



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

"SÍNTESIS DE NANOCOMPUESTOS A BASE DE HULE NATURAL
USANDO CATALIZADORES DE VINILIDENOS DE RUTENIO"

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIA E INGENIERÍA DE MATERIALES

PRESENTA:
I.Q. JOSÉ MANUEL BURELO TORRES

TUTOR
DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

COMITÉ TUTOR
DR. ALFREDO MACIEL CERDA
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES
DR. RUBÉN LUIS GAVIÑO RAMÍREZ
INSTITUTO DE QUÍMICA

MÉXICO, D.F.

MAYO 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México



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.



**INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
EN MATERIALES**

DEPARTAMENTO DE POLÍMEROS

ALUMNO: José Manuel Burelo Torres

Presente.

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

Presidente	Dra. Lioudmila Fomina
Primer vocal	Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev
Segundo vocal	Dr. Marco Antonio Uresti Maldonado
Tercer vocal	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez
Secretario	Dra. Norma Angélica Sánchez Flores

TUTOR DE TESIS

Dr. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV

Mis agradecimiento para:

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por su valioso apoyo y dirección de ésta investigación.
- Dra. Selena Gutiérrez y Dra. Araceli Martínez por su apoyo en esta investigación.
- Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo otorgado a través de la beca con número de registro: 419281.
- A la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco, por el apoyo otorgado a través del Programa Institucional de Superación Académica.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales IIM de la UNAM por las facilidades otorgadas y por el apoyo económico para presentar parte de este trabajo en el X Simposio Argentino de Polímeros en agosto de 2013.
- Dr. Rubén Luis Gaviño Ramírez por su colaboración en las determinaciones de RMN para el hule natural de la especie *Castilla elástica* realizadas durante este trabajo.
- Dr. Alfredo Maciel Cerda por su colaboración en las determinaciones de Propiedades Mecánicas realizadas durante este trabajo.
- A M. en C. Alejandrina Acosta, M. en C. Salvador López, M en C. Adriana Tejada, Q. Miguel Ángel Canseco y QFB. Damaris Cabrero por su colaboración en las determinaciones realizadas de RMN, GPC y CG-MS (EI), DRX, FT-IR y propiedades térmicas respectivamente, fundamentales en el desarrollo de éste trabajo.

Este trabajo es dedicado a mis padres, hermanos, familiares y amigos.

Algunos resultados relacionados con esta investigación fueron:

- *J. M. Burelo, S. Gutiérrez, A. Martínez, M. A. Tlenkopatchev*, “Síntesis de nanocompuestos de hule natural empleando catalizadores a base de rutenio”. X Simposio Argentino de Polímeros, Buenos Aires, Argentina, Agosto 2013, Presentación Oral y Artículo en extenso en memorias.
- Algunos resultados de esta investigación fueron publicados en el libro: *Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales*, Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez, capítulo 1, pp.9-35, editorial académica española, Saarbrücken, Alemania, 2013.
- *José Manuel Burelo, Selena Gutiérrez, Mikhail A. Tlenkopatchev*, “Síntesis de nanotelequéricos renovables vía metátesis cruzada de hule natural utilizando catalizadores de alquilideno de rutenio”. Tercer congreso de alumnos de posgrado, Universidad Nacional Autónoma de México, Abril 2013, Cartel y Abstract en memorias.
- *José Manuel Burelo, Selena Gutiérrez, Mikhail A. Tlenkopatchev*, “Síntesis de nanotelequéricos vía metátesis de hule natural utilizando catalizadores de vinilideno a base de rutenio”. Primer simposio de estudiantes asociados al Instituto de Investigaciones en Materiales, IIM-UNAM, Julio 2013, Cartel y Abstract en memorias.

ÍNDICE

GLOSARIO	9
ÍNDICE DE FIGURAS	10
ÍNDICE DE ESQUEMAS	12
ÍNDICE DE TABLAS	14
RESUMEN	15
JUSTIFICACIÓN	16
HIPÓTESIS	18
OBJETIVOS	20
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	22
1.1 Hule natural (HN)	22
1.2 Arcillas	26
1.2.1 Nanocompuestos	30
1.2.2 Microestructura de los nanocompuestos	31
1.3 Reacciones de metátesis	33
1.3.1 Depolimerización por metátesis.	35
1.3.2 Telequéricos	36
1.3.3 Síntesis de hidroxitelequéricos	37
1.4 Catalizadores de metátesis	40
1.4.1 Sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos	40
1.4.2 Sistemas catalíticos homogéneos	40
1.4.3 Catalizadores de rutenio-alquilideno.	42
1.4.4 Catalizadores de rutenio-vinilideno	45

I.5 Biocombustibles y Surfactantes	47
--	----

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL	54
--	-----------

2.1 Disolventes y Reactivos	54
-----------------------------------	----

2.2 Materiales empleados	57
--------------------------------	----

2.3 Mediciones	57
----------------------	----

2.4 Procedimiento experimental	61
--------------------------------------	----

2.4.1 Caracterización y propiedades del hule natural de especie <i>Castilla elástica</i> proveniente de Tabasco, México.....	61
--	----

2.4.2 Degradación del hule natural de Tabasco y Oaxaca vía metátesis utilizando catalizadores de vinilidenos a base de rutenio.....	61
---	----

2.4.3 Síntesis de materias primas para la producción de biocombustibles.	62
---	----

2.4.4 Síntesis de nanocompuestos telequéricos	63
---	----

2.4.5 Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos	64
--	----

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES	65
---	-----------

3.1 Caracterización y propiedades del hule natural de especie <i>Castilla elástica</i> proveniente de Tabasco, México.....	65
--	----

3.1.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....	66
---	----

3.1.2 Espectroscopia infrarroja del hule natural de Tabasco y Oaxaca	69
--	----

3.1.3 Cromatografía de permeación en gel.....	70
---	----

3.1.4 Propiedades térmicas.....	70
---------------------------------	----

3.1.5 Propiedades mecánicas.....	74
----------------------------------	----

3.2 Degradación del hule natural de Tabasco y Oaxaca vía metátesis	76
--	----

3.3 Síntesis de materias primas para la producción de biocombustibles y detergentes	82
3.3.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear.....	85
3.3.2 Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico (CG/EM (IE)).....	88
3.4 Síntesis de nanocompuestos telequímicos	92
3.4.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear	95
3.4.2 Espectroscopia infrarroja	97
3.4.3 Difracción de rayos X	98
3.4.4 Microscopia electronica de barrido de emision de campo . . .	101
3.5 Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequímicos	105
CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES.....	107
CAPÍTULO V. REFERENCIAS.....	110
CAPÍTULO VI. ANEXOS.....	117

i. GLOSARIO

ATC	Agente de Transferencia de Cadena
CDCl₃	Cloroformo deuterado
CM	Metátesis Cruzada
DRX	Difracción de Rayos X
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
FAME	Fatty Acid Methyl Ester del inglés “ésteres metílicos de los ácidos grasos”.
FE SEM	Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo
FT-IR	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier
CG-EM (IE)	Cromatografía de Gases acoplado a la Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel
HN	Hule natural
HNG	Hule natural de Guatemala
HNO	Hule natural de Oaxaca
HNT	Hule natural de Tabasco
M_n	Peso molecular promedio en número
M_w	Peso molecular promedio en peso
M_n/M_w	Polidispersidad (PDI)
m/z	Relación masa/carga
PI	Poliisopreno
PPh₃	Trifenilfosfina
PCy₃	Triciclohexilfosfina
Ph	Fenil
RCM	Metátesis por cierre de anillo (ciclización de olefinas lineales)
ROMP	Polimerización vía metátesis por apertura de anillo
¹H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
THF	Tetrahidrofurano
T_d	Temperatura de descomposición
T_g	Temperatura de transición vítrea
TGA	Análisis termogravimétrico

ii. ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , TMS) para el hule natural de Oaxaca	66
Figura 2. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , TMS) para el hule natural de Tabasco.....	67
Figura 3. Espectro de FT-IR del hule natural de Tabasco y Oaxaca	69
Figura 4. DSC del hule natural.....	71
Figura 5. TGA del hule natural.....	72
Figura 6. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , TMS), HNO (reacción No.1, tabla 6).....	79
Figura 7. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , TMS), HNO (reacción No.2, tabla 6).....	79
Figura 8. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , TMS), HNT (reacción No.2, tabla 6).....	80
Figura 9. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , TMS), HNT y metacrilato de metilo como ATC.....	86
Figura 10. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , TMS), HNT y maleato de dimetilo como ATC.....	87
Figura 11. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , TMS), HNT y maleato de dietilo como ATC	87
Figura 12. Dieno monomérico de la degradación del HN y metacrilato de metilo como ATC con grupos terminales ésteres.....	89
Figura 13. Dieno monomérico de la degradación del HN y maleato de dimetilo como ATC con grupos terminales <i>bis</i> -carbometoxi	90
Figura 14. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , TMS), nanocompuestos (reacción No.3, tabla 8)....	96
Figura 15. Espectro de ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3 , TMS), nanocompuestos (reacción No.4, tabla 8) ...	96
Figura 16. Espectro de FT-IR de la O-MMT y nanocompuestos telequéricos, reacción 2 y 3, con 1% y 3% de arcilla	97
Figura 17. Espectro de DRX del hule natural de Tabasco Y Guatemala (HNT y HNG respectivamente).....	99
Figura 18. Espectro de DRX de la arcilla orgánica montmorillonita modificada con octadecilamina (O-MMT)	99
Figura 19. Espectro de DRX de los nanocompuestos telequéricos de hule natural/arcilla presentadas en la tabla 11	100

Figura 20. FE SEM del hule natural	101
Figura 21. FE SEM de la arcilla orgánica modificada con octadecilamina O-MMT	102
Figura 22. FE SEM de nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos) con 1% de O-MMT (reacción No.1, tabla 8).....	102
Figura 23. FE SEM de nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos) con 3% de O-MMT (reacción No.4, tabla 8).....	103
Figura 24. FE SEM de nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos) con 3% de O-MMT (reacción No.12, tabla 8).....	103
Figura 25. Espectro de ¹ H-RMN (300MHz, CDCl ₃ , TMS), nanocompuesto hidroxitelequéricos (reacción No.3, tabla 8).....	106

iii. ÍNDICE DE ESQUEMAS

Esquema 1. Fórmula química del hule natural, especie <i>Hevea Brasiliensis</i> (<i>cis</i> -1,4-poliisopreno).....	25
Esquema 2. Estructura idealizada de la montmorillonita	27
Esquema 3. Proceso de intercambio catiónico de iones alquil-amonio por cationes inorgánicos presentes entre las láminas de la arcilla	28
Esquema 4. Representación esquemática del procedimiento de mezclado en disolución, llevado a cabo para la preparación de nanocompuestos	30
Esquema 5. Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares. a) Separación de fases: microcompuesto; b) estructura intercalada; c) estructura exfoliada	32
Esquema 6. Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Yves Chauvin.....	33
Esquema 7. Olefina <i>cis</i> -2-buteno-1,4-diol	37
Esquema 8. Síntesis de hidroxitelequéricos a partir del poliisopreno vía desprotección del grupo terminal acetoxi	38
Esquema 9. Complejos de rutenio-alquilideno de Grubbs (1) y (2), utilizando como precursor de carbeno diazometil benceno	43
Esquema 10. Catalizadores de rutenio-alquilideno con ligantes carbeno N-heterocíclico	44
Esquema 11. Catalizadores de Rutenio-Vinilideno, (5) Dicloro para-trifluorofenilvinilideno bis(triciclohexilfosfina) rutenio (II), (6) Dicloro para-fluorofenilvinilideno bis(triciclohexilfosfina) rutenio (II), (7) Dicloro 1-ciclohexenovinilideno bis(triciclohexilfosfina) rutenio (II)	46
Esquema 12. Proceso de transesterificación	48
Esquema 13. Degradación vía metátesis del HN empleando <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC en presencia del catalizador a base de rutenio	77
Esquema 14. Degradación vía metátesis del HN empleando <i>cis</i> -1,4-dicloro-2-buteno como ATC en presencia del catalizador a base de rutenio	77

Esquema 15. Degradación vía metátesis del HN empleando metacrilato de metilo como ATC.....	82
Esquema 16. Degradación vía metátesis del HN empleando maleato de dimetilo y maleato de dietilo como ATC	83
Esquema 17. Degradación vía metátesis del HN empleando <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC en presencia de la arcilla orgánica montmorillonita	92
Esquema 18. Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos a partir del HN y 1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC vía desprotección del grupo terminal acetoxi	105

iv. ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Tolerancia hacia los grupos funcionales de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía.....	42
Tabla 2. Disolventes	54
Tabla 3. Reactivos	55
Tabla 4. Cromatografía de permeación en Gel	70
Tabla 5. Propiedades mecánicas	74
Tabla 6. Degradación del HNT y HNO vía metátesis utilizando catalizadores a base de rutenio, en presencia de olefinas <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno y <i>cis</i> -1,4-dicloro-2-buteno como ATC	78
Tabla 7. Degradación vía metátesis del hule natural de Tabasco, empleando catalizador de alquilideno y vinilideno a base de rutenio y usando metacrilato de metilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo como ATC	84
Tabla 8. Síntesis de nanocompuestos telequéricos a base de hule natural/arcilla mediante la degradación vía metátesis, empleando catalizadores de alquilideno y vinilideno a base de rutenio en presencia de la olefina <i>cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC	94

v. RESUMEN

Se efectuó la degradación vía metátesis del hule natural de las especies *Castilla elástica* (proveniente de Tabasco, México) y *Hevea Brasiliensis* (Proveniente de Oaxaca, México y Guatemala). Para esto se emplearon catalizadores de alquilideno de rutenio disponibles comercialmente y nuevos catalizadores de vinilideno de rutenio sintetizados en nuestro laboratorio. Para las degradaciones fueron utilizadas diversas olefinas como agentes de transferencia de cadena (ATC).

