



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

OBTENCIÓN DE PRODUCTOS BIEN DEFINIDOS POR
DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS CRUZADA DEL CIS-1,4-
POLIBUTADIENO CON ACEITE DE RICINO (*RICINUS COMMUNIS*)

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

PRESENTA:

Rocio Ramírez Álvarez

Tutor:

Dra. Selena Gutiérrez Flores



Ciudad Universitaria, CDMX.

AÑO 2018



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.

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Jesús Gracia Mora
VOCAL: Dr. Daniel Méndez Iturbide
SECRETARIO: Dra. Selena Gutiérrez Flores
1er. SUPLENTE: Dra. Guillermina Yazmín Arellano Salazar
2° SUPLENTE: M. en C. Alberto Colín Segundo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 110 (Química Sostenible), sótano de Unidad de Posgrado, Facultad de Química, UNAM

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Selena Gutiérrez Flores

SUSTENTANTE:

Rocio Ramírez Álvarez

“Investigación realizada gracias al Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT) de la UNAM, clave del programa IA208716, agradezco a la DGAPA-UNAM la beca recibida”.

Algunos resultados de ésta investigación fueron presentados en:

- International Conference of Polymers and Advanced Materials POLYMAT-2017, que se llevó a cabo del 15-19 Octubre 2017 en Huatulco, México “Castor oil (*Ricinus communis*): renewable resource for cross-metathesis degradation of *cis*-1,4-polibutadiene”.
- Jornada de la investigación e innovación 2017, Facultad de Química, UNAM “Aceite de ricino (*Ricinus communis*): fuente renovable para la degradación vía metátesis cruzada del *cis*-1,4-polibutadieno”.

Contenido

Abreviaciones

Indice de Figuras

Indice de Esquemas

Indice de Tablas

Resumen.....	1
Introducción.....	2
Objetivos.....	3
Capítulo 1. Antecedentes.....	4
1.1 Polibutadieno.....	4
1.1.1 Generalidades.....	4
1.1.2 Estructura y propiedades.....	4
1.1.3 Obtención.....	5
1.1.4 Usos.....	6
1.2 Aceite de ricino.....	6
1.2.1 Generalidades.....	6
1.2.2 Estructura y propiedades.....	7
1.2.3 Obtención.....	7
1.2.4 Usos.....	8
1.3 Metátesis olefínica.....	9
1.4 Mecanismo de metátesis olefínica.....	12
1.5 Catalizadores para metátesis olefínica.....	13
1.6 Reciclaje de hules.....	20
1.7 Degradación de hules vía metátesis cruzada.....	21
1.8 Biocombustibles.....	23
1.8.1 Obtención.....	24
1.8.2 Usos.....	25

1.9 Oligómeros telequéricos.....	26
1.9.1 Obtención.....	26
1.9.2. Usos.....	27
1.10 Peso molecular.....	29
Capítulo 2. Sección Experimental.....	31
2.1 Reactivos y equipos.....	31
2.1.1 Reactivos.....	31
2.1.2 Equipos.....	31
2.2 Degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno	
con aceite de ricino.....	33
2.2.1 Estudio del catalizador.....	33
2.2.2 Control del peso molecular.....	34
2.2.3 Estudio cinético.....	34
2.3 <i>Self</i> -metátesis del ricinoleato de metilo.....	35
2.3.1 Obtención de ricinoleato de metilo.....	35
2.3.2 <i>Self</i> -metátesis de ricinoleato de metilo.....	35
2.4 Degradación de PB con distintos ATC derivados del aceite	
de ricino.....	36
2.4.1 Obtención de ácido ricinoléico.....	36
2.4.2 Estudio de degradaciones de PB con diferentes ATC.....	36
2.5 Degradación de PB con aceite de ricino para obtención de	
Biocombustibles.....	37
2.5.1 Obtención de biocombustibles.....	37
2.5.2 Caracterización de muestras de biocombustibles.....	37
Capítulo 3. Resultados y Discusión.....	40
3.1 Caracterización de materias primas.....	40
3.1.1 Caracterización del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.....	40
3.1.2 Caracterización del aceite de ricino.....	41

3.2 Estudio de la degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno con aceite de ricino.....	45
3.2.1 Estudio del catalizador.....	54
3.2.2 Control del peso molecular.....	55
3.2.3 Estudio cinético.....	59
3.3 <i>Self</i> -metátesis de ricinoleato de metilo.....	62
3.3.1 Obtención de ricinoleato de metilo.....	62
3.3.2 <i>Self</i> -metátesis de ricinoleato de metilo.....	64
3.4 Degradaciones de PB con distintos ATC derivados del aceite de ricino.....	66
3.4.1 Obtención de ácido ricinoléico.....	67
3.4.2 Estudio de degradaciones de PB con diferentes ATC.....	69
3.5 Degradación de PB con aceite de ricino para obtención de Biocombustibles.....	71
Capítulo 4. Conclusiones.....	75
Capitulo 5. Referencias Bibliográficas.....	76

Abreviaturas

ADMET	Polimerización metatésica de dienos acíclicos
ATC	Agente de transferencia de cadena
cat	Catalizador
[C=C]/cat	Relación de dobles enlaces/catalizador
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
CM	Metátesis cruzada
Cp	Ciclopentadienilo
Cy	Cyclohexil
FT-IR	Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier
GC-MS	Cromatografía de Gases acoplada a Espectrometría de Masas
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
μ	Viscosidad cinemática
Mn	Peso molecular promedio en número
Mw	Peso molecular promedio en peso
MW	Peso molecular
Mw/Mn	Índice de polidispersidad
PB	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno
Ph	Fenil
ppm	Partes por millon
PU	Poliuretano
RCM	Ciclización metatésica de olefinas lineales
RMN ¹ H	Resonancia magnética nuclear de de protón
ROM	Metátesis por apertura de anillo
ROMP	Polimerización metatésica por apertura de anillo
SBR	Hule estireno-butadieno
Tg	Temperatura de transición vítrea
THF	Tetrahidrofurano
TMS	Tetrametilsilano

Índice de Figuras

Figura 1. Curva de calibración para la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC).....	33
Figura 2. Espectro de RMN ¹ H del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno(PB) (TMS, 300 MHz, CDCl ₃).....	40
Figura 3. Espectro de RMN ¹ H de aceite de ricino (TMS, 300 MHz, CDCl ₃).....	41
Figura 4. Espetro de IR-FT del aceite de ricino.....	42
Figura 5. Cromatograma de la composición de ácidos grasos del aceite de ricino, determinada por GC-MS.....	43
Figura 6. Espectros de RMN ¹ H del aceite de ricino (a) y oligómeros de degradación vía metátesis del PB y su posterior transesterificación, empleando aceite de ricino como ATC y disolvente verde (<i>reacción 2</i> , Tabla 4).....	49
Figura 7. Espectro de FT-IR de los productos de degradación vía metátesis de PB con aceite de ricino y su posterior transesterificación (<i>reacción No. 2</i> , Tabla 4) (a) y aceite de ricino (b).....	50
Figura 8. Cromatograma de productos de degradación vía metátesis y posterior transesterificación de la reacción No. 2 (Tabla 4).....	51
Figura 9. Cromatogramas obtenidos por GPC de los productos de degradación vía metátesis de PB, con aceite de ricino, según las relaciones hule/ATC de 1:1 (reacción 1), 5:1 (reacción 3) y 50:1 (reacción 6); de la Tabla 6.....	57
Figura 10. Espectro RMN ¹ H de reacción de degradación vía metátesis del PB con relación Hule/ATC de 50:1 (a) y con relación Hule/ATC de 1:1 (b), productos ya transesterificados.....	58
Figura 11. Dependencia del peso molecular (MW) con la relación Hule/ATC (datos tomados de Tabla 6).....	59
Figura 12. Variación del peso molecular de los productos de degradación en función del tiempo, obtenidos por GPC (Datos tomados de la Tabla 7).....	61

Figura 13. Espectro RMN ^1H de (a) aceite de ricino y (b) reacción No. 1 de cinética de degradación (Tabla 7).....	62
Figura 14. Espectro de RMN ^1H del éster ricinoleato de metilo (TMS, CDCl_3 , 300 MHz).....	63
Figura 15. Espectro de masas del ricinoleato de metilo.....	64
Figura 16. Espectro de RMN ^1H de productos de <i>self</i> -metátesis del ricinoleato de metilo (TMS, CDCl_3 ,300 MHz).....	66
Figura 17. Espectro de RMN ^1H de ácido ricinoleico, obtenido por reacción de saponificación del aceite de ricino (CDCl_3 , 300 MHz).....	67
Figura 18. Cromatograma de los productos de saponificación del aceite de ricino.....	68

Índice de Esquemas

Esquema 1. Estructura del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno.....	4
Esquema 2. Estructura de triéster del ácido ricinoléico.....	7
Esquema 3. Reacción general de metátesis olefínica.....	9
Esquema 4. Tipos de reacciones de metátesis olefínica.....	11
Esquema 5. Mecanismo de reacción de metátesis olefínica.....	12
Esquema 6. Metátesis de isobuteno catalizada por complejo de tungsteno-carbeno.....	13
Esquema 7. Reacción de dimerización de olefinas catalizadas por $[Ta(CH_2CMe_3)_3(=CHCMe_3)]$	15
Esquema 8. Estructura del "catalizador de Schrock".....	16
Esquema 9. Catalizador Grubbs de primera generación $[(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh]$ (a) y catalizador Grubbs de segunda generación $[1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno](PCy_3)Cl_2Ru=CHPh$ (b).....	18
Esquema 10. Catalizador Grubbs-Hoveyda primera generación (a) y catalizador Grubbs-Hoveyda de segunda generación (b).....	19
Esquema 11. Nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno.....	20
Esquema 12. Transesterificación de triglicéridos de aceites vegetales para obtención de biodiesel.....	25
Esquema 13. Reacción general de síntesis de poliuretanos.....	28
Esquema 14. Reacciones que se llevaron a cabo para la determinación del índice de yodo.....	38
Esquema 15. Reacción general de degradación vía metátesis del <i>cis</i> -1,4-polibutadieno con aceite de ricino como ATC y su posterior transesterificación por catálisis homogénea básica. Catalizador I $[(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy_3)Cl_2Ru=CHPh]$	46
Esquema 16. Productos de <i>self</i> -metátesis del ricinoleato de metilo.....	65

Índice de Tablas

Tabla 1. Variación de la reactividad de grupos funcionales de acuerdo al metal de transición empleado.....	17
Tabla 2. Métodos para la determinación de peso molecular de polímeros y oligómeros.....	30
Tabla 3. Composición de los triésteres de ácidos grasos del aceite de ricino, determinada por GC-MS.....	44
Tabla 4. Degradación vía metátesis de PB con aceite de ricino como ATC y disolvente verde, empleando una relación molar Hule/ATC= 1:1 y diferentes relaciones molares [C=C]/cat (oligómeros transesterificados).....	48
Tabla 5. Productos de degradación de PB con aceite de ricino y su posterior transesterificación (<i>reacción No. 2, Tabla 4</i>).....	53
Tabla 6. Degradación vía metátesis del PB con aceite de ricino como ATC y disolvente verde, empleando una relación molar [C=C]/cat =1,000:1 y diferentes relaciones molares Hule/ATC (oligómeros transesterificados).....	56
Tabla 7. Cinética de degradación vía metátesis de PB con aceite de ricino como ATC, con relación molar [C=C]/cat = 1000:1 y relación molar Hule/ATC= 5:1 ([PB]= 3% m/v en dicloroetano).....	60
Tabla 8. Identificación de los productos de saponificación del aceite de ricino, determinados por GC-MS.....	69
Tabla 9. Degradación vía metátesis del PB con diferentes ATC: aceite de ricino(A), ricinoleato de metilo(B) y ácido ricinolerico(C) con relación molar [C=C]/cat =1000:1 y relación molar Hule/ATC=1:1.....	71
Tabla 10. Pruebas para caracterización de los productos de degradación vía metátesis y transesterifiación, para evaluar su potencial aplicación como biocombustibles.....	74

Resumen

En este proyecto se estudió la degradación del hule sintético *cis*-1,4-polibutadieno (PB) vía metátesis olefínica, empleando aceite de ricino como agente de transferencia de cadena (ATC) y disolvente verde al mismo tiempo, con la finalidad de obtener productos con peso molecular controlado, estructura bien definida y con posible aplicación en productos del alto valor comercial. Para acelerar el proceso de degradación se empleó un complejo alquilideno a base de rutenio de segunda generación en distintas relaciones molares [C=C]/cat= 500:1, 1000:1, 2000:1, 4000:1 y 10000:1.

Para el estudio del control del peso molecular de las degradaciones se emplearon distintas relaciones molares Hule/ATC de 1:1, 2:1, 5:1, 10:1, 20:1 y 50:1. Asimismo, se realizó un estudio cinético con relación molar hule/ATC de 5:1 con [PB]= 3 % en dicloroetano. Los productos de degradación fueron transesterificados vía catálisis alcalina y se caracterizaron por FT-IR, RMN ¹H, GPC y GC-MS.

Además de emplear aceite de ricino como ATC, se realizaron degradaciones de PB con compuestos derivados de éste aceite, es decir el ricinoleato de metilo y el ácido ricinoléico, los cuales fueron obtenidos previamente por reacción de transesterificación y saponificación/acidificación, respectivamente. Los productos fueron caracterizados por RMN ¹H y GPC.

Finalmente, se realizaron degradaciones de PB vía metátesis empleando relaciones molares Hule/ATC de 1:1, 1:2 y 1:3. Los productos fueron transesterificados y caracterizados por las pruebas de densidad, viscosidad cinemática (μ), número de cetano e índice de yodo para estudiar las propiedades de los productos como biocombustibles.

Introducción

En los últimos años el uso de hules tanto naturales como sintéticos ha ido en aumento debido a la gran variedad de aplicaciones que se les puede dar. En el año 2016 la producción mundial de ambos tipos de hule incrementó, registrándose una producción cercana a 26 millones de toneladas. Lo anterior representa un grave problema ambiental, ya que la mayor parte del hule desechado no se procesa, ni se le aplica tratamiento alguno, generando así otra fuente para la acumulación de desechos.

Para solucionar este problema, surgió como alternativa la degradación de hules naturales y sintéticos vía metátesis olefínica. Las degradaciones vía metátesis olefínica presentan grandes ventajas en comparación a otros procesos de degradación, tales ventajas son la obtención de oligómeros con estructura y peso molecular controlado, y la conservación de los dobles enlaces en los productos.

Este proyecto se enfocó en la degradación vía metátesis cruzada del *cis*-1,4-polibutadieno (segundo hule sintético de mayor producción mundial), empleando un recurso natural renovable y de fácil accesibilidad: el aceite de ricino. El empleo de este aceite es un punto clave en este proyecto debido a que el uso de fuentes de origen natural y renovable, es una de las principales características de un proceso sustentable, que permita la conservación de los recursos naturales y la contribución al cuidado del medio ambiente.

Para la realización de éste proyecto, se tomó en cuenta el uso del *cis*-1,4-polibutadieno como un modelo de hule de desecho al que no solo se le puede dar un tratamiento de degradación sino que también se le puede dar un reuso. Es decir, que los productos de degradación tengan alguna utilidad de alto valor comercial. Los productos de alto valor comercial considerados en este proyecto son los oligómeros hidroxitequéricos (precursores para la síntesis de poliuretanos) y los biocombustibles.

Objetivos

Objetivo general

- Estudiar la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno (PB) en presencia de aceite de ricino como ATC y disolvente verde para obtener productos con estructura bien definida, peso molecular controlado y alto valor comercial.

Objetivos particulares

- Determinar si el aceite de ricino es un agente de transferencia de cadena (ATC) eficaz para la degradación via metátesis del *cis*-1,4 polibutadieno.
- Estudiar la eficiencia de diferentes ATC derivados del aceite de ricino (aceite de ricino, ricinoleato de metilo y ácido ricinoléico) en las degradaciones vía metátesis de *cis*-1,4-polibutadieno.
- Sintetizar oligómeros *bis*- hidroxitelequéricos por degradación via metátesis de *cis*-1,4-polibutadieno en presencia de aceite de ricino.
- Transesterificar los oligómeros de degradación via metátesis de *cis*-1,4-polibutadieno con aceite de ricino y evaluar su uso potencial como biocombustibles.

Capítulo 1. Antecedentes

1.1 Polibutadieno

1.1.1 Generalidades

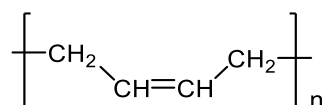
A principios del siglo XX la única fuente de hule provenía de los árboles (hule natural). Una gran variedad de elastómeros fueron sintetizados a los largo de los años para sustituir propiedades que el hule natural no podía mejorar. Algunas de esas deficiencias son la poca resistencia al calor, a la luz, a disolventes orgánicos, desgaste con oxígeno y ozono. A inicios de 1900 el químico ruso Ivan Kondakov sintetizó un hule metílico a partir de la polimerización de dimetilbutadieno. Mas tarde en el año 1910, el químico ruso, Sergey Lebedev sintetizó por primera vez polibutadieno empleando metales alcalinos como catalizadores. Finalmente, en 1961 el polímero *cis*-1,4-polibutadieno fue producido por la compañía Phillips Petroleum usando catalizadores tipo Ziegler-Natta, tales como $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_4\text{H}_{10})$ [1].

Las principales compañías productoras de aproximadamente el 50 % de la demanda mundial de polibutadieno son Bayer (17%), Goodyear (13%), Michelin (11%) y Bridgeston/Firestone (8%). El polibutadieno representa el segundo lugar a nivel mundial, en hule sintético producido, después del hule estireno-butadieno (SBR).

En el año 2000 el consumo aproximado de polibutadieno ascendió a 1,953,000 toneladas a nivel mundial [2].

1.1.2 Estructura y propiedades

El polibutadieno es un polímero dieno, es decir, un polímero obtenido a partir de un monómero (1,3-butadieno) que contiene dos dobles enlaces carbono-carbono (Esquema 1).



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

El polibutadieno tiene alta elasticidad, pequeña acumulación de calor, resistencia a la oxidación, resistencia a la abrasión, especialmente en llantas bajo condiciones severas.

Tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de $-100\text{ }^\circ\text{C}$, por lo que a temperatura ambiente presenta propiedades de elastómero (elasticidad instantánea, capaz de deformarse y recuperarse casi ilimitadamente) [3].

1.1.3 Obtención

La polimerización del 1,3-butadieno se lleva a cabo empleando un complejo de metal de transición (polimerización con catalizadores de Ziegler–Natta) o un metal-alquilo (polimerización aniónica) como catalizador. Se emplean disolventes como hexano, ciclohexano, benceno o tolueno para el control del calor generado y para disminuir la viscosidad de el polímero en el reactor. Como productos se obtienen varios isómeros de polibutadieno que difieren en la posición de la inserción (1,2 y 1,4) [4].

Empleando los catalizadores de tipo Ziegler-Natta, el 1,3-butadieno polimeriza en solución de manera estereoespecífica, con metales de transición de los grupos 4B a 8B y compuestos de metales de los grupos 1A a 3A por ejemplo el $\text{Ti}(\text{X})_4+\text{AlR}_3$. La proporción de cada isómero depende del metal de transición empleado, el sistema $[\text{Ti}]_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, produce polibutadieno con alto contenido en configuración *cis* (95%) y si se usa $\text{V}(\text{acac})_3\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, se obtiene polibutadieno con configuración predominantemente *trans* (95%). El contenido de 1,2-polibutadieno en ambos casos es inferior al 10%.

De igual forma si se emplean otros metales de transición se puede modificar la ramificación de las cadenas. En el caso de utilizar N neodimio (Nd) se obtiene un polímero con una estructura lineal, con cobalto (Co) se obtiene un polímero ramificado, con baja viscosidad, y con níquel (Ni) se obtiene un polímero con nivel intermedio de ramificación.

Por otro lado, la polimerización aniónica emplea como catalizador alquil litio para producir polibutadieno en configuración *cis*-1,4 (40 %), *trans*-1,4 (50 %) y 1,2 (10 %). Si se adiciona tetrahidrofurano o hexano se produce principalmente *trans*-1,4-PB y si se utiliza tolueno se produce *cis*-1,4-PB [5].

1.1.4 Usos

El 75% de producción total del polibutadieno es empleado para la fabricación de neumáticos al mezclarse con caucho natural y SBR, confiriendo una buena resistencia a la abración. El otro 25% de la producción está destinado a la fabricación de núcleos sólidos de pelotas de golf, a la fabricación del copolímero butadieno-estireno (SBR), como aditivo para la mejora de plásticos, en correas, mancuernas, piezas de automovil, juguetes y tuberías; debido a que tiene mayor resistencia a las bajas temperaturas[3].

1.2 Aceite de ricino

1.2.1 Generalidades

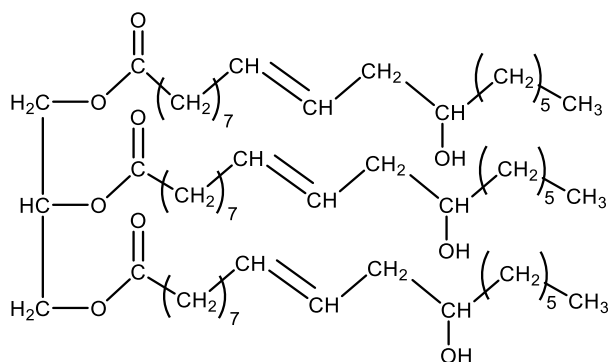
El aceite de ricino, también conocido como aceite de higuera, es obtenido a partir de las semillas de la planta *Ricinus communis*, encontrándose presente en 40-50% de ésta. La especie *Ricinus communis*, es una planta oleaginosa que se distribuye en regiones tropicales, subtropicales y que se adapta a climas templados. Requiere de una temperatura entre 20 y 26 °C, con poca humedad.

Anualmente, se procesan 1 millón de toneladas de semillas de ricino para satisfacer una demanda de 450 mil toneladas de aceite, con un valor mayor a 400 millones de dólares. Los mayores productores de aceite de ricino son la India, seguido de China y Brasil. El aceite de ricino se cultiva en menor proporción en otros países incluidos México, Colombia, América central, Pakistán, Irán y Turquía [6].

1.2.2 Estructura y propiedades

El aceite de ricino es un líquido amarillo pálido o casi incoloro, de sabor agrio y olor característico. Contiene una alta concentración de hidroxiaácido graso, confiriéndole una viscosidad mayor que otros aceites vegetales. Es resistente a las bajas temperaturas, es miscible en metanol, etanol y acetona. Tiene una composición de triglicéridos de 89.0% del ácido ricinoléico (ácido *cis*-12-hidroxióctadeca-9-enoico), 4.2% del ácido linoléico, 3.0% del ácido oléico, 1.0% del ácido esteárico, 1.0% del ácido palmítico, 0.7% del ácido dihidroxiesteárico, 0.3% ácido linolénico y 0.3% ácido eicosanóico [7] .

En el Esquema 2 se muestra la estructura del triéster del ácido ricinoléico, el principal componente del aceite de ricino.



Esquema 2. Estructura de triéster del ácido ricinoléico.

1.2.3 Obtención

El aceite es extraído de las semillas de la planta por dos métodos: presión mecánica y extracción por disolventes.

En el método de presión mecánica, las semillas son trituradas y secadas para quitar humedad. Posteriormente son colocadas en una prensa hidráulica, donde es extraído alrededor de 45% de aceite.

Con el método de extracción por disolventes, las semillas trituradas son colocadas en un soxhlet y se adiciona el disolvente (heptano, hexano o éteres de petróleo). El

refinamiento del aceite incluye: filtración de sólidos y materia coloidal, neutralización de ácidos grasos libres con álcali, remoción de materia colorante por blanqueamiento y finalmente la deodorización por tratamiento con vapor a alta temperatura y baja presión. El porcentaje de extracción de aceite por éste método es del 95% [8].

1.2.4 Usos

La semilla de ricino no es comestible debido a que contiene alergénicos que provocan dolor abdominal, vómito y diarrea. Desde la antigüedad el aceite de ricino se utilizaba por los egipcios como ungüento para erupciones cutáneas y en los embalsamientos. Durante la segunda Guerra Mundial muchas compañías estadounidenses prepararon ricina (conocida en documentos secretos como agente W), una de las toxinas citotóxicas más potentes, para usarse como polvo tóxico y recubrimiento en balas. A diferencia de las semillas, el aceite puro sí puede ser utilizado como laxante [9].

En la actualidad el aceite de ricino se emplea como plastificante, lubricante hidráulico, en el tratamiento de cueros, surfactante, emoliente en cosméticos, emulsificante en la industria alimenticia, componente en capas protectoras de tabletas, desinfectantes domésticos, pinturas, barnices, entre otros [10].

