalo de 93-99% y distribuciones de pesos moleculares bajas (1.2-2.2). Lo que demuestra que en el proceso de metátesis se logran controlar las variables que inciden en la distribución del peso molecular de los productos.

El catalizador vinilideno de rutenio  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$  (III) en presencia del ácido tricloroacético, como co-catalizador, tiene una actividad

## CAPÍTULO 6 Conclusiones

---

catalítica comparable con el alquilideno de rutenio (1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ylideno)(PCy<sub>3</sub>)Cl<sub>2</sub>Ru=CHPh, (II).

Tanto el complejo de rutenio-vinilideno (III) sintetizado a partir de derivados de acetilenos terminales, como el catalizador rutenio-alquilideno (II) sintetizado a partir de diazocompuestos, presentan una notable estabilidad hacia el oxígeno y la humedad y otros constituyentes no hidrocarburo, presentes en el látex y en el hule natural.

La degradación microbiana de las películas de látex provenientes de Oaxaca (LNO) y Veracruz (LNV) se llevó a cabo en composta elaborada con residuos orgánicos. Comparando este proceso con la metátesis cruzada de hule natural con terpenos como agentes de transferencia de cadena, resulta más eficiente la depolimerización por metátesis, ya que se obtienen productos de bajo peso molecular en tiempos más cortos y al igual que en la biodegradación, no se producen intermediarios tóxicos. Además, la reacción de metátesis se realiza a condiciones moderadas de presión y temperatura.



## CAPÍTULO 7

### PERSPECTIVAS

El objetivo de la presente investigación fue probar la eficiencia del catalizador Ru-vinilideno  $\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)$  (III) en la degradación vía metátesis de látex y hule natural, con la finalidad de obtener productos de valor agregado. Las degradaciones fueron realizadas empleando sustancias naturales renovables como los aceites esenciales cítricos y terpenos como el *d*-limoneno y el  $\beta$ -pineno, usando catalizadores alquilidenos de rutenio  $(\text{PCy}_3)_2(\text{Cl})_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (I) y (1,3-dimesitil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno) $(\text{PCy}_3)\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$  (II) y también vinilidenos de rutenio en presencia de ácido tricloroacético (III\*) o hidroquinona (III\*\*); siendo nuestro grupo de investigación pionero en la síntesis de estos últimos complejos.

Quedó demostrado que el látex de hule natural preservado en amoniaco se puede depolimerizar sin hacerle ningún tratamiento previo y que los complejos de vinilideno de rutenio del tipo  $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})(\text{PCy}_3)_2$ , (donde  $\text{PCy}_3$ = triciclohexil fosfina;  $\text{R} = p\text{-CF}_3\text{C}_6\text{H}_4$ ) son eficientes en este proceso. Sin embargo, todavía hay mucho que hacer en el tema de degradación y reciclaje tanto de hules naturales como vulcanizados y es por ello que se propone lo siguiente:

- Encontrar mejores condiciones de reacción para la degradación del látex de hule natural de tal forma que se puedan obtener productos con pesos moleculares más bajos, procurando remplazar los disolventes clorados y de esta manera hacer el proceso más verde.
- Probar la eficiencia de los catalizadores vinilidenos de rutenio (III, III\* y III\*\*), en la degradación de látex de hule natural vulcanizado, de productos de desecho como los guantes quirúrgicos, globos, etc.

## REFERENCIAS

- [1] T. Opstal, F. Verpoort, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 200, (2003), 1–2, 49–61.
- [2] K. C. Nicolaou, P. G. Bulger, D. Sarlah, *Angewandte Chemie*, 44, (2005), 29, 4490–527.
- [3] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine, *Macromol. Theory and Simul.*, 8, (1999), 581–585.
- [4] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine, *Macromol. Theory and Simul.*, 10, (2001), 5, 441–446.
- [5] K. J. Ivin, J. C. Mol. Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization. Academic Press. Primera edición. California. 1997. 1–461.
- [6] S. Gutierras, S. M. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, *Polymer Degradation and Stability*, 83, (2004), 1, 149–156.
- [7] A. Barcenas, M. A. Tlenkopatchev, "Degradación de hule natural via metátesis por catalizadores de rutenio". Tesis profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México, México, 1999.
- [8] S. Alimuniar, A., Yarmo, M. A. Rahman, M. Z., Kohjiya, S. Ikeda, Y., Yamashita, *Polymer Bulletin*, 23, (1990), 119–126.
- [9] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine, *Macromol. Theory and Simul.* 10, (2001), 7, 729-735.
- [10] S. S. Solanky, I. Campistrone, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206, (2005), 10, 1057–1063.
- [11] S. Fomine, M. A. Tlenkopatchev, *Organometallics*, 29, (2010), 7, 1580–1587.
- [12] S. Fomine, S. Gutierrez, M. A. Tlenkopatchev, *Journal of Organometallic Chemistry*, 694, (2009), 20, 3287–3296.

## Referencias

---

- [13] S. Gutierrez, M. A. Tlenkopatchev. "Degradación controlada de hule natural vía reacción de metátesis por catalizadores a base de alquilidenos de rutenio". Tesis de Maestría en Ingeniería. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 2006.
- [14] M. A. Tlenkopatchev, S. Gutierrez, A. Martínez. Patente No. MX/a/2012/006858.
- [15] S. Gutiérrez, M. A. Tlenkopatchev. "Síntesis de productos bien definidos, vía depolimerización por metátesis del hule natural y *cis*-1,4-polibutadieno" Tesis profesional de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 2004.
- [16] S. Gutiérrez, M. A. Tlenkopatchev, *Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 1, (2009), 4, 1463–1467.
- [17] S. Gutierrez, M. A. Tlenkopatchev. "Degradación de hules y desechos industriales a base de hules vía metátesis usando catalizadores de nueva generación". Tesis de Doctorado en Ingeniería. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 2011.
- [18] A. Martínez, M. A. Tlenkopatchev, *Proceedings of European Polymer Congress EPF 2011 and XII Congress of the Specialized Group of the Specialized Group of polymer GEP, Granada, España, 2011*.
- [19] S. Gutiérrez, M. A. Tlenkopatchev, *Polymer Bulletin*, 66, (2010), 8, 1029–1038.
- [20] A. Martínez, S. Gutiérrez, M. A. Tlenkopatchev, *Molecules* 17,(2012), 5, 6001–6010.
- [21] S. Reyes-Gómez, A. Martínez, M. A. Tlenkopatchev, *30° Congreso Latinoamericano de Química, CLAQ-2012*, Cancún, México, 2012.
- [22] N. Ledoux, *Ruthenium Olefin Metathesis Catalysts: Tuning of the Ligand Environment Ruthenium*. Primera edición. Universidad de Gent. 2007. 1–180.
- [23] A. Martínez, M. A. Tlenkopatchev. "Síntesis y aplicación de nuevos catalizadores de vinilidenos de ru en procesos de degradación de hules industriales". Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales, Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 2012.
- [24] I. C. Stewart, B. K. Keitz, K. M. Kuhn, R. M. Thomas, R. H. Grubbs, *NIH Public Access*, 132,(2010), 25, 8534–8535.

## Referencias

---

- [25] Y. V. Korshak, M. A. Tlenkopatchev, B. A. Dolgoplosk, E. G. Avdeikina, D. F. Kutepov; *J. Mol. Catal.*, 15, (1982), (1-2), 207-218.
- [26] J. Kress, J. A. Osborn, V. Amir-Ebrahimi, K. J. Ivin, J. J. Rooney, *J. Am. Chem. Soc. Commun.* (1998), 1164.
- [27] K. L. Johnson, S. C. Virgil, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* (1990), 112, 5384.
- [28] V. Lapinte, L. Fontaine, V. Montembault, I. Campistron, D. Reyx, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 190, (2002), 1–2, 117–129.
- [29] R. H. Grubbs, S. T. Nguyen, Patente US 5728917, 1998.
- [30] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, S. Fomine, *Macromol. Theory and Simul.*, 10, (2001), 5, 441–446.
- [31] A. Martínez, S. Reyes, M. A. Tlenkopatchev, *International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2011*, Huatulco, México, 2011.
- [32] M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenas, H. Joachin, *3th Pacific Polymer Conference*, (1997), 451.
- [33] M. B. Rodgers, D. S. Tracey, W. H. Waddelt, *Rubber World*, 2005, 32-45.
- [34] K. H. C. Baser, G. Buchbauer. *Handbook Essential Oils: Science, Technology and Applications*. CRC Press, Boca Raton, London, New-York, 2010.
- [35] J. L. Bicas, A. P. Dionísio, G. M. Pastore, *Chemical reviews*, 109, (2009), 9, 4518–31.
- [36] P. W. Allen, G. F. Bloomfield, L. Bateman, editor. *Chemistry and physics of rubber like substances*. Maclaren and Sons Publishers. London.1963. 51.
- [37] L. H. Peeck, H. Plenio, *Organometallics*, 29 (2010) 2761-2766.
- [38] J. Meek, R. V. O'Brien, J. Llaveria, R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Nature*, 471 (2011) 461-466.
- [39] H. Katayama, H. Urushima, F. Ozawa, *Journal of Organometallic Chemistry*, 606, (2000), 1, 16–25.
- [40] H. Katayama F. Ozawa, *Coordination Chemistry Reviews*, 248, (2004), 15–16, 1703–1715.