La degradación vía metátesis del hule natural de Tabasco (HNT) y Oaxaca (HNO), fue realizada empleando *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno como ATC y catalizadores de alquilideno y vinilideno de rutenio. Los resultados mostraron que estas olefinas permitieron obtener oligómeros con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil, con rendimientos mayores al 90%; los cuales pueden tener una posible aplicación en la síntesis de polímeros y copolímeros de condensación, como agentes entrecruzantes, entre otros.

Además, se realizó la degradación vía metátesis del HNT, empleando catalizadores a base de rutenio y metacrilato de metilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo como ATC; para obtener como productos oligómeros con grupos terminales tipo ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi, con un rendimiento mayor al 90%; incluso se logra obtener el dieno monomérico, el cual se puede usar como materia prima para la producción de biocombustibles y surfactantes (detergentes).

Finalmente, se hizo la depolimerización vía metátesis intermolecular del HNT y HNG en presencia de la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina, utilizando *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC y empleando catalizadores a base de rutenio, obteniendo nuevos nanocompuestos telequímicos renovables con grupos terminales *bis*-acetoxi, con rendimientos mayores al 90%, los cuales fueron cambiados en medio básico a grupos terminales *bis*-hidroxi; componente clave en la síntesis de poliuretanos.

vi. JUSTIFICACIÓN

La degradación y el reciclaje de polímeros es un tema muy importante en la actualidad, debido a la conservación de los recursos naturales y preservación del medio ambiente.

Los oligómeros telequéricos son productos perfectamente bien definidos por su estructura, peso molecular y tienen una funcionalidad de dos ($F_n=2$). Es decir, en ambos extremos de la cadena tienen un grupo funcional terminal.

Una de las formas para degradar el hule natural (HN) es vía metátesis. En la actualidad existen pocos trabajos de investigación relacionados con este método, esto debido a que el hule natural contiene grupos funcionales los cuales pueden desactivar el catalizador e inhibir su depolimerización. Una limitante de los catalizadores de metátesis para la obtención de oligómeros telequéricos es la baja tolerancia a los agentes de transferencia de cadena (ATC) funcionalizados, que pueden causar su desactivación o producir reacciones secundarias, impidiendo un buen control en la estructura y funcionalidad de los oligómeros. Por ejemplo, los catalizadores de metátesis son sensibles a los grupos hidroxilo (OH), por lo cual es difícil sintetizar hidroxitelequéricos vía metátesis. Como una solución a este problema de incompatibilidad de los grupos funcionales de los ATC, se protegen los grupos funcionales para formar un derivado inerte y realizar la reacción deseada. Posteriormente se efectúa la desprotección del grupo y de esta forma es posible preparar oligómeros con grupos terminales hidroxilo.

Los oligómeros hidroxitelequéricos presentan un particular interés para la industria, ya que pueden ser empleados en la elaboración de adhesivos, aislantes o explosivos. Además que son un componente clave en la industria del poliuretano, también son precursores en síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y se emplean como agentes entrecruzantes.

En la actualidad, diversos materiales han sido modificados con cargas minerales y/o refuerzos, tales como mica, arcilla, vidrio, óxidos metálicos, etc., con el objetivo de mejorar algunas de sus propiedades. Las arcillas son una nueva clase de silicatos inorgánicos que se incorpora en los materiales poliméricos en baja

proporción, para lograr mejoras en ciertas propiedades del material; esto depende de la unión interfacial entre la arcilla y el polímero, además de la morfología que presente este nuevo material compuesto. Los nanocompuestos poliméricos son definidos como la combinación de una matriz polimérica y nanopartículas con al menos una de sus dimensiones en el intervalo nanométrico, es por eso que el desarrollo de nanocompuestos reforzados con cargas orgánicas e inorgánicas se ha convertido en objeto de estudio por parte de muchos investigadores.

En este trabajo se estudia la síntesis de nanocompuestos telequéricos funcionales con grupos terminales *bis*-acetoxi (nanotelequéricos), esto mediante la depolimerización por metátesis intermolecular del hule natural, empleando *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC y catalizadores de alquilideno y vinilideno a base de rutenio en presencia de la arcilla montmorillonita orgánica modificada con octadecilamina (O-MMT), así como la unión interfacial entre la O-MMT y el hule natural.

Por otra parte, el continuo incremento del precio del petróleo y la reducción de sus reservas hacen que se requieran fuentes alternas de energía, de las cuales los biocombustibles producidos a partir de ciertos cultivos constituyen una opción válida actual, además que ya existe una creciente preocupación por el calentamiento global, causado en gran medida por la liberación de gases provenientes de la quema de combustibles fósiles, esto ha despertado un gran interés en la utilización de fuentes de energía renovables.

Oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi obtenidos vía metátesis, a partir del hule natural en presencia de catalizadores a base de rutenio y olefinas con grupos ésteres como agentes de transferencia de cadena podrían ser utilizados como materia prima para la elaboración de biocombustibles y surfactantes (detergentes).

vii. HIPÓTESIS

- a) Si se sintetizan nanocompuestos telequéricos renovables a base de hule natural en presencia de la arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina mediante la depolimerización vía metátesis intermolecular, empleando catalizadores a base de rutenio y usando una olefina altamente funcionalizada como el *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, será posible obtener nanocompuestos con grupos terminales *bis*-acetoxi. Si se cambian en un medio básico a grupos *bis*-hidroxi podrán ser empleados en la elaboración de adhesivos, aislantes, explosivos. Además, estos serían un componente clave en la industria del poliuretano, también pueden ser precursores en síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y como agentes entrecruzantes, los cuales pueden tener mejores propiedades térmicas y mecánicas.
- b) Definir si la estructura y propiedades del hule natural de especie *Castilla elástica* (especie de Tabasco, México), puede tener isomerizaciones diferentes al *cis*-1,4-poliisopreno (especie *Hevea Brasiliensis*), y esta conformación del hule natural de tabasco podría influir en su degradación.
- c) Analizar si los nuevos catalizadores de vinilideno de rutenio sintetizados en nuestro laboratorio: dicloro *para*-trifluorofenilvinilideno *bis* (triciclohexilfosfina) rutenio (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)]$, dicloro *para*-fluorofenilvinilideno *bis* (triciclohexilfosfina) rutenio (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-F})]$, dicloro 1-ciclohexenovinilideno *bis* (triciclohexilfosfina) rutenio (II) $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_9)]$, son efectivos para sintetizar oligómeros con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil, esto mediante la degradación vía metátesis del hule natural en presencia de las olefinas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno como

ATC, los oligómeros se podrían convertir fácilmente en grupos *bis*-hidroxi; estos telequéricos, son importantes en la industria del poliuretano.

- d)** Si se logran obtener oligómeros controlados por su peso molecular y con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi, se pueden usar como materia prima para la elaboración de biocombustibles y surfactantes (detergentes), esto mediante reacciones de degradación vía metátesis del hule natural, usando metacrilato de metilo, maleato de dimetilo, y maleato de dietilo como ATC y empleando catalizadores de rutenio.

Viii. OBJETIVOS

Objetivo General

Sintetizar nanocompuestos telequímicos renovables a base del hule natural en presencia de arcilla montmorillonita modificada con octadecilamina, mediante la depolimerización vía metátesis intermolecular, empleando nuevos catalizadores de vinilideno de rutenio en presencia de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, para obtener nanocompuestos con grupos terminales *bis*-acetoxi y cambiarlos en medio básico a grupos *bis*-hidroxi, los cuales se pueden utilizar en la síntesis de copolímeros en bloque; en particular en la industria del poliuretano.

Objetivos Particulares

- a) Estudiar la estructura y propiedades del hule natural de especie *Castilla elástica* (especie de Tabasco, México) mediante la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN), espectroscopia de infrarrojo de transformada de Fourier (FT-IR) y cromatografía de Permeación en gel (GPC), para determinar los isómeros presentes en este hule, así como las propiedades térmicas y mecánicas.

- b) Degradar el hule natural *Castilla elástica* (especie de Tabasco, México) y *Hevea brasiliensis* (especie de Oaxaca, México) vía metátesis, utilizando nuevos catalizadores de vinilideno de rutenio en presencia de las olefinas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno como ATC; con la finalidad de obtener oligómeros telequímicos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil.

- c) Degradar vía metátesis hule natural de la especie *Castilla elástica* (especie de Tabasco, México), empleando catalizadores de rutenio y usando metacrilato de metilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo como ATC; para obtener oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi, los cuales se pueden usar como biocombustibles y como materia prima para la síntesis de surfactantes (detergentes).

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 Hule Natural

El hule natural es un polímero, que se obtiene a partir de la secreción (látex natural) que emana del tronco al cortar su corteza, de algunas especies vegetales (árbol del hule). Es un árbol monoico que alcanza de 15 a 30 metros de altura y de 60 cm o más de diámetro. La copa es esférica o piramidal. El tronco es recto y cilíndrico. La corteza es de color crema o marrón claro. Las ramas terminales son de color verde, esto depende del tipo de especie (ver página 124) [1].

El látex recibe su nombre por su aspecto lechoso y por su parecido con la leche de los mamíferos. Es una goma blanca líquida, que se encuentra en forma de suspensión y está constituido por un porcentaje de agua, proteínas y diminutos glóbulos de un polímero que consiste en unidades de isopreno unidas entre sí en una configuración (*cis*-1,4-PI) [2]. Las especies de mayor importancia histórica y económica en América son: *Castilla elástica* originaria de México, *Hevea brasiliensis* originaria de la cuenca del amazonas Brasileño y el Guayule (*Parthenium argentatum*) el cual prospera en la zonas desérticas de México y Estados Unidos [3].

La historia del hule en México reporta que el primer uso en Mesoamérica que se le dio al látex, fue la fabricación de las pelotas necesarias para el “juego de pelotas”, ejercicio físico que los Olmecas pasarían a otras culturas [4]. Los arqueólogos encontraron recientemente el testimonio más antiguo de utilización de este producto en el sitio llamado “El Manatí” un centro funerario Olmeca localizado en la cuenca del río Coatzacoalcos al sur de Veracruz. Ahí se descubrieron objetos ofrendados por los sacerdotes a las divinidades del agua hace 3,600 años, entre los hallazgos encontraron varias pelotas de hule, con diámetros entre 13 y 30 cm. Las pelotas más antiguas fueron ubicadas alrededor de 1,600 A.C. con base en pruebas de carbono 14 [5].