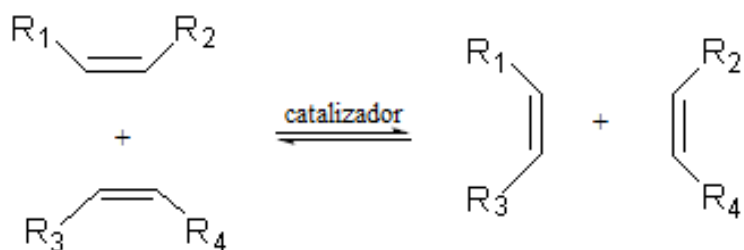
El aceite de ricino es una importante fuente renovable de monómeros para producción de polímeros (por ejemplo el Nylon 11) debido a la presencia de un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo y un doble enlace en su estructura.

Siendo un polialcohol natural, el aceite de ricino reacciona con agentes entrecruzantes los cuales incluyen ácidos carboxílicos dibásicos y diisocianatos. Los diisocianatos son de los agentes entrecruzantes más importantes debido a que la reacción con los grupos hidroxilo (-OH) del aceite de ricino produce poliuretanos [11].

De igual manera la presencia de un grupo carboxilo en la cadena provoca que sea susceptible a reacciones de transesterificación con alcoholes para formar alquil ésteres, los cuales se emplean como biocombustibles.

1.3 Metátesis olefínica

La palabra metátesis proviene del griego *meta* (cambio) y *tithemi* (lugar). Químicamente, este término se refiere al cambio de lugar de átomos entre dos moléculas. La metátesis olefínica consiste en un intercambio de átomos de carbono alrededor de los dobles enlaces en dos olefinas. En el Esquema 3 se muestra el esquema general de la reacción de metátesis olefínica. Es importante señalar que estas reacciones son reversibles, sin embargo la reacción se puede manejar correctamente si una de las olefinas del producto es fácil de remover. Además, otra característica muy importante de la metátesis olefínica es la conservación de los dobles enlaces en los productos de reacción [12].

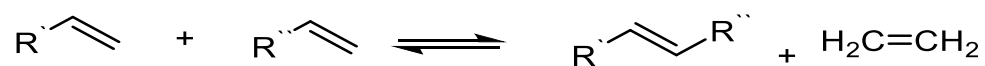


Esquema 3. Reacción general de metátesis olefínica.

La primera reacción de metátesis fue descubierta en 1957 por Herbert. S. Eleuterio (Dupont Petrochemical en Wilmington, Delaware) al pasar una corriente de propileno sobre un catalizador derivado de molibdeno [Mo(CO)₆] sobre alúmina, obteniendo un copolímero de polipropileno y etieno [13].

El nombre de metátesis olefínica fue acuñado hasta 1967 por Calderón y colaboradores (Phillips Petroleum Company), describiendo la desproporción de olefinas con catalizadores de hexacarbonil molibdeno, hexacarbonil tungsteno y óxidos de molibdeno soportados en alúmina, del tipo WCl_6 (o $MoCl_5$) + AlX_nR_{3-n} (o SnR_4) [14]. Los diferentes tipos de metátesis olefínica son: desproporción de olefinas acíclicas o metátesis cruzada (**cross metathesis, CM**), ciclización vía metátesis de olefinas lineales (**ring-closing metathesis, RCM**), metátesis por apertura de anillo (**ring-opening metathesis, ROM**), polimerización vía metátesis de dienos acíclicos (**acyclic diene metathesis polymerization, ADMET**), polimerización vía metátesis por apertura de anillo (**ring-opening metathesis polymerization, ROMP**) y degradación vía metátesis de polímeros insaturados (intramolecular e intermolecular). De igual forma se pueden obtener productos al reaccionar una olefina consigo misma, a esta reacción en específico se le conoce como *self*-metátesis. En el Esquema 4 se muestran las reacciones de metátesis olefínica mencionadas.

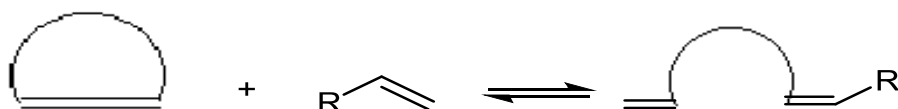
Metátesis cruzada (CM)



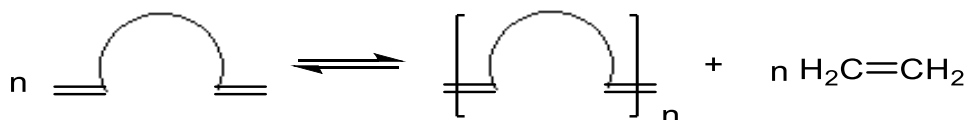
Ciclización metatésica de olefinas lineales (RCM)



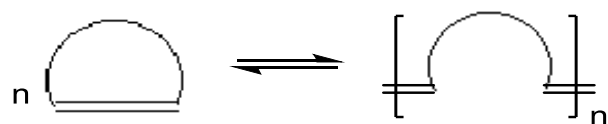
Metátesis por apertura de anillo (ROM)



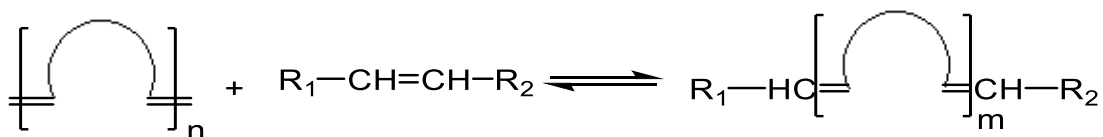
Polimerización metatésica de dienos acíclicos (ADMET)



Polimerización metatésica por apertura de anillo (ROMP)



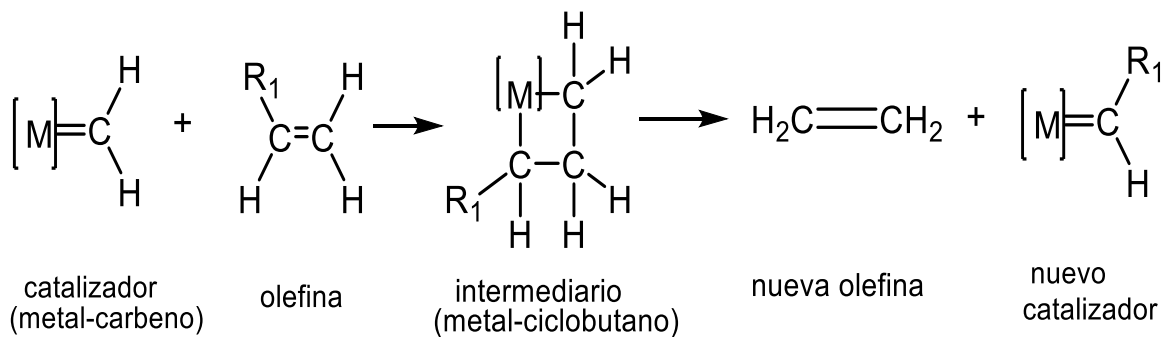
Degradación de polímeros insaturados



Esquema 4. Tipos de reacciones de metátesis olefínica.

1.4 Mecanismo de metátesis olefínica

Fueron necesarios muchos años de investigación para encontrar el mecanismo por el cuál actúa la metátesis olefínica. Hasta que en 1971 Yves Chauvin y Hérisson, propusieron un mecanismo donde se involucran especies metal-carbeno. El mecanismo consiste básicamente, en la coordinación de la olefina en el átomo de metal, seguido de la formación de un intermediario metal-ciclobutano, el cuál se rompe formando una nueva olefina y un nuevo metal carbeno. El nuevo metal carbeno puede reingresar en el ciclo catalítico de la misma forma como el primero. El ciclo catalítico puede producir dos diferentes metal-ciclobutanos, uno conduciendo a la olefina simétrica y el otro a la olefina inicial. Se sabe que este último ciclo degenera la metátesis olefínica [15]. Al mismo tiempo de la publicación de Chauvin y Herrerón, en Moscú, el grupo de investigación del Dr. B. A. Dolgoplosk, publicó otro artículo estableciendo claramente que el mecanismo involucrado en la reacción de metátesis olefínica es el mecanismo metal carbeno [16]. En el Esquema 5 se muestra el mecanismo metal-carbeno para las reacciones de metátesis olefínica.

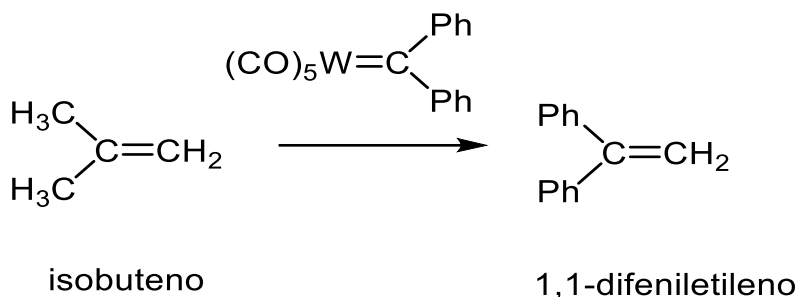


Esquema 5. Mecanismo de reacción de metátesis olefínica.

1.5 Catalizadores para metátesis olefínica

Hasta mediados del año 1960, los sistemas catalíticos, estaban hechos a base de óxidos tal como WO_3/SiO_2 usados en la industria para la transformación de propeno a etileno y buteno, o sistemas derivados de Ziegler-Natta como WCl_6 (o MoCl_5)/ Al_2O_3 (o SnBu_4). La utilidad de estos sistemas catalíticos estuvo limitada por las condiciones drásticas y el uso de ácidos fuertes de lewis requeridos durante la reacción, por lo que eran incompatibles con varios grupos funcionales.

Muchos años después de la publicación del mecanismo de metátesis olefínica, algunos autores mostraron que los complejos de tungsteno-carbeno, estabilizados por heteroátomos son activos en metátesis olefínica. El primer resultado de este tipo fue publicado por Casey y Burkhardt, quienes mostraron que el sistema $[\text{W}(\text{CO})_5(=\text{CPh}_2)]$ reacciona con isobuteno para formar 1,1-difeniletileno (Esquema 6) [17]. El mismo Chauvin, reportó en 1976 que incluso algunos carbenos tipo Fisher pueden promover la metátesis [18].



Esquema 6. Metátesis de isobuteno catalizada por complejo de tungsteno-carbeno.

En 1976 se demostró que el complejo $[\text{W}(\text{CO})_5(=\text{CPh}_2)]$ podía iniciar la metátesis sin añadir ningún activante y transformar el isobuteno en 1,1-difeniletileno. Katz fue el primer químico que reconoció el mecanismo de Chauvin, y los complejos que utilizó fueron diferentes carbenos de alquilidenos [19].

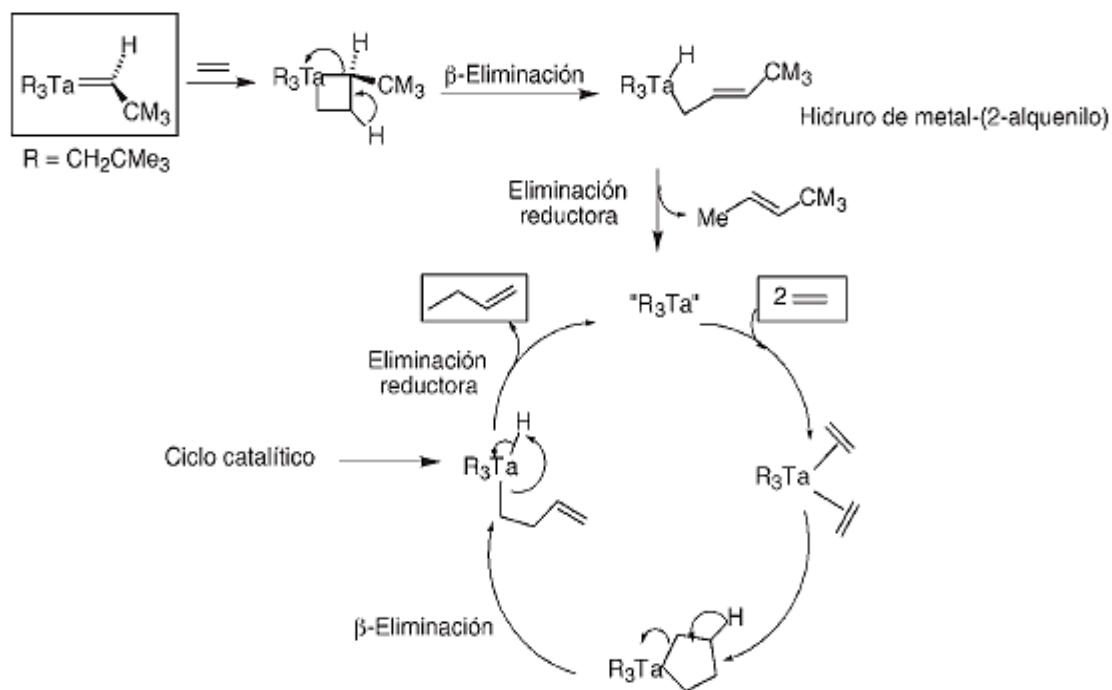
Hasta mediados de el siglo XX, los químicos creían que los compuestos metal-alquilo eran intrínsecamente inestables, debido a su baja energía del enlace metal-carbono.

Fue entonces cuando Geoffrey Wilkinson (Premio Nobel de Química 1973) sintetizó complejos binarios metal-alquilo estables y que no contienen hidrógenos β , mostrando que esa inestabilidad era un factor cinético causado por la β eliminación. Los químicos organometálicos empezaron a sintetizar una serie de complejos binarios metal-alquilo estables con grupos alquilo carentes de hidrógenos β , como metil, bencil, neopentil, trimetilsilil, incluso si el metal tenía menos de 18 electrones en la capa de valencia [20].

Richard Schrock, de la compañía Du Pont, trató de sintetizar $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_5]$, el cuál no contiene hidrógenos β por lo que en principio el complejo sería más estable. Sin embargo, al coordinar un quinto ligante de neopentilo, se produjo neopentano y mediante una reacción de α eliminación por enlace sigma, condujo al aislamiento del primer complejo metal alquilideno estable, el cuál tiene un alto grado de oxidación (V). Schrock sintetizó por varias rutas diversos complejos de niobio, tantalio y complejos alquilidenos, incluyendo el primer complejo metileno $[\text{TaCp}_2(\text{CH}_3)(=\text{CH}_2)]$ (Cp= ciclopentadienilo).

A mediados del año 1970, los complejos mencionados anteriormente no catalizaban las reacciones de metátesis. Sin embargo, Schorck demostró que sí se podía catalizar la dimerización de olefinas. En estas reacciones de dimerización, dos olefinas se coordinan para dar un complejo metal-ciclopentano y tras una β -eliminación se origina un hidruro de metal-alquilideno. Este último se transforma en una nueva olefina por eliminación reductiva, produciendo así, especies catalíticamente activas para un nuevo ciclo [21].

La reacción de dimerización de olefinas catalizadas por estos catalizadores (no activos para metátesis) se muestra en el Esquema 7.

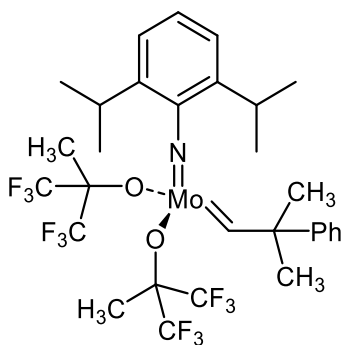


Esquema 7. Reacción de dimerización de olefinas catalizadas por $[Ta(CH_2CMe_3)_3(=CHCMe_3)]$.

En 1980 Schrock y colaboradores reportaron un complejo de tantalio-alquilideno $[Ta(=CH-t-Bu)Cl(PMe_3)(O-t-Bu)_2]$, el cuál cataliza la metátesis del *cis*-2-penteno. La razón por la que este complejo puede catalizar la reacción de metátesis que otros miembros de la familia del niobio y tantalio no pueden hacer, es la presencia de ligantes alcóxilo [22].

En ese momento los metales de transición más activos para metátesis en alquenos eran el molibdeno y tungsteno. Por ello la búsqueda de nuevos catalizadores alquilidenos estables que pudieran catalizar la metátesis de hidrocarburos insaturados, condujo a la producción de varios complejos alquilidenos de las familias de molibdeno y tungsteno cuya fórmula general es representada como $[M(=CHCMePh)(=N-Ar)(OR_2)]$ (R= grupos voluminosos). En 1990 se comercializó el catalizador de Schrock mostrado en el Esquema 8, representando un avance

importante para la catálisis de las reacciones de metátesis debido a que era muy activo frente a muchos tipos de olefina y muy útil para obtener sistemas con alto impedimento estérico [23].



Esquema 8. Estructura del "catalizador de Schrock"(Ph= fenilo).

Sin embargo, los complejos de molibdeno son muy sensibles al oxígeno, a la humedad y a muchos grupos funcionales, debido a la deficiencia electrónica que posee el metal. Por ello, se realizaron investigaciones para la obtención de catalizadores que fueran activos en metátesis y que al mismo tiempo no fueran susceptibles de desactivarse en presencia de grupos funcionales.


Los complejos de metal-alquilideno se clasifican en dos grupos: los que contienen un carbeno nucleofílico, como el catalizador de Schrock (Esquema 8), y los que contienen un carbeno electrofílico, debido a que la carga positiva del metal está aumentada por el efecto atractor de los ligantes del tipo carbonilo. Entre los catalizadores con carbenos electrofílicos, se encuentra el primer complejo de rutenio estabilizado por un grupo metoxilo $[\text{RuCp}(\text{=C}(\text{Me})\text{OMe})(\text{CO})(\text{PCy}_3)][\text{PF}_6]$ (Cp= ciclopentadienilo), sintetizado en 1971 por Malcom Green y su grupo de investigación, en Oxford [24].

En general, las olefinas intercambian grupos alrededor del doble enlace en presencia de carbenos de metales de transición como catalizadores. De acuerdo a


la naturaleza del metal (Ti, W, Mo o Ru) su reactividad frente a la olefinas es distinta, así como su tolerancia a los diferentes grupos funcionales presentes en éstas. En la Tabla 1 se muestra la variación de la reactividad de diferentes grupos funcionales hacía los metales de transición empleados como catalizadores.

Tabla 1. Variación de reactividad de grupos funcionales de acuerdo al metal de transición empleado como catalizador.


Titanio	Tungsteno	Molibdeno(Mo)	Rutenio
Acidos	Acidos	Acidos	Olefinas
Alcoholes,agua	Alcoholes,agua	Alcoholes,agua	Acidos
Aldehidos	Aldehidos	Aldehidos	Alcoholes,agua
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldehidos
Esteres,amidas	olefinas	Cetonas	Cetonas
Olefinas	Esteres,amidas	Esteres,amidas	Esteres,amidas



tolerancia a grupos funcionales



actividad



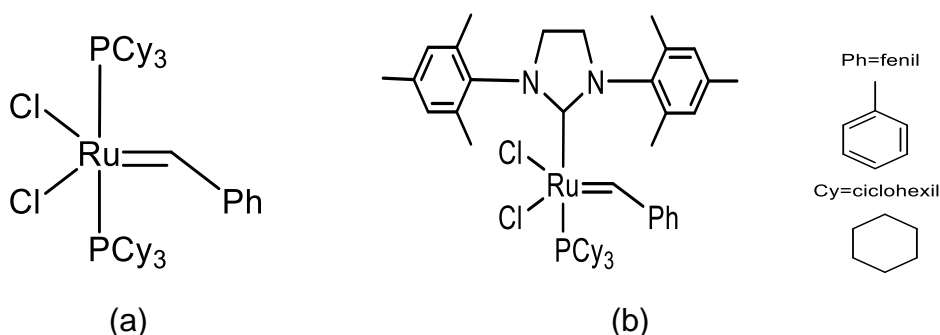
Robert H. Grubbs sintetizó complejos bencilideno que son estables debido a la neutralidad que ofrece una considerable reducción de la electrofilicidad de los ligantes de carbeno y la gran versatilidad del rutenio.

En 1992, Grubbs y su grupo reportaron el primer complejo rutenio-carbeno bien definido molecularmente que promueve la ROMP de olefinas poco tensionadas, así como la RCM de dienos funcionalizados. Grubbs mostró que esos complejos alquilvinilidenos $[RuCl_2(PR_3)(=CH-CH=CPh_2)]$ (R= Ph o Cy) son catalizadores

moleculares eficientes para las reacciones de polimerización mencionadas, y para otros tipos de metátesis como aquellas que involucran la formación de anillos de diolefinas terminales [25].

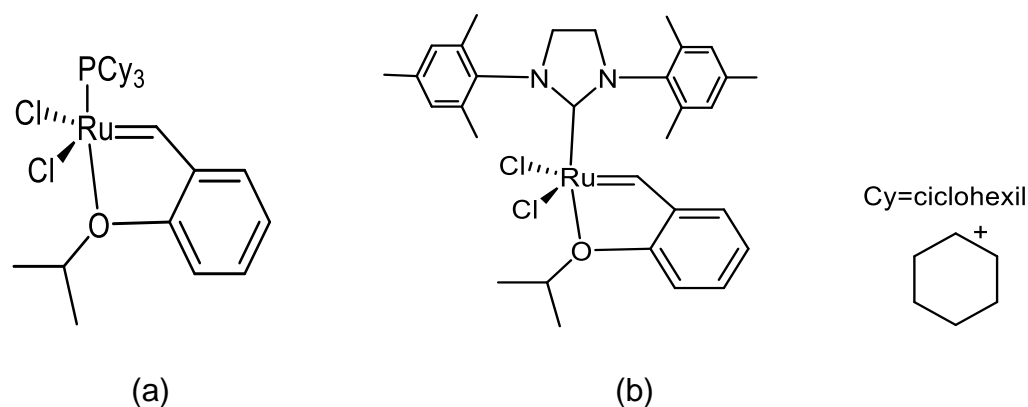
El catalizador Grubbs de primera generación $[\text{Ru}(\text{=CHPh})\text{Cl}_2(\text{PCy}_3)_2]$ (Esquema 9,a) es muy utilizado debido a que es un poco más estable al aire, humedad y compatible con diversos grupos funcionales (excepto aminas y nitrilos) en comparación a los catalizadores de tungsteno o molibdeno.

Estudios mecanísticos del catalizador de Grubbs involucran como primer paso, la disociación de una fosfina para generar un intermediario de rutenio reactivo de 14-electrones. Para acelerar esta etapa disociativa, Grubbs introdujo en vez de una fosfina, un ligante *bis*-amino carbeno cíclico (ligandos de Arduengo) en lugar de una fosfina. Los ligantes de Arduengo son donadores σ sin propiedades de aceptación π . Al introducir uno de estos ligantes en el catalizador de Grubbs de primera generación, se aumentó la densidad electrónica del rutenio y se labilizó el enlace rutenio-fosfina, favoreciendo la disociación. Así surgió el catalizador Grubbs de segunda generación $[\text{1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy}_3\text{)Cl}_2\text{Ru=CHPh}]$ (Esquema 9, b), el más eficiente para metátesis cruzada, más reactivo ante olefinas y térmicamente, más estable que el de primera generación aunque tampoco es tolerante a aminas y nitrilos [24].



Esquema 9. Catalizador Grubbs de primera generación $[(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru=CHPh}]$ (a) y catalizador Grubbs de segunda generación $[\text{1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy}_3\text{)Cl}_2\text{Ru=CHPh}]$ (b).

En 1992, Hoveyda desarrollo un catalizador de rutenio derivado de Grubbs de primera generación (Esquema 10, a) que lleva un único ligante de fosfina y un grupo quelante en el ligando de carbeno. En 1999 sustituyó en éste catalizador el ligando fosfina por el carbeno de Arduengo del catalizador Grubbs de segunda generación. Estos catalizadores poseen una reactividad semejante a los de Grubbs de segunda generación, pero son útiles para casos más complicados, como la metátesis de olefinas polisustituidas. El catalizador Hoveyda de segunda generación (Esquema 10, b) además reacciona con sustratos que poseen una gran deficiencia electrónica [26].

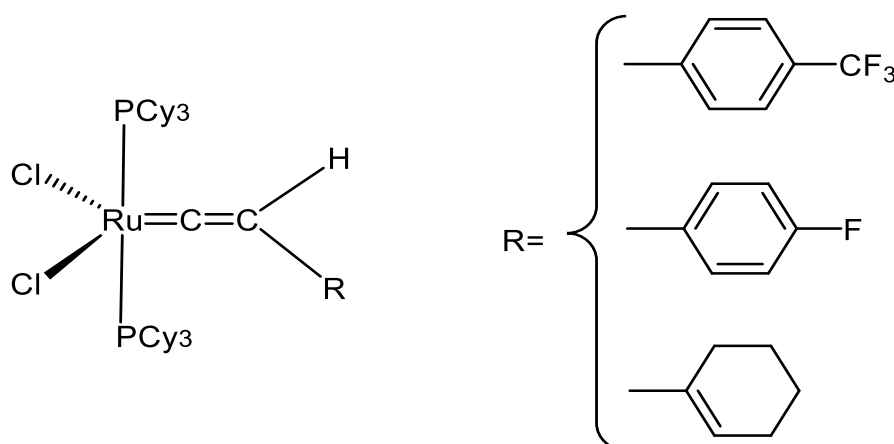


Esquema 10. Catalizador Grubbs-Hoveyda primera generación (a) y catalizador Grubbs-Hoveyda de segunda generación (b).