- [41] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Accounts of Chemical Research*, 32, (1999), 4, 311–323.
- [42] M. Cerutti, F. Neumayer, *Invenio*, 7, (2004), 12, 149–155.
- [43] “Argentina lidera el ranking mundial de países productores de aceite de limón,” *La Argentina a Diario.com.ar*, Corrientes, 16-Sep-2011. <http://www.laargentinaadiario.com.ar/site/economia/argentina-lidera-el-ranking-mundial-de-pa%C3%ADses-productores-de-aceite-de-lim%C3%B3n.html>
- [44] A. Per, “Development of the metathesis method in organic synthesis,” *Advanced information on the Nobel Prize in Chemistry 2005*, (2005), 1–12.
- [45] H. S. Eleuterio, *Chem. Abstr.*, 55, (1961), 84720.
- [46] C. N. Blázquez, *An. Quim.*, 104, (2008), 1, 15–22.
- [47] E. F. Peters, B. L. Evering, *Chem. Abstr.* 55, (1961), 29435. Patente U.S. 2,963,447, (1960).
- [48] N. Calderón, *Accounts of Chemical Research*, 5, (1972), 127-132.
- [49] N. Calderon, H. Y. Chen, K. W. Scott., *Tetrahedron Letters*, 8, (1967), 3327-3329.
- [50] S. Kotha, M. K. Dipak, *Tetrahedron*, 68, (2012), 2, 397–421.
- [51] O. M. Singh, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 65, (2006), 957–965.
- [52] R. H. Grubbs, S. Chang, *Tetrahedron*, 54, (1998), 4413-4450.
- [53] Y. Chauvin, “Olefin metathesis: the early days (Nobel Lecture)” *Angewandte Chemie*, 45, (2006), 23, 3740–3747.
- [54] A. M. Rouhi, *CENEAR*, 80, (2002), 51, 34–38.
- [55] N. Calderon, E. A. Ofstead, J. P. Ward, W. A. Judy, K. W. Scott, *J. Am.Chem. Soc.* 90, (1968), 4133-4140.
- [56] R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, 60, (2004), 34, 7117–7140.
- [57] B. A. Dolgoplosk, K. L. Makovetsky, E. I. Tiniakova, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* 202, (1972), 871.

- [58] T. J. Katz, J. McGinnis, *J. Am. Chem. Soc.* 97, (1975), 1592-1594.
- [59] R. H. Grubbs, P. L. Burk, D. D. Carr, *J. Am. Chem. Soc.* 97, (1975), 3265-3267.
- [60] R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.*, 96, (1974), 6796-6797.
- [61] R. R. Schrock, S. Rocklage, J. H. Wengrovius, G. Rupprecht, J. Fellmann, *J. Mol. Catal.* 8, (1980), 73-83.
- [62] J. H. Wengrovius, J. Sancho, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* 103, (1981), 3932-3934.
- [63] R. H. Grubbs, *Handbook of Metathesis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania, 2003.
- [64] K. Mori, *Tetrahedron*, 65, (2009), 19, 3900–3909.
- [65] A. K. Chatterjee, T.-L. Choi, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *Journal of the American Chemical Society*, 125, (2003), 37, 11360–11370.
- [66] J. Patel, S. Mujcinovic, W. R. Jackson, A. J. Robinson, A. K. Serelis, C. Such, *Green Chemistry*, 8, (2006), 5, 450-454.
- [67] C. W. Bielawski. "Tailoring Polymer Synthesis with Designer Ruthenium Catalysts". Tesis de Doctorado. California Institute of Technology. Pasadena. California. 2003.
- [68] J. Vargas, E. S. Colin, M. A. Tlenkopatchev, *European Polymer Journal*, 40, (2004), 7, 1325–1335.
- [69] A. Leitgeb, J. Wappel, C. Slugovc, *Polymer*, 51, (2010), 14, 2927–2946.
- [70] A. Santiago, J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, M. López-González, E. Riande, *Journal of Membrane Science*, 403–404, (2012), 121–128.
- [71] A. Santiago, M. A. Tlenkopatchev. "Síntesis y propiedades de conductividad iónica de nuevos polinorbornenos sulfonados". Tesis de Doctorado en Ingeniería. Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 2011.
- [72] J. Vargas, M. A. Tlenkopatchev. "Síntesis y aplicaciones de polímeros de nuevos derivados de norbornileno en la separación de gases". Tesis de Doctorado en Ciencia e Ingeniería de Materiales. Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México. México. 2008.

- [73] M. A. Tlenkopatchev, S. M. Vargas, S. Fomine, *Tetrahedron*, 58, (2002), 4817–4824.
- [74] S. Gutierrez, A. Fulgencio, M. A. Tlenkopatchev, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 38, (2006), 4, 383–387.
- [75] S. Gutierras, S. M. Vargas, M. A. Tlenkopatchev, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 36, (2004), 1, 29–36.
- [76] S. Fomine, J. V. Ortega, M. A. Tlenkopatchev, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 236,(2005), 1–2, 156–161.
- [77] K. L. Sedransk, C. F. Kaminski, L. R. Hutchings, G. D. Moggridge, *Polymer Degradation and Stability*, 96, (2011), 6, 1074–1080.
- [78] T. M. Trnka R. H. Grubbs, *Accounts of chemical research*, 34, (2001), 1, 18–29.
- [79] J. Mol, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 213, (2004), 1, 39–45.
- [80] L. Jafarpour, S. P. Nolan, *Journal of Organometallic Chemistry*, 617–618, (2001), 17–27.
- [81] T. Weskamp, W. C. Schattenmann, M. Spiegler, W. A. Herrmann, *Communications Angew. Chem. Int.*, 37, (1998), 2490–2493.
- [82] J. P. Morgan, R. H. Grubbs, *Org. Lett.* 2, (2000), 7–9.
- [83] M. S. Sanford, J. A. Love, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 123, (2001), 27, 6543–6554.
- [84] E. L. Dias, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, (1997), 17, 3887–3897.
- [85] A. K. Chatterjee, R. H. Grubbs, *Organic letters*, 1, (1999), 11, 1751–1753.
- [86] A. K. Chatterjee, D. P. Sanders, R. H. Grubbs, *Organic letters*, 4, (2002), 11, 1939–1942.
- [87] S. M. Paek, *Molecules* 17, (2012), 3, 3348–3358.
- [88] A. Michrowska, R. Bujok, S. Harutyunyan, V. Sashuk, G. Dolgonos, K. Grela, *J. Am. Chem. Soc.*, 126, (2004), 30, 9318–9325.
- [89] V. G. Maya, A. P. Contreras, M. A. Canseco, M. A. Tlenkopatchev, *Reactive and Functional Polymers*, 49, (2001), 2, 145–150.



## Referencias

---

- [90] N. G. Connelly, W. E. Geiger, M. C. Lagunas, B. Metz, A. L. Rieger, P. H. Rieger, M. J. Shaw, *J. Am. Chem. Soc.*, 117(1995), 49, 12202–12208.
- [91] H. Katayama, F. Ozawa, *Organometallics*, 17, (1998), 23, 5190–5196.
- [92] C. Bruneau, P. H. Dixneuf, *Metal Vinylidenes and Allenylidenes in Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemania, 2008.
- [93] Y. Wakatsuki, *Journal of Organometallic Chemistry*, 689, (2004), 4092–4109.
- [94] Y. Ikeda, T. Yamaguchi, K. Kanao, K. Kimura, S. Kamimura, Y. Mutoh, Y. Tanabe, Y. Ishii, *J. Am. Chem. Soc.*, 130,(2008), 50, 16856–16857.
- [95] M. I. Bruce, *Pure and Applied Chemistry*, 62, (1990), 6, 1021–1026.
- [96] T. Opstal, F. Verpoort, *Synlett*, 3, (2003), 314–320.
- [97] H. Katayama, F. Ozawa, *Chemistry Letters*, (1998).
- [98] H. Katayama, T. Yoshida, F. Ozawa, *Journal of Organometallic Chemistry*, 562, (1998), 2, 203–206.
- [99] R. F. Molina, J. M. Leshner G, *El látex en México, Una Visión Histórica*, División Académica de Ciencias Biológicas, Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.
- [100] N. Ohya, P. T. Koyama, *Biosynthesis of Natural Rubber and Other Natural Polyisoprenoids*, Capítulo 4, 73–81.
- [101] G. Rojo Martínez, R. Martínez Ruiz, J. Jasso Mata, *El cultivo del Hule en México*. Primera edición. Universidad Autónoma Indígena de México. 2011.
- [102] *Rubber Statistical Bulletin*, Statistical summary of world rubber situation, Edición enero-marzo 2012.
- [103] FAO, *Top production Natural rubber 2010*, 2012.
- [104] Comité sistema producto Hule, *Plan rector Sistema Nacional Hule*, Villahermosa, Tabasco, México, 2005.
- [105] G. Obeso, V., Pérez, *Desarrollar una propuesta para la mejora de la calidad en el tratamiento de poscosecha del hule hevea (Hevea Brasiliensis) y sus productos derivados en el estado de Tabasco*, Informe Técnico Final de resultados a Fundación produce Tabasco A. C. Instituto Tecnológico de Villahermosa, Tabasco, México, 2008.