Etimológicamente la palabra *hule* proviene del náhuatl *ulli ó ollin*, “movimiento”, y está asociada a la propiedad que tienen las pelotas de hule: rebotar o saltar [6, 7, 8]. En la península de Yucatán fueron encontrados diferentes artefactos del hule al dragar el cenote sagrado de Chichén Itzá: pelotas, mangos de utensilios de madera recubiertos de hule, figuras de forma humanas y una cabeza con una tira de hule enrollada (ubicados entre los años 1550 y 850 A.C. con base en pruebas de carbono 14) [9]. Dentro de las aplicaciones que tenía el hule en las diversas culturas que existieron en Mesoamérica destacaron en: los componentes de las ofrendas para los dioses, se le empleaban para las pinturas faciales y corporales, como adorno, vestimenta de dioses y sacerdotes, se le dió a forma de muñecos, con el preparado de hule y sangre de niños sacrificados se preparaba la unción divina para los ídolos de los dioses, el hule mezclado con sal se utilizaba para la aspereza o sequedad de las fosas nasales, para eliminar la esterilidad aplicado a la vulva, entre otras aplicaciones [4].

En esta época el látex extraído de los árboles silvestre de *Castilla elástica* era incorporado con el líquido extraído de las hojas y flores de la planta *Ipomea alba* (que contiene azufre), posteriormente calentado y mezclado para darle maleabilidad; siendo esta la primera forma de vulcanización del hule natural conocida. Los Olmecas transmitieron estos conocimientos a sus sucesores mesoamericanos como: los Mayas, Zapotecas, Totonacas, Nahuas, etc. [9].

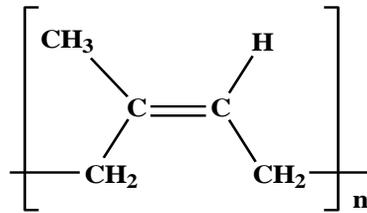
En México se tiene registro de que los cultivos de hule natural empezaron en 1882, estos árboles fueron traídos de Asia, por compañías inglesas y holandesas, estableciéndose las primeras plantaciones en Veracruz, Oaxaca y Chiapas. El material vegetal y la tecnología utilizada en esas plantaciones, procedieron de diferentes países y no se conoce con certeza el éxito alcanzado, pues estas plantaciones fueron abandonadas en 1910, durante la revolución mexicana y algunas se talaron para la siembra de maíz. En 1941, durante la segunda guerra mundial, los Estados Unidos de Norteamérica introdujeron a México clones desarrollados en indonesia, Malasia, y Filipinas, esto fue porque nuestro país

presenta condiciones edafológicas y climatológicas favorables para el desarrollo del cultivo, además de encontrarse más cerca de Estados Unidos, quién tuvo problemas de abastecimiento del hule por el bloqueo del libre transporte del lejano oriente [4,10].

En la actualidad, la mayor parte del hule que se comercializa en México proviene de la especie *Hevea brasiliensis* y de clones de esta especie plantadas en los estados de Veracruz, Oaxaca, Chiapas y Tabasco. Estudios sobre este látex muestran que es una sustancia con una composición de gran complejidad, puesto que entre sus elementos se encuentran gomas, aceites, azúcares, sales minerales, ácidos nucleicos, proteínas, alcaloides, terpenos, ceras, hidrocarburos, almidón, resinas, taninos y bálsamos. Pero lo cierto es que la cantidad de cada uno de estos compuestos varía moderadamente en función de una serie de factores, tales como la especie vegetal, la parte de la planta en la que se encuentra el corte, la época del año (la composición no será la misma en verano que en invierno) o el tipo de suelo sobre el que crece el árbol [11,12].

Los grados comerciales de hule de *Hevea brasiliensis* contienen más del 99% de isomerización *cis*-1,4-poliisopropeno en su cadena polimérica. Esta reportado que esto depende de la especie del hule, ya que otras especies de hule natural (y hule sintético) tienen otra isomerización, en distintas cantidades; estas pueden ser *trans*-1,4-poliisopropeno, 1,2-poliisopropeno y 3,4-poliisopropeno [13-17].

El caucho natural es soluble en la mayoría de los disolventes alifáticos, aromáticos y clorados, pero su elevada masa molecular hace que su disolución sea difícil. En el esquema 1, se muestra la fórmula química del hule natural.



Esquema 1. Fórmula química del hule natural, especie *Hevea brasiliensis* (cis-1,4-poliisopreno).

Una gran variedad de sustancias son solubles o pueden dispersarse en el caucho bruto, tales como el azufre, colorantes, ácido esteárico, N-fenil-2-naftilamina, pigmentos, aceites, resinas, ceras, negro de carbono y otras. Los disolventes más usados son el benceno y la nafta, otros buenos disolventes son el tricloroetileno, tetracloroetano, pentacloroetano, tetracloruro de carbono, cloroformo, tolueno, xileno, keroseno y éter. El caucho se hincha primero poco a poco hasta adquirir una consistencia de gel y después éste se dispersa formando una solución. El caucho bruto aumenta de 10 a 40 veces su propio peso en disolventes (a la temperatura ordinaria) formando un gel.

En 1839 Charles Goodyear descubrió accidentalmente cómo resolver estos problemas cuando se le derramó una mezcla de azufre y hule natural sobre una estufa caliente. El producto obtenido resultó ser más elástico y resistente al calor y a la tensión que el hule crudo. El proceso de mezclar y hacer reaccionar el azufre caliente con el hule crudo se llama *vulcanización*.

Actualmente en México existen más de 500,000 hectáreas con alto potencial productivo para el cultivo del hule, en los estados de Veracruz, Oaxaca, Chiapas y Tabasco, según un estudio de la SAGARPA hecho en el 2003 [12]. Algunas de sus aplicaciones actuales del látex y hule natural son en neumáticos, guantes quirúrgicos, tapicerías, balones, parachoques, globos, bandas transportadores y de transmisión, piezas automotrices, pinturas ahuladas, suelas de zapatos, pegamentos, condones, y un centenar de productos médicos, industriales y domésticos [2, 18-20].

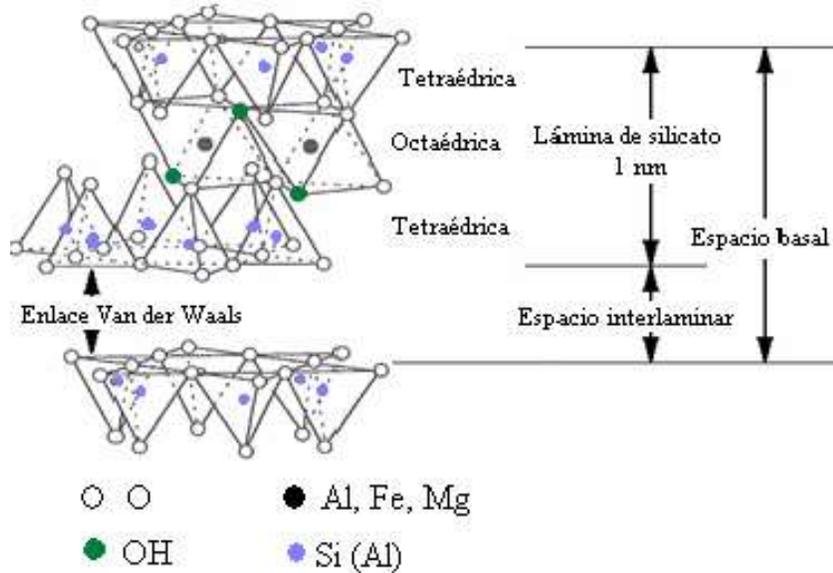
1.2 Arcillas

Las arcillas están constituidas por agregados de silicatos de aluminio, hidratados, procedentes de la descomposición de minerales de aluminio. Presentan diversas coloraciones según las impurezas que contiene, siendo blanca cuando es pura. Se forman de la descomposición de rocas que contienen feldespato, originada en un proceso natural que dura miles de años.

Físicamente a las arcillas se les considera un coloide de partículas extremadamente pequeñas y superficie lisa. El diámetro de las partículas es inferior a 0.002 mm. Químicamente es un silicato hidratado de alúmina, cuya fórmula es $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Se caracteriza por adquirir plasticidad al ser mezclada con agua y también dureza al calentarla por encima de 800 °C. La arcilla endurecida mediante la acción del fuego fue la primera cerámica elaborada por el hombre y aún es uno de los materiales más baratos y de uso más amplio. Ladrillos, utensilios de cocina, objetos de arte e incluso instrumentos musicales como la ocarina son elaborados con arcilla. También se utiliza en muchos procesos industriales, tales como en la elaboración de papel, producción de cemento y procesos químicos [21].

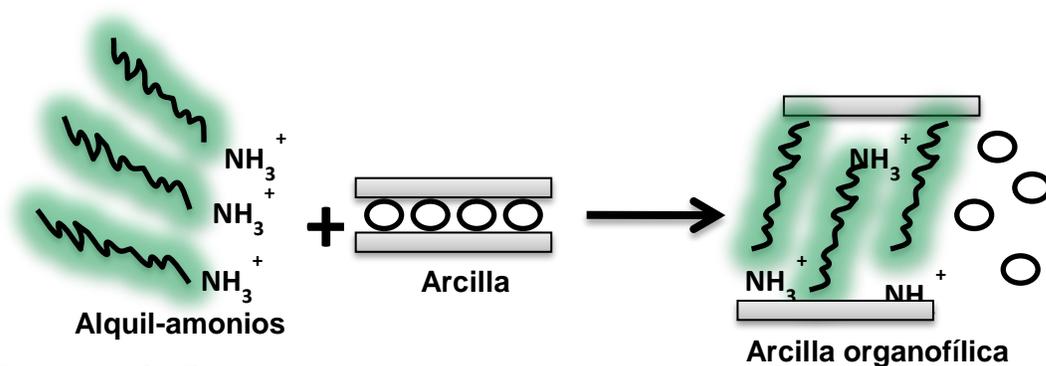
Las arcillas catiónicas son un grupo de compuestos laminares con cationes en el espacio interlaminar. La montmorillonita, perteneciente al grupo de las arcillas esmécticas, es uno de los tipos más comúnmente utilizado en la síntesis de nanocompuestos. Las láminas que forman sus partículas tienen una estructura tipo “sandwich” con una capa central formada por átomos de aluminio coordinados octaédricamente con oxígenos, intercalada entre dos capas compuestas por átomos de sílice coordinados tetraédricamente. Parte de los iones aluminio son sustituidos por iones magnesio, generándose así una carga residual negativa que es compensada por cationes Na^+ o Ca^{2+} situados en el espacio interlaminar (esquema 2). Esta carga residual genera una “carga superficial” conocida como capacidad de intercambio catiónico (CEC), y que generalmente se expresa en

mequiv/100 mg. Como esta carga no es localmente constante, pudiendo variar entre lámina y lámina, se suele considerar como un valor medio del cristal entero.



Esquema 2. Estructura idealizada de la montmorillonita.

La distancia entre dos laminillas consecutivas depende del tamaño de los cationes alojados en el espacio interlaminar por lo que, sustituyendo los cationes sodio o calcio por cationes orgánicos de mayor tamaño, tales como alquil-amonios, se puede incrementar dicha distancia considerablemente. Esta sustitución da lugar a lo que se conoce como silicatos “organofílicos”, con su superficie laminar modificada y su espacio interlaminar expandido (ver esquema 3). Dependiendo de los grupos funcionales, el empaquetamiento y la longitud de los modificadores orgánicos, se pueden preparar arcillas modificadas diseñadas para optimizar su compatibilidad con los polímeros y mejorar su dispersión a nivel nanométrico [21,22].



Esquema 3. Proceso de intercambio catiónico de iones alquil-amonio por cationes inorgánicos presentes entre las láminas de la arcilla.

En la actualidad se han hecho síntesis de nanocompuestos a base de látex o hule natural utilizando diversas arcillas, y obteniendo un polímero con mejores propiedades.

En el 2003 y 2004, M. A. López Manchado y colaboradores estudiaron la preparación y caracterización de los nanocompuestos de organoarcilla, entre los que se encuentran los nanocompuestos de hule natural/organoarcilla, donde concluyen que los espacios interlaminares de los silicatos de arcilla pueden ser exfoliados y uniformemente dispersados en la matriz del polímero, así como también reportan un aumento en las propiedades mecánicas de los nanocompuestos de hule natural preparados por mezclado en solución (intercalación vía solución), en comparación con nanocompuestos de hule sintetizados vía fusión mecánica (intercalación en estado fundido) [22,23].