El premio nobel de Química 2015 fue otorgado por la Real Academia de Suecia al frances Yves Chauvin, director honorario del Institut Francais du Petrolé en Ruell-Malmaison, a Robert H. Grubbs, profesor de Caltech, California y a Richard R. Schrock, profesor del MIT, Massachusetts; por el desarrollo de la metátesis, en la química orgánica, lo que cambio drásticamente el modo de sintetizar moléculas [13].

En los últimos años se han sintetizado por primera vez, nuevos catalizadores a base de rutenio-vinilideno para metátesis olefínica [27]. Tanto un grupo de investigación en Japón [28], [29]; como en el grupo de investigación del Dr. Tlenkopatchev son

pioneros a nivel mundial en la síntesis de los catalizadores de rutenio-vinilideno, empleando $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y derivados de acetilenos terminales [30], [31], [32], [33]. Estos catalizadores poseen gran estabilidad al aire, a la temperatura, gran eficiencia en la ROMP de derivados de norbornileno y en la degradación de hules naturales e industriales. El resultado de esas investigaciones comprueba que estos nuevos catalizadores son tan activos para la metátesis olefinica como los catalizadores de Grubbs, específicamente como el catalizador de primera generación de Grubbs [34], [31]. Algunos ejemplos de los nuevos catalizadores rutenio-vinilideno sintetizados en el grupo del Dr. Tlekopatchev se muestran en el Esquema 11.



Esquema 11. Nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno.

1.6 Reciclaje de hules

En la actualidad se cuentan con pocos sistemas de reciclaje de residuos de hule. Tales sistemas se encuentran basados en métodos mecánicos y químicos. Dentro de los procesos de reciclaje químico se encuentran: gasificación, fragmentación térmica y craqueo catalítico.

Gasificación: Consiste en un tratamiento con aire, vapor de agua o mezclas de estos para generar un gas de síntesis. La principal ventaja de este proceso es la separación de mezclas complejas de un material polimérico sin previa separación.

Sin embargo, tiene un costo elevado a nivel industrial ya que se requiere la constante purificación del gas para ser utilizado en la síntesis de calidad.

Fragmentación térmica (termólisis): Procedimiento en el cuál el polímero es fragmentado por calefacción en atmósfera inerte. El mecanismo es del tipo radicalario y en algunos hules se pueden obtener los monómeros, sin embargo, en la mayoría de los polímeros la fragmentación es caótica, obteniéndose una mezcla compleja de hidrocarburos. Además de que se requieren temperaturas mayores a 600 °C para obtener olefinas.

Craqueo catalítico: Este proceso esta limitado a lo polímeros oliolefínicos ya que las presencia de cloro o nitrógeno en las mezclas provoca el envenenamiento de los catalizadores.

Tres factores son los que determinan si algunos de los procesos de reciclaje son rentables: el grado de separación de los residuos de partida (mientras menos tratamiento se necesite es mejor), el valor de los productos obtenidos y los requisitos de inversión de recursos e instalaciones necesarios. En términos generales todos los métodos anteriormente mencionados han fracasado debido a el alto costo en materiales y condiciones de reciclado y a que los productos obtenidos no tienen un valor significactivo [35].

Por ello se ha enfatizado la importancia del estudio de las degradaciones de hules con vías alternativas. Una de estas vías es la metátesis olefínica [36].

1.7 Degradación de hules vía metátesis cruzada

La reacción de degradación de hules vía metátesis, también llamada depolimerización, puede ocurrir por dos vías, intramolecular e intermolecular.

La degradación por metátesis vía intramolecular ocurre a bajas concentraciones de hule (5%) y se caracteriza por alcanzar rapidamente el equilibrio, conduciendo a la formación de oligómeros cíclicos [37].

La degradación vía metátesis intermolecular de polialquenos, emplea olefinas lineales como agentes de transferencia de cadena (ATC), conduciendo a la formación de oligómeros lineales de peso molecular bajo y funcionalizados. Este tipo de degradaciones ha sido estudiada desde hace más de 30 años.

El primer estudio de la degradación de vía metátesis PB fue reportado por el grupo de Hummel, donde emplearon un catalizador a base de tungsteno y 2-hexeno como ATC, obteniéndose una mezcla de butadienos telequéricos [38].

Durante las degradaciones vía metátesis cruzada, se pueden producir algunas reacciones secundarias como la ciclodegradación o degradación intramolecular donde se producen oligómeros cíclicos como el trímero cíclico *trans,trans,trans*, el cuál se ha reportado, como el producto termodinámicamente más favorecido. También se pueden producir con facilidad, oligómeros α - ω disustituidos a partir metátesis de dienos acíclicos (ADMET) como reacciones secundarias [39].

Es bien sabido que la degradación metátesica del PB para producir oligómeros está acompañada por isomerización *cis/trans* donde el equilibrio de relaciones *cis/trans* en olefinas disustituidas es de 20/80 [40].

En años recientes el interés por la utilización de recursos renovables ha llamado la atención de muchos investigadores, debido a que éstos pueden ser utilizados como materias primas en síntesis y generación de energía. Es por ello que se han realizado estudios de degradaciones de hules naturales e industriales con fuentes renovables como terpenos, aceites esenciales y aceites vegetales; vía metátesis cruzada, a continuación se citan algunos ejemplos de estos estudios.

La degradación de hule natural con β -pineno, un componente de la tramentina, obtenido de los pinos, produce oligómeros de peso molecular poco controlado, debido a la formación de oligómeros α - ω -difuncionales [41].

Los aceites esenciales, como el aceite de mandarina, están constituidos principalmente por terpenos, los cuáles al contener insaturaciones, pueden participar en reacciones de metátesis cruzada. Se han reportado estudios de degradación de PB con aceite de mandarina como ATC, obteniéndose productos con peso molecular controlado y terpenos como grupos terminales [42].

Reportes sobre la degradación de hule natural y PB con aceite de soya y aceite de aguacate, muestran la obtención de triésteres modificados con unidades de hule en su estructura, los cuáles al someterse a una reacción de transesterificación, pueden ser empleados como biocombustibles [43].

Como se mencionó anteriormente, el aceite de ricino se emplea para diferentes aplicaciones, debido a la triple funcionalidad de su estructura (alqueno, grupo –OH y grupo éster). En este proyecto se enfatiza el uso de los productos de degradación del PB con aceite de ricino, para la obtención de biocombustibles y oligómeros hidroxitelquéricos, precursores para la síntesis de poliuretanos. En los siguientes incisos se describen las generalidades de estas dos aplicaciones industriales.

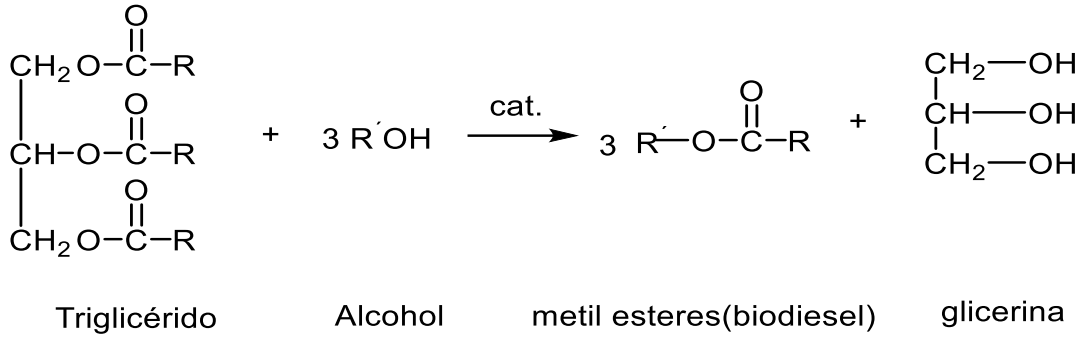
1.8 Biocombustibles

Los biocombustibles son combustibles provenientes de la materia orgánica (biomasa) como plantas herbáceas y oleaginosas, residuos agrícolas y forestales, subproductos de la industria alimenticia, grasas, entre otras. Los beneficios que aporta el uso de biocombustibles como fuente alternativa de energía en comparación a los combustibles fósiles, es de cuestión ambiental. Esto se debe a que las fuentes de biomasa son muy accesibles de obtener, provienen de recursos naturales renovables, son degradables y reducen las emisiones de contaminantes como dióxido de carbono (CO₂) y óxidos de nitrógeno (NO_x), lo cuál contribuye en gran medida al desarrollo sustentable [44]. A pesar de las ventajas que presenta el uso de biocombustibles, existen controversias éticas y sociales porque el desarrollo

de estas tecnologías implican principalmente el uso de alimentos y/o tierras de cultivo que podrían ser destinados a la alimentación. Este tipo de biocombustibles se clasifica como de primera generación. Ejemplos de biocombustibles de primera generación son bioetanol, biodiesel, biogas, entre otros. Los biocombustibles de segunda generación, son obtenidos de desechos agrícolas, forestales, o de cultivos no comestibles. Los biocombustibles de tercera generación son obtenidos a base de biomasa no destinada a la alimentación, con gran capacidad de crecimiento rápido y contenido de aceites, por ejemplo el pasto, la celulosa y las microalgas; siendo éstas últimas una de las fuentes de biomasa más importantes para la elaboración de biocombustibles de este tipo. Varios expertos hablan de una cuarta generación de biocombustibles, que son los obtenidos de organismos modificados genéticamente para mejor adaptabilidad y/o producción de biodiesel [45].

1.8.1 Obtención

La transesterificación de los ácidos grasos de diferentes aceites vegetales con metanol o etanol, da como productos ésteres metílicos (biodiesel), los cuáles funcionan solos o en mezclas con combustibles fósiles. En el Esquema 12 se muestra la reacción general de transesterificación de los triglicéridos de aceites vegetales para obtención de ésteres metílicos (biodiesel). Se ha encontrado, que el biodiesel reduce emisiones de CO₂ (78.45%), emisiones de materia particulada (32 %), CO (35%) y SO_x (8%); en comparación a los combustibles fósiles convencionales [46].



Esquema 12. Transesterificación de triglicéridos de aceites vegetales para obtención de biodiesel.

1.8.2 Usos

Los biocombustibles de mayor uso en la actualidad son el etanol y el biodiesel. El etanol se emplea en sustitución de la gasolina y se produce a partir de plantas ricas en azúcares y almidones como la caña de azúcar, el maíz y el sorgo, entre otros. El biodiesel se produce con el aceite obtenido de las semillas de plantas como higuera, soja, palma, piñón, entre otras; y se emplea en mezclas con diésel [47].

En el 2008, se realizó la primera prueba de biodiesel de segunda generación, a base de 50% jatropha y 50% combustible para Jet A1 (queroseno) en un avión Boeing de la compañía aérea Air Zeland [48].

El cultivo de *Ricinus communis*, representa una importante alternativa bioenergética para México, por lo que a finales del 2014 se organizó el primero Congreso Internacional de higuera con la finalidad de impulsar la producción y extracción de biodiesel [49].

1.9 Oligómeros telequéricos

La IUPAC define un oligómero telequérico como un producto que contiene dos grupos funcionales terminales en la cadena. Si los grupos son terminales (dicarboxílicos, dihidroxílicos, etc.), se puede extender la cadena mediante polimerización, reacciones de adición (hidroxilación de grupos vinilo) o por reacciones de apertura de anillo (grupos terminales heterocíclicos). Este tipo de oligómeros ha sido utilizado para la síntesis de copolímeros en bloque, red de polímeros y red de polímeros interpenetrables. Dependiendo de su funcionalidad los telequéricos pueden ser clasificados como mono-, di-, tri- o poli-telequéricos [50].

Los oligómeros telequéricos pueden tener funcionalidad simétrica, es decir que en ambos extremos de la cadena, se tenga el mismo grupo funcional; o funcionalidad asimétrica, cuando los grupos terminales son diferentes. Cuando un telequérico está sustituido con grupos hidroxilo (-OH), se le llama hidroxitelequérico [51].

1.9.1 Obtención

Los oligómeros telequéricos pueden obtenerse por varias rutas. Uno de los procesos más documentados es la escisión oxidativa, donde los polímeros reaccionan con ozono para formar ácidos, cetonas y peróxidos. La reacción de polibutadieno con cantidades controladas de ozono puede ser utilizada para la síntesis de polibutadieno hidroxitelequéricos. Otra forma tradicional de obtener oligómeros hidroxitelequéricos es vía radicalaria, a partir de 1,3-butadieno (o metilmetacrilato para polimerización) en presencia de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como iniciador. Sin embargo, la reacción no es favorable debido a las condiciones drásticas que emplea y a la falta de microestructura y funcionalidad en los productos [52].

Pensando en ello, se ha optado por la utilización de la metátesis olefínica como un proceso más amigable para la obtención de los oligómeros hidroxitelequéricos.

Ejemplos de ello se reportan en la degradación de polibutadieno con 1,5-ciclooctadieno via ROMP como primer paso, seguido de la transesterificación del undecilenato de metilo obtenido; resultando como productos principales, oligómeros telquéricos con grupos terminales éster.

También se ha estudiado la degradación del hule natural con la olefina funcionalizada *cis*-1-4-acetoxi-2-buteno como ATC vía metátesis cruzada donde se demuestra la factibilidad de sintetizar oligómeros telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi [12].

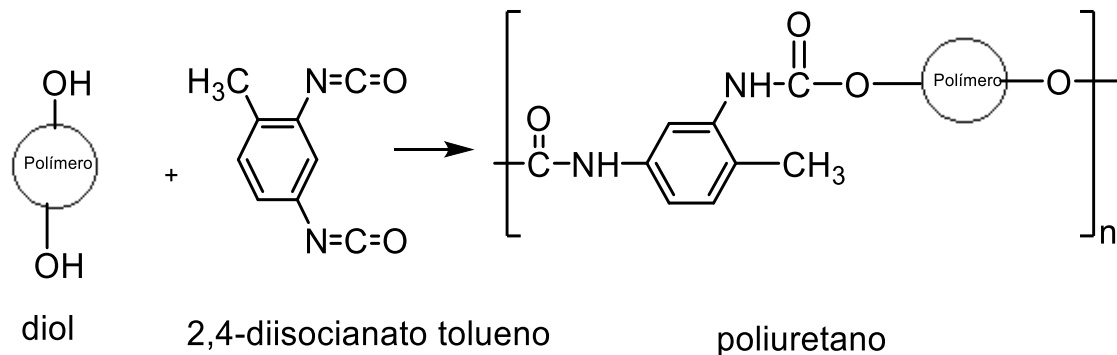
Además, en años recientes se ha aprovechando la funcionalidad y disponibilidad de diversos ácidos grasos derivados de aceites vegetales, como el ácido linoléico, a partir de los cuáles se han sintetizado exitosamente, telequéricos con grupos terminales hidroxilo, carboxi y amino [53]. La ventaja de obtener oligómeros con grupos carbometoxi o diacetoxi, es que en pasos posteriores se pueden obtener grupos terminales *bis*-hidroxilo con mayor facilidad [54].

1.9.2 Usos

Los telquéricos son muy solicitados por la industria debido a que tienen aplicaciones como elastómeros termoplásticos (TPE), copolímeros tribloques y multibloques, polímeros líquidos que son la base de la reacción de moldeo de inyección (RIM), entre otros. Además, los telequéricos con grupos terminales hidroxilo (hidroxitelequéricos) son de gran interés debido a que industrialmente, son precursores para la síntesis de poliuretanos.

De manera general, los poliuretanos son polímeros que se obtienen a partir de la condensación de polialcoholes con diisocianatos. Esta reacción de poliadición fue descubierta en 1937 por el químico alemán Otto Bayer [55]. Los poliuretanos se clasifican en termoplásticos y termoestables (si fluyen antes de degradarse o si se degradan antes de fluir, respectivamente).

Entre los poliuretanos termoplásticos se encuentran los empleados en elastómeros, adhesivos selladores, suelas, pintura, fibras, etc. Los poliuretanos termoestables son espumas, utilizadas como aislante térmico [11]. La reacción de síntesis de poliuretanos se muestra en el Esquema 13.



Esquema 13. Reacción general de síntesis de poliuretanos.

Se han reportado estudios de la síntesis de alquiluretanos a partir de mezclas de aceite de ricino/aceite de jatropha los cuáles al contener aceite, presentaron incremento en la flexibilidad, reducción de la fragilidad en la película y mejoramiento en las propiedades de solubilidad en comparación a los alquiluretanos comerciales [56].

En un estudio se demostró que utilizando aceites secos (triésteres con alto número de insaturaciones que al exponerse cierto tiempo al aire, forman películas), como el de girasol o linaza, los poliuretanos pueden ser utilizados en pinturas debido a que presentan buenas propiedades de película. Incluso se comprobó que utilizando diisocianatos aromáticos, presentan buena resistencia al agua; y con grandes cantidades de diisocianato en el poliuretano, el tiempo de secado es menor. El aceite de ricino es frecuentemente utilizado para la preparación de IPN (red de polímero interpenetrable) [57].

1.10 Peso molecular

Los polímeros presentes en una muestra, están formados por una mezcla de cadenas de distintas longitudes y pesos moleculares. Por ello, el peso molecular de los polímeros se define en términos estadísticos. El peso molecular promedio se puede calcular en función de diversas variables. Por tanto, según el método experimental utilizado se definen diferentes valores promedio del peso molecular: en número de moléculas (M_n), en peso (M_w) o viscosímetro (M_v). La relación entre los valores de los distintos promedios (M_w/M_n) se conoce como índice de polidispersidad (PDI) y se utiliza para dar una idea de la heterogeneidad del peso molecular de una muestra de polímero u oligómeros (ancho de la curva de distribución).

El peso molecular promedio en número M_n , se define como el peso molecular total de todas las moléculas de una muestra de polímero, dividido entre el número total de moles presentes. El peso molecular promedio en peso M_w , se obtiene a partir de medidas de dispersión de luz. Siendo que, la intensidad de la dispersión es proporcional al cuadrado de la masa de la partícula; si el soluto es polidisperso, las moléculas más pesadas contribuyen en mayor medida a la dispersión en comparación a aquellas más ligeras.

Existen varias técnicas para la determinación del peso molecular: dispersión de luz, ebulloscopía, crioscopía, ultracentrifugación, análisis de grupos terminales y viscosimetría. En la Tabla 2 se describe de manera general los diferentes métodos existentes para la determinación del peso molecular de polímeros y oligómeros [58].

Tabla 2. Métodos para la determinación de peso molecular de polímeros y oligómeros.

Fenómeno	Método	Mi	Límites
Análisis de grupos terminales	Análisis Químico	Mn	< 3.000
	Análisis radioquímico	Mn	Muy altos
	Métodos físicos	Mn	Muy altos
Métodos termodinámicos en solución	Presión de vapor	Mn	< 1.000
	Ebulloscopia	Mn	< 30.000
	Crioscopia	Mn	< 30.000
	Destilación isotérmica	Mn	< 20.000
	Presión osmótica	Mn	< 10 ⁶
	Osmometría de presión de vapor	Mn	< 25.000
Propiedades de transporte	Viscosidad	Mv	> 20.000
	Ultracentrifugación	Varios	> 300
	Difusión	Md	> 20.000
	SEC	Varios	> 1.000
	Dispersión de luz	Mw	> 300

Capítulo 2. Sección Experimental

2.1 Reactivos y equipos

2.1.1 Reactivos

Hule *cis*-1,4-polibutadieno (Aldrich), aceite de ricino (SivMedical), catalizador Grubbs de segunda generación [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh] (Sigma Aldrich), hidroxido de sodio (Tecsiquim), ácido clorhídrico (Tecsiquim), ácido fosfórico (Sigma-Aldrich), reactivo Hanus (Sigma-Aldrich), tiosulfato de sodio (Sigma-Aldrich), yodato de potasio (J. T. Baker), Yoduro de potasio (Tecsiquim)

Disolventes: cloroformo (Tecsiquim), hexano (Tecsiquim), metanol (Tecsiquim). Dicloroetano anhidro (Sigma-Aldrich), THF grado HPLC (Sigma-Aldrich), cloroformo deuterado (Aldrich), dicloroetano.(Sigma Aldrich).

2.1.2 Equipos

- Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

Espectrómetro Varian Unity frecuencia 300 MHz para ¹H, como referencia interna se empleó tetrametilsilano(TMS). Para disolver las muestras se utilizó cloroformo deuterado (CDCl₃). Se disolvieron 30 mg de muestra en cloroformo deuterado (2mL aproximadamente) y se colocaron en un tubo de vidrio con tapón de polietileno. Se obtuvieron espectros de protón con desplazamientos químicos en partes por millón (ppm), mediante lo cuáles, se calculó el peso molecular promedio por análisis de grupos funcionales terminales.

- Espectroscopía de infrarrojo (FT-IR)

Se utilizó el Espectrofotómetro FT-IR Nicolet 6700 con punta de diamante como agente dispersante. No se empleo disolvente alguno. Se tomó una gota de muestra líquida y se colocó en el portamuestras del espectrofotómetro. Los espectros se obtuvieron en un intervalo de 4000-400 cm^{-1} .

- Cromatografía de gases acoplada a Espectrometría de Masas (GC-MS)

Se utilizó el cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas GC-210/MS-QP2010 con flujo de 1.22 mL/min y una presión de helio de 68 kPa (gas transportador). Los cromatogramas se obtuvieron por impacto electrónico (IE) 70 eV con un rango de masas de 40-600 (m/z). Las muestras se disolvieron en diclorometano grado HPLC y se aforaron en viales de 2 mL. Las determinaciones se realizaron utilizando una temperatura de inyección de 335 °C y un volumen de inyección de 1 μL .

- Cromatografía de permeación en gel (GPC)

Se utilizó el equipo Waters 2695 ALLIANCE, con tetrahidrofurano (THF) como eluyente a una velocidad de flujo de 1.0 mL/min y una temperatura de 35 °C. Se disolvieron 30 mg de muestra en 5 mL de THF (grado HPLC). Cada disolución se filtró en un disco whatman 0.2 μm . Se utilizó una curva de calibración de 18 estándares de poliestireno, con rango de masa molecular de 3.7×10^2 a 4.3×10^6 g/mol (*Figura 1*) para obtener resultados de peso molecular promedio en número (M_n), peso molecular promedio en peso (M_w) e índice de polidispersidad (M_w/M_n).

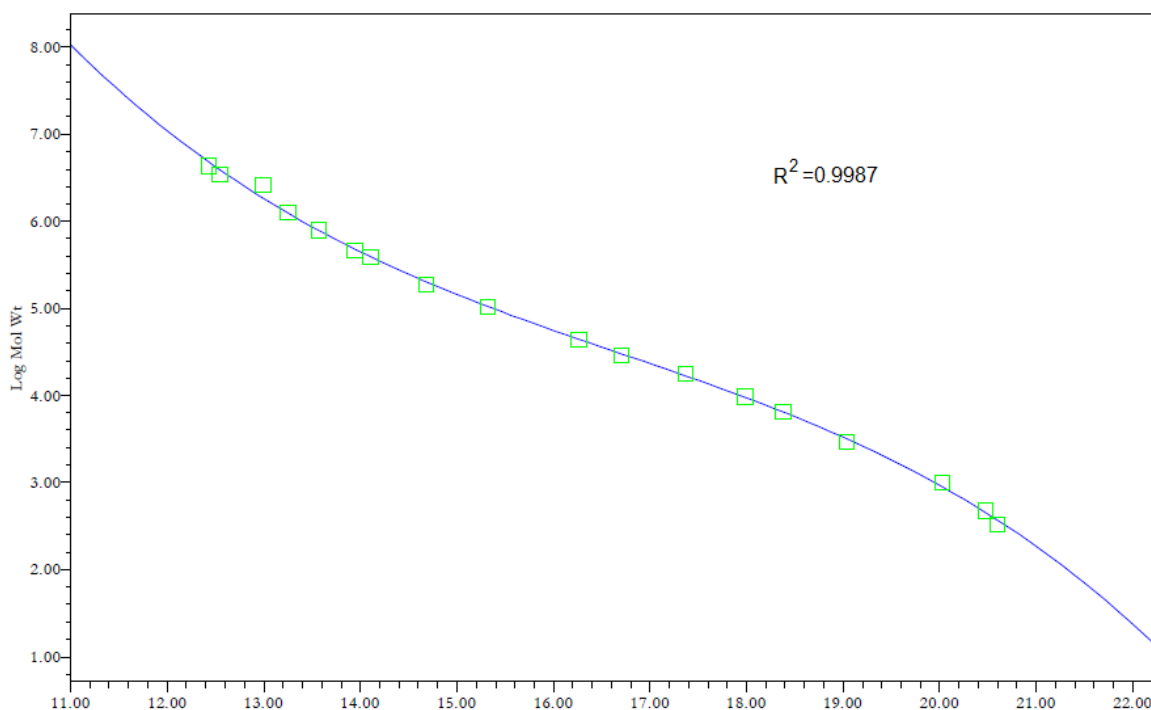


Figura 1. Curva de calibración para la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC).