## Referencias

---

- [106] H. I. Atagana, B. O. Ejechi, A. M. Ayilumo, *Environmental Monitoring and Assessment*, 55, (1999), 401–408.
- [107] J. T. Sakdapipanich, P. Rojruthai, *Molecular Structure of Natural Rubber and Its Characteristics Based on Recent Evidence*, Capítulo 13, Tailandia, 1997.
- [108] L. D. Beliczky, J. Fajen, *Industria del caucho*, *Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo*, Capítulo 80.
- [109] R. G. Kekwick, *Latex and Laticifers*, University of Birmingham, Birmingham, Reino Unido, 1–6, 2002.
- [110] J. L. Jacob, J. d'Auzac, J. C. Prevôt, *Clinical reviews in allergy*, 11, (1993), 3, 325–37.
- [111] A. Linos, M. M. Berekaa, R. Reichelt, U. Keller, J. Schmitt, H. C. Flemming, R. M. Kroppenstedt, A. Steinbüchel, *Applied and environmental microbiology*, 66, (2000), 4, 1639–45.
- [112] B. Adhikari S. Maiti, *Prog. Polym. Sci.*, 25, (2000), 909–948.
- [113] F. Sadaka, I. Campistron, A. Laguerre, J.-F. Pilard, *Polymer Degradation and Stability*, 97, (2012), 5, 816–828.
- [114] H. Nor, J. Ebdon, *Prog. Polym. Sci.*, 23, (1998), 97, 143–177.
- [115] D. T. Chen, C. A. Perman, M. E. Riechert, J. Hoven, *Journal of Hazardous Materials*, 44, (1995), 612, 53–60.
- [116] R. V. Roy, M. Das, R. Banerjee, A. K. Bhowmick, *Process Biochemistry*, 41, (2006), 1, 181–186.
- [117] K. Rose, A. Steinbüchel, A. Steinbu, *Applied and environmental microbiology*, 71, (2005), 6, 2803–2812.
- [118] M. Yikmis A. Steinbüchel, *Applied and environmental microbiology*, 78, (2012), 13, 4543–51.
- [119] Curso de compostaje doméstico. Amigos de la Tierra, España, 1–38.
- [120] R. A. de la Cruz Rodríguez, *Aprovechamiento de residuos organicos a traves de composteo y lombricomposteo*, Departamento de Fitomejoramiento, U.A.A.A.N.
- [121] L. J. Díaz Carvajal, C. G. Rincón Cuervo. “Estudio de la biodegradabilidad en suelo de poliuretanos sintetizados a partir de aceite de higuera y

- almidón de yuca original y modificado con anhídrido propiónico. Tesis profesional de Ingeniería Química. Universidad Industrial de Santander. 2008.
- [122] C. Blanco Tirado, E. E. Stashenko, M.Y. Combariza, *Journal of Chromatography A*, 697, (1995), 501–513.
- [123] F. Shahidi, Y. Zhong, *Citrus Oils and Essences*, Capítulo 3, St. John's Newfoundland, Canada, 49–66.
- [124] "Cítricos Producción mundial de naranjas y mandarinas blog". [Http://www.comenaranjas.com/blog/citricos-produccion-mundial-de-naranjas-y-mandarinas.html](http://www.comenaranjas.com/blog/citricos-produccion-mundial-de-naranjas-y-mandarinas.html).
- [125] F. González, R. Rojo, O. R. Abarca, M. Omaña, J. A. Mateus, S. Rebollar, *Revista Mexicana de Negocios*, 13, (2009), 24, 808–822.
- [126] SAGARPA, "Producción de naranja en México."
- [127] M.-L. Lota, D. de Rocca Serra, F. Tomi, C. Jacquemond, J. Casanova, *Journal of agricultural and food chemistry*, 50, (2002), 4, 796–805.
- [128] A. L. Fanciullino, F. Tomi, F. Luro, J. M. Desjobert, J. Casanova, *Flavour and Fragrance Journal*, 21, (2006), 2, 359–367.
- [129] E. E. Stashenko, Y. Combariza, *Aceites esenciales: Técnicas de extracción y análisis*. Laboratorio de Fitoquímica y cromatografía. Escuela de Química. Universidad Industrial de Santander. Bucaramanga. 1998.
- [130] A. León, A. Robles. Estudio de prefactibilidad para la instalación de una planta extractora de aceites esenciales. Tesis profesional de Ingeniería Agroindustrial. Facultad de Ingeniería en Ciencias agropecuarias y ambientales. Universidad Técnica del Norte. Ecuador. 2009.
- [131] L.G Wade, *Organic Chemistry*. Sexta edición. Pearson education S.A. Estados Unidos. 2006.
- [132] D. A. Skoog, J. F. Holler, T. A. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*. Mc Graw Hill. Quinta edición. Madrid. 2001. 481-530.
- [133] K. A. Rubinson, J. F. Rubinson. *Análisis Instrumental*. Pearson education S.A. Madrid. 2001. 484-517.
- [134] E. Pretsch, P. Bühlmann, M. Badertscher. *Structure Determination of Organic Compounds*. Cuarta edición. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2009.

- [135] P. J. Nathan, E. Díaz Torres. Elementos de Resonancia Magnética Nuclear de Hidrógeno. Grupo Editorial Iberoamericana. México D.F. Segunda edición. 1993.
- [136] <http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/polymer-science/polymer-analysis.html>.
- [137] I. A. Katime. Química Física Molecular. Bilbao 1994.
- [138] R. Walkenhorst. Determination of Polymer Structure by Gel Permeation Chromatography LC•GC. Viscotek GmbH, Weingarten, Alemania. 2001.
- [139] M. C. Gutiérrez, M. Droguet. *Boletín Interter (U.P.C)*, 122, (2002), 35–41.
- [140] L. Sawyer, D. T. Grubb, G. F. Meyers. Polymer Microscopy. Springer. Tercera edición. 2008.
- [141] T. Hatakeyama, F. X. Quinn. Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science. Segunda Edición. John Wiley & Sons. New Jersey. 1999.
- [142] L. E. Nielsen, R. F. Landel. Mechanical Properties of Polymers and Composites. Marcel Dekker, Inc. New York. 1994.
- [143] W. D. Jr. Callister. Fundamentals of Materials Science and Engineering. Quinta edición. John Wiley & Sons, Inc. Estados Unidos de América. 2001.
- [144] Norma ASTM D1708-96. Standard test method for tensile properties of plastics by use of microtensile specimens.
- [145] H. Bilel, N. Hamdi, F. Zagrouba, C. Fischmeister, C. Bruneau, *Green Chemistry*, 13, (2011), 6, 1448-1452.
- [146] J. M. Delancey, M. D. Cavazza, M. G. Rendos, 49, (2011), 3719–3727.
- [147] S. Fomine, M. A. Tlenkopatchev. *Journal of Organometallic Chemistry*, 701, (2012), 68–74.
- [148] S. Fomine, M. A. Tlenkopatchev, *Organometallics*, 29, (2010), 7, 1580–1587.
- [149] Y. Rueda, L. Mancilla, P. Parada, 5, (2007), 3–8.
- [150] J. P. Rojas Li, A. Perea V. E. E. Stashenko. *Vitae. Revista de la Facultad de Química Farmacéutica. Universidad de Antioquia, Medellín, Colombia.* (2009), 110–115.

## Referencias

---

- [151] D. L. S. Agostini, C. J. L. Constantino, A. E. Job, *Journal of Thermal and Calorimetry*, 91, (2008), 3, 703–707.
- [152] S. Barrera-rodríguez, R. A. Flores-Ortega, M. C. Durán, Domínguez-de-Bazúa. Extracción de Quitina del cefalotórax de camarón para la elaboración de películas. Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán. Facultad de Química. Programa de Ingeniería Química Ambiental y de Química Ambiental. México. 2007.