En el 2008 Li-Qun Zhang y colaboradores reportaron un mejoramiento interfacial entre la interacción de los nanocompuestos de hule/arcilla por un método novedoso, ellos dicen que hay diferentes métodos de preparación reportados de estos nanocompuestos (intercalación vía solución e intercalación en estado fundido), pero que el método de composición de látex (LMC) tiene ventajas sobre

otros métodos porque es muy amigable al medio ambiente y el procedimiento es sencillo [24].

En el 2010 Lay-Theng Lee y colaboradores estudiaron las propiedades mecánicas y estructurales de los nanocompuestos a base de hule natural/arcilla usando el método de composición de látex, por microscopía de transmisión de electrones (TEM) y dispersión de neutrones (SANS) y determinaron un excelente grado de exfoliación y dispersión de la arcilla en el hule natural y las propiedades mecánicas se determinaron mediante un estudio de deformación uniaxial, en el cual, determinan que éstas dependen del ordenamiento de las láminas de arcilla en el nanocompuesto [25].

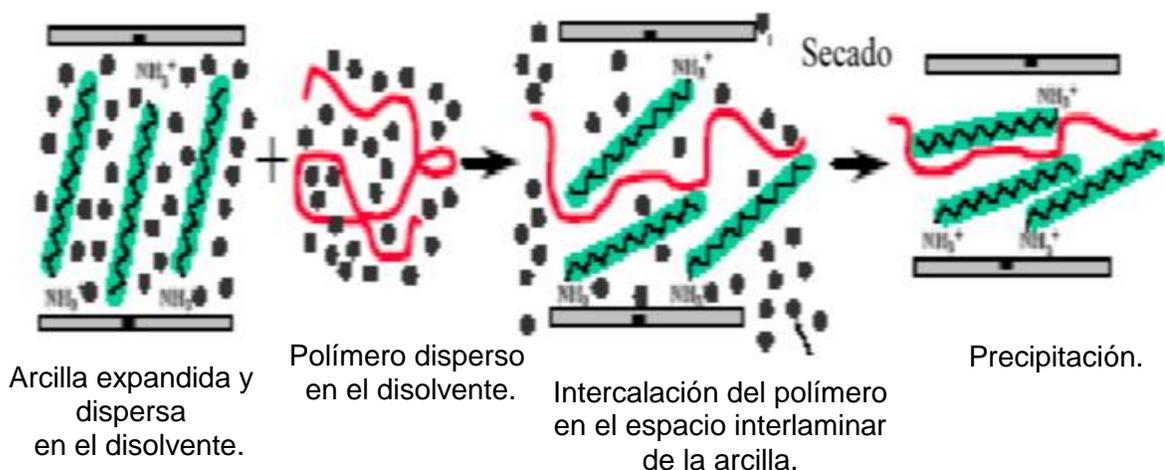
En el 2011 Li-Qun Zhang y colaboradores hacen un estudio de la evolución microestructural de los nanocompuestos de hule/arcilla con el método de vulcanización, donde concluyen que el estado de dispersión de los nanocompuestos de hule/arcilla obtenidos por el curado convencional del proceso de vulcanización no es el mejor [26].

En el presente trabajo se hace el estudio de la degradación de tales nanocompuestos a base de hule natural con arcilla montmorillonita modificada vía depolimerización por metátesis (ver tema 1.3), lo cual es un tema novedoso en la actualidad ya que no se encuentran reportes a cerca de este tipo de investigación. Así como, obtener un nanocompuesto a base de hule natural/organoarcilla exfoliado ya que cuando el nanocompuesto ha sido exfoliado, las mejoras pueden ser vistas en el aumento de las propiedades mecánicas, un incremento en la estabilidad térmica, de barrera y una disminución en la permeabilidad de disolventes [27, 28, 29].

1.2.1 Nanocompuestos

Cuando una partícula presenta dimensiones micrométricas al mezclarla con el polímero, los materiales que se forman reciben el nombre de microcompuestos, mientras que si su dispersión es a nivel nanométrico, el compuesto resultante recibe el nombre de nanocompuesto. Así, un material nanocompuesto de forma general, se podría describir como el formado por una fase dispersa con alguna de sus dimensiones del orden nanométrico, combinado con una fase continua, siendo cualquiera la naturaleza de las fases continua y dispersa.

El interés de un nanocompuesto polímero/arcilla se ha desarrollado debido a la observación de materiales de silicato como la montmorillonita, hectorita, bentonita, entre otros, ya que se usan en bajas proporciones y se ha observado que pueden mejorar enormemente las propiedades del polímero [30]. Además esto depende de la forma en que se prepare el nanocompuesto y de la microestructura que se obtenga de este. En este trabajo se sigue un procedimiento que se denomina “mezclado en disolución” como se observa en el esquema 4.



Esquema 4. Procedimiento de mezclado en disolución, empleado en la preparación de nanocompuestos.

Durante los últimos años, los nanocompuestos poliméricos han adquirido un enorme interés científico e industrial, debido a las excelentes propiedades que exhiben incluso con la adición de pequeñas cantidades de carga. De hecho, muchos polímeros se han usado para la preparación de nanocompuestos poliméricos [31].

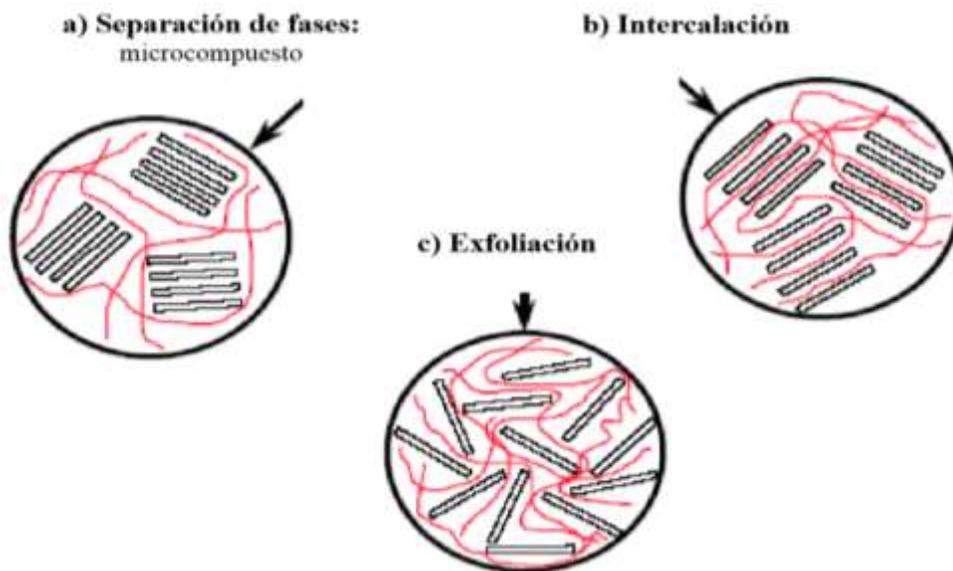
1.2.2 Microestructura de los nanocompuestos

Una vez preparado el nanocompuesto y, en función de las interacciones que existan entre las cadenas poliméricas y las partículas laminares, se pueden obtener básicamente tres tipos de estructuras extremas [32] como se resumen en el esquema 5.

a) *Microcompuesto:* en este caso no se consigue preparar con éxito el nanocompuesto, ya que el compuesto laminar mantiene su estructura primaria en el polímero, dando lugar a una separación de fases. Esquema 5, a).

b) *Intercalada:* el polímero se encuentra alojado entre las laminillas, formándose una estructura con cierto orden, en la que se alternan un espacio interlaminar en el que se aloja el polímero (de naturaleza orgánica) y las laminillas del compuesto (de naturaleza inorgánica) . Esquema 5, b).

c) *Exfoliada:* en este caso, las partículas pierden su estructura original con las laminillas apiladas para pasar a una estructura en la que las laminillas quedan homogéneamente dispersadas en el polímero. Esquema 5, c) .



Esquema 5. Tipos de estructuras que se pueden obtener en los compuestos formados por polímeros y partículas laminares. a) Separación de fases: microcompuesto; b) estructura intercalada; c) estructura exfoliada.

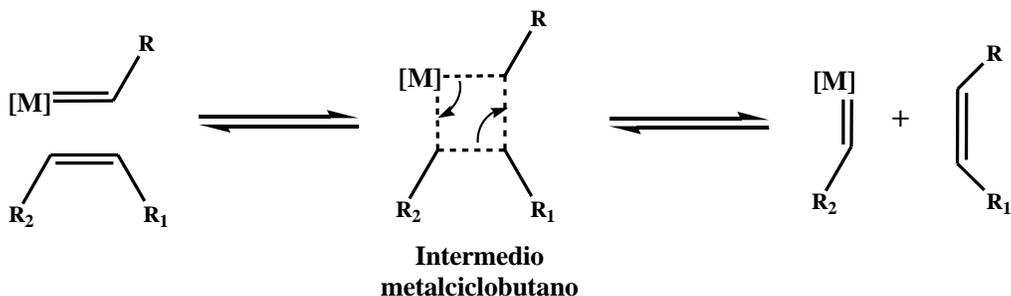
Aunque la estructura ideal que se debería conseguir es una estructura completamente exfoliada, en algunos casos se obtiene un híbrido entre las estructuras intercalada y exfoliada, coexistiendo cadenas de polímero intercaladas entre las láminas del compuesto inorgánico y laminillas exfoliadas.

Entre las diversas técnicas que pueden utilizarse para elucidar la estructura de los nanocompuestos poliméricos a base de partículas laminares se encuentran: la difracción de rayos X (DRX), la microscopía electrónica de transmisión (TEM) y la microscopía electrónica de barrido (SEM) [33].

1.3 Reacciones de metátesis

La palabra metátesis proviene del vocablo griego *meta* (cambio) y *tithemi* (lugar) y en química se utiliza para referirse a las reacciones en las que dos moléculas intercambian átomos, específicamente, los átomos de dobles enlaces carbono-carbono, estos son re-arreglados en presencia de complejos metal carbeno [34].

En un principio, se llevaron a cabo estudios sobre el mecanismo de la metátesis y varios mecanismos fueron propuestos [34-36]. Actualmente, el mecanismo descrito por Y. Chauvin es aceptado y propone que la metátesis de olefinas consiste en un intercambio entre los dobles enlaces carbono-carbono de una olefina y un metal-carbeno. Esta reacción ocurre vía intermediario metalciclobutano a partir de una cicloadición entre el doble enlace carbono-carbono de una olefina o cicloolefina y el complejo metal-carbeno, seguido por una retro-cicloadición, observado en el esquema 6 [36].



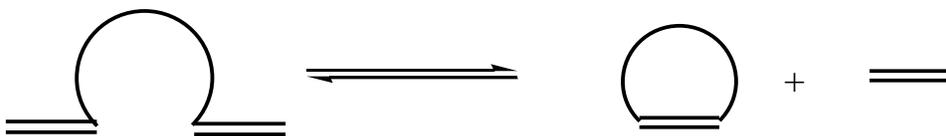
Esquema 6. Mecanismo de la metátesis de olefinas propuesto por Yves Chauvin.

Dentro de las reacciones de la metátesis se encuentran:

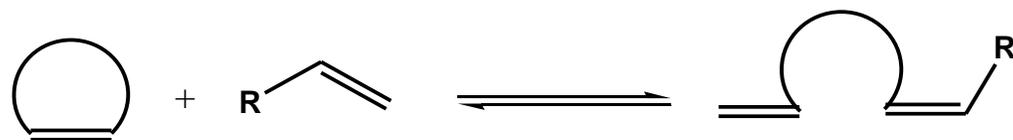
1. CM (cross metathesis) metátesis cruzada de olefinas.



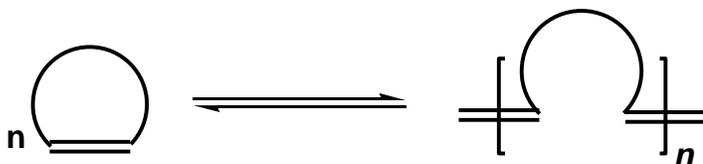
2. RCM (ring closing metathesis) ciclización de olefinas lineales.