2.2 Degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno con aceite de ricino

2.2.1 Estudio del catalizador

Para el estudio del catalizador en las degradaciones de PB con aceite de ricino, se agregaron 0.5 g de PB en un matr az balón al que se le suministro atmósfera inerte (N₂ (g)) en una línea de vacío. Posteriormente, se inyectó el aceite de ricino (como disolvente y ATC) en una relación molar Hule/ATC de 1:1 y se adicin  el catalizador I [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh] en distintas relaciones molares de dobles enlaces [C=C]/cat (500;1,1000:1, 2000:1, 4000:1 y 10000:1). Cada matr az fue colocado en un baño de silicón a 50  C, por 72 horas. Finalizado el tiempo de reacción, a 4 mL de estos productos se les adicionó catalizador NaOH/Metanol para transesterificación, a 60  C por 4 horas.

Los productos fueron lavados con hexano y disolución de H_3PO_4 5 % m/v, secados y caracterizados por RMN ^1H , GPC y GC-MS.

2.2.2 Control del peso molecular

Para el estudio del control del peso molecular en las degradaciones de PB con aceite de ricino se agregaron 0.5 g de PB en un matraz balón al que se le suministro atmósfera inerte (N_2 (g)) en una línea de vacío. Posteriormente, se inyectó el aceite de ricino (como ATC y disolvente) en diferentes relaciones molares Hule/ATC (1:1, 2:1, 5:1, 10:1, 20:1 y 50:1) y catalizador I [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy_3) Cl_2 Ru=CHPh] en relación molar [C=C]/cat de 1000:1.

Cada matraz fue colocado en un baño de silicón a 50 °C, por 72 horas. Finalizado el tiempo de reacción, a 4 mL de estos productos se les adicionó catalizador NaOH/Metanol para transesterificación, a 60 °C por 4 horas.

Los productos fueron lavados con hexano y disolución de H_3PO_4 5 % m/v, secados y caracterizados por RMN ^1H , GPC.

2.2.3 Estudio Cinético

Se realizó una cinética de la degradación del PB con aceite de ricino para estudiar el tiempo en el que ésta reacción llegó al equilibrio. Se empleó una relación molar hule/ATC de 5:1 con [PB]= 3 % en dicloroetano, catalizador I [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy_3) Cl_2 Ru=CHPh] en relación molar [C=C]/cat de 1000:1, a 50 ° C por 72 horas.

Se tomaron muestras de 7 mL y se precipitaron en una disolución de $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$. Posteriormente, las muestras se redisolvieron en cloroformo y se precipitaron en

CH₃OH por segunda vez. Los productos se separaron por decantación y se evaporó el disolvente. Cada fracción fue caracterizada por RMN ¹H y GPC.

2.3 Self-metátesis del ricinoleato de metilo

2.3.1 Obtención de ricinoleato de metilo

Se realizó la transesterificación del aceite de ricino, empleando NaOH/CH₃OH como catalizador, por un tiempo de 4 horas a 60 °C. Los productos obtenidos fueron separados con hexano y lavados con disolución de H₃PO₄ 5%. Se evaporó el disolvente y los productos se caracterizaron por RMN ¹H, FT-IR, GC-MS y GPC.

2.3.2 Self-metátesis de ricinoleato de metilo

La self-metátesis del ricinoleato de metilo fue una reacción de control para determinar los tipos de productos que se obtienen cuando los ésteres del aceite de ricino reaccionan consigo mismos.

En un matraz de 25 mL se colocó 1 mL de ésteres obtenidos de la reacción de transesterificación del aceite. Se inyectó N₂(g) para establecer una atmósfera inerte y se adicionó [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh], con una relación molar [C=C]/cat de 1000:1. La reacción se mantuvo por un tiempo de 72 horas a 50 °C.

Los productos fueron separados con hexano y lavados con H₃PO₄ 5%. Se evaporó el disolvente y se caracterizaron por RMN ¹H, FT-IR y GC-MS.

2.4 Degradación de PB con distintos ATC derivados del aceite de ricino

2.4.1 Obtención de ácido ricinoléico.

Se agregaron 40 mL de aceite de ricino en un matr az de 200 mL, se colocaron 20 mL de metanol y 49 mL de disolución de hidroxido de sodio 2.5 M. Se calentó la reacción a 60  C, por 4 horas. Al finalizar ese tiempo, se dejó enfriar la reacción a temperatura ambiente y se adicionaron 20 mL de disolución de HCl 2.9 M.

Se realizaron lavados con hexano y H₃PO₄ 5% m/v para separar los residuos de glicerina. Los productos de saponificación fueron secados y caracterizados por RMN ¹H, GPC y GC-MS.

2.4.2 Estudio de degradaciones de PB con diferentes ATC

Se realizaron degradaciones de PB empleando aceite de ricino (A), ricinoleato de metilo (B) y ácido ricinoleico (C) como ATC y disolventes al mismo tiempo. Para ello se colocaron 0.5 g de PB en un matraz balón al cual se le suministró atmósfera inerte (N₂ (g)) en una línea de vacío, se añadieron los diferentes ATC con relaciones molares de Hule/ATC 1:1 y catalizador I [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh] en relaciones molares [C=C]/cat = 1000:1, a 50  C por 72 horas. Los productos de degradación fueron lavados con hexano y H₃PO₄ 5%; secados y caracterizados por RMN ¹H, GPC y GC-MS.

2.5 Degradación de PB con aceite de ricino para obtención de biocombustibles.

2.5.1 Obtención de biocombustibles

Se realizaron degradaciones de PB vía metátesis con aceite de ricino como ATC y disolvente verde en distintas relaciones molares Hule/ATC (1:1, 1:2 y 1:3), con catalizador [1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)4,5-dihidroimidazol-2-ilideno (PCy₃)(Cl)₂ Ru=CHPh] en relación [C=C]/cat de 1000:1, a 50 °C por 72 horas. Los productos de degradación fueron transesterificados con NaOH/CH₃OH a 60 °C por 4 horas. Los productos fueron lavados con hexano y disolución de H₃PO₄ 5 % m/v, secados y caracterizados por las siguientes pruebas: densidad, viscosidad cinemática (μ), número de cetano e índice de yodo.

2.5.2 Caracterización de muestras de biocombustibles

- Densidad

Para la prueba de densidad, se calentaron las muestras a 40 °C y se vertieron en un picnómetro de 5 mL marca Brand, previamente lavado y pesado. El peso real de la muestra se obtiene por la diferencia entre los pesos del picnómetro con muestra y sin muestra. Una vez obtenido el peso, se divide entre el volumen del picnómetro y se obtiene la densidad en g/mL.

- Viscosidad cinemática (μ)

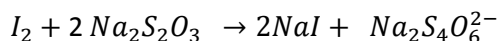
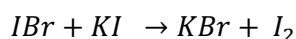
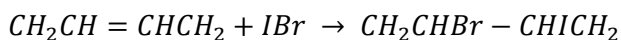
Para la prueba de viscosidad cinemática (μ) se empleó un viscosímetro Brookfield DV2T. Se calentaron las muestras a 40 °C y se vertieron en el cilindro portamuestra del viscosímetro. Se obtuvieron valores de viscosidad dinámica en cP y se convirtieron en viscosidad cinemática (μ) empleando la densidad.

- Número de cetano

Se empleó el equipo Octane meter Shatox, el cuál cuenta con un cilindro para depositar la muestra. Se vertieron 20 mL de cada producto y se obtuvo directamente el valor de numero de cetano.

- Índice de yodo

El índice de yodo se determinó siguiendo el procedimiento descrito en la Norma Oficial Mexicana NMX-F-408-1981 y a microescala. Se utilizó el método Hanus, empleando el reactivo que lleva el mismo nombre (solución de IBr en ácido acético, pH= 2.4). Se pesaron 30 mg de muestra de biocombustible en matraces erlenmeyer de 10 mL, con 1 mL de CHCl₃ y 1.5 mL de reactivo Hanus (reactivo en exceso) y se dejó reaccionar por 1 hora. Posteriormente, se adicionaron 1 mL de H₂O y 1.5 mL de KI (15%) para que reaccionara con el reactivo Hanus remanente y se formara yodo (I₂). Finalmente el yodo producido, se valoró con una disolución de Na₂S₂O₃ (0.1 M) y almidón como indicador. En el Esquema 14 se muestran las reacciones que se llevaron a cabo para la determinación del índice de yodo.



Esquema 14. Reacciones que se llevaron a cabo para la determinación del índice de yodo.

-Valoración de blanco

Para determinar la cantidad de yodo (I_2) total producido por la reacción entre KI y el reactivo Hanus, se realizó la valoración de un blanco. Para ello se añadieron 1.5 mL de Hanus, 1 mL de $CHCl_3$, 1.5 mL de KI y 1 mL de H_2O , con agitación durante 20 minutos. Se valoró el yodo producido con $Na_2S_2O_3$ (0.1 M) con almidón como indicador.

-Normalización de tiosulfato de sodio ($Na_2S_2O_3$)

Se realizó la normalización de la disolución de $Na_2S_2O_3$ empleando yodato de potasio (KIO_3) como patrón primario (previamente secado a $180^\circ C$ por 2 horas). Se añadieron 0.15 g de KIO_3 en un matraz erlenmeyer de 250 mL y se disolvió con 25 mL de H_2O destilada. Al matraz se le adicionaron 15 mL de KI (15%) y 1 mL de HCl 6N. Finalmente, con una bureta de 50 mL se adicionó $Na_2S_2O_3$ como reactivo titulante y almidón como indicador. Con el volumen de reactivo titulante gastado, se calculó la concentración de la disolución de $Na_2S_2O_3$.

Capítulo 3. Resultados y Discusión

3.1. Caracterización de materias primas.

3.1.1 Caracterización del *cis*-1,4-polibutadieno.

En este proyecto se estudió la degradación del *cis*-1,4-polibutadieno (PB) como hule modelo, el cuál fue caracterizado por RMN ^1H y GPC.

En la Figura 2 se muestra el espectro de RMN ^1H del PB (300 MHz, CDCl_3) y en él se pueden observar las señales características, en $\delta = 2.09$ ppm (a) y en $\delta = 5.39$ ppm (b); correspondientes a los protones de los metilenos ($-\text{CH}_2$) y a los protones del doble enlace ($\text{CH}=\text{CH}$); respectivamente.

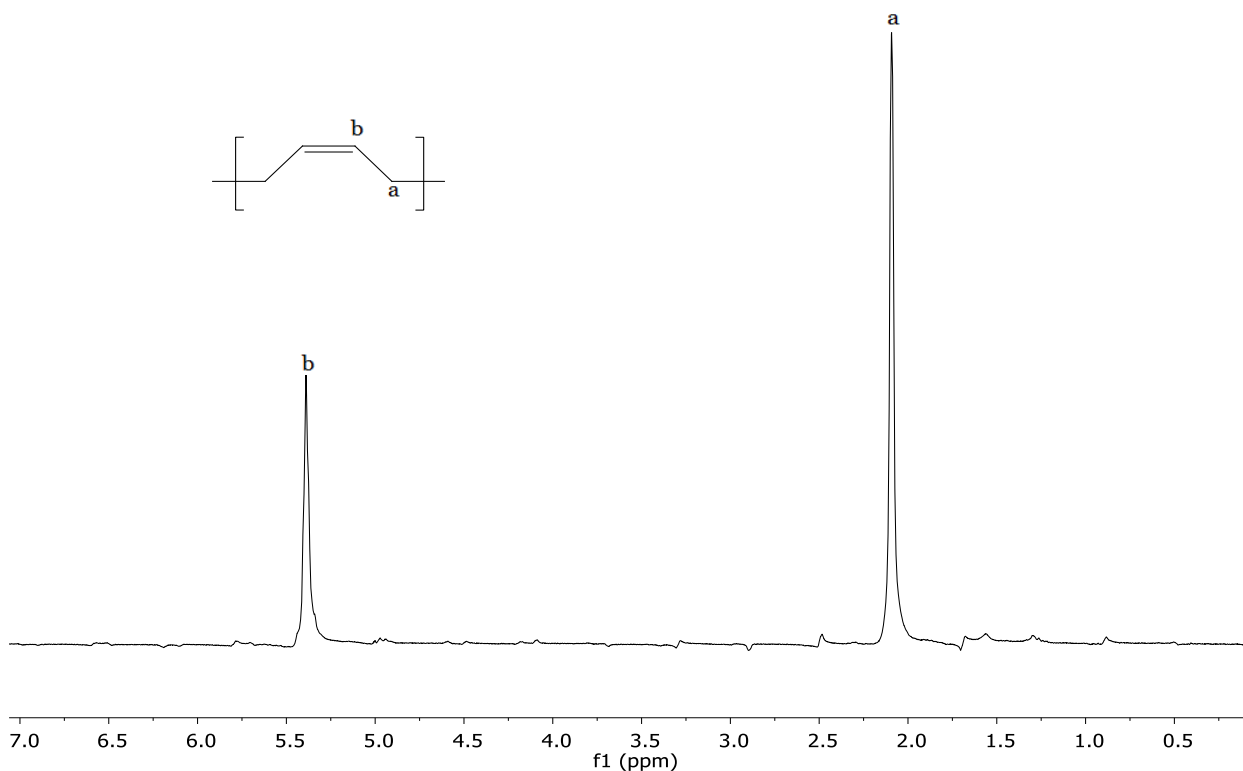


Figura 2. Espectro de RMN ^1H del *cis*-1,4-polibutadieno(PB) (TMS, 300 MHz, CDCl_3).

El peso molecular promedio en número (M_n) del PB, fue obtenido por GPC, resultando un valor de 9.10×10^5 g/mol, con un índice de polidispersidad de 2.20.

3.1.2 Caracterización del aceite de ricino

El aceite de ricino (empleado como ATC) fue caracterizado por RMN ^1H , FT-IR y GC-MS. En las Figuras 3 y 4 se muestran los espectros de RMN ^1H y FT-IR del aceite de ricino, respetivamente. En la Figura 5 se muestra el cromatograma de la composición de ácidos grasos del aceite de ricino.

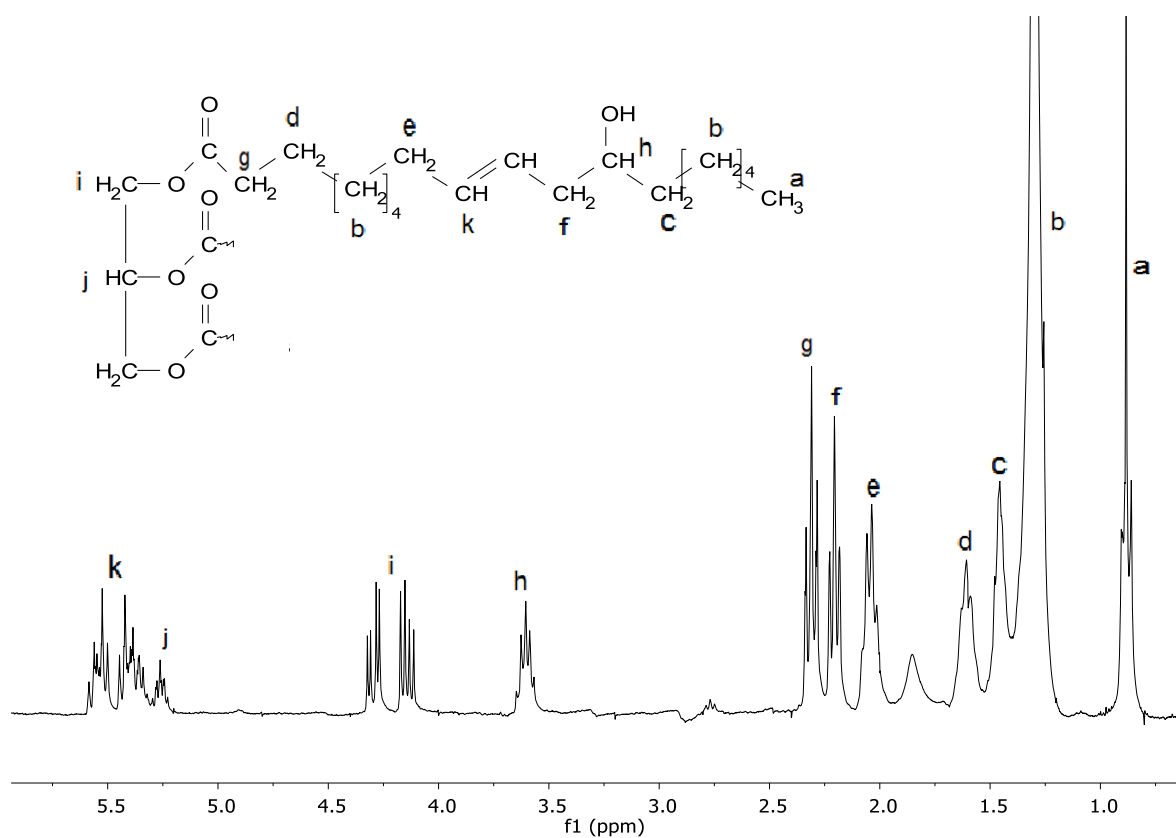


Figura 3. Espectro de RMN ^1H de aceite de ricino (TMS, 300 MHz, CDCl_3).

Las señales del espectro de RMN ^1H de la Figura 3, correspondiente al aceite de ricino, se asignaron de la siguiente manera : **a**($\delta=0.9$ ppm,- CH_3), **b**($\delta=1.3$ ppm,- CH_2 -), **c**($\delta=1.4$ ppm,HO- $\text{CH}-\text{CH}_2$ -), **d**($\delta=1.6$ ppm,- CH_2 - β al COO -), **e**($\delta=2.0$ ppm,- CH_2 - $\text{CH}=\text{}$), **f**($\delta=2.2$ ppm,= $\text{CH}-\text{CH}_2$ -), **g**($\delta=2.3$ ppm,- CH_2 - α al COO -) ,**h**($\delta=3.6$ ppm,- $\text{CH}-\text{OH}$), **i**($\delta=4.1$ ppm,- CH_2-COO - triglicerido), **j**($\delta=5.2$ ppm,- $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2$ - triglicerido), **k**($\delta=5.4$ ppm, - $\text{CH}=\text{CH}=\text{}$).

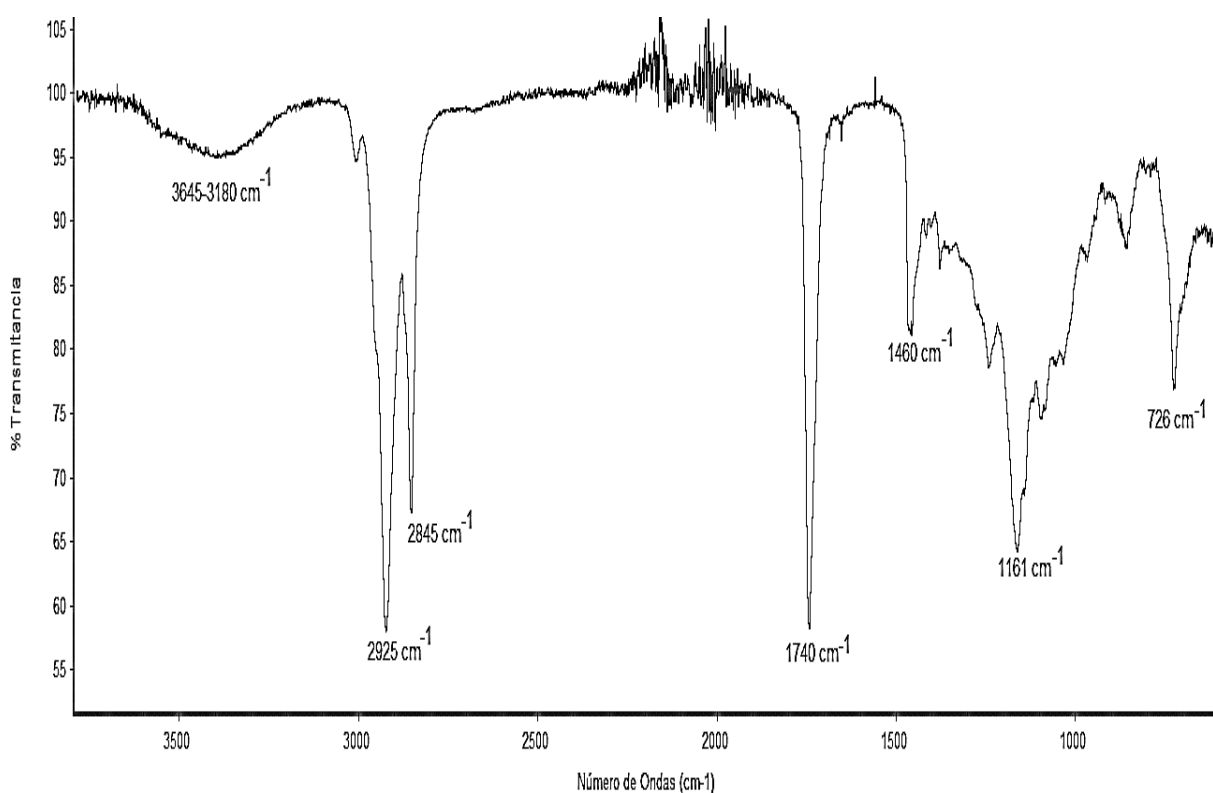


Figura 4. Espectro de IR-FT del aceite de ricino.

Las señales del espectro de infrarrojo de la Figura 4, correspondientes al aceite de ricino, fueron asignadas de la siguiente forma: 3403 cm^{-1} (tensión O-H), 2848 y 2924 cm^{-1} (flexión de C-H de alcanos), 1743 cm^{-1} (tensión de C=O de éster), 1460 cm^{-1} (deformación del $-\text{CH}_2-$), 1380 cm^{-1} (deformación del $-\text{CH}_3$), 1161 cm^{-1} (tensión del C-OH)- COO -) y 726 cm^{-1} (balanceo de $(\text{CH}_2)_n$).

El cromatograma de la Figura 5, obtenido por la técnica de GC-MS, corresponde al aceite de ricino y en él se observa una serie de productos identificados de la siguiente forma: la señal de mayor intensidad (f), aparece a un tiempo de retención de 26.33 min, en tanto que las otras señales (a-e) presentan baja intensidad y se encuentran a tiempos de retención inferiores. La composición completa del aceite de ricino se describe en la Tabla 3.

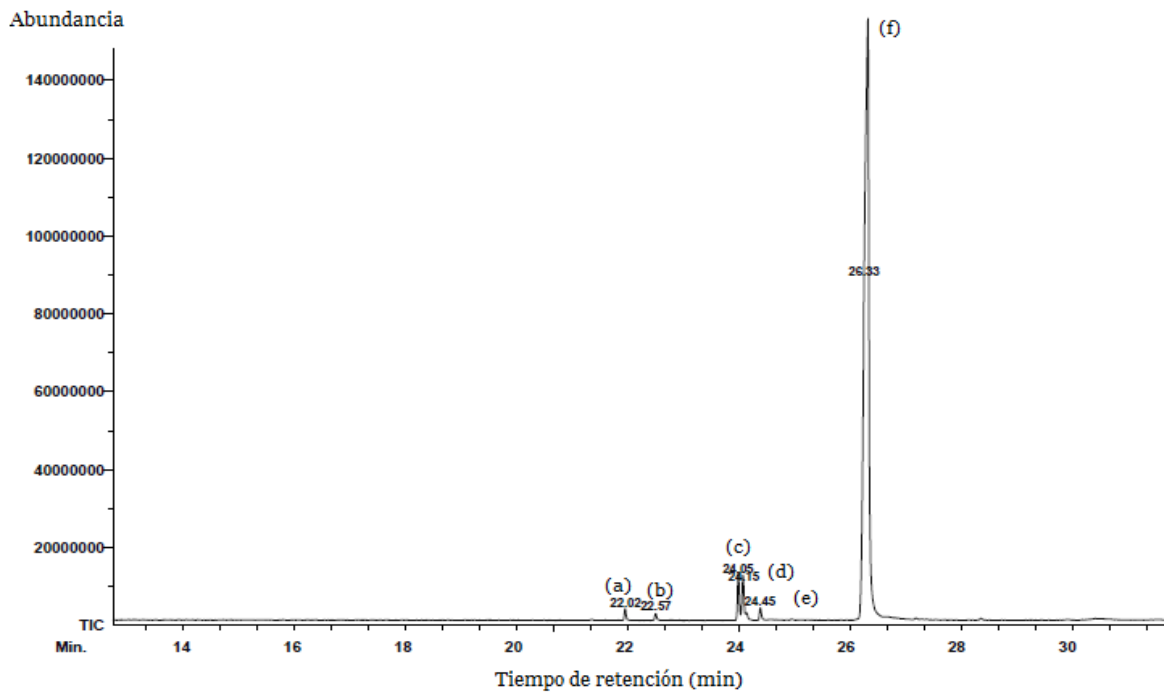


Figura 5. Cromatograma de la composición de ácidos grasos del aceite de ricino, determinada por GC-MS.