## ANEXOS

## ANEXO A

## CURVA DE CALIBRACIÓN DE GPC

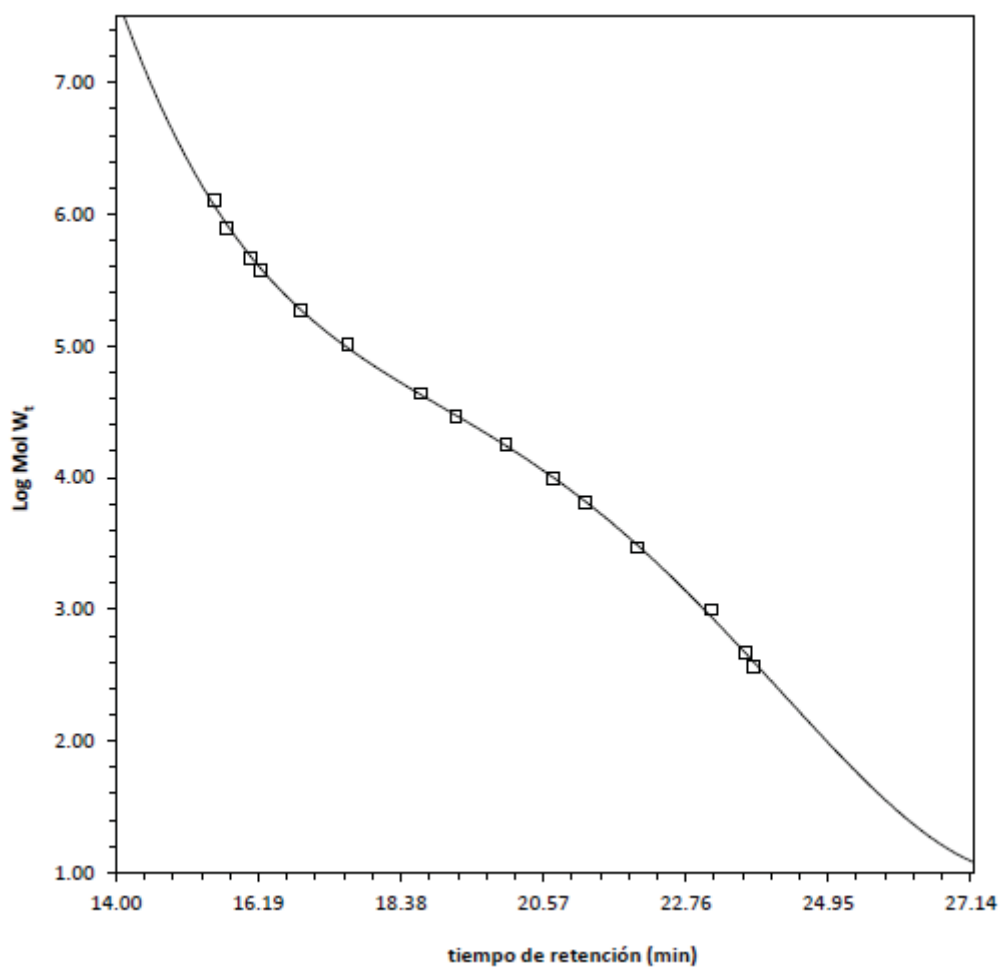


Figura 52. Curva de calibración con estándares de poliestireno PS [23].

## ANEXO B

### ESPECTROS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$

1. *d-limoneno*
2. *Catalizador vinilideno de rutenio (III)*
3. *Co-catalizador: ácido tricloroacético*

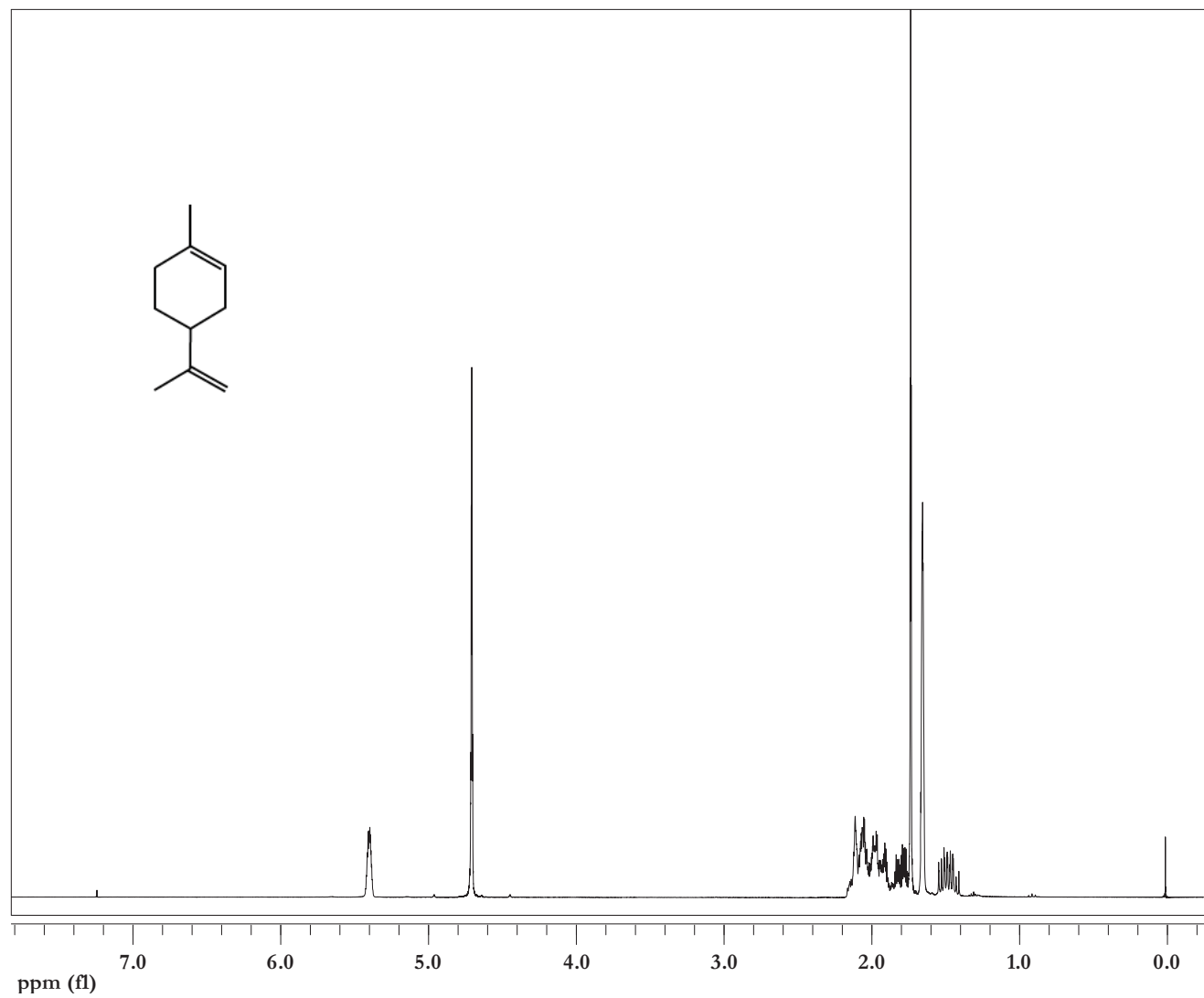


Figura 53. Espectro de RMN-<sup>1</sup>H (300MHz, CDCl<sub>3</sub>, ppm) del *d*-limoneno.