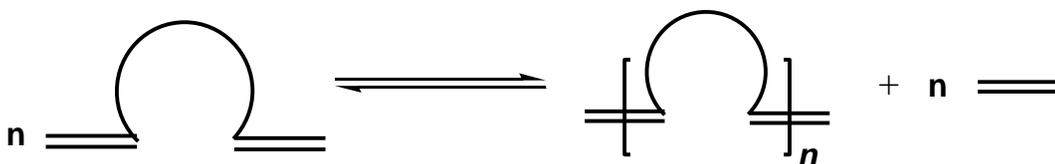
3. ROM (ring opening metathesis) metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas.



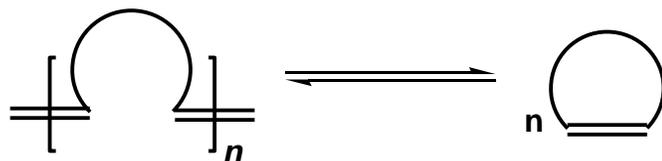
4. ROMP (ring opening metathesis polymerization) polimerización vía metátesis por apertura de anillo de olefinas cíclicas.



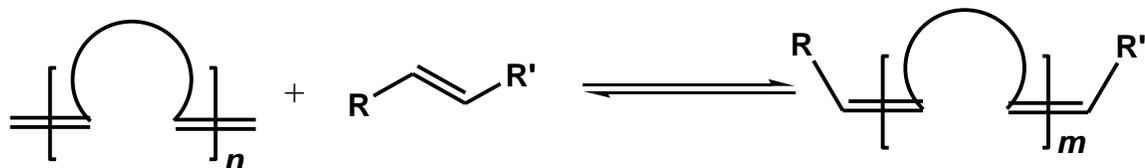
5. ADMET (acyclic diene metathesis polymerization) polimerización vía metátesis de dienos acíclicos.



6. Depolimerización por metátesis vía intramolecular.



7. Depolimerización por metátesis vía intermolecular.



1.3.1 Depolimerización por metátesis

La depolimerización o degradación por metátesis puede ocurrir: vía intramolecular y vía intermolecular. Obteniéndose a partir de un polímero insaturado un conjunto de oligómeros cíclicos y lineales con una, dos o más unidades monoméricas [34,37].

La depolimerización vía metátesis intramolecular se lleva a cabo con bajas concentraciones del polímero en el disolvente, formándose un conjunto de oligómeros cíclicos como productos.

Estudios computacionales de este tipo de depolimerización demuestran que es posible obtener ciclooligómeros, los cuales dependen de la distribución de los dobles enlaces en el polímero y de acuerdo a esto, se ven termodinámicamente favorecidos los productos obtenidos [38, 39].

La depolimerización vía metátesis intermolecular es realizada a altas concentraciones del polímero en el disolvente, en presencia de una olefina, la cual actúa como ATC, esta olefina permite controlar la longitud de la cadena oligomérica, así como el peso molecular de los oligómeros, mediante la relación polímero:olefina empleada en la reacción. Se han hecho muchos estudios de la depolimerización intermolecular en presencia de olefinas lineales como ATC y catalizadores basados en tungsteno, molibdeno y rutenio, produciendo oligómeros funcionalizados de pesos moleculares bajos [37, 40, 41].

Estudios computacionales de este tipo de reacción establecen los dienos monoméricos y oligoméricos obtenidos durante el equilibrio de la reacción también dependen de la naturaleza de la olefina lineal usada como agente de transferencia de cadena ATC [42, 43].

En la actualidad existen pocos trabajos reportados sobre la degradación del hule natural (HN) debido a que este contiene grupos funcionales polares, los cuales

son capaces de desactivar los catalizadores clásicos de metátesis basados en cloruros de molibdeno y tungsteno, causar la ciclización del hule, disminuir la instauración de los productos de depolimerización y causar otras reacciones secundarias [36,40].

Experimentalmente se ha reportado que la depolimerización por metátesis vía intramolecular en presencia de catalizadores clásicos basados en tungsteno tomó más de 200 horas para la formación de los oligómeros cíclicos [35]. Sin embargo, con el desarrollo de los catalizadores de metátesis de un solo componente, los cuales exhiben una alta reactividad y amplia tolerancia a los grupos funcionales, el HN puede ser depolimerizado por metátesis vía intermolecular para producir oligómeros telequéricos [44-47].

1.3.2 Telequéricos

Los oligómeros telequéricos son productos perfectamente bien definidos por su estructura y peso molecular y tienen una funcionalidad de dos ($F_n=2$). Es decir, en ambos extremos de la cadena tienen un grupo funcional. Además los oligómeros telequéricos pueden tener funcionalidad simétrica, cuando en ambos lados de la cadena se encuentra el mismo grupo funcional. O funcionalidad asimétrica, cuando los grupos terminales son diferentes.

Diversos oligómeros telequéricos (amino, carboxil, hidroxil, acetoxil, etc) pueden ser preparados vía reacción de metátesis, partiendo de monómeros y polímeros con dobles enlaces $C=C$ en su estructura, en presencia de olefinas lineales ATC y un catalizador. A partir de dichas reacciones, se han obtenidos diversos oligómeros telequéricos [48-50].

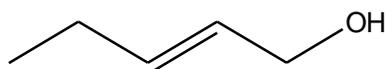
Una limitante de las reacciones de metátesis para la obtención de oligómeros telequéricos es la tolerancia de los catalizadores a los ATC funcionalizados, ya que estos son sensibles a los diversos grupos funcionales que pueden causar su desactivación o propiciar reacciones secundarias, impidiendo un buen control en

la estructura y funcionalidad de los oligómeros. Por ejemplo, los catalizadores de metátesis son sensibles a los grupos hidroxilo, por lo que es difícil sintetizar hidroxitelequéricos vía metátesis [51].

Como una solución a este problema de incompatibilidad de los grupos funcionales terminales de los ATC, que interfieren con el catalizador, son usados ATC protegidos, la protección implica: una introducción de un grupo protector para formar un derivado inerte, realizar la reacción deseada, en este caso la síntesis de telequéricos y la eliminación del grupo protector. De esta forma es posible preparar oligómeros con grupos funcionales terminales carboxil (-COOH), amino (-NH₂) e hidroxilo (-OH) [51,52]

1.3.3 Síntesis de hidroxitelequéricos

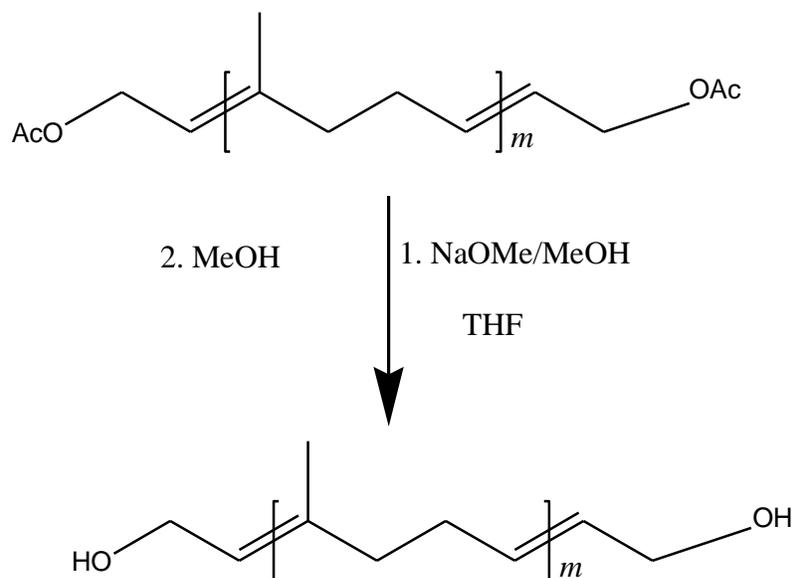
Es difícil realizar la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos funcionales terminales hidroxilo (-OH) por vía reacción de metátesis, como por ejemplo emplear como ATC la olefina *cis*-2-buteno-1,4-diol (esquema 7); esto se debe a que los grupos -OH interactúan con el catalizador y producen su desactivación [53].



cis-2-buteno-1,4-diol

Esquema 7. Olefina *cis*-2-buteno-1,4-diol.

Sin embargo la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (ATC protegido) con grupos terminales acetato pueden ser cambiadas en medio básico a grupos terminales hidroxilo, en presencia de THF/metóxido de sodio/solución ácida de metanol, como se muestra en el esquema 8 [54].



Esquema 8. Síntesis de hidroxitelequéricos a partir del poliisopreno vía desprotección del grupo terminal acetoxi.

Diversos estudios de hidroxitelequéricos han sido reportados, mediante las reacciones de metátesis vía depolimerización y ROMP, a partir de polibutadieno, 1,5-ciclooctadieno y poliisopreno y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, en donde se obtienen como productos hidroxitelequéricos con altos rendimientos [53-57].

Los oligómeros hidroxitelequéricos presentan un particular interés para la industria ya que pueden ser empleados como adhesivos, aislantes o explosivos, además que son un componente clave en la síntesis de poliuretanos [58,59]. Los oligómeros hidroxitelequéricos también son precursores para polímeros reticulados y copolímeros en bloque, además de poder ser empleados como agentes entrecruzantes [55,56].

El uso de productos petroquímicos tales como poliéster o polioles de poliéter (se utilizan en la producción de espumas de uretano y elastómeros) tiene grandes desventajas por una variedad de razones: como petroquímicos son finalmente derivados del petróleo, son recursos no renovables, la producción de un poliol requiere una gran cantidad de energía, como el crudo debe ser extraído de la tierra, transportado a las refinerías, refinados y tratados de otro modo para

producir el polirol. Estos esfuerzos requeridos se añaden al costo de los polioles y de los efectos ambientales desfavorables de su producción. Además, el precio de los polioles tiende a ser algo impredecible y tiende a agotarse en un futuro próximo. También, como el público consumidor se vuelve más consciente de la problemática ambiental y la emisión exhaustiva, empiezan a existir distintos inconvenientes de comercialización a los productos basados en petroquímicos, por lo que la demanda de productos a base de recursos renovables y productos procesados mediante química verde sigue creciendo.

Debido a esto, sería más ventajoso poder reemplazar poliéster o polioles de poliéster derivados de productos petroquímicos, con componentes más versátiles, renovables, menos costosos, y más amigables con el medio ambiente [60,61].

Finalmente, cabe mencionar que uno de los objetivos de esta investigación es efectuar la depolimerización por metátesis cruzada del hule natural (recurso renovable), empleando diversos ATC para obtener telequéricos funcionales con grupos terminales *bis*-cloro y *bis*-acetoxi, los cuales pueden convertirse fácilmente en grupos $-OH$ y obtener así oligómeros hidroxitelequéricos, empleando catalizadores a base de vinilidenos y alquilidenos de rutenio, del cual el proceso de degradación vía metátesis se considera muy amigable con el medio ambiente.

1.4 Catalizadores de metátesis

1.4.1 Sistemas catalíticos heterogéneos y homogéneos

Los primeros catalizadores para la metátesis de olefinas se emplearon a mediados de 1950. Estos sistemas catalíticos eran heterogéneos y homogéneos de componentes múltiples, consistían en sales de metales de transición que estaban combinadas con grupos de agentes alquilantes o depositados en soportes sólidos. Algunas combinaciones incluían: WCl_6/Bu_4Sn , $WOCl_4/EtAlCl_2$, MoO_3/SiO_2 , WO_3/SiO_2 , Re_2O_7/Al_2O_3 [46]. Debido a su bajo costo y simple preparación, estos sistemas catalíticos tuvieron un lugar importante en la metátesis de olefinas con aplicaciones comerciales para el campo de la petroquímica tal como: el proceso Phillips triolefin, el proceso Olefin Conversión Technology (OCT) y el proceso de Neohexeno [62]. Sin embargo, la utilidad de estos catalizadores estuvo limitada por las condiciones drásticas y los ácidos fuertes de Lewis que eran requeridos durante la reacción, haciéndolos incompatibles con la mayoría de los grupos funcionales unidos al sustrato. Además, las reacciones de metátesis en presencia de estos sistemas catalíticos eran difíciles de iniciar y controlar, debido a las pocas especies activas que se formaban en la mezcla catalítica. Estos problemas, aunados a la baja actividad que tenían los catalizadores, motivaron a investigadores a entender las reacciones de metátesis de olefinas incluyendo estudios de mecanismos muy detallados.