De acuerdo a la Tabla 3, el triéster del ácido ricinoleico es el componente más abundante (91.5 %). Los otros componentes son los triésteres del ácido oleico (3.5 %) y del ácido linoleico (2.7 %) los cuáles al tener dobles enlaces C=C pueden participar en las reacciones de metátesis cruzada. También se encuentran en menor proporción, algunos triésteres de ácidos grasos saturados, como el ácido palmítico (0.8 %) y el ácido esteárico (0.9 %). Estos dos últimos estarán presentes en los productos de las degradaciones, sin embargo, no participarán en ellas por la ausencia de dobles enlaces en su estructura.

Tabla 3. Composición de los triésteres de ácidos grasos del aceite de ricino. determinada por GC-MS.

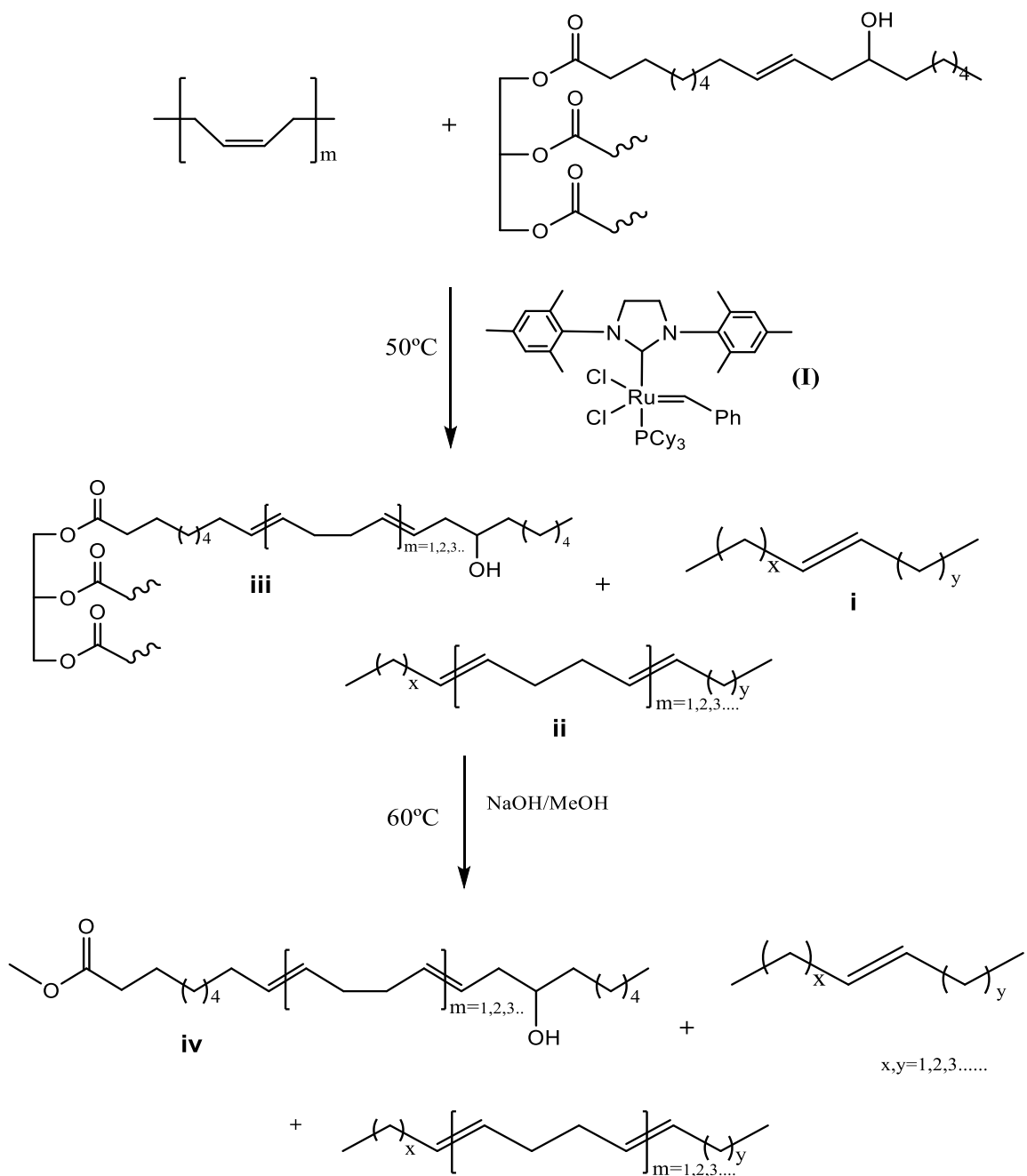
Señal ^a	t _R ^b	(%)	Ácido graso	Fórmula
a	22.02	0.8	Palmítico	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COO-
b	22.57	0.5	Linolénico	CH ₃ CH ₂ (CH=CHCH ₂) ₃ (CH ₂) ₆ COO-
c	24.05	2.7	Linoleico	CH ₃ (CH ₂) ₄ (CH=CHCH ₂) ₂ (CH ₂) ₆ COO-
d	24.15	3.5	Oleico	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COO-
e	24.45	0.9	Estearico	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COO-
f	26.33	91.5	Ricinoleico	CH ₃ (CH ₂) ₅ (CH-OH)CH ₂ CH=CH(CH ₂) ₇ COO-

^aSeñales tomadas del cromatograma de la figura 4. ^bTiempo de retención t_R (min).

3.2. Estudio de la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno con aceite de ricino.

En la presente investigación se presenta el estudio de la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno(PB), empleando aceite de ricino (*Ricinus communis*), un recurso natural renovable, de baja toxicidad y ampliamente disponible; para obtener productos de alto valor comercial.

En términos generales, la reacción de degradación vía metátesis del PB, empleando como catalizador al complejo carbeno alquilideno [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh](**I**), donde Cy=ciclohexil, Ph=fenilo; y al aceite de ricino como disolvente verde y como agente de transferencia de cadena (ATC); ocurre de acuerdo a lo mostrado en el Esquema 15. Como se observa en la Figura, de esta reacción se pueden formar tres tipos de productos: **i**- oligómeros de *self*-metátesis (formados por la reacción intermolecular entre las cadenas del aceite de ricino), **ii**- oligómeros de hule y aceite (formados por la reacción intermolecular entre las cadenas de PB y el aceite de ricino); y **iii**- triésteres modificados (formados por la reacción intermolecular entre el aceite y el hule, en cuyo caso unidades de hule son adicionadas a las cadenas de los triésteres). En éste mismo Esquema se observa que después de la reacción de degradación vía metátesis, los oligómeros de degradación son sometidos a una segunda reacción, la reacción de transesterificación por catálisis homogénea básica. Durante esta segunda reacción los oligómeros de *self*-metátesis (**i**) y los oligómeros de hule y aceite (**ii**), permanecen sin cambio en su estructura; sin embargo, los triésteres modificados (**iii**) sufren metanólisis para formar los correspondientes ésteres metílicos (**iv**).



Esquema 15. Reacción general de degradación vía metátesis del *cis*-1,4-polibutadieno con aceite de ricino como ATC y su posterior transesterificación por catálisis homogénea básica. Catalizador **I** [(1,3-*bis*(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh].

La Tabla 4 muestra diversas degradaciones de PB vía metátesis con aceite de ricino como ATC y como disolvente verde, empleando una relación molar Hule/ATC= 1:1. Se añadieron diferentes relaciones molares [C=C]/cat utilizando [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂ Ru=CHPh] (**I**), con tiempos de reacción de 72 h y temperatura de 50 °C. Los oligómeros obtenidos se transestereficaron con NaOH/CH₃OH a 60 °C por 4 horas. De acuerdo con los resultados de la Tabla 4, el PB puede ser degradado vía metátesis, en forma controlada, empleando aceite de ricino como ATC y disolvente verde; en presencia del catalizador (**I**). En las reacciones de degradación vía metátesis, los rendimientos son superiores al 96 %, mientras que en las reacciones de transesterificación, los rendimientos son superiores al 90 %.

Acorde a los preceptos de la química verde, un disolvente verde puede separarse fácilmente de los productos una vez terminada la reacción (reutilizable), además éste proviene de materias primas renovables y su uso reduce considerablemente el impacto ambiental. Como se discutirá más adelante, de acuerdo a la aplicación de los productos obtenidos, no en todos los casos es conveniente separar el disolvente de estos.

Tabla 4. Degradación vía metátesis de PB con aceite de ricino como ATC y disolvente verde, empleando una relación molar Hule/ATC= 1:1 y diferentes relaciones molares [C=C]/cat (oligómeros transesterificados).

No .	[C=C]/cat ^a	% Rend. ^b	M _w (Teor.) ^c	M _n (RMN) ^d	M _n (GPC) ^e	M _w /M _n (GPC) ^e
	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno (PB)				9.10 x 10 ⁵	2.20
1	500	98	366	375	696	1.31
2	1,000	98	366	360	673	1.38
3	2,000	97	366	367	714	1.33
4	4,000	96	366	364	754 49,625 (< 1%)	1.58 1.19
5	10,000	96	366	366	668 41,832 (< 1%)	1.41 1.26

^aRelación molar [C=C]/catalizador empleando [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh]. ^b% de oligómeros de degradación vía metátesis aislados. ^cM_w Teórico basado en la conversión completa de hule y ATC. ^dM_n determinado por análisis de grupos terminales por ¹H RMN asumiendo $f_n = 2$. ^eM_n determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso, índice de polidispersidad M_w/M_n .

En la Figura 6 se muestran los espectros de RMN ¹H del aceite de ricino (**a**) y de los oligómeros de degradación vía metátesis del PB, con aceite de ricino, fungiendo éste como ATC y disolvente verde (*reacción No.2*, *Tabla 4*) (**b**). En el espectro (**b**) la señal de los protones de metilenos (-CH₂-) en 2.0 ppm (**p**) y la señal de los dobles enlaces (CH=CH)(**r**) en 5.38 ppm, muestran un incremento, en comparación con las mismas señales en el espectro (**a**); debido a la adición del butadieno en la cadena de aceite. Asimismo, se observa que las señales de 4.2 ppm y 5.2 ppm (correspondientes al triglicerido) no aparecen en el espectro (**b**) por la ruptura de los enlaces del triglicerido y la formación del éster (durante la reacción de transesterificación), cuya señal característica aparece en 3.6 ppm.

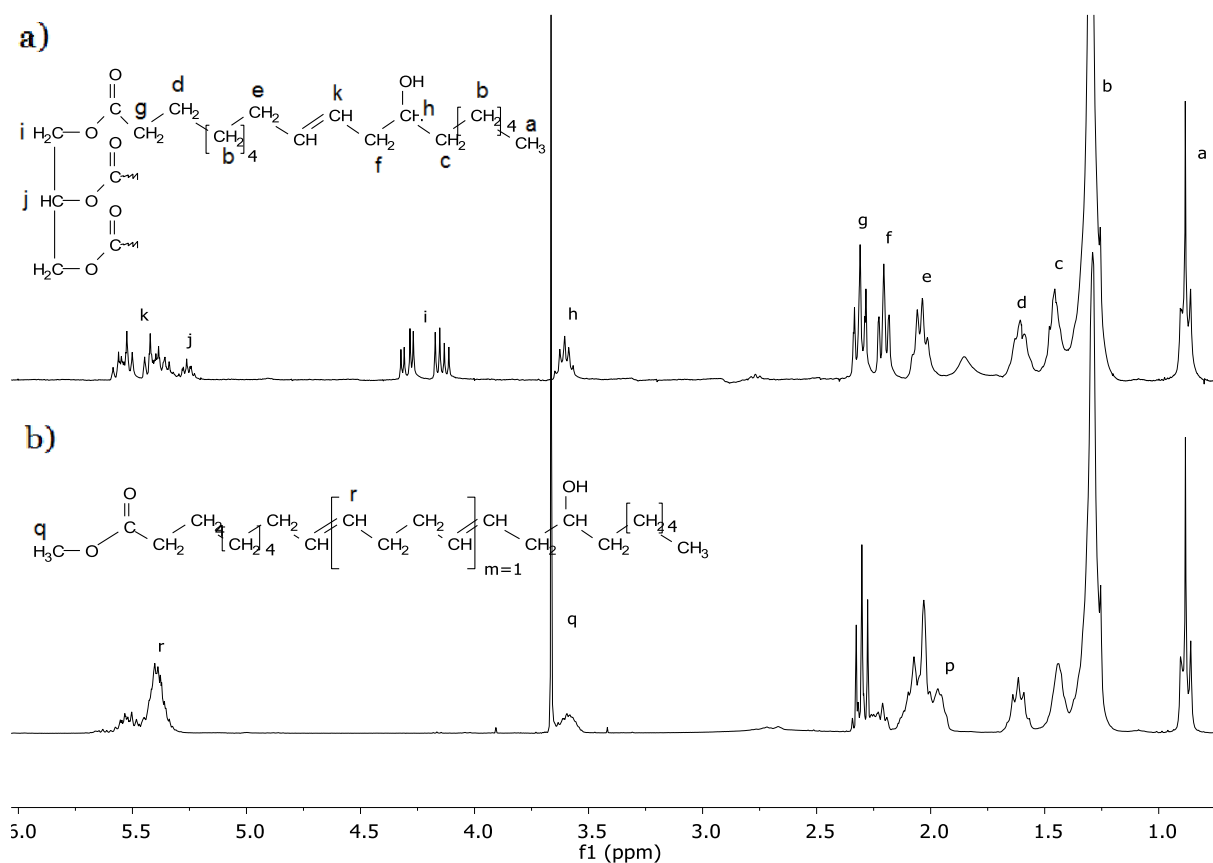


Figura 6. Espectros de RMN ¹H del aceite de ricino (a) y oligómeros de degradación vía metátesis del PB y su posterior transesterificación, empleando aceite de ricino como ATC y disolvente verde (*reacción 2*, Tabla 4).

Para observar qué grupos funcionales se encuentran en los productos obtenidos, se empleó la técnica de FT-IR. El espectro de infrarrojo de la reacción de degradación vía metátesis de PB con aceite de ricino, relación [C=C]/cat = 1000:1 y su posterior transesterificación (*No. 2, Tabla 4*), se muestra en la Figura 7. Como se observa en dicha Figura, el espectro de los productos de degradación vía metátesis con posterior transesterificación (a) es similar al espectro del aceite de ricino (b), debido a que el aceite de ricino solo reacciona vía metátesis cruzada mediante el doble enlace, por lo que la estructura del aceite se observa inalterable. Por ello en (a) aparecen las señales características a 3403 cm⁻¹ (tensión O-H), 2848 y

2924 cm^{-1} (flexión de C-H de alcanos), 1743 cm^{-1} (tensión de C=O de éster), 1460 cm^{-1} (deformación del $-\text{CH}_2-$), 1380 cm^{-1} (deformación del $-\text{CH}_3$), 1161 cm^{-1} (tensión del C-OH)-COO-) y 726 cm^{-1} (balanceo de $(\text{CH}_2)_n$).

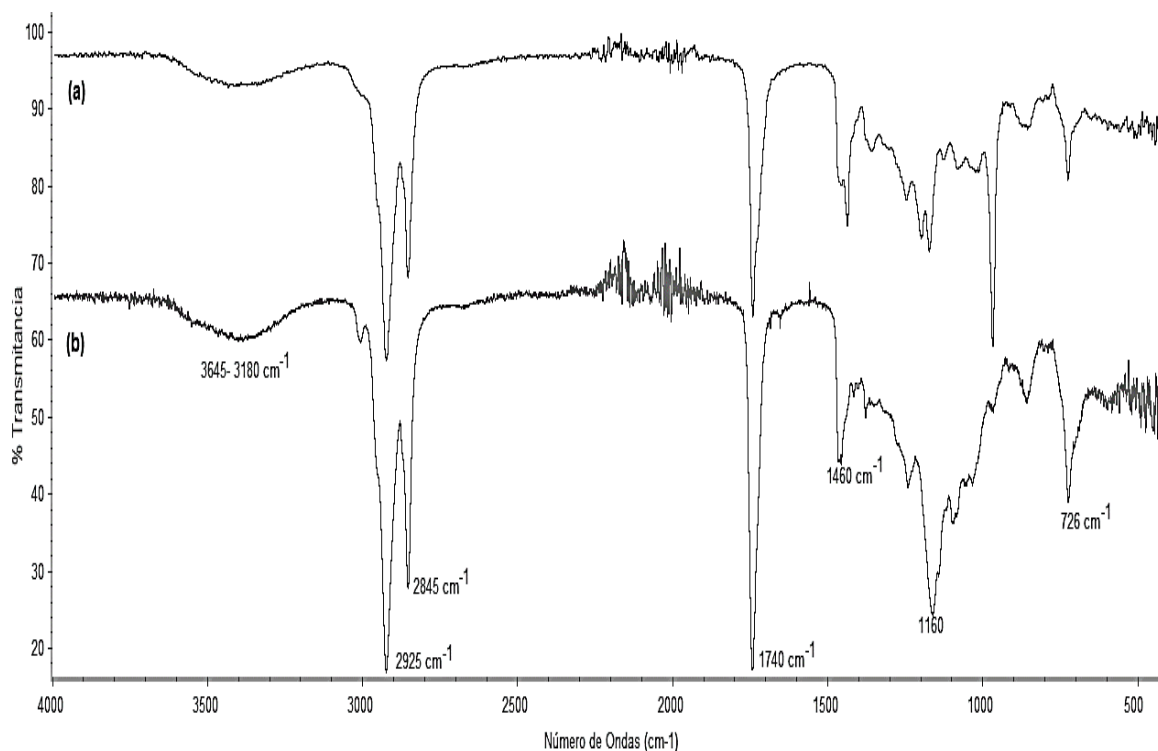


Figura 7. Espectro de FT-IR de los productos de degradación vía metátesis de PB con aceite de ricino y su posterior transesterificación (*reacción No. 2, Tabla 4*) (a) y aceite de ricino (b).

Los productos de la degradación de PB con su posterior transesterificación (*reacción No. 2, Tabla 4*) fueron también caracterizados por cromatografía de gases-espectrometría de masas (GC-MS). En la Figura 8 se muestra el cromatograma de dichos productos. El producto de menor peso molecular aparece a un tiempo de retención de 18.58 min (**1**), mientras que el de mayor peso aparece a un tiempo de 34.6 min (**13**). Nótese que el producto de mayor abundancia es el **7** (26.37 min). Cada producto identificado se encuentra descrito en la Tabla 5.

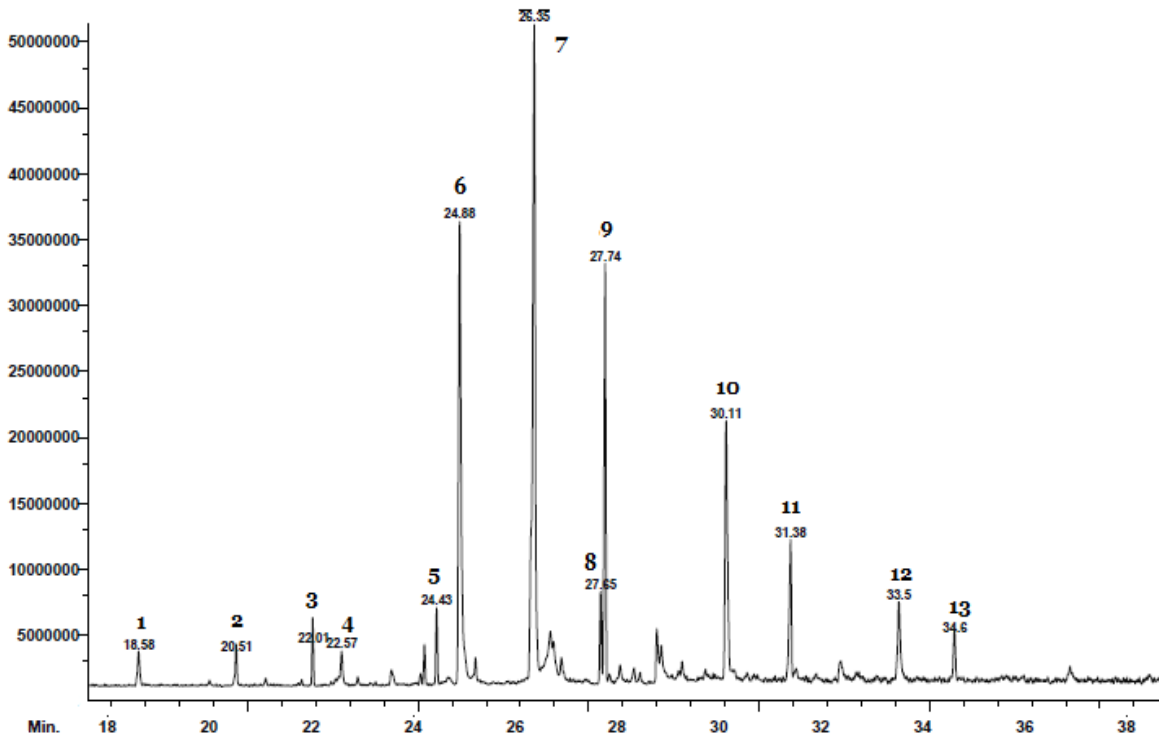


Figura 8. Cromatograma de productos de degradación vía metátesis y posterior transesterificación de la reacción No. 2 (*Tabla 4*).

Como se muestra en la Tabla 5, el primer producto detectado fue el 3-noneno (**1**) en un 1.4 % del total. El producto **2** está conformado por dos grupos terminales del ácido linoléico en los extremos de la cadena y una unidad de butadieno en el centro. Como producto **3** se obtuvo un éster saturado derivado del ácido palmítico, el cuál no reaccionó en la metátesis cruzada por la ausencia de dobles enlaces en su estructura. Como producto **4** se obtuvo el oligómero 9-octadeceno (1.8 %). El producto **5** fue identificado como el éster saturado de 18 carbonos, derivado del ácido esteárico, el cuál tampoco tuvo intervención en la metátesis cruzada. A un tiempo de retención de 26.35 minutos se obtuvo el segundo producto mas abundante (21.6 %), identificado como un diéster insaturado (**6**). El producto mayoritario obtenido fue el éster derivado del ácido ricinoleico (**7**).

Notesé que éste producto se encuentra en menor proporción (31.4%) con respecto a la composición inicial del aceite (91.5%), lo cuál sugiere que el aceite participa como ATC en la degradación del PB y como disolvente verde. Lo anterior refleja que hubo un exceso de aceite utilizado para degradar en su totalidad el PB, lo cual quiere decir que las degradaciones vía metátesis de PB se podrían realizar con una cantidad menor de aceite, de tal forma que éste degradara completamente al hule sin necesidad de realizar separaciones posteriores. Sin aceite de ricino en exceso aumentaría considerablemente el rendimiento de obtención de los oligómeros *bis*-hidroxitelequelicos.

El producto **8** fue identificado como un éster derivado del ácido linoléico con una unidad de butadieno insertada en los dobles enlaces de la cadena. En éste caso es importante resaltar que se pudo llevar a cabo la inserción del butadieno en la estructura del ácido linoléico debido a que su composición principal es una cadena lineal de hidrocarburos en comparación con el ácido ricinoleico, cuyo grupo hidroxilo (-OH), ejerció un efecto de impedimento que evitó la introducción de unidades monoméricas de PB.

Los oligómeros telequelicos se definen como productos que contienen dos grupos funcionales terminales en la cadena. Los oligómeros hidroxitelequelicos (o telequelicos *bis*-hidroxi) contienen grupos hidroxilo (-OH) terminales. Estos son obtenidos tradicionalmente por vía radicalaria a partir de 1,3-butadieno con H₂O₂, sin embargo se necesitan condiciones de reacción drásticas y los productos que se obtienen no pueden ser controlados en cuanto a funcionalidad y microestructura[52]. Los productos **9-12** son oligómeros hidroxitelequelicos con unidades de butadieno insertadas en su estructura, de 1 y 3 unidades, respectivamente. En total, el porcentaje de oligómeros hidroxitelequelicos obtenidos fue de 35 %. La obtención de estos productos es muy importante ya que como se mencionó con anterioridad, una de sus aplicaciones de mayor interés industrial es para la elaboración de poliuretanos. Además es la primera vez que se obtienen oligómeros hidroxitelequelicos a partir de recursos naturales, bajo condiciones amigables con el medio ambiente.