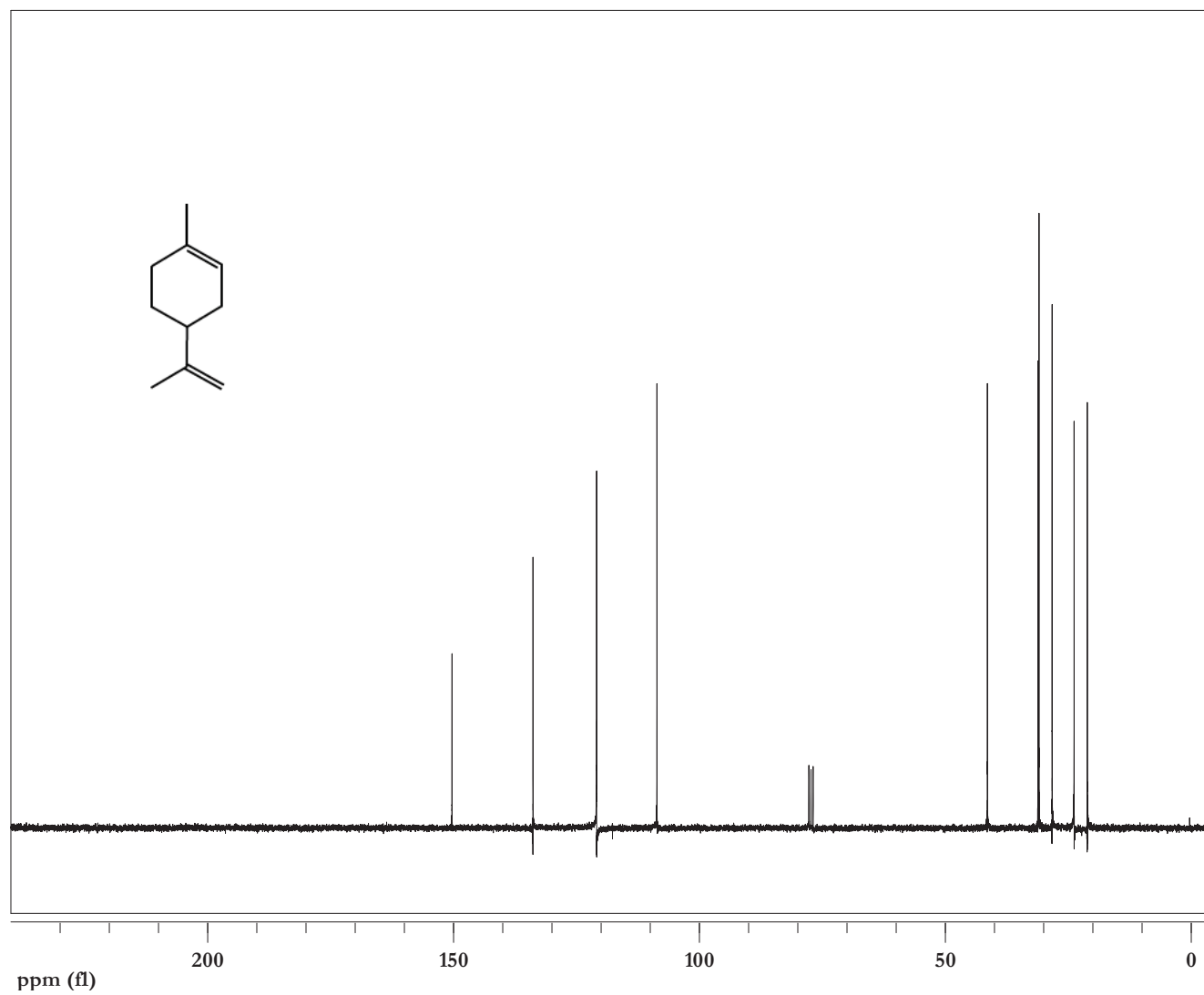


Figura 54. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del *d*-limoneno.



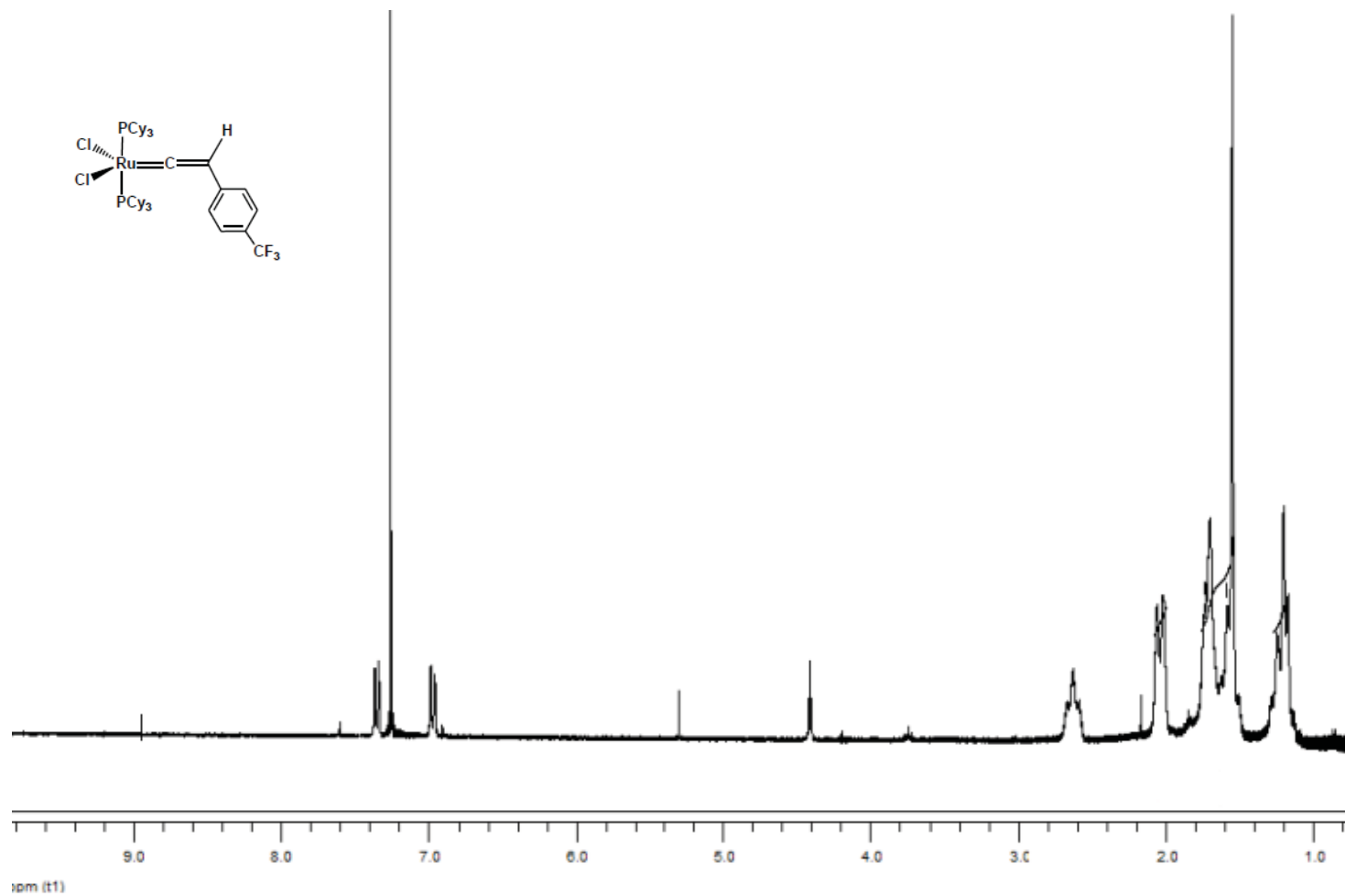


Figura 55. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del vinilideno de rutenio (III).