1.4.2 Sistemas catalíticos homogéneos

Los primeros sistemas catalíticos homogéneos de un sólo componente fueron sintetizados a finales de 1970. Estos sistemas estaban basados en complejos de metales de transición-alquilideno. Durante ese tiempo se sintetizaron complejos y fueron probados en las reacciones de metátesis. Por ejemplo, los complejos de alquilideno a base de Mo se caracterizaban por su alta actividad hacia las olefinas y hacia las polimerizaciones vía ROMP de monómeros tensionados. Sin embargo, este tipo de complejos a base de Mo y otros basados en metales de transición estaban limitados por la alta oxofilicidad del centro del metal, lo que los hacía muy

sensibles al oxígeno, agua y grupos funcionales que contenían protones en los heteroátomos (ácidos carboxílicos, alcoholes, tioles, etc.) y algunas funcionalidades como los aldehídos. Por lo tanto, las reacciones debían llevarse a cabo en atmósfera de nitrógeno o argón, usando disolventes y sustratos puros y secos. Se buscó mejorar la tolerancia a los grupos funcionales presentes en los sustratos o disolventes, desarrollando catalizadores que permitieran reaccionar preferentemente con olefinas en presencia de los grupos funcionales [63]

Actualmente se desarrollaron catalizadores de alquilidenos a base de Ti, W, Mo, Ru y se dieron cuenta que los catalizadores a base de Ti y W, reaccionaban más fácilmente con acetonas y esterés; y, al utilizar catalizadores a base de Mo, estos eran más reactivos a las olefinas, pero reaccionaba también con los aldehídos, grupos próticos y polares. Sin embargo, los catalizadores a base de Ru reaccionaban especialmente con las olefinas tolerando a un gran número de grupos funcionales tales como: alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos. Esta tendencia es mostrada en la tabla 1.

Debido a esta tendencia de los catalizadores, fue posible aumentar la tolerancia de grupos funcionales a partir de la síntesis de catalizadores que contenían metales de transición como el rutenio, lo cual permitió un gran avance hacia la metátesis de olefinas al sintetizar catalizadores bien definidos de rutenio-carbeno [46,64].

Tabla 1. Tolerancia hacia los grupos funcionales de los catalizadores con metales de transición temprana y tardía.

Ti	W	Mo	Ru
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas
Alcoholes	Alcoholes	Alcoholes	Ácidos
Agua	Agua	Agua	
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes Agua
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldehídos
Esteres	Olefinas	Cetonas	Cetonas
Amidas			
Olefinas	Esteres Amidas	Esteres Amidas	Esteres Amidas

↑
Aumento de reactividad

Fuente: Handbook of Metathesis [64].

1.4.3 Catalizadores de rutenio-alquilideno

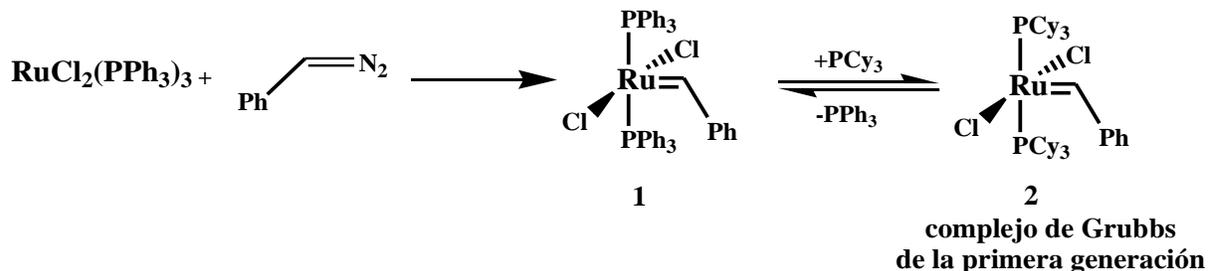
El rutenio forma parte de los elementos químicos denominados metales nobles, esto debido a su baja reactividad química, y preciosos por su valor minero-económico. Este elemento ha sido utilizado como catalizador en muchas reacciones químicas, así como en metátesis; los químicos se percataron que la metátesis podría adquirir una gran importancia en la síntesis orgánica, siempre y cuando fuera posible encontrar catalizadores confiables y efectivos. Inicialmente, los catalizadores utilizados eran indefinidos, sensibles al aire y a la humedad y con tiempos de actividad relativamente cortos. Pero el requerimiento era claro, se necesitaban catalizadores estables y bien definidos (sin cocatalizadores o promotores), con una reactividad que pudiera ajustarse dependiendo del propósito. Además, debían ser altamente selectivos para reaccionar solamente con dobles enlaces, dejando intactos otros grupos funcionales presentes en las moléculas.

Cuando publicaron el descubrimiento de un catalizador con el metal rutenio Robert Grubbs y su equipo (complejo de Grubbs de la primera generación, esquema 9), mostraron que era estable al aire y con una alta selectividad pero baja reactividad en comparación con otros catalizadores (como los de Schrock). El nuevo catalizador también tenía la capacidad de iniciar el proceso de metátesis en presencia de alcoholes, agua y ácidos carboxílicos [34,65].

Peter Schwab y colaboradores [66, 67] desarrollaron una vía para la preparación de los complejos de rutenio-bencilideno demostrando su alta actividad y el incremento de su velocidad de reaccionen.

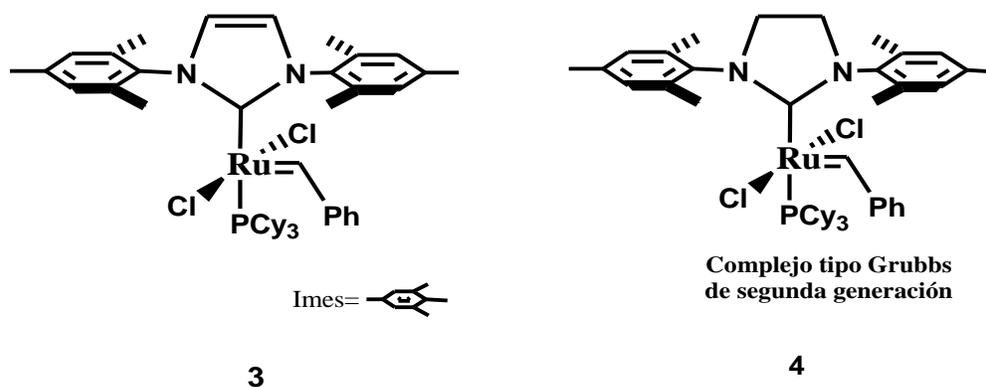
Grubbs y su equipo hicieron reaccionar el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con compuestos de arilo diazoalcanos, teniendo como resultado complejos de rutenio alquilideno de la familia $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{L}_2)$ (esquema 9). Esta familia presentó, una combinación favorable de actividad y tolerancia a grupos funcionales. Como por ejemplo, el complejo **(1)** y sus derivados. Aunque también están limitados a las reacciones de metátesis tipo ROMP en olefinas altamente tensionadas.

Además se observa que el aumento de actividad del complejo **(1)** del esquema 9 y sus derivados se debió al cambio de los ligantes por fosfinas más básicas, de PPh_3 a PCy_3 . El complejo **(2)** es conocido como el catalizador de Grubbs de la primera generación. Así, este complejo y sus derivados, llegaron a ser más activos en las polimerizaciones vía ROMP que sus análogos con ligantes PPh_3 .



Esquema 9. Complejos de rutenio-alquilideno de Grubbs (1) y (2), utilizando como precursor carbeno diazometil benceno.

A finales de 1990, Grubbs y colaboradores [68] se interesaron en estudiar los complejos rutenio-alquilideno utilizando ligantes de carbenos N-heterocíclicos y ligantes coordinados al átomo de rutenio. El carbeno N-heterocíclico es un ligante que provee una fuerte donación de electrones que estabiliza el intermediario metal-ciclobutano, mientras que la fosfina es un ligante lábil requerido para la formación de la especie de 14 electrones; durante la reacción de metátesis.



Esquema 10. Catalizadores de rutenio-alquilideno con ligantes carbeno N-heterocíclico.

Debido a la alta actividad que tienen estos complejos **(3)** y **(4)**, esquema 10, pueden participar en muchas reacciones de metátesis, como por ejemplo vía ROMP con olefinas débilmente tensionadas, altamente tensionadas y con olefinas estéricamente impedidas tal como las olefinas trisubstituidas y en las reacciones vía RCM de dienos, para formar olefinas di- y tri- substituidas [68,69].

La síntesis de los complejos de rutenio-alquilideno es inestable, por lo que llega a ser peligrosa y costosa. Además, tienen una limitante, que requiere de precursores carbenos de ciclopropeno o diazoalcanos, los cuales condicionan su preparación; por las grandes cantidades de disolvente requeridos. Estudios centrados en mejorar la ruta de síntesis y la actividad catalítica de los complejos para la metátesis de olefinas han encontrado que los derivados de acetilenos son una fuente de carbenos para la síntesis de los catalizadores metal-vinilideno de nueva generación, que los hace ser muy accesibles en las reacciones de metátesis.

1.4.4 Catalizadores de rutenio-vinilideno

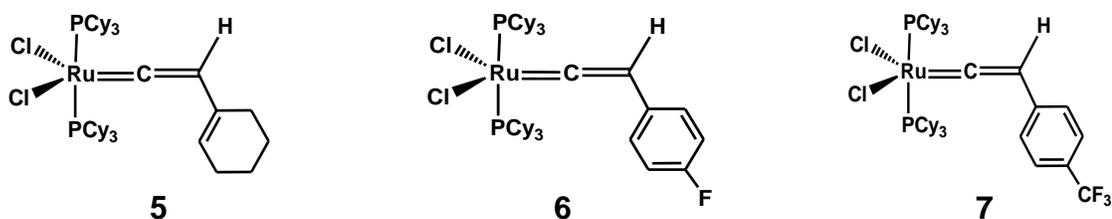
El impacto que han tenido los catalizadores de rutenio-vinilideno, sintetizados a partir de derivados de acetilenos terminales que actúan como precursores de carbeno, se ha hecho evidente. El obtener catalizadores de vinilidenos a partir de acetilenos terminales y complejos de metales de transición, ha llegado a ser una ruta muy accesible. El uso de catalizadores de metal-carbeno en la síntesis de la química orgánica ha sido promovido por la química organometálica de complejos de vinilideno. La síntesis y reacciones de los complejos vinilidenos han mostrado un gran desarrollo en las últimas décadas; se ha explorado una gran variedad de complejos de vinilidenos de diferentes metales de transición y con varias clases de ligantes [70].

Los primeros complejos de vinilideno a base de rutenio (II), empleando acetilenos terminales, fueron sintetizados a principios de 1990. Wakatzuki Y. y colaboradores [71, 72] estudiaron el comportamiento de la tautomerización del 1-alquino a vinilideno, a partir del tert-butilacetileno para formar el complejo de vinilideno.

En 1997, Tlenkopatchev y colaboradores [73] sintetizaron catalizadores de rutenio-vinilideno, empleando el complejo $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ y derivados de acetilenos terminales como el fenilacetileno; y, por primera vez, se demostró que estos complejos de rutenio-vinilideno eran muy buenos en reacciones vía metátesis: en la polimerización de derivados de norbornileno dicarboxiimidias y en la degradación de hules [73, 74, 75].

Los catalizadores de vinilideno a base de rutenio poseen una mayor estabilidad hacia el aire, el calor y la humedad, en comparación con los complejos de rutenio-alquilideno. La estabilidad y propiedades de estos complejos de vinilideno, depende de la naturaleza del metal y sus ligantes.

Actualmente, nuestro grupo de trabajo se ha enfocado en el estudio de la actividad catalítica de los complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$, mediante las reacciones de degradación vía metátesis de elastómeros [76]. Como ya se había mencionado, Tlenkopatchev y colaboradores [73] son pioneros en la síntesis, y uso de nuevos catalizadores de complejos de carbenos vinilidenos de rutenio en las reacciones de degradación vía metátesis del hule natural, copolímero estireno-butadieno y otros elastómeros. Estas reacciones se han llevado a cabo empleando los complejos de vinilidenos *in situ* o aislados. Además, se han sintetizado nuevos catalizadores de rutenio-vinilideno (esquema 11), los cuales compiten con la actividad catalítica comparados con los catalizadores de rutenio-alquilideno tipo Grubbs [77].