Tabla 5. Productos de degradación de PB con aceite de ricino y su posterior transesterificación (*reacción No. 2, Tabla 4*). T_R (Tiempo de retención, minutos), % (Porcentaje de abundancia), m (unidades de butadieno adicionadas).

No.	T_R (min)	%	Producto
1	18.58	1.4	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH=CH-CH}_3$
2	20.51	1.6	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH} \left[\text{CH} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \text{CH} \right]_m \text{-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH}_3$ $m=1$
3	22.01	1.7	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-C(=O)-O-CH}_3$
4	22.57	1.8	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH}_3$
5	24.43	2.1	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{16}\text{-C(=O)-O-CH}_3$
6	24.88	21.6	$\text{H}_3\text{C-O-C(=O)-(CH}_2\text{)}_7\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-C(=O)-O-CH}_3$
7	26.35	31.4	$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_5\text{-CH(OH)-CH}_2\text{-CH=CH-(CH}_2\text{)}_7\text{-C(=O)-O-CH}_3$
8	27.65	2.6	$\text{H}_3\text{C-(CH}_2\text{)}_4\text{-CH} \left[\text{CH} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \text{CH} \right]_m \text{-(CH}_2\text{)}_7\text{-C(=O)-O-CH}_3$ $m=1$
9	27.74	11.7	$\text{HO-CH(R)-CH}_2\text{-CH} \left[\text{CH} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \text{CH} \right]_{m=1}\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-R}$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
10	30.11	16.9	$\text{HO-CH(R)-CH}_2\text{-CH} \left[\text{CH} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \text{CH} \right]_{m=1}\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-R}$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
11	33.5	4.9	$\text{HO-CH(R)-CH}_2\text{-CH} \left[\text{CH} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \text{CH} \right]_{m=2}\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-R}$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$
12	34.6	2.1	$\text{HO-CH(R)-CH}_2\text{-CH} \left[\text{CH} \left(\text{CH}_2 \right)_2 \text{CH} \right]_{m=3}\text{-CH}_2\text{-CH(OH)-R}$ $\text{R}=(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$

3.2.1 Estudio del catalizador

En la Tabla 4, mostrada anteriormente se muestran los pesos moleculares promedio en número (M_n) de los productos de degradación de PB con aceite de ricino, variando la relación molar de dobles enlaces/catalizador ($[C=C]/cat$), es decir, la cantidad de catalizador adicionada en cada reacción. En dicha Tabla se observa que el peso molecular de los productos disminuye casi tres ordenes de magnitud (g/mol) con respecto al hule inicial ($M_n = 10^6$), empleando relaciones molares de catalizador $[C=C]/cat$ desde 500 hasta 10,000. Los resultados de peso molecular determinados por RMN 1H son muy cercanos al valor teórico de 366 g/mol, ambos muestran buena concordancia. Sin embargo, en todos los casos, el peso molecular obtenido por GPC es aproximadamente dos veces mas grande en comparación a ambos eso moleculares. Esto puede ser explicado por las diferencias del volumen hidrodinámico de los oligómeros y los estándares de poliestireno monodisperso empleados en la calibración.

Como se observa en los experimentos No. 4 y 5 (*Tabla 4*), en ambos casos hay una fracción de peso molecular alto (4×10^4 g/mol) que representa menos del 1% de los productos obtenidos. Lo anterior indica que a pesar de utilizar relaciones molares altas de dobles enlaces $[C=C]/cat$ (10,000) (o muy bajas cargas de catalizador), se logra la disminución del peso molecular hasta tres ordenes de magnitud ($M_n \times 10^3$), muy cercano al peso molecular teórico.

A diferencia de varios estudios que muestran la disminución de la actividad de olefinas que contienen grupos carbonilo, resultado de la estabilización de un intermediario formado por el enlace entre el oxígeno del grupo carbonilo y el rutenio del catalizador alquilideno de segunda generación [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh] [59], [60]; el aceite de ricino participa eficazmente como ATC a pesar de contener un grupo hidroxilo en posición beta al doble enlace.

3.2.2. Control del peso molecular

En la Tabla 6 se muestran los resultados de la degradación vía metátesis del PB con aceite de ricino, como ATC y disolvente, a 50° C, por 72 horas; empleando el catalizador **I** [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh] en una relación molar [C=C]/cat de 1000:1. En dichas reacciones de degradación se emplearon distintas relaciones molares Hule/ATC. Un agente de transferencia de cadena (ATC) es un compuesto que permite controlar el peso molecular, y por ende, la longitud de la cadena de los oligómeros producidos por la degradación y su estructura.

Las reacciones de degradación vía metátesis del PB mostraron rendimientos superiores al 95% en todos los casos. El peso molecular teórico, de los oligómeros de degradación, se determinó considerando la estructura del ácido ricinoleico en forma de triglicerido con 5 unidades de butadieno insertadas en cada cadena, es decir un total de 15 unidades de butadieno adicionadas, resultado un valor de 1,742 g/mol. El peso molecular por RMN ¹H se obtuvo por análisis de grupos funcionales terminales. Para ello, se consideró el número de protones de los grupos terminales y el número de protones de los carbonos del doble enlace en la estructura del aceite de ricino, estableciéndose una relación fija entre ambos (protones de grupos terminales/protones de los dobles enlaces). Posteriormente, de los espectros de RMN ¹H de cada muestra se obtiene la relación de integrales de protones de grupos terminales/protones de doble enlace y con la relación fija descrita anteriormente, se obtiene el número de protones en la cadena de triglicerido, originados por la adición de unidades de butadieno. De acuerdo a la Tabla 6, se observa que en general los resultados de peso molecular obtenidos por RMN ¹H son muy cercanos al valor teórico.

El peso molecular obtenido por GPC es más alto que el teórico y puede ser explicado por las diferencias en el volumen hidrodinámico del PB (oligómeros) y los estándares de poliestireno monodispersos, empleados en la curva de calibración (Figura 1). Asimismo, el peso molecular promedio en número no es más que el peso promedio de todas las moléculas presentes en los productos, considerando

aquellas con peso molecular alto y bajo, por lo que el valor que arroja el análisis de GPC no es exacto.

Tabla 6. Degradación vía metátesis del PB con aceite de ricino como ATC y disolvente verde, empleando una relación molar [C=C]/cat =1,000:1 y diferentes relaciones molares Hule/ATC (oligómeros transesterificados).

No .	Hule/ATC ^a	% Rend. ^b	MW (Teor.) ^c	M _n (RMN) ^d	M _n (GPC) ^e	M _w /M _n (GPC) ^e
	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno (PB)				9.10 x 10 ⁵	2.20
1	1:1	98	366	360	673	1.78
2	2:1	96	420	420	847	1.72
3	5:1	97	582	539	953	1.76
4	10:1	95	852	996	928	1.9
5	20:1	95	1392	798	1169	2.27
6	50:1	95	3012	-	3152	2.37

^a Relación molar PB a ATC. ^b % de oligómeros aislados de la degradación vía metátesis. ^c Mw Teórico basado en la conversión completa de hule y ATC. ^d M_n determinado por análisis de grupos terminales por ¹H RMN asumiendo $f_n = 2$. ^e M_n determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso, índice de polidispersidad M_w/M_n .

En la Figura 9 se muestran los cromatogramas obtenidos por GPC de los productos de degradación vía metátesis del PB con aceite de ricino, según las relaciones hule/ATC de 1:1 (1), 5:1 (3) y 50:1 (6), todas de la Tabla 6. En dicha Figura se observa que en el caso de la reacción (1) ($M_n = 673$ g/mol, $M_w/M_n = 1.38$), el peso molecular de los productos es menor y por ello el tiempo de retención en el que son detectados, es superior. En las reacciones(3) ($M_n = 953$ g/mol, $M_w/M_n = 1.76$) y (6) ($M_n = 3,152$ g/mol, $M_w/M_n = 2.37$) el peso molecular aumenta respecto a los productos de (1), despalzandose las curvas hacia la izquierda hacia tiempos de retención menores.

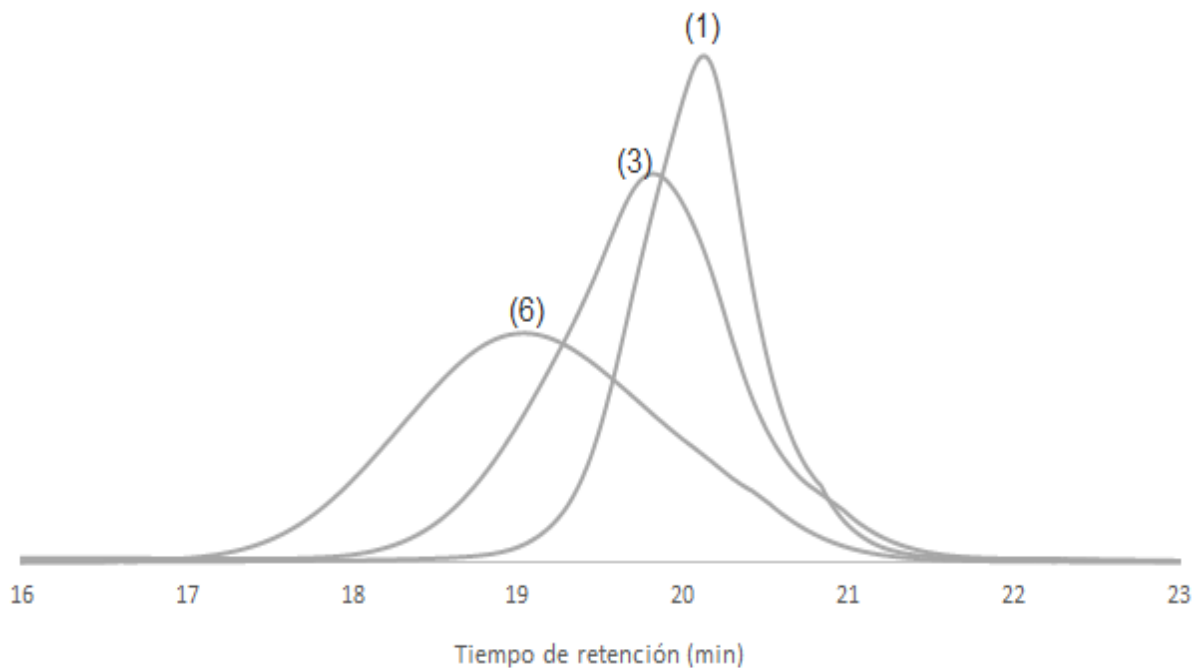


Figura 9. Cromatogramas obtenidos por GPC de los productos de degradación vía metátesis de PB, con aceite de ricino, según las relaciones hule/ATC de 1:1 (reacción 1), 5:1 (reacción 3) y 50:1 (reacción 6); de la Tabla 6.

Adicionalmente, en la Figura 10 se muestran los espectros de RMN ^1H de los productos de degradación de la reacción No. 1 (**a**) y No. 6 (**b**) de la *Tabla 6* (productos ya transesterificados). Se observa que en el espectro (**a**), la señal de $\delta = 2.03$ ppm correspondiente a los protones de los metilenos ($-\text{CH}_2-$) aumenta al igual que la señal de los protones del doble enlace ($\text{C}=\text{C}$) de $\delta = 5.39$ ppm. Lo anterior indica que se adicionaron unidades de hule (PB) en los productos de la degradación.

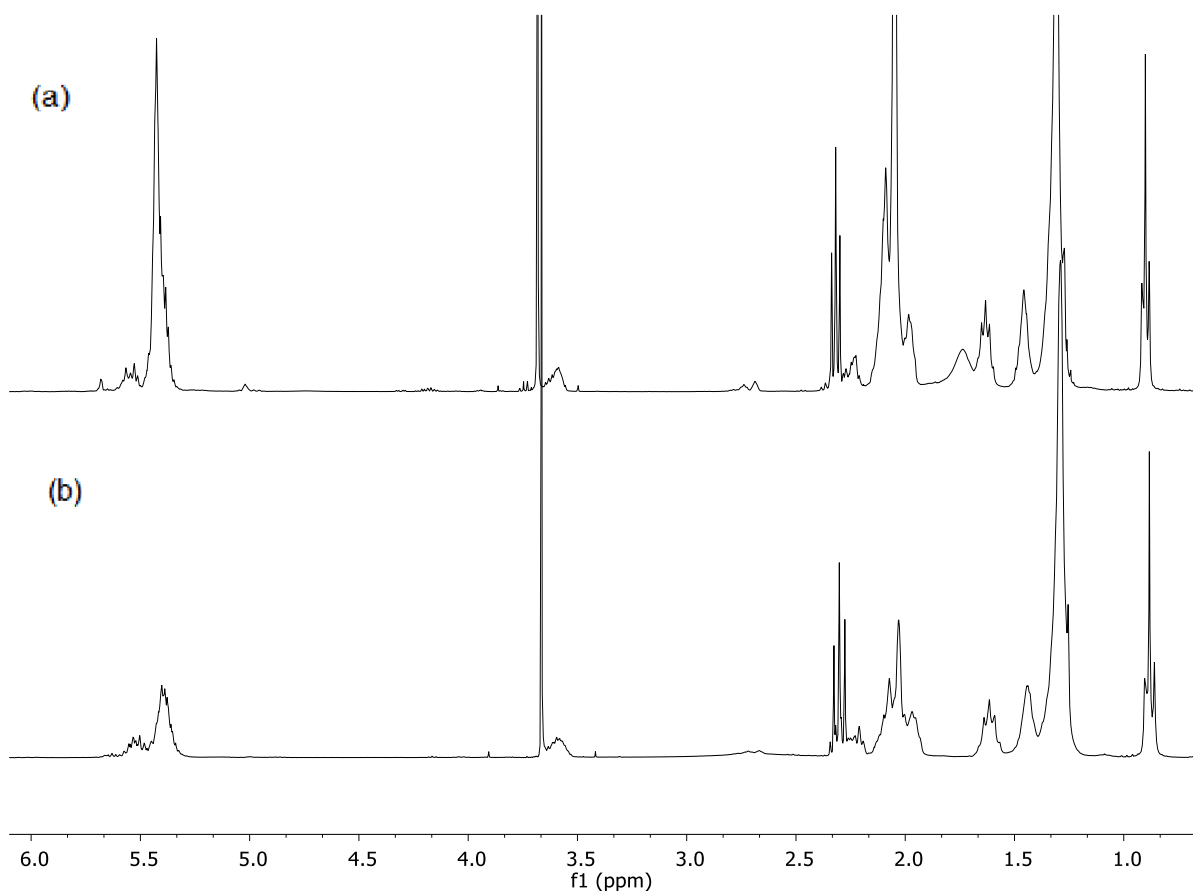


Figura 10. Espectro RMN ¹H de reacción de degradación vía metátesis del PB con relación Hule/ATC de 50:1 (a) y con relación Hule/ATC de 1:1 (b), productos ya transesterificados.

Como se observa en la tabla mencionada y en la gráfica de la Figura 11, el peso molecular de los productos puede controlarse de acuerdo a la relación Hule/ATC empleada, evidenciando así la participación eficaz del aceite de ricino como ATC para la degradación vía metátesis intermolecular del PB.

En el caso de los pesos determinados por RMN, estos siguen la tendencia de los valores teóricos, sobre la línea recta a bajas relaciones molares Hule/ATC (<10). Sin embargo, al aumentar ésta relación, se observa que los pesos moleculares, se desvían de los valores esperados. En el caso de los pesos moleculares determinados por GPC, se observa que presentan una tendencia parecida al valor teórico desde relaciones Hule/ATC de 1:1 hasta relaciones 50:1. La dificultad de

controlar el peso molecular a altas relaciones Hule/ATC puede deberse a errores experimentales, más que a la propia reacción. Es decir, a la dificultad para medir con precisión pequeños volúmenes de ATC.

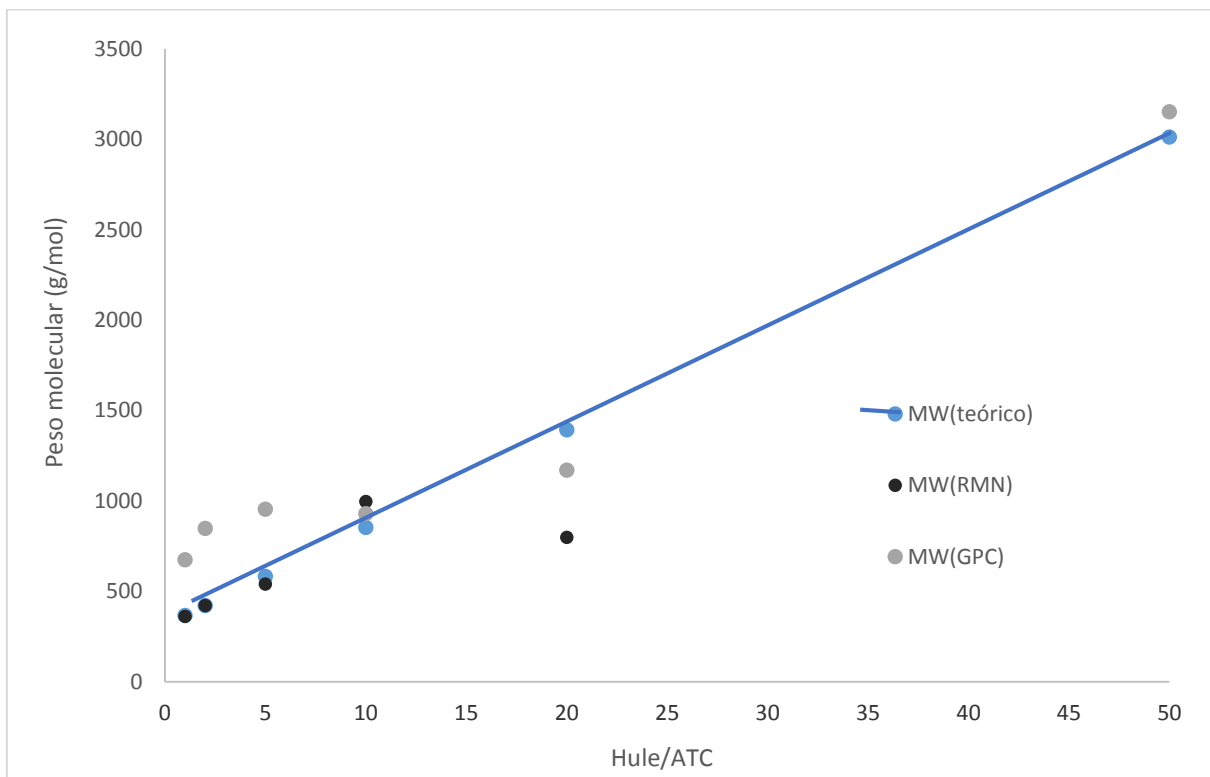


Figura 11. Dependencia del peso molecular (MW) con la relación Hule/ATC (datos tomados de Tabla 6).

3.2.3 Estudio cinético.

Con la finalidad de establecer el cambio del peso molecular del *cis*-1,4-polibutadieno en función del tiempo (dMw/dt), es decir, conocer el proceso de degradación, se realizó un estudio cinético. La degradación vía metátesis cruzada del PB con aceite de ricino como ATC (en dicloroetano), se realizó a 50 °C, por 72 horas. Se empleó el catalizador **I** [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂ Ru=CHPh] con relación molar [C=C]/cat de 1000:1.

Como se muestra en los resultados de Tabla 7, al transcurrir media hora del inicio de la reacción se observó una disminución notable en el peso molecular del PB, partiendo de prácticamente 10^6 g/mol hasta valores de 10^3 g/mol. Los resultados de peso molecular promedio en número (M_n) obtenidos por RMN ^1H muestran valores muy cercanos al peso molar teórico de 1742 g/mol (considerando una relación hule/ATC de 5:1). En cuanto a los pesos determinados por GPC, se observa que durante las primeras 12 horas hay un rango de peso molecular entre 5000 y 6000 g/mol debido a la formación mayoritaria de oligómeros con peso molecular superior a 5×10^3 g/mol. Sin embargo al transcurrir 24 horas hay una disminución en el peso molecular hacia valores de 2000 g/mol (muy cercanos al valor teórico esperado) lo cual significa que a partir de este tiempo se logró controlar el peso molecular de los productos obtenidos. Esta disminución en pesos se puede apreciar mejor en la gráfica de la 12.

Tabla 7. Cinética de degradación vía metátesis de PB con aceite de ricino como ATC, con relación molar $[\text{C}=\text{C}]/\text{cat} = 1000:1$ y relación molar Hule/ATC= 5:1 ([PB]= 3% m/v en dicloroetano).

No	Tiempo/ [h] ^a	Mw (Teor.) ^b	M_n (GPC) ^d	M_w/M_n (GPC) ^e
	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno (PB)			2.20
1	0.5	1742	5786	1.52
2	1.0	1742	5193	1.61
3	2.0	1742	5846	1.22
4	4.0	1742	5132	1.65
5	6.0	1742	5872	1.65
6	12.0	1742	6292	1.71
7	24.0	1742	2126	2.64
8	48.0	1742	2081	1.93

^a Tiempo de reacción en horas. ^b Mw Teórico basado en la conversión completa de hule y ATC. ^c M_n determinado por análisis de grupos terminales por ^1H RMN asumiendo $f_n = 2$. ^d M_n determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso, índice de polidispersidad M_w/M_n .

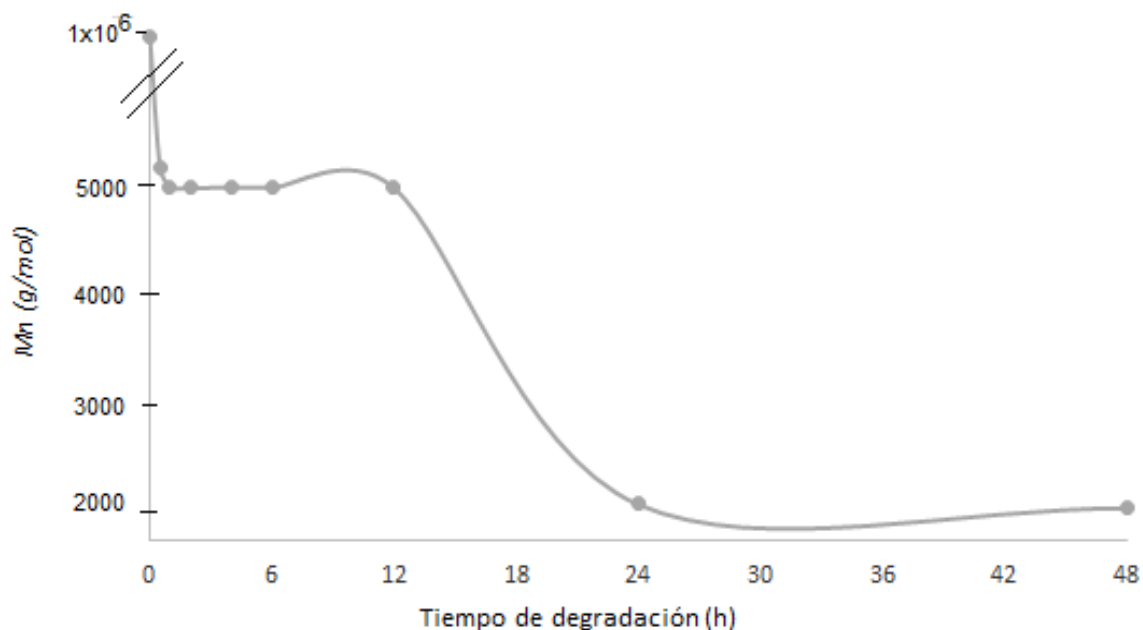


Figura 12. Variación del peso molecular de los productos de degradación en función del tiempo, obtenidos por GPC (Datos tomados de la Tabla 7).

En la Figura 13 se muestra el espectro de RMN ^1H de el aceite de ricino (a) y de los productos de degradación al tiempo de 0.5 horas (b). En comparación con el espectro (a), en el espectro (b) hay un aumento considerable en la señales de 2.06 ppm y 5.38 ppm, correspondientes a los protones de los metilenos ($-\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}-$) y a los protones del doble enlace ($\text{CH}=\text{CH}$), respectivamente. Este aumento es ocasionado por las unidades de hule que se introdujeron dentro de la cadena de triglicerido a ese tiempo de reacción.