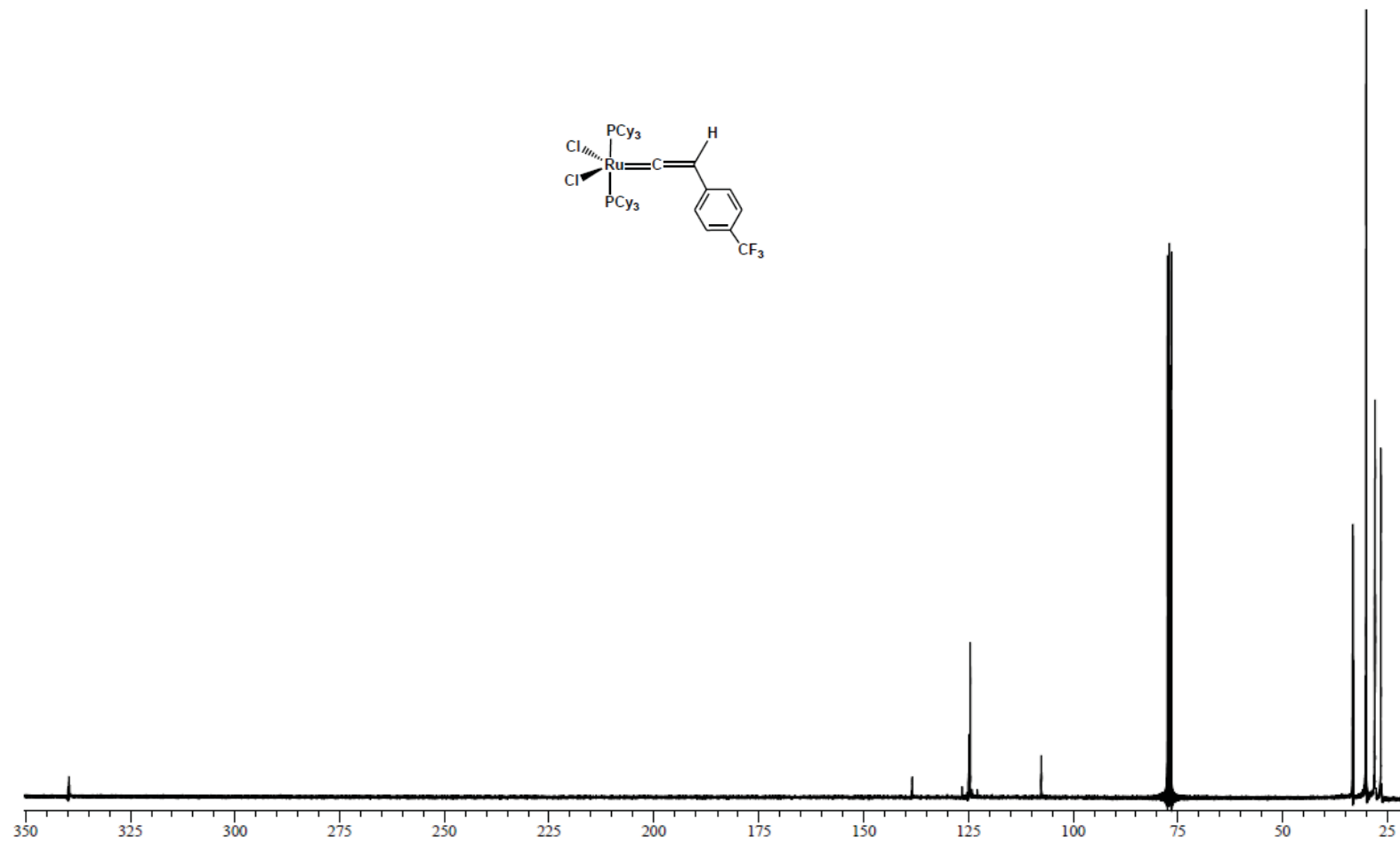


Figura 56. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del catalizador vinilideno de rutenio (III) [23].

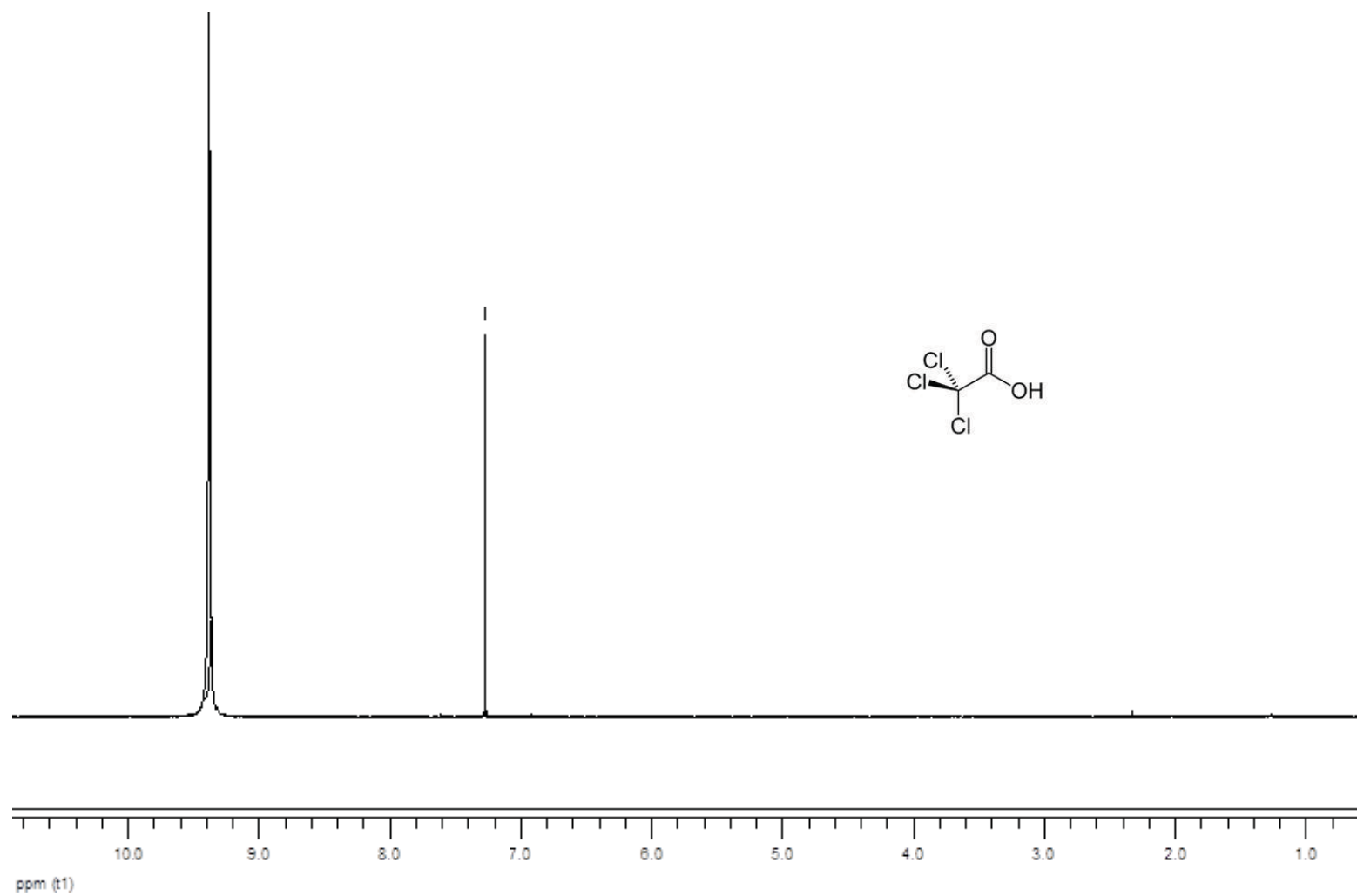


Figura 57. Espectro de RMN- $^1\text{H}$  (300MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del ácido tricloroacético.

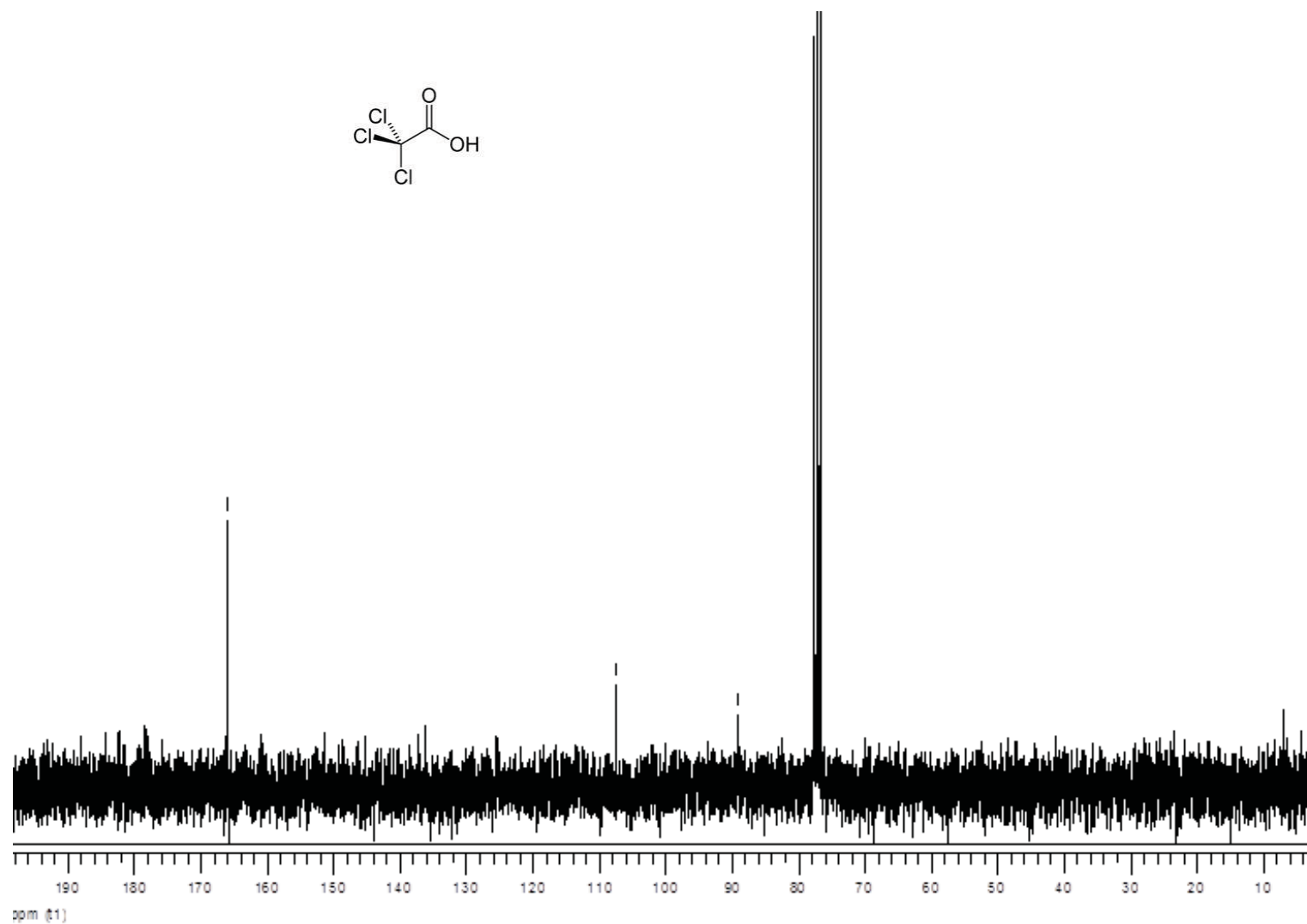


Figura 58. Espectro de RMN- $^{13}\text{C}$  (75MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ppm) del ácido tricloroacético.