Esquema 11. Catalizadores de vinilideno a base de rutenio: Dicloro 1-ciclohexenovinilideno *bis*(triciclohexilfosfina) rutenio (II), (5). Dicloro *para*-fluorofenilvinilideno *bis*(triciclohexilfosfina) rutenio (II), (6). Dicloro *para*-trifluorofenilvinilideno *bis*(triciclohexilfosfina) rutenio (II), (7).

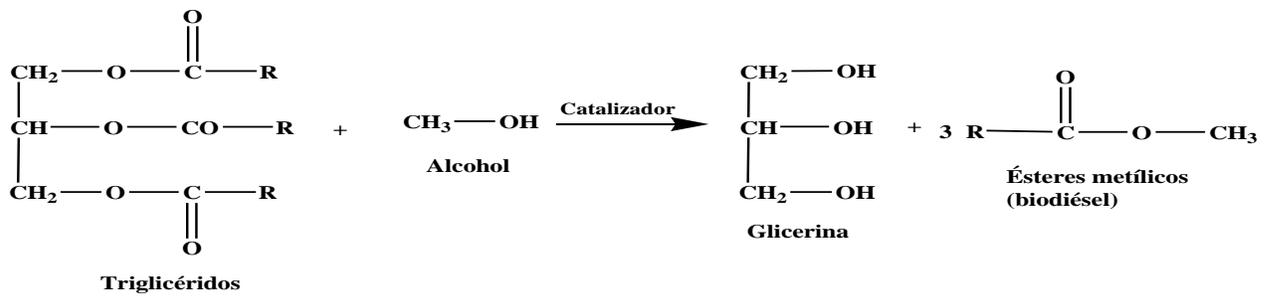
1.5 Biocombustibles y Surfactantes

Biocombustible es el término con el cual se denomina a cualquier tipo de combustible de origen biológico, pero esta definición incluiría al petróleo. Una mejor definición sería que son los combustibles de origen biológico obtenidos de manera renovable a partir de restos orgánicos [78].

Los biocombustibles representan en la actualidad una fuente potencial de energía renovable, además de que podrían generar nuevos y grandes mercados para los productores agrícolas. No obstante, sólo algunos de los actuales programas de biocombustibles son viables, y la mayoría implica altos costos sociales e irónicamente ambientales [79]. Uno de los factores a considerar para la producción de biocombustibles es que las reservas del petróleo se acabarán, según expertos.

Actualmente existen dentro de los biocombustibles: el bioetanol; que es producido a partir de granos como el maíz, en el cual es necesario convertir los almidones del grano en azúcares, lo que se consigue por medio de enzimas; los azúcares resultantes se fermentan, para después por una destilación obtener el bioetanol. [80]. También puede ser producido por fermentación directa del azúcar de la caña.

El biodiésel que se produce a partir de los ácidos grasos derivados de aceites que pueden ser de origen vegetal o animal, los cuales pueden ser sometidos a varios procesos, pero el más utilizado se llama transesterificación. Este proceso se muestra en el esquema 12 y consiste en convertir los triglicéridos en ésteres, mediante el uso de un alcohol y un catalizador; quedando el biodiésel en la parte superior y glicerina en la parte inferior [78].



Esquema 12. Proceso de transesterificación.

El biodiésel es el nombre coloquial para los ésteres metílicos de los ácidos grasos FAME (Fatty Acid Methyl Ester, por sus siglas en inglés), obtenidos de la transesterificación de aceites o grasas.

Los métodos catalíticos que han sido empleados para efectuar la transesterificación y producir biodiésel, están basados en el uso de catalizadores homogéneos [81-87] y sistemas catalíticos heterogéneos [88,89], estos catalizadores pueden estar en medios ácidos o básicos.

Las principales ventajas de usar el biodiésel en lugar del diésel son:

- ❖ El biodiésel tiene mayor lubricidad que el diésel de origen fósil, por lo que extiende la vida útil de los motores.
- ❖ Es más seguro de transportar y almacenar, ya que tienen un punto de inflamación 100° C mayor que el diésel.
- ❖ Se degrada de 4 a 5 veces más rápido que el diésel y puede ser usado como solvente para limpiar derrames de diésel fósil.
- ❖ Permite al productor agrícola autoabastecerse de combustible, debido a que no requiere altos niveles de inversión.
- ❖ Prácticamente no contiene azufre, por lo que no genera SO₂ (dióxido de azufre), un gas que contribuye en forma significativa a la contaminación ambiental. El Consejo Internacional de Transporte Limpio (ICCT, por sus siglas en inglés) ha considerado al azufre como el “plomo” del próximo siglo. Actualmente, en todas partes, las legislaciones están exigiendo

disminuir el contenido de azufre del diésel, de manera que este sea diésel de bajo contenido de azufre o LSD (Low Sulphur Diesel). El LSD tiene un menor grado de lubricidad que el diésel, por lo que es más necesario adicionarle biodiesel.

- ❖ El biodiesel no contamina fuentes de agua superficial ni acuíferos subterráneos.

Las principales desventajas de usar el biodiésel en lugar del diésel son:

- ❖ La alza del precio de los alimentos. Al utilizar suelo agrario para el cultivo directo de biocombustibles, en lugar de aprovechar exclusivamente los restos de otros cultivos, se ha empezado a producir un efecto de competencia entre la producción de comida y la de biocombustibles, resultando en aumento del precio de la primera.
- ❖ La creciente competencia por la tierra, el agua y la deforestación.
- ❖ El contenido energético del biodiésel es algo menor que el del diésel (12% menos en peso u 8% menor en volumen), por lo que su consumo es ligeramente mayor [78,79].

La clave de la economía de la producción del biodiesel se encuentra en las materias primas utilizadas.

En Colombia se han realizado varias investigaciones , a nivel laboratorio y planta piloto, con el fin de obtener biodiésel a partir de diversas materias primas, tales como aceite de palma, aceite de higuera, aceite de frijoles y subproductos de la industria avícola [90,91].

En Argentina se están desarrollando algunos puntos del sector agropecuario, de donde se extrae la materia prima del biodiésel; la soya o soja. Para que fuera factible el negocio de los combustibles alternativos, fue necesario crear cultivos de soya en abundancia en el país [92].

Además el aprovechamiento de la glicerina obtenida como subproducto de la producción del biodiésel, constituye una ventaja fundamental, ya que aporta valor

agregado a una materia prima de bajo costo, disminuyendo el costo final del biodiésel producido; logrando un balance económico beneficioso.

En Brasil, el gobierno federal estableció que a partir del 2008 el biodiésel deberá ser añadido al gasóleo en un 2% y a partir del 2013, el porcentaje se elevó al 5%. Por su parte la Unión Europea estableció en el 2010 que todo el gasóleo expendido en Europa debe contener un 10% de biodiésel [93].

Por otro lado, específicamente Estados Unidos busca un incremento en la inversión en investigación de tecnologías de energías limpias y en la producción de combustibles alternativos. A nivel regional, Brasil se inserta internacionalmente como productor de biocombustibles. Es el mayor productor del mundo de bioetanol, empleando caña de azúcar como materia prima, compartiendo su liderazgo con los Estados Unidos, que lo produce a partir del maíz. Brasil además de producir bioetanol, produce biodiésel [92].

Para el caso de México, se han hecho estudios de acuerdo a las regiones y cultivos que son aptos en nuestro país; se cultivan desde hace siglos, el maíz, la caña de azúcar, el trigo, la yuca, la remolacha y el sorgo. No se tiene experiencia con la remolacha tropical. De las especies mencionadas, se cultivan miles de hectáreas cada año con tecnología de “Temporal” y de riego, mayoritariamente la primera en una relación de superficie de cuatro a uno. De las especies agrícolas citadas, desde hace décadas somos importadores de millones de toneladas de maíz, trigo y sorgo cada año. Por el contrario, de azúcar de caña somos exportadores y de todos estos cultivos se puede producir bioetanol.

Para la producción de biodiésel, la primera especie seleccionada por su gran eficiencia y productividad en el trópico húmedo y sub-húmedo, así como la gran superficie que la puede alojar en nuestro país y que hoy no necesariamente es tierra de cultivo, lo es la Palma Africana (*Elaeis guineensis jacq*), la segunda, la *Jatropha Curcas L.* ó piñoncillo, seleccionada por su adaptación a condiciones

difíciles de suelo y clima, su rusticidad y capacidad de mejorar los suelos, como tercer cultivo el Frijol Soya (*Glicina max*) porque en su producción de temporal se podrían en el futuro cultivar amplias superficies, hoy prácticamente marginales. Así, como los cultivos de Colza, Cártamo y Girasol [94].

En México se tiene muy poca experiencia con el uso del biodiésel, dentro de los proyectos de biodiésel destaca el de la planta de biodiésel del Grupo Energético en Cadereyta, Nuevo León que produce este biocombustible a partir de aceites y grasas recicladas de la cafetería del Instituto Tecnológico de Monterrey; la producción de ésta planta es de 300 m³ al mes, aunque según su directivo puede llegar a los 600 m³ al mes. Con esta producción se abastece de una mezcla B20 a un autobús de transporte de personal, así como a dos vehículos compactos propiedad del Instituto. Otro proyecto es el de la Universidad Vasconcelos de Oaxaca, en el que producen una mezcla B20 a partir de aceites vegetales de desecho, en la etapa demostrativa se tiene una producción de 3.6 m³ al mes de biodiésel el cual es consumido por un autobús propiedad de la Universidad. Se pueden emplear varios tipos de cultivos oleaginosos para su obtención, la palma africana es la opción más rentable debido a que se cuenta con alrededor de 2.5 millones de hectáreas con buen potencial para su cultivo, localizadas en los estados de Chiapas, Campeche, Guerrero, Michoacán, Oaxaca, Quintana Roo, Tabasco y Veracruz [95].

En el 2006 se inició la construcción de dos plantas de bioetanol en el estado de Sinaloa, así como se han otorgado subprogramas de apoyo para la producción de cultivos para la producción de biocombustibles, y estos los acaparan Sinaloa, Sonora, Tamaulipas, Chihuahua y Baja California, entre otros. El producto que mayores apoyos ha recibido es el maíz [96].

Según estudios para llegar a sustituir un 5% del diesel de petróleo, en el país, será necesario instalar 10 plantas industriales con capacidad de 100.000 t/año cada una o más de 140 plantas pequeñas con capacidad de 5,000 t/año cada una. Para

optimizar el suministro de los cultivos agrícolas y reducir el costo de distribución de biodiesel y sus subproductos, las plantas de producción deben instalarse en las cercanías de refinerías o de las plantas productoras de aceites vegetales. Desde el punto de vista logístico, la mejor opción son plantas integradas de producción de aceites vegetales y biodiesel [94].

Los diez países en términos en absoluta producción de biodiésel son: Malasia, Indonesia, Argentina, Estados Unidos, Brasil, Holanda, Alemania, Filipinas, Bélgica y España, respectivamente; según un estudio de comparación global de las naciones con potencial en la producción de biodiésel [97].

Actualmente está reportada la obtención de biodiesel a partir del aceite de la semilla del árbol del hule natural, de donde se obtiene de un bajo a un buen rendimiento de FAME, así como de glicerina, esto mediante el método de transesterificación. [98-102].

También la gran mayoría de los aceites y grasas naturales son fuentes tradicionales para la producción de surfactantes. Debido al aumento considerable de la producción de surfactantes en los últimos 40 años, particularmente detergentes, se ha debido complementar la materia prima de origen natural por una materia prima de origen petrolero. Para formar un grupo lipofílico satisfactorio se requiere típicamente entre 12 y 18 átomos de carbono; se encuentran tales estructuras en los cortes de destilación de queroseno [103].

Los surfactantes presentan un significativo crecimiento en el mercado, aunque solo pocas sustancias son producidas a escala industrial. A partir de los ácidos grasos de los ésteres metílicos pueden ser sintetizados surfactantes, por reacción con aminas poliol, de los cuales se obtienen rendimientos grandes usando cantidades equivalentes de amina y ésteres metílicos, bajo reflujo por 1-48 h.; mediante este método se obtienen estructuras lineales [104].