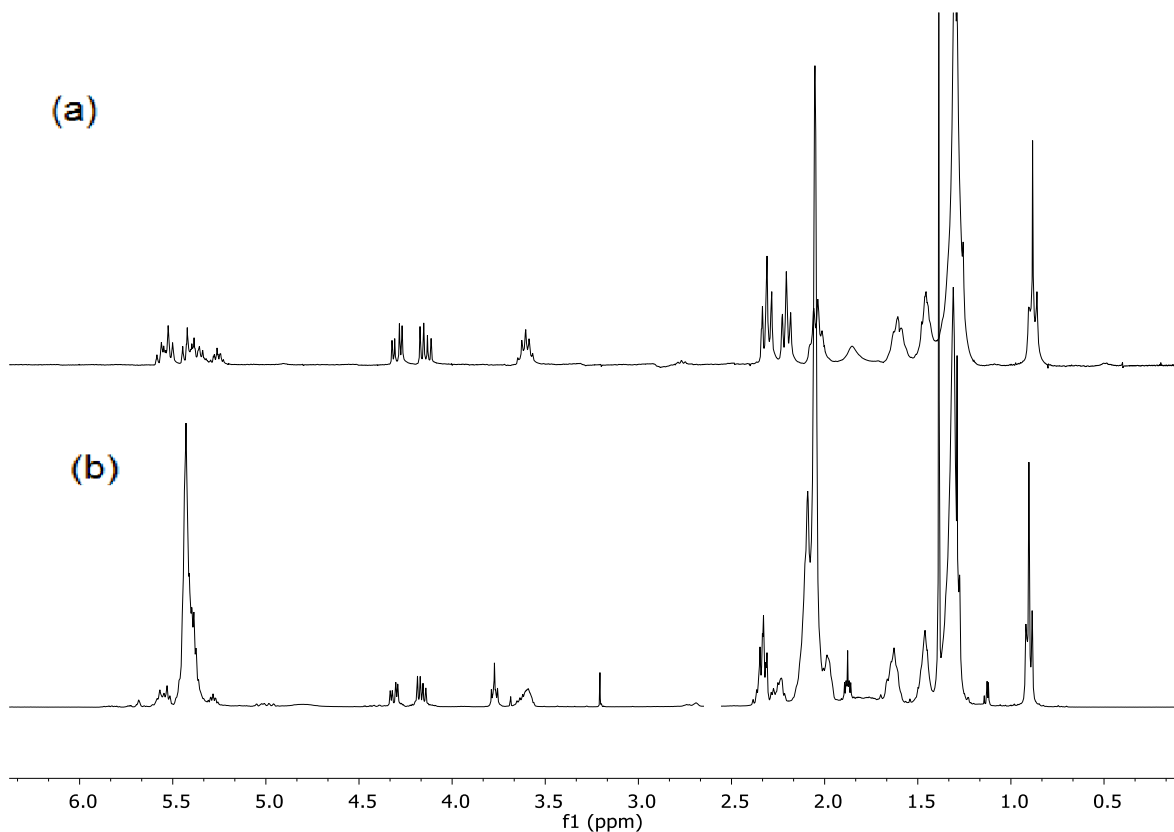


Figura 13. Espectro RMN ^1H de (a) aceite de ricino y (b) reacción No. 1 de cinética de degradación (Tabla 7).

3.3 *Self*-metátesis de ricinoleato de metilo.

Por practicidad en ésta sección se hablara de la obtención y la *self*-metátesis de ricinoleato de metilo debido a que el triéster del ácido ricinoléico es el componente mas abundante del aceite de ricino, sin perder de vista los otros componentes mencionados en la sección 3.1.2 (caracterización del aceite de ricino).

3.3.1 Obtención de ricinoleato de metilo

Se obtuvo ricinoleato de metilo (B) a partir de la transesterificación del aceite de ricino empleando como catalizador de $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$, a $60\text{ }^\circ\text{C}$, por 4 horas.

En la Figura 14 se muestra el espectro de RMN ^1H del ricinoleato de metilo, éster que representa el producto principal, en el aceite de ricino (91.5%). Las señales del triglicerido correspondientes a los protones de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}$ (4.1 y 5.2 ppm, respectivamente) desaparecen, indicando la ruptura del enlace entre el oxígeno y el grupo carbonilo de el éster ($-\text{COO}-$) y la formación de glicerol como subproducto.

De igual manera se observa una señal intensa en 3.6 ppm, perteneciente a los protones del éster metílico ($\text{CH}_3\text{O}-$).

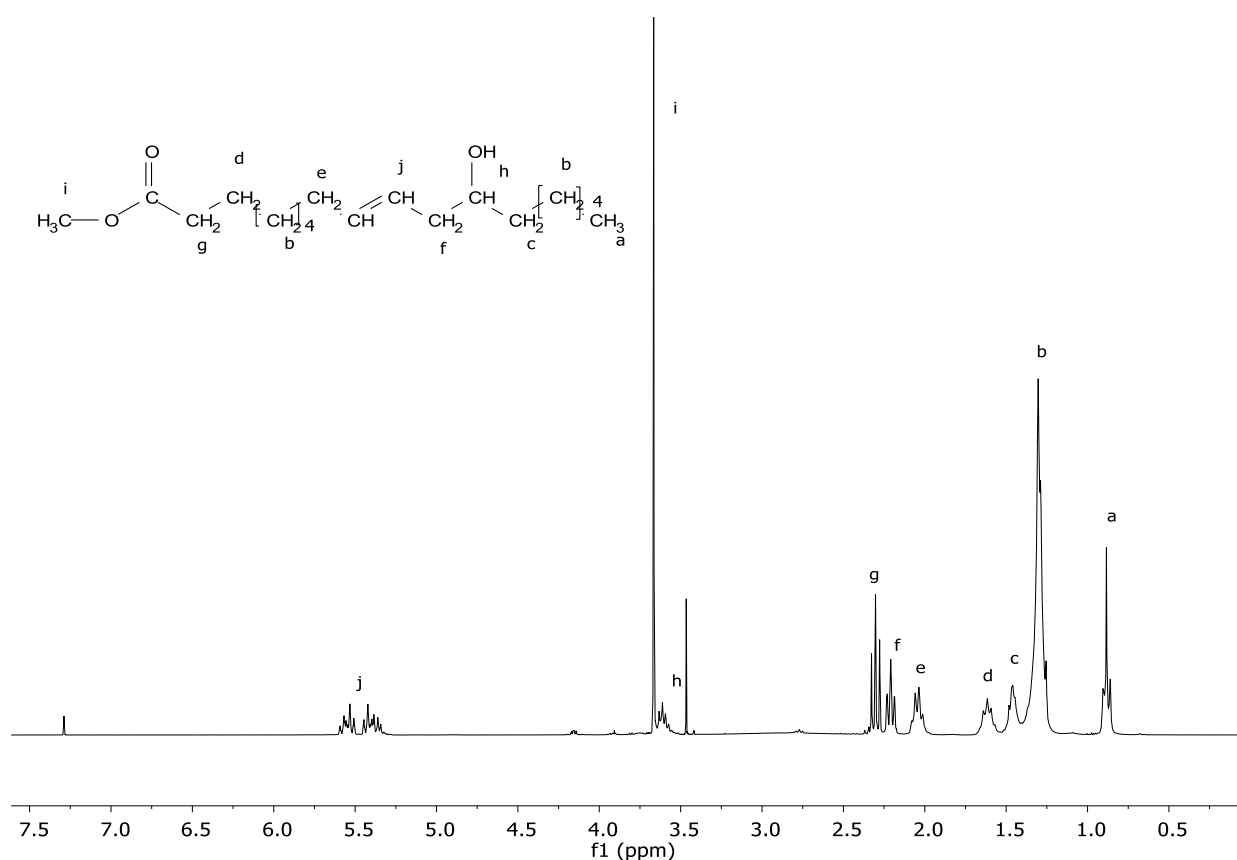


Figura 14. Espectro de RMN ^1H del éster ricinoleato de metilo (TMS, CDCl_3 , 300 MHz).

El ricinoleato de metilo también fue caracterizado por cromatografía de gases acoplada a espectrometría de masas (GC-MS), el espectro de masas se muestra en la Figura 15. Como se muestra en este espectro, el pico del ión molecular,

aparece a un valor de m/z igual a 312, correspondiente al peso molecular del ricinoleato de metilo.

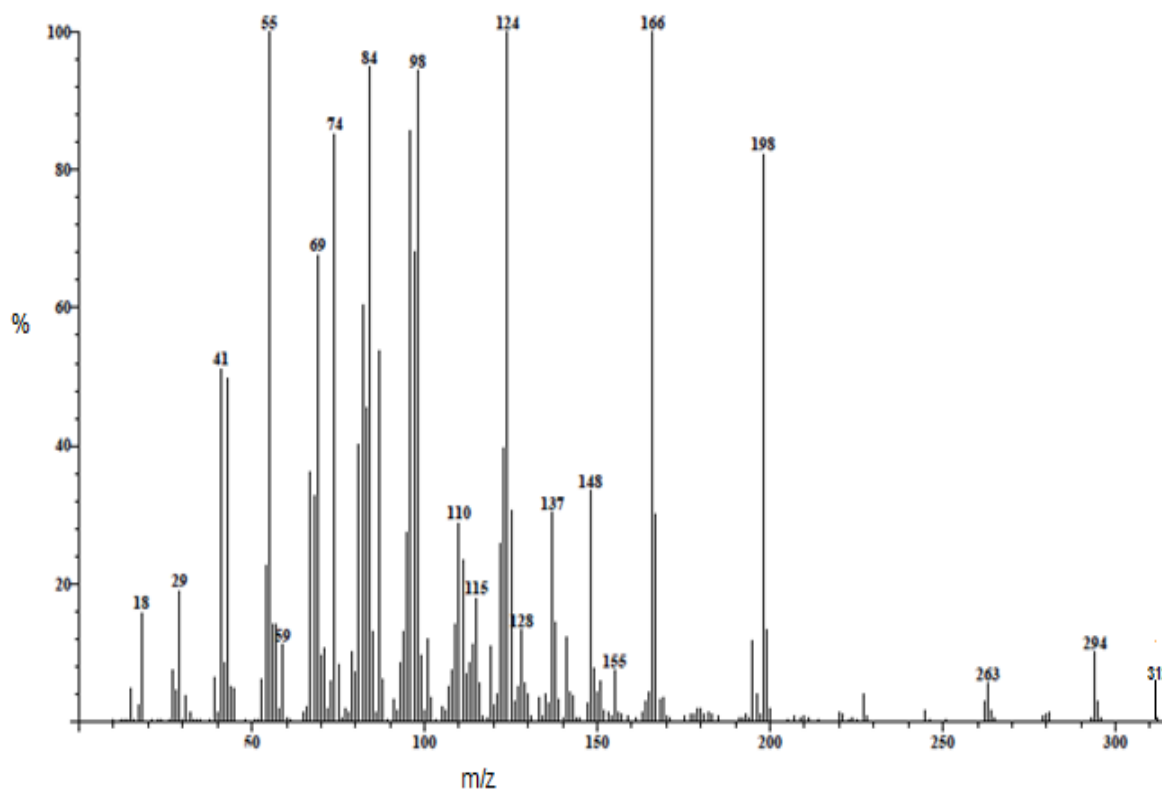
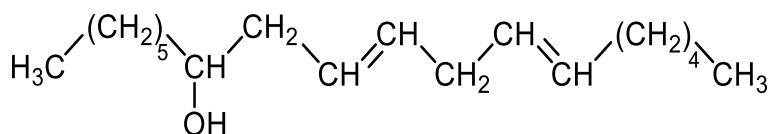


Figura 15. Espectro de masas del ricinoleato de metilo.

3.3.2 *Self*-metátesis de ricinoleato de metilo

Para la *self*-metátesis del ricinoleato de metilo se utilizó catalizador I [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh], a 50 °C, por 72 horas. La composición de ésteres en el aceite de ricino una vez efectuada la reacción de transesterificación era ricinoleato de metilo (91.5%), oleato de metilo (3.5%), linoleato de metilo (2.7%), palmitato de metilo (0.8%) y el estearato de metilo (0.9%). Los productos obtenidos son ésteres derivados de ácido palmítico (1.2%), ácido oleico (1.4%), ácido esteárico (1.4%), ácido linoleico (1.5%), ácido

ricinoleico (87.8%). Si se compara el porcentaje de ésteres iniciales en comparación a los productos obtenidos, no hubo cambios significativos ni productos de self-metátesis a excepción de la formación de el (4.5%) de un compuesto formado por grupos terminales del ácido ricinoleico y ácido (Esquema 16).



Esquema 16. Productos de de *self*-metátesis del ricinoleato de metilo.

Lo anterior demuestra que los ésteres obtenidos de la transesterificación del aceite de ricino no participaron en la reacción del self-metátesis. En el caso del ricinoleato de metilo, al contener un grupo **-OH** en posición β al doble enlace, ejerce un impedimento estérico que evita la reacción de metátesis en el doble enlace.

En la Figura 16 se muestra el espectro de RMN ^1H de los productos de self-metátesis. Como se observa, el espectro es idéntico al de los productos de transesterificación del aceite de ricino (Figura 14), lo cuál confirma que los ésteres no reaccionaron vía self-metátesis.

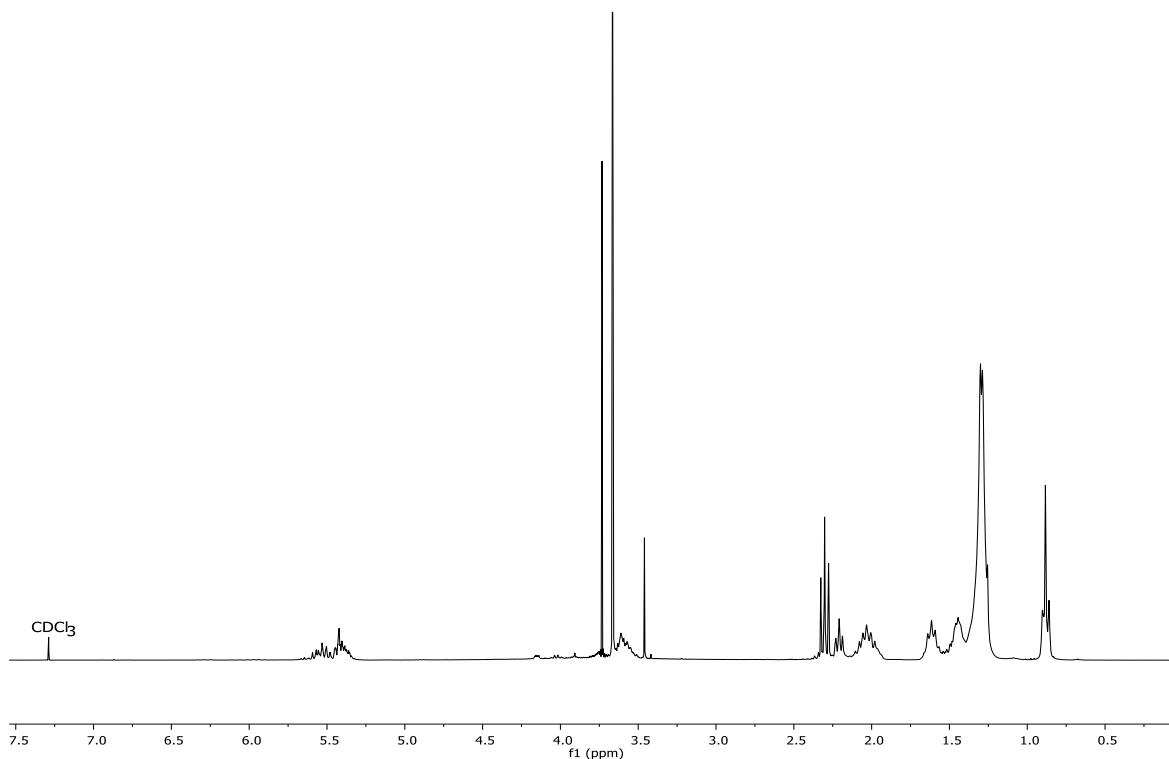


Figura 16. Espectro de RMN ^1H de productos de *self*-metátesis del ricinoleato de metilo (TMS, CDCl_3 , 300 MHz).

3.4. Degradaciones de PB con distintos ATC derivados del aceite de ricino

Además de realizar las degradaciones de PB con aceite de ricino (**A**) como ATC, se emplearon el ricinoleato de metilo (**B**) y el ácido ricinoleico (**C**), con la finalidad de determinar la mejor ruta para la obtención de productos. La obtención y caracterización de (**B**) fue descrita en la sección 3.3.1 mientras que la obtención y caracterización de (**C**) se describe a continuación.

En la Tabla 9 se muestran los resultados de peso molecular de las degradaciones de PB con **A**, **B** y **C** como agentes de transferencia de cadena y disolventes al mismo tiempo, con catalizador **I** [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy_3) $\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$] en relaciones molares de $[\text{C}=\text{C}]/\text{cat}$ 1000:1 y relaciones molares de Hule/ATC 1:1, a 50 °C por 72 horas.

3.4.1. Obtención de ácido ricinoleico

El ácido ricinoleico (C) se obtuvo de la saponificación del aceite de ricino con una disolución de NaOH/ CH₃OH a 60 °C por 4 horas y su posterior se acidificación con HCl. En la Figura 17 se muestra el espectro de RMN ¹H del ácido ricinoleico.

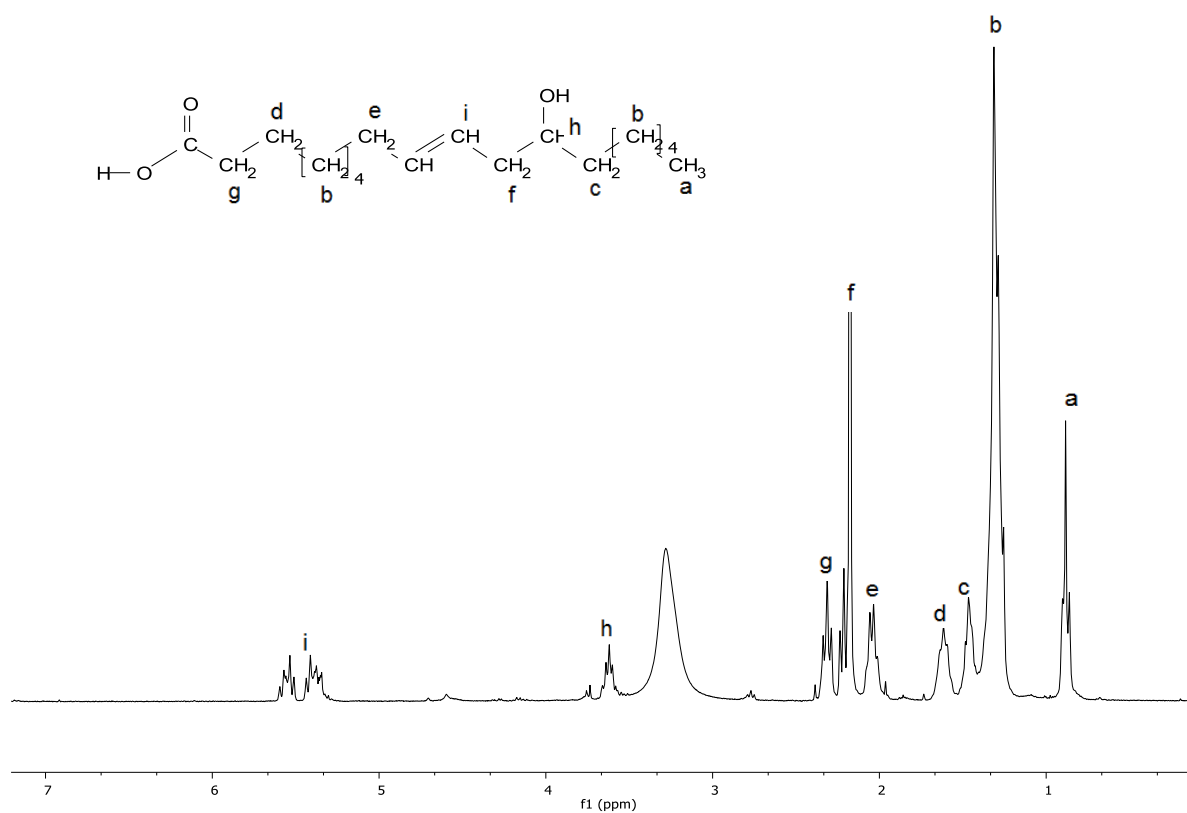


Figura 17. Espectro de RMN ¹H de ácido ricinoleico, obtenido por reacción de saponificación del aceite de ricino (CDCl₃, 300 MHz).

Para confirmar el resultado de RMN ¹H, se caracterizaron los productos de saponificación mediante la técnica de GC-MS. En el cromatograma de gases mostrado en la Figura 18 se observa que la señal de mayor intensidad (f) aparece a un tiempo de retención de 26.76 minutos.

En la Tabla 8 se muestra la descripción completa de los productos de saponificación identificados mediante GC-MS.

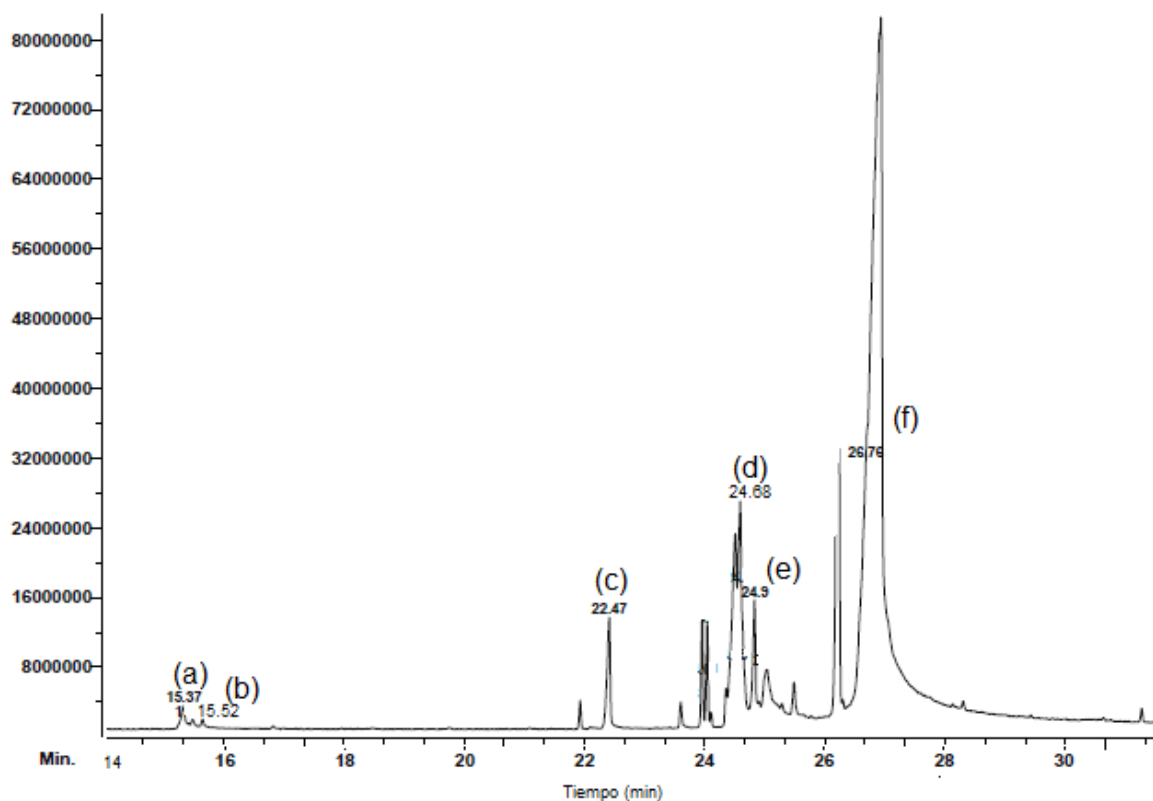
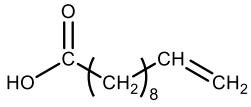
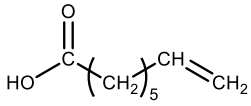
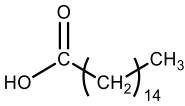
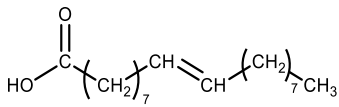
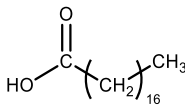
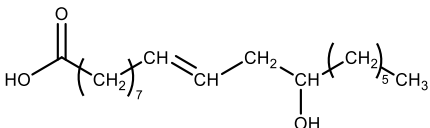


Figura 18. Cromatograma de los productos de saponificación del aceite de ricino.

De acuerdo a los resultados de la Tabla 8, se obtuvieron ácidos carboxílicos insaturados de 11 carbonos (**a**), 8 carbonos (**b**) y el ácido oleico (**c**), los ácidos saturados palmítico (**d**) y esteárico (**e**), y el ácido ricinoléico (**f**) cuya señal se muestra como la más intensa en el cromatograma de la Figura 18.