## ANEXO C

### ESPECTROS DE INFRARROJO (FT-IR)

1. *Catalizador vinilideno de rutenio (III)*



2. *Ácido Tricloroacético*

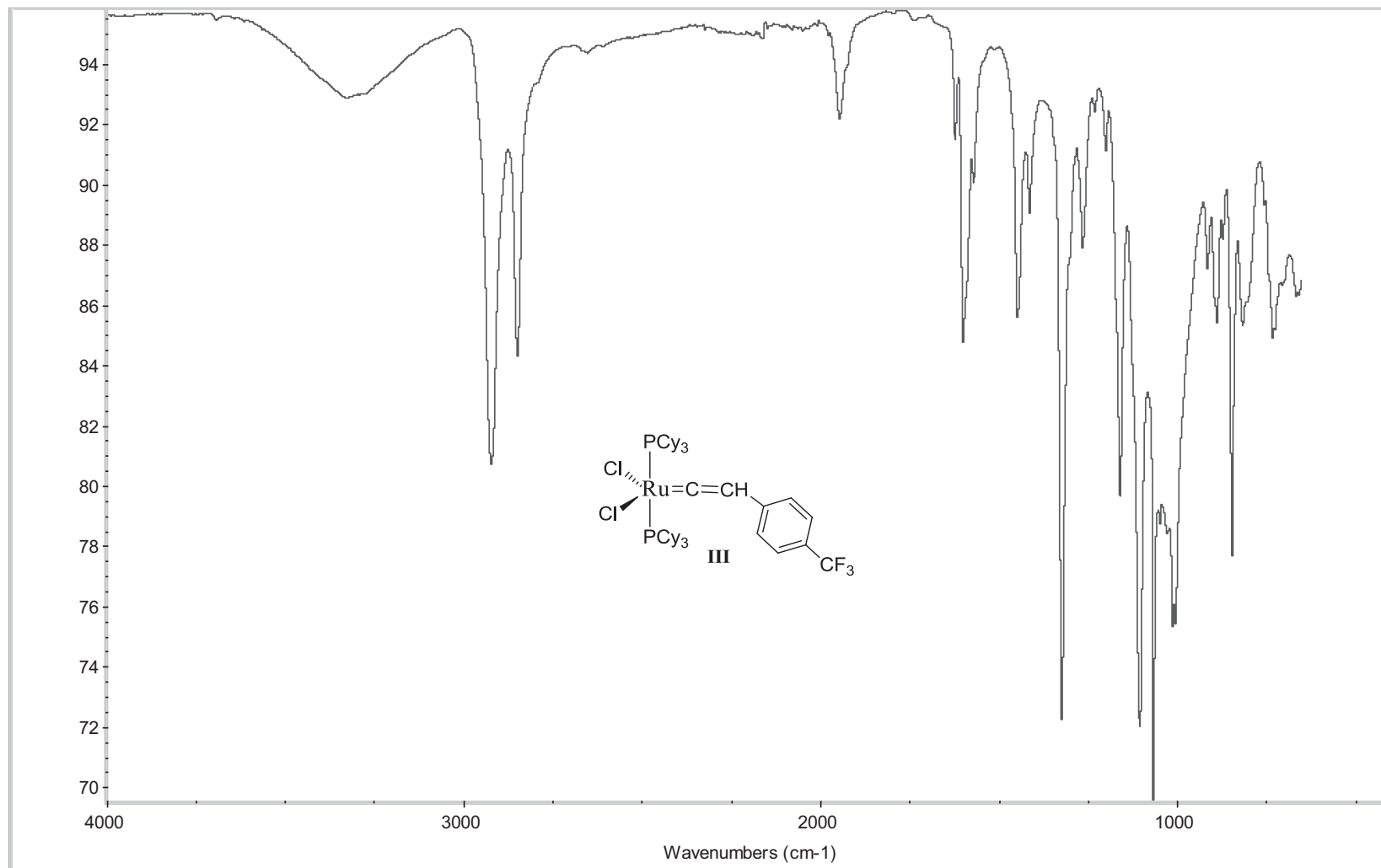


Figura 59. Espectro FT-IR del catalizador vinilideno de rutenio (III).

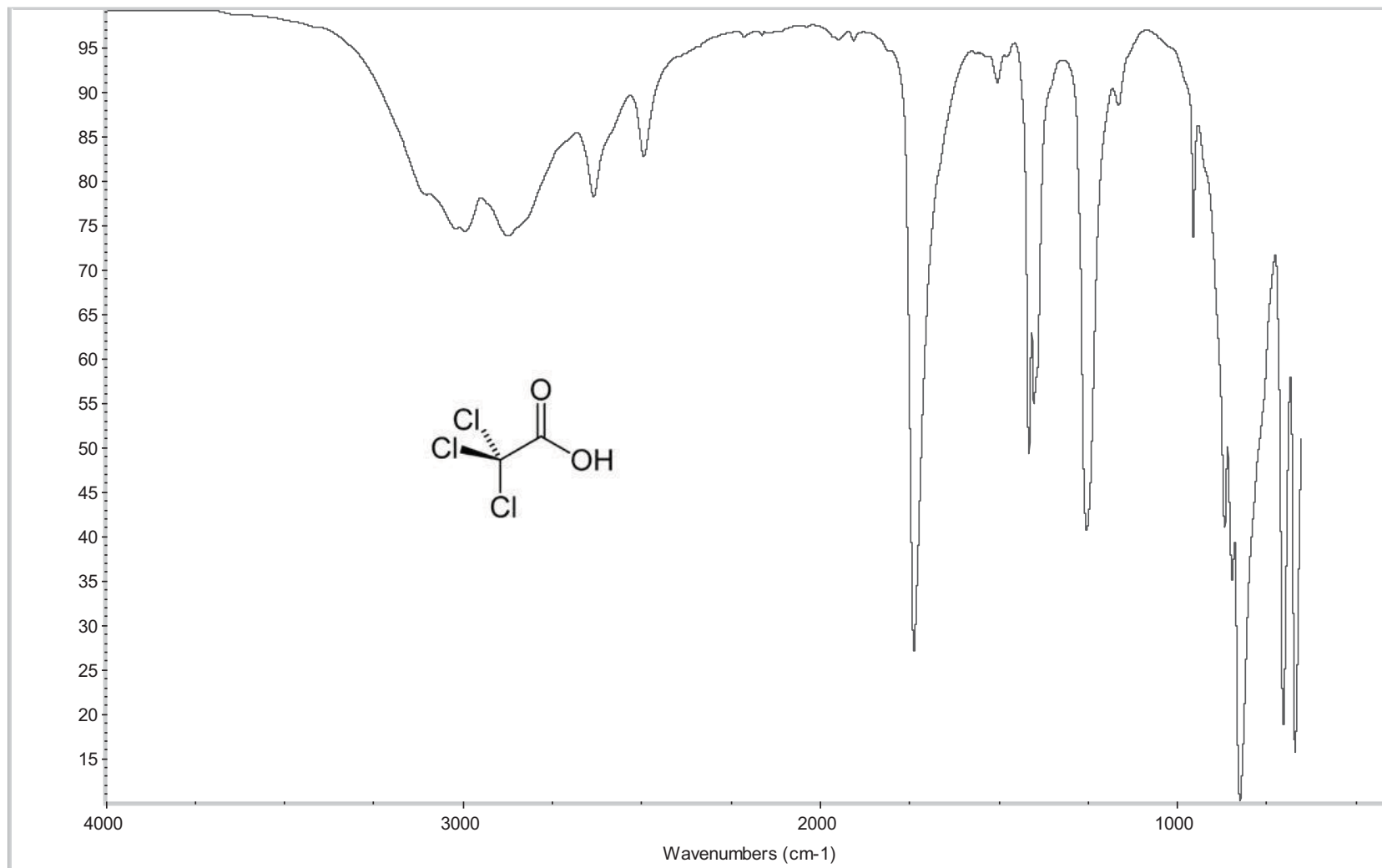


Figura 60. Espectro FT-IR del co-catalizador ácido tricloroacético.