Estudios sobre metátesis cruzada de ésteres de ácidos grasos derivados de aceites de plantas con metil metacrilato han sido reportados, donde se obtienen altas conversiones de reacción en la síntesis de monómeros de diésteres insaturados, los cuales pueden ser aplicados para la elaboración de surfactantes (detergentes) [105].

De igual forma se ha reportado la fabricación de polímeros con el objetivo de ser utilizados en las formulaciones de detergentes, pero estos presentan baja degradación. Por tanto, es más limitada que otras moléculas orgánicas presentes en los detergentes, esto debido a que los polímeros tienen un peso molecular superior a los convencionalmente utilizados en formulaciones de detergentes [106].

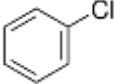
En nuestro equipo de trabajo se ha hecho investigación sobre la obtención de biocombustibles a partir de los productos de degradación del HN vía metátesis, utilizando catalizadores de rutenio y aceites naturales como ATC, por lo cual es necesario hacer una transesterificación para la obtención de los FAME; así como se han hecho reacciones con las olefinas maleato de dimetilo y fumarato de dimetilo como ATC, en donde se pueden obtener los ésteres metílicos vía metátesis. Es decir, sin necesidad de una transesterificación de los productos, esto mediante la degradación del HN vía metátesis [51,107]. En esta investigación se estudia la efectividad de las olefinas maleato de dimetilo, maleato de dietilo y metacrilato de metilo, mediante la degradación del HN vía metátesis, utilizando diversos catalizadores de rutenio, para la producción de los ésteres metílicos, los cuales pueden ser usados como materia prima para la producción de biocombustibles y surfactantes (detergentes).

CAPÍTULO II. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Disolventes y Reactivos

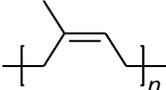
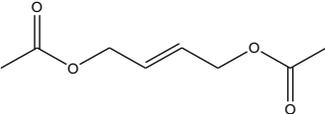
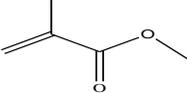
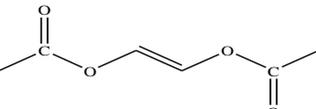
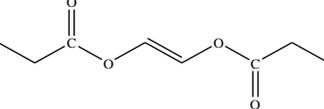
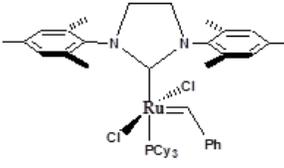
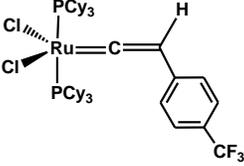
En la Tabla 2 y 3 se mencionan los disolventes y reactivos utilizados.

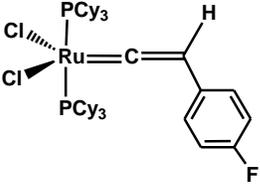
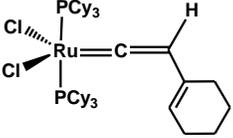
Tabla 2. Disolventes

Nombre	Formula	Temperatura de ebullición (°C)	Riesgos
Agua desionizada	H ₂ O	100	
Clorobenceno		132	Inflamable, toxico,
Cloroformo	CHCl ₃	60	Cancerígeno, mutagénico
Cloroformo- <i>d</i>	CDCl ₃	60	Cancerígeno, mutagénico
Dicloroetano	Cl-CH ₂ -CH ₂ -Cl	83	Cancerígeno, mutagénico
Metanol	CH ₃ OH	65	Inflamable, toxico
THF grado HPLC		65-67	Inflamable, toxico

Los disolventes empleados son de la marca Aldrich, el dicloroetano es secado con hidruro de calcio y destilado antes de ser usado.

Tabla 3. Reactivos

Nombre	Formula	Peso molecular (g/mol)	Densidad
Hule natural		68 (1 unidad)	
Ácido clorhídrico (al 36.5%- 38%)	HCl	36.5	
Hidruro de calcio	CaH ₂	42	
Cis-1,4-diacetoxi-2-buteno (95%)		172.18	1.08
Cis-1,4-dicloro-2-buteno (95%)		125	1.188
Metacrilato de metilo (99 %)		100.12	0.943
Maleato de metilo (96 %)		144.13	1.152
Maleato de dietilo (97 %)		172.18	1.06
Catalizador de alquilideno a base de rutenio (Grubbs 2 nd) (I)		849	
Catalizador de rutenio-vinilideno (II)		902.93	

Catalizador de rutenio- vinilideno (III)		852.96	
Catalizador de rutenio- vinilideno (IV)		839.38	
Metóxido de sodio	CH ₃ NaO	54.02	0.97

(I) Dicloruro de rutenio (IV) [bencilideno] triciclohexil fosfina [1,3-bis (2,4,6-trimetil fenil)- 4,5-dihidroimidazol-2-ilideno, Grubbs 2nd.

(II) Dicloro *para*-trifluorofenilvinilideno *bis* (triciclohexilfosfina) rutenio (II).

(III) Dicloro *para*-fluorofenilvinilideno *bis* (triciclohexilfosfina) rutenio (II).

(IV) Dicloro 1-ciclohexenovinilideno *bis* (triciclohexilfosfina) rutenio (II).

Los reactivos son de marca Aldrich, a excepción de los catalizadores de vinilideno a base de rutenio (II, III y IV) los cuales fueron sintetizados en el laboratorio de procesamiento de polímeros del Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM.

El hule natural de Tabasco (*Castilla elástica*) y Oaxaca (*Hevea brasiliensis*) son provenientes de las plantaciones de cada estado, respectivamente.

La arcilla utilizada es montmorillonita modificada con octadecilamina, de la marca Aldrich.

2.2 Materiales empleados

Se emplearon los siguientes materiales y equipos:

Línea de vacío, balanza analítica, desecador, mufla, rotavapor, parrilla de calentamiento, soporte universal, pinzas de nuez, baño de silicón, termómetro, agitadores magnéticos, tapones de hule, espátula, filtros de PTFE (tamaño de poro de 0.45 μm), pisetas.

Vasos de precipitado (50ml y 100 ml), matraces balón (25ml y 50ml), matraces aforados (5ml y 10ml), jeringas de vidrio (1ml, 5ml y 10ml), jeringas de plástico (1ml), agujas metálicas, pipetas Pasteur.

2.3 Mediciones

Los hules naturales, la síntesis de los nanocompuestos, los productos obtenidos de las degradaciones, etc., fueron caracterizados por las siguientes técnicas.

Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear, RMN: ^1H y ^{13}C

El equipo que se empleó para la espectroscopía de resonancia magnética nuclear, fue en un espectrómetro Varian, modelo Unit Inova 300, con frecuencias de: 300 MHz, ^1H ; 75MHz, ^{13}C ; 121MHz. Las muestras fueron disueltas en CDCl_3 y utilizando tetrametilsilano (TMS) para el ^1H y ^{13}C como estándar.

Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FT-IR)

Se utilizó el equipo FT-IR Nicolet Modelo 6700 con punta de diamante como agente dispersante, para determinar los grupos presentes en el HN y en la arcilla, así como, en los productos de degradación del HN.

Difracción de Rayos-X (DRX)

La medición de difracción de rayos-X para los nanocompuestos se llevó a cabo en un difractómetro Siemens D-500, entre 2° y 20° en 2θ , a 25 mA, utiliza una radiación de un ánodo de cobre con una longitud de onda de 1.54 Å, ($K_{\alpha\text{Cu}} = 1.54$ Å).

Cromatografía de Permeación en Gel (GPC)

Los pesos moleculares promedio en número (M_n) y el índice de polidispersidad ($M_w/M_n = \text{PDI}$) de los hules naturales (HN) y de los productos obtenidos después de las reacciones de degradación vía metátesis fueron determinados por la técnica de cromatografía de permeación en gel (GPC), emplea un equipo Waters 2695 Alliance Separation Module. El agente eluyente requerido fue el tetrahidrofurano (THF) grado HPLC a una temperatura de 35°C y como referencia, se utilizó el poliestireno monodisperso como estándar interno.

Cromatografía de Gases Acoplado a la Espectrometría de Masas por Impacto Electrónico (CG-EM (IE))

Las muestras fueron disueltas en diclorometano grado HPLC y fueron aforadas en viales de 2ml. Los cromatogramas CG-EM fueron obtenidos empleando un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, GC-210/MS-QP2010 (versión 2.5, software Shimadzu GCMS solution, Kyoto, Japan). El cromatógrafo está equipado con un auto inyector AOC-20i, utilizando una temperatura en el inyector de 335°C, una relación de separación de 1:5 y un volumen de inyección de 1µl. Se empleó una columna capilar [30 m x 0.32 mm ID Rtx-5MS (RESTEK), con un flujo de 1.22 ml/min y una presión de helio a 68 kPa, usando el gas helio como transportador para la separación de los productos. La temperatura inicial de la columna fue de 45°C, y se mantuvo constante por 3 minutos. Después se calentó a una velocidad de 10°C/min a 150°C hasta

mantenerse constante por 14 minutos. La interface y la fuente de iones se mantuvieron a 340 y 220 °C, respectivamente. Los cromatogramas fueron obtenidos por impacto electrónico (IE) a 70eV con un intervalo de masas de 40-600 (m/z) a una velocidad de 0.1 scan/s.

Análisis Termogravimétrico (TGA) y Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

Estas técnicas indican cambios de comportamiento térmico en función de la velocidad de calentamiento o del flujo de calentamiento. A partir del análisis por DSC se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g), se utilizó un equipo DSC Q100 V9.9 Build 303. Las determinaciones de la temperatura de descomposición (T_d) se llevaron a cabo a través del análisis termogravimétrico (TGA), que mide la variación de masa en un compuesto en función de la temperatura, se utilizó un equipo TGA Q5000 V3.15 Build 263. Las muestras se analizaron en forma de película, con una cantidad de muestra entre 3-15mg, a una velocidad de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera inerte (N_2).

Módulo de Young, Resistencia a la Tensión y Porcentaje de Elongación

Para determinar la resistencia a la tensión, el módulo de Young y el porcentaje de deformación de los materiales, se prepararon películas por evaporación del disolvente de una disolución del polímero en cloroformo. A partir de estas películas, se cortaron especímenes de acuerdo con la norma ASTM D 1708. El espesor y el largo de estos especímenes se midieron utilizando un micrómetro digital. Las mediciones se realizaron a 25°C y a una velocidad de deformación de 10 mm/min en un equipo de pruebas mecánicas universal marca Instron modelo 5500 R.

Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE SEM)

Para determinar la morfología de los nanocompuestos, así como para comprobar la exfoliación de estos, se utilizó un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE SEM) modelo JSM-7600F JEOL, el cual consiste de una columna electrón-óptica, sistema de vacío y electrónica, proporciona aumentos desde 25X hasta 1,000,000X con 1 nm de resolución, lo que permite observar la morfología fina de nanoestructuras con alta resolución.

Combina dos tecnologías, una columna electrónica con detectores dentro de la lente objetivo y un cañón de emisión de campo térmico, estas juntas producen ultra alta resolución, un amplio intervalo de corrientes del haz de electrones (desde 1 pA hasta 200 nA) y voltajes de aceleración desde 0.1 Kv hasta 30 Kv. La fuente de electrones es un emisor de ZrO/W que se calienta hasta 1600 °C.

2.4. Procedimiento experimental

2.4.1 Caracterización y propiedades del hule natural de especie *Castilla elástica* proveniente de Tabasco, México.

Con el objetivo de conocer el peso molecular inicial del hule natural de las diferentes especies empleadas en las reacciones de depolimerización, así como para determinar su estructura del hule natural de Tabasco (HNT) y confirmar que es diferente a la del hule natural de Oaxaca (HNG, *cis*-1,4-poliisopreno). Se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (RMN- ^1H y ^{13}C), espectrometría de infrarrojo (FT-IR) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

De igual forma se determinaron las propiedades térmicas y mecánicas de estas especies del hule natural para poder comprobar de qué forma influye la estructura de cada hule.

2.4.2 Degradación del hule natural de Tabasco y Oaxaca vía metátesis