Tabla 8. Identificación de los productos de saponificación del aceite de ricino, determinados por GC-MS.

Señal ^a	T _R ^b	% ^c	Producto
a	15.37	0.8	
b	15.52	0.3	
c	22.47	2.4	
d	24.68	12.6	
e	24.9	3.1	
f	26.76	60.0	

a (asignación de señal mostrada en el espectro de la Figura 16), *b* (Tiempo de retención , min), *c* (abundancia porcentual en la mezcla total de productos).

3.4.2 Estudio de degradaciones de PB con diferentes ATC

Para las degradaciones de PB con **A**, **B** y **C** (como ATC y disolvente) se utilizó el catalizador **I** [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂ Ru=CHPh] en relaciones molares [C=C]/cat de 1000:1, Hule/ATC de 1:1 , a 50 °C por 72 horas. Como se observa en Tabla 9, la degradación del PB fue completa al utilizar **A** , obteniéndose productos con peso molecular cercanos al peso teórico y rendimientos del 96 %. Sin embargo las degradaciones con **B** y **C** ocurren con rendimientos de 68 y 44%, respectivamente. En estas, se observaron fragmentos

de hule no degradado aún después de transcurrir las 72 horas de reacción. Los resultados de GPC muestran que el peso molecular de los productos en donde se empleó (**C**) como ATC ($M_n=13733$ g/mol) es muy superior al peso teórico esperado, mientras que en (**B**) no se pudo obtener caracterización debido a que la muestra no era capaz de disolverse.

El hecho de que en las degradaciones con **C** se obtuvieran productos con rendimientos inferiores al 44 % se debe a que diversos grupos funcionales, en este caso el ácido carboxílico, pueden desactivar el catalizador. Esto se ha reportado en estudios [61], [62] que muestran la disminución de la actividad catalítica de los complejos carbenos, en presencia de olefinas con diversos grupos funcionales terminales. Asimismo, se ha reportado que olefinas que contienen grupos carbonilo en su estructura interaccionan con el catalizador: a) cuando el grupo carbonilo se encuentra en alfa- posición al doble enlace, el oxígeno del grupo carbonilo se coordina directamente con el centro metálico del catalizador provocando su desactivación y b) cuando el grupo carbonilo se encuentra en beta-posición con respecto al doble enlace, después de la reacción vía metátesis de la olefina con el centro activo del catalizador, se forma un intermediario en el cual el oxígeno del carbonilo se coordina con el centro metálico. Por esa razón, para la síntesis de oligómeros telequéricos vía metátesis se han empleado olefinas con grupos protectores. Tal es el caso de la síntesis de oligómeros *bis*-caboxil (-COOH), *bis*-amino (-NH₂) [63] y *bis*-hidroxi (-OH) [61]. En ese sentido el empleo de el ricinoleato de metilo evitó la desactivación del catalizador, obteniéndose rendimientos superiores (68%) que empleando ácido ricinoleico. Los resultados obtenidos mostraron que el aceite de ricino participa eficazmente como ATC para obtener oligómeros con rendimientos superiores al 96 %, a pesar de contener un grupo hidroxilo en posición beta al doble enlace.

Tabla 9. Degradación vía metátesis del PB con diferentes ATC: aceite de ricino(A), ricinoleato de metilo(B) y ácido ricinolerico(C) con relación molar [C=C]/cat =1000:1 y relación molar Hule/ATC=1:1.

No .	Muestra	% Rend. ^a	M _w (Teor.) ^b	M _n (RMN) ^c	M _n (GPC) ^d	M _w /M _n (GPC) ^d
	<i>cis</i> -1,4-polibutadieno (PB)				9.10 x 10 ⁵	2.20
1	A	96	366	360	673	1.68
2	B	68	366	920	6547	1.72
3	C	44	352	1040	13733	2.17

^a % de oligómeros aislados. ^b M_w Teórico basado en la conversión completa de hule y ATC. ^c M_n determinado por análisis de grupos terminales por ¹H RMN asumiendo $f_n = 2$. ^d M_n determinado por GPC usando THF como eluyente. Valores referidos a estándares de PS monodisperso, índice de polidispersidad M_w/M_n .

3.5 Degradación de PB con aceite de ricino para obtención de biocombustibles

Se realizaron degradaciones vía metátesis de PB con aceite de ricino con distintas relaciones molares Hule/ATC (1:1, 1:2 y 1:3) de acuerdo al procedimiento mostrados en la sección 2.5.1. Posteriormente, los oligómeros se transesterificaron por catálisis homogénea básica. Los productos formados por hidrocarburos y ésteres metílicos se aislaron por lavados con hexano. Los productos obtenidos se caracterizaron por las pruebas de densidad, viscosidad cinemática (μ), número de cetano e índice de yodo para evaluar su potencial aplicación como biocombustibles. En el caso de estas reacciones, al aceite de ricino actúa como ATC y como disolvente verde y en este caso, dicho disolvente no será separado y toda la mezcla será caracterizada para determinar su uso potencial como biocombustibles.

Los parámetros evaluados se compararon con los valores reportados en las Normas Europea EN 14214-03 y Americana ASTM 6751-02.

Como se muestra en los resultados de la Tabla 10, la densidad de los productos es inferior a la reportada en la Norma Americana de 0.96-0.99 g/ml y un poco superior al valor reportado en la norma Europea. En términos generales se podría decir que se cumple con dicho parámetro.

El número de cetano es una prueba que determina la calidad de la ignición del biodiesel. Disminuye cuando la cadena de hidrocarburo disminuye su longitud y aumenta cuando con el número de insaturaciones y ramificaciones. Altos valores de cetano indican menos tiempo entre la iniciación de la inyección del combustible y su ignición (disminuyendo las emisiones de NO_x). Los biodieseles mantienen altos números de cetanos en comparación a los combustibles fósiles. En los resultados de número de cetano (*Tabla 10*), se observa que el valor de promedio obtenido para las tres muestras de biodiesel fue de 65.7, siendo superior al mínimo establecido en ambas normas.

El índice de yodo es definido como los gramos de yodo que pueden ser fijados por 100 gramos de grasa. Esta prueba, refleja el número de insaturaciones presentes en una estructura, sin embargo no proporciona la localización de las mismas. A valores de índice de yodo altos, el número de insaturaciones es mayor y por lo tanto el biocombustible es más susceptible a oxidación. Como se observa la Tabla 10, los resultados de índice de yodo aumentan desde 61.92 a 73.71 conforme la cantidad de aceite adicionada es mayor, es decir en relaciones Hule/ATC de 1:3. Esto se debe a que el número de dobles enlaces aumenta de la muestra 1 a 3 debido a la adición de volúmenes mayores de aceite (ATC) cuyo componente principal es el ácido ricinoléico monoinsaturado. Los valores están muy por debajo de lo reportado en ambas normas por lo que los productos al ser empleados como biocombustibles, presentarían buena estabilidad a la oxidación.

La viscosidad cinemática (μ) es una prueba muy importante para evaluar el rendimiento de un combustible, debido a que se relaciona con la atomización del biodiesel en la cámara de combustión. Los resultados obtenidos por esta prueba, son muy superiores a lo permitido en ambas normas, esto se debe a que el aceite de ricino es un aceite vegetal con alto contenido en hidroxácido graso, confiriéndole una alta viscosidad en comparación a los aceites vegetales convencionales. Lo anterior se evidencia en los reportes [64] donde la viscosidad cinemática inicial del aceite de ricino es de 205.11 mm²/s en comparación a los aceites sin contenido de hidroxácido graso como los de semillas de girasol, colza, algodón y soya, entre otros, cuya viscosidad cinemática no excede valores de 65 mm²/s [65].

Sin embargo en algunos estudios, se muestra que mediante la reacción de transesterificación de aceites vegetales, la viscosidad cinemática de los ésteres metílicos obtenidos (biodiesel) disminuye drásticamente [65], [66]. De igual forma se ha reportado que al emplear los ésteres metílicos del aceite de ricino (10 %) en mezclas con petroquímicos (90%), la viscosidad del biocombustible disminuye favorablemente [67].

En los resultados de dicha tabla se muestran valores de viscosidad cinemática entre 38.13–50.41 mm²/s, valores muy inferiores a la viscosidad cinemática del aceite de ricino (205.11 mm²/s). Lo anterior, demuestra que a partir de las degradaciones vía metátesis del PB con aceite de ricino, se puede disminuir drásticamente la viscosidad de los productos en comparación al aceite inicial, e incluso la disminución es mayor respecto a biodieseles compuestos solamente por los ésteres metílicos del aceite de ricino, cuyas medidas de viscosidad alcanzan valores de 60.9 mm²/s [68].

La lubricidad es una propiedad esencial para el funcionamiento de los componentes de la máquina de combustión, como las bombas de combustible e inyectores [69]. Hasta hace unos años se empleaban combustibles con alto contenido en azufre para conferir la lubricidad al motor, sin embargo debido a la regulación de las emisiones contaminantes al medio ambiente se han importado al país, combustibles con bajo contenido en azufre. La desventaja de este tipo de biocombustibles es que presentan baja lubricidad, lo que puede conducir a daños

en el motor. Por ello se han buscado aditivos menos contaminantes y que se puedan emplear para aumentar la lubricidad del combustible.

A pesar de que la viscosidad de los productos de este proyecto y la reportada en varios estudios exceda los valores permitidos por las normas EN 14214-03 y ASTM 6751-02, se ha demostrado que el biodiesel obtenido del aceite de ricino tiene propiedades importantes de lubricidad, en comparación al biodiesel que puede ser obtenido de otros ácidos grasos de aceites vegetales con similar longitud en la cadena de carbonos. Lo anterior se demostró en un estudio realizado en la Universidad de Georgia, en el que se emplearon mezclas de combustible JP-8 (derivado de queroseno) con biodiesel obtenido de *Ricinus communis* y *Lesquerella* (ambas semillas con alto contenido en ácido graso) a bajas concentraciones (1%), demostrando que como aditivos de combustibles, presentaban valor excepcional en la lubricidad [70].

Por los parámetros determinados, los productos obtenidos de la degradación vía metátesis del PB, empleado aceite de ricino como ATC y disolvente verde y; su posterior transesterificación, tienen la aplicación potencial como biocombustibles.

Tabla 10. Pruebas para caracterización de los productos de degradación vía metátesis y transesterificación, para evaluar su potencial aplicación como biocombustibles

Muestra	Hule/ATC	Densidad (g/ ml)	μ a 40 °C (mm ² /s)	Número de cetano	Índice de yodo
NORMA EN 14214-03		0.86-0.90	3.5-5.0	Min. 51	Max. 120
NORMA ASTM 6751-02		-	1.9-6.0	Min. 47	-
1	1:1	0.9145	50.41	65.7	61.92
2	1:2	0.9126	38.13	-	64.30
3	1:3	0.9174	44.84	-	73.71

Capítulo 4. Conclusiones

Se demostró la participación del aceite de ricino como ATC en las degradaciones del *cis*-1,4-polibutadieno, comprobando así la factibilidad de obtener oligómeros con estructura definida y peso molecular controlado.

Se comprobó que utilizando distintas relaciones Hule/ATC se puede controlar de manera favorable el peso molecular de los oligómeros producidos. Además se demostró que el catalizador [(1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-4,5-dihidroimidazol-2-ilideno)(PCy₃)Cl₂Ru=CHPh] funciona adecuadamente incluso a relaciones altas de [C=C]/cat (10,000:1).

Se sintetizaron oligómeros telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxi a partir de la degradación del *cis*-1,4-polibutadieno con aceite de ricino en un porcentaje de 35% respecto al total de productos.

Se comprobó que empleando ATC derivados del aceite de ricino, es decir ricinoleato de metilo y ácido ricinoléico, el peso molecular de los productos no puede ser controlado adecuadamente y los rendimientos son inferiores al 70%.

Finalmente, se comprobó que los productos de degradación vía metátesis del PB empleando aceite de ricino como ATC y disolvente verde, y su posterior transesterificación mostraron la capacidad potencial de ser empleados como biocombustibles. Parámetros como la densidad, el índice de yodo y número de cetano están acorde a las normas de biodiesel. La viscosidad es superior a lo permitido, pero inferior a lo reportado para biodiesel obtenido solamente del aceite de ricino. Sin embargo, se podrían formular mezclas de biocombustibles que presenten las ventajas del biodiesel y para lograr una mejora en la lubricidad, sin las emisiones contaminantes que generan otros aditivos como el azufre.

Capítulo 5. Referencias Bibliográficas

- [1] White J. R.(2001) *Rubber Technologist's Handbook*. Reino Unido. Rapra Technology LTD.
- [2] Zafra J. E. (2017) Enciclopedia Británica [En línea]. New York, EU: Enciclopedia Británica. Inc,. Disponible en: <http://britannica.com>.
- [3] Billmeyer F. W.(1975) *Ciencia de polímeros*, Barcelona, Reverté S. A.
- [4] Azo materials. (2017) Azom.com-An AzoNetwork Site [En línea]. Disponible en : <https://www.azom.com/aboutus.aspx>
- [5] Blumel H. (1963) *Molecular structure and properties of polybutadiene rubbers*. Rubber Chemistry and Tecnology, 16(10), pag. 571-582.
- [6] Martínez P. (2005) *El enemigo olvidado: la ricina y su amenaza como arma biológica a los Estados Unidos*, Universidad de las Américas, Puebla. [Tesis en línea].
- [7] Valderrama J.O. (1994) Centro de información tecnológica, 5(1). Chile. Editorial de Norte.
- [8] Ogunniyi D. S. (2005) *Cator oil: A vital industrial raw material*.Bioresource Technology, 97, pag. 1086-1091.
- [9] McKeon A. T. (2016) *Industrial oil crops*. San Diego CA, AOCS Press, PPS. 75-112.
- [10] Ash M. A. (2004) *Handbook ok green chemicals*; Synapses Information Resources,U.S.A.
- [11] Asociación técnica del poliuretano aplicado (2009) *Libro blanco del poliuretano proyectado*. Madrid, España [En línea]. Disponible en www.atepa.org.
- [12] Gutiérrez S.,Tlenkopatchev M. A. (2011) *Degradación de hules y desechos industriales a base de hule vía metátesis usando catalizadores de nueva generación*. México, Ciencia nueva (UNAM).
- [13] Castagnino J. M. (2005) *Premio nobel de química 2005: Metátesis*. Acta bioquímica clinica latinoamericana, 39(4), pag. 421-422.
- [14] Calderón N. (1979) *Olefin metathesis*. Advances in Organometallic Chemistry, 17, pag. 449-489.

- [15] Hérisson J. L., Chauvin Y. (1970) *Catalyse de transformation des oléfines par les complexes du tungstène*. Makromolekulare Chemie, 141(3487), pag. 161-176.
- [16] Dolgoplosk B. A., Makovetsky K. L., Tiniakova E. I. (1972) Dolk. Akad. Nauk SSSR, 202, 871.
- [17] Casey C. P, Burkhardt T. J (1974) *Reactions of (Diphenylcarbene) pentacarbonyltungsten(0) with alkenes. Role of metal-carbene complex in cyclopropanation and olefin metathesis reactions*. Journal of American Chemical Society, 96, pag. 7808-7809.
- [18] Chauvin Y., Commereuc D. (1976) *Catalysis of olefin transformation by tungsten complexes*. Makromolekulare Chemie, 177, pag. 2637-2646.
- [19] Katz T. J., McGinnis J. (1974) *The mechanism of olefin metathesis reaction*. Journal of American Chemical Society, 97(6), pag. 1592-1594.
- [20] Willinson G. (1974) *The long search for stable transition metal alkyls*. Science, 185(4146), pag. 109-112.
- [21] McLain S. J., Wood C. D., Schrock R. R. (1978) *Preparation and characterization of tantalum(III) olefin complexes and tantalum(V) metallacyclopentane complexes made from acyclic α olefins*. Journal of American Chemical Society, 101(16), pag. 4558-4570.
- [22] Schrock R. R., Rocklage S. (1980) *Preparation and cracterization of active niobium, tantaum and tungsten metahesis catalysts*. Journal of Molecular Catalysis, 8, pag. 73-83.
- [23] Wengrovius J. H., Schrock R. R. (1980) *Multiple metal-carbon bonds.16. Tugsten-oxo alkylidene complexes as olefins metathesis catalysts and the crystal structure of $W(O)(CHCMe_3(PEt_3)Cl_2)$* . Journal of American Chemical Society, 102(4515).
- [24] Astruc D. (2004) *The metathesis reactions: from a historical perspective to recent developments*. New Journal of Chemistry,29, pag. 42-56.
- [25] Grubbs R. H. (2003) *Handbook of metathesis*. U.S.A., Wiley-VCH.
- [26] Kinsbury J.S.,(1999). *A recyclable Ru-based metathesis catalyst*. Journal of American Chemical Society,121, pag. 791-799.
- [27] Pineda, C. A., Tlenkopatchev M. A., Ogawa T., Nakayawa T. J. (2002) *Polymer*, 34, 49.
- [28] Katayama, H.; Ozawa, F. (1998) *Chinese Chemical Letters.*, 67, 8.
- [29] Katayama, H.; Ozawa, F.(1898) *Organometallics*, 17, 5190.

- [30] Martínez A. (2012). *Síntesis y aplicación de nuevos catalizadores de vinilidenos de Ru en procesos de degradación de hules industriales*. México, IIM(UNAM).
- [31] Martínez A., Clark-Tapia R., Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A. (2014) *Synthesis and characterization of new ruthenium vinylidene complexes*. Letters in Organic Chemistry, 11, pag. 748-754.
- [32] Tlenkopatchev, M. A., Barcenás, A., Joachin H. (1997) *Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts*. 5th Pacific polymer conference, 451.
- [33] Pineda, C. A.; Tlenkopatchev, M. A. (2002) TESIS de doctorado, UNAM (México).
- [34] Martínez A., Zúñiga-Villareal N., Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A. (2016) "New Ru-Vinylidene Catalysts in the Cross-Metathesis of Natural Rubber and Poly(Styrene-co-Butadiene) with Essential Oils". Current Organic Synthesis, 13, 876-882
- [35] Universidad de Piura. *Reciclaje de Plásticos*. [Versión en línea]. Disponible en: www.biblioteca.udep.edu.pe.
- [36] Gutiérrez S., Martínez A., Tlenkopatchev M. A. (2012) "Método para procesar hules y desechos industriales a base de hules en presencia de un sistema catalítico". Patente MX/a/2012/006858. Fecha de presentación 14/06/2012.
- [37] Gutiérrez S. (2004) *Síntesis de productos bien definidos vía depolimerización por metátesis, de hule natural y cis-1,4-polibutadieno*. UNAM, [Tesis en línea].
- [38] Jiang B, Wei T. (2015) *A novel approval for degradation of polybutadiene and synthesis of diene-based telechelic oligomers via olefin metathesis*. Macromolecular Reaction Engineering.
- [39] Tlenkopatchev M. A, Barcenás A. (2001) *Computational study of metathesis degradation of rubber, 3^a distribution of cyclic and linear oligomers via intermolecular degradation of cis-poly(butadiene)*. Macromolecular Theory and Simulation, 10, pag. 729-735.
- [40] Gutierrás S., Martínez S. (2004) *Computational study of methatesis degradation of rubber.distributions of products for ethenolysis of 1,4-polyisoprene*. Polymer Degradation and Stability, 83, pag. 149-156.
- [41] Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A.(2011) *Metathesis of renewable products: degradation of natural rubber via cross-metathesis with β -pinene using Ru-alkylidene catalysts*. Polymer Bulletin, 66, pag. 1029-1038.
- [42] Martínez A., Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A. (2012) *Metathesis transformations of natural products: cross-metathesis of natural rubber and mandarin oil by Ru-alkylidene catalyst*. Molecules, 17, pag. 6001-6010.

- [43] Tlenkopatchev M. A., Gutiérrez S. (2013) *Química sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales*. México, Académica Española.
- [44] Diaz R., García C., Arias T. Red Mexicana de Bioenergía. México, Mich. [En línea] Disponible en: <http://rembio.org.mx>.
- [45] Cherubini F. (2010) *The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals*. Energy Conversion and Management, 51, pag. 1412-1421.
- [46] Yang S. T. (2007) *Industrial applications for plants oils and lipids*. Bioprocessing for value-added products from renewable resources. U.S.A., Elsevier B. V., 24, pag. 611-627.
- [47] Diaz V. H., Iracheta L. (2015) *El cultivo del piñon para la producción de biocombustibles*. México, Chiapas; SAGARPA-inifap, 34.
- [48] Godó C., Godó J. *Un avión comercial de Nueva Zelanda prueba un biodiesel de jatropha*. La Vanguardia [En línea]. Actualizado: Diciembre 2008. Dponible en: <http://www.lavanguardia.com/internacional/20081230/53608438938/un-avion-comercial-de-nueva-zelanda-prueba-un-biodiesel-de-jatropha.html>
- [49] López-Guillén G. (2015) *Plagas y enfermedades asociadas a higuierilla (Ricinus communis L.) en el trópico mexicano*. México, Chiapas; 36, SAGARPA-inifap.
- [50] Jones R. G. (2008) *Compendium of polymer terminology and nomenclature: IUPAC recommendations*. UK, RSC Publishing.
- [51] Gutiérrez S. (2006) *Degradación controlada de hule natural vía reacción de metátesis por catalizadores a base de alquilidenos de rutenio*. [Tesis en línea], México, (UNAM).
- [52] Percec V., Pugh C. (1989) *Macromonomers, oligomers and telechelic polymers*. USA.
- [53] El Fray M., Skrobot J. (2012). *Synthesis and characterization of telechelic macromers containing fatty acid derivatives*. Reactive and Functional Polymers, 72, pag. 781-790.
- [54] Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A. (2009) *Degradation of natural rubber via cross-metathesis with funcionalized olefins using ruthenium alkyliden catalysts*. Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales. S1: 4, 1463.
- [55] Baumann W. Bayer: Science for a better life [En línea]. Actualizado: Junio 2016 Disponible en: <https://www.bayer.com>.
- [56] Saravari O., Praditvatanakit S. (2013). *Preparation and properties of urethane alkyd based on a castor oil/jatropha oil mixture*. Progress in Organic Coatings, 76, pag. 698-704.

- [57] Guner S. F., Yagci Y. (2006) *Polymers for triglyceride oils*. Progress in Polymer Science, 31, pag. 633-670.
- [58] Carrasquero F. (2004) *Fundamentos de polímeros*. Venezuela, VI Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química.
- [59] Fomine S., Tlenkopatchev M. A. (2006) *Cross-metathesis of dimethyl maleate and ethylene catalyzed by second generation ruthenium carbene complexes: B3LYP and MPW1K comparison study*. Journal of Organometallic Chemistry, 691, pag. 5189-5196.
- [60] Fomine S., Gutiérrez S., Tlenkopatchev M. A. (2009) *Metathesis of carbonyl containing olefins by 2nd generation Ru alkylidene catalysts: A computational study*. Journal of Organometallic Chemistry, 694, pag. 3287-3296.
- [61] Hillmyer M. A., SonBinh T., Grubbs R. H (1997)* *Macromolecules* , 30, 718-721.
- [62] Marmo J. C. , Wagener K. B. (1995) *Macromolecules* ,28, 2602-2606.
- [63] Morita T., Maughon B. R, Bielawski W., Grubbs R. H.(2000) *Macromolecules*, 33, 6621-6623
- [64] Fadhil A. B., Al-Tikrity T. B., Albadree M. A. (2017) *Biodiesel production from mixed non-edible oils, castor seed oil and wastw fish oil*. Fuel, 210, pags. 721-728.
- [65] Ramadhas A. S., Muraleedharan C., Jayaraj S. (2005) *Performance and emission evaluation of diesel engine fueled with methyl esters of rubber seed oil*, Renewable Energy, 30, pag. 1798-1800.
- [66] Fadhil A. B. , Ahmed K. M., Dheyab M. M. (2017) *Silybum marianum L. seed oil: A novel feedstock for biodiesel production*. Arabian Journal of Chemistry, 10, pag. S683-s690.
- [67] Berman P., Nizri S.,Wiesman Z. (2011) *Castor oil biodiesel and its blends as alternative fuel*.Biomass and Bioenergy, 35, pag. 2861-2866.
- [68] Dias J. M., Araújo J. M., Costa J. F. (2013) *Biodiesel production from raw castor oil*, 53, pag. 58-66.
- [69] Haseeb A. S., Fazal M. A. (2011) *Compatibility of automotive materials in biodiesel: A review*. Fuel, 90, pag. 922-931.
- [70] Goodrum J. W., Geller D. P. (2005) *Influence of fatty acid methyl esters from hydroxylated vegetable oils on diesel fuel lubricity*. Bioresource Technology, 96, pag. 851-855.