## ANEXO D

## GC-MS (EI)

Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico.

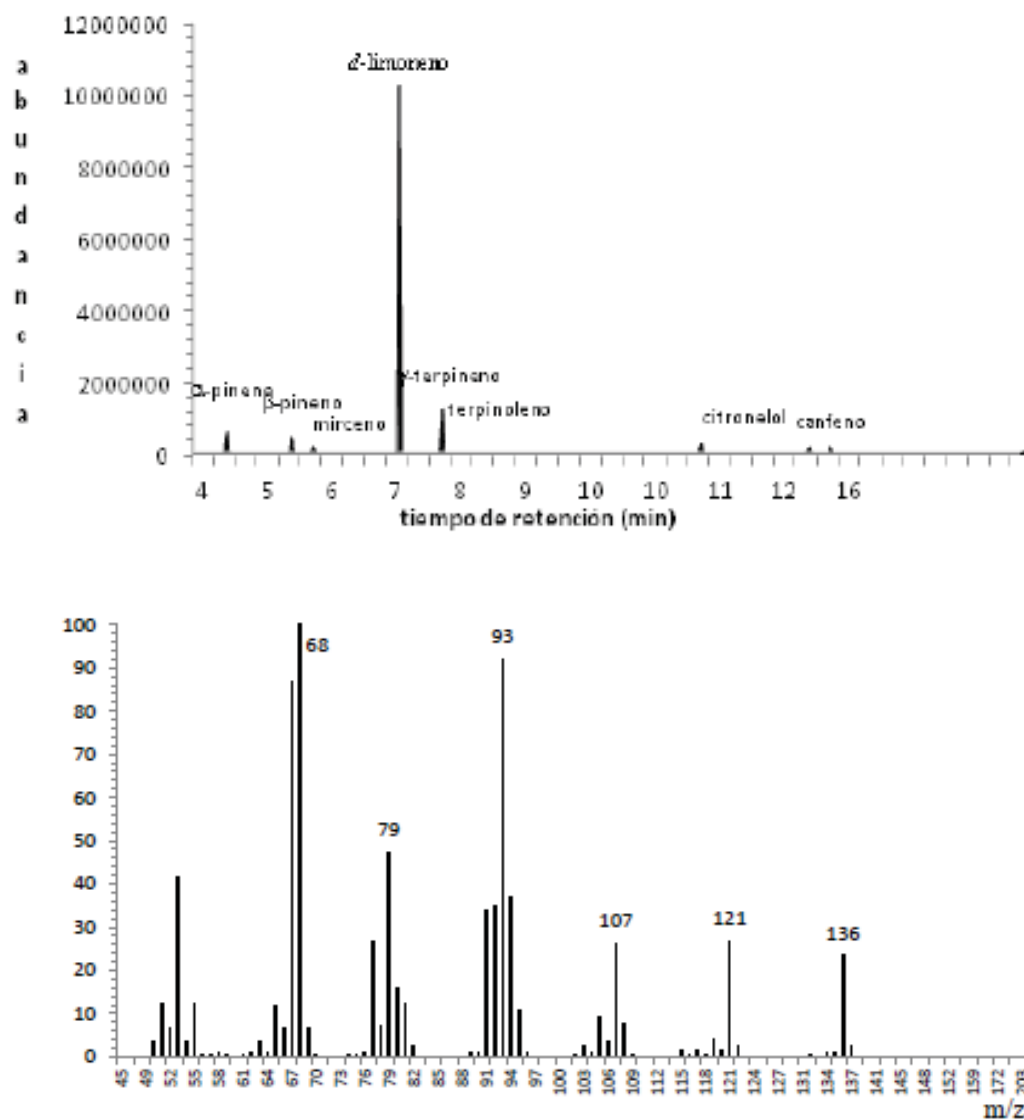


Figura 61. Cromatograma del aceite de mandarina y espectro de masas del  $d$ -limoneno [23].



Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico.

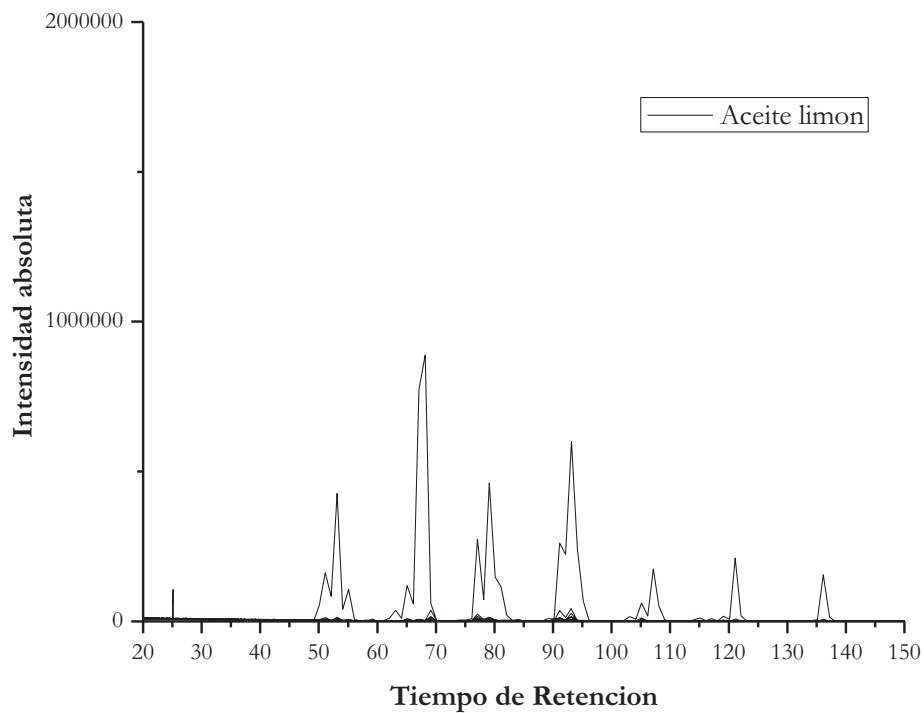


Figura 62. Cromatograma del aceite de limón.

Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico.

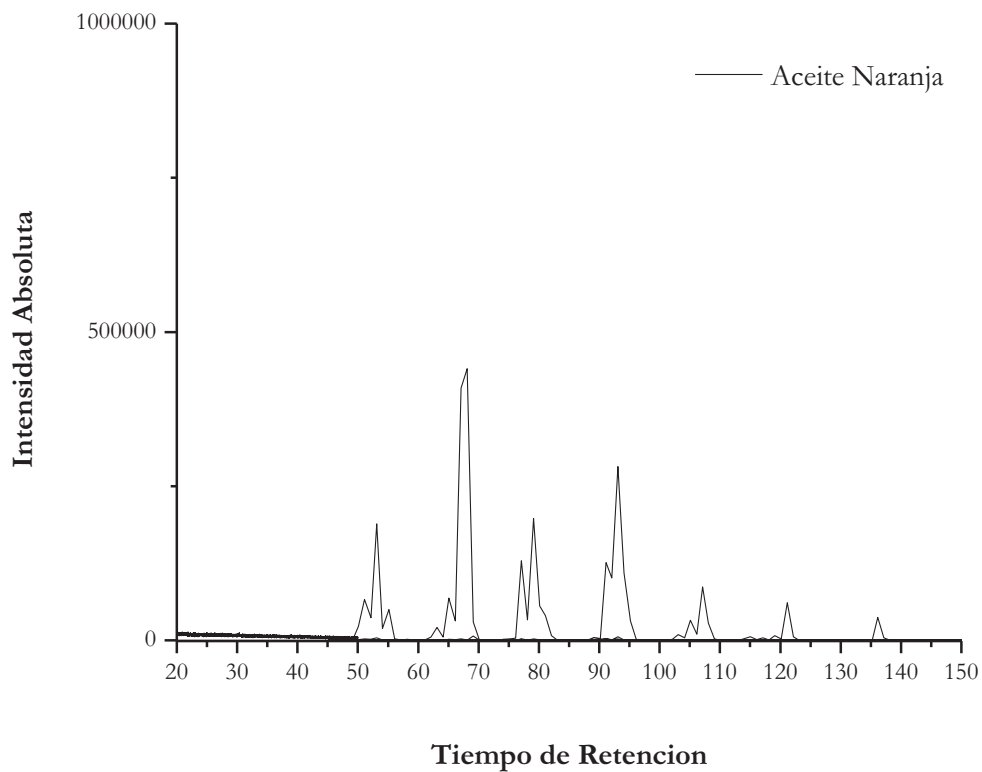


Figura 63. Cromatograma del aceite de naranja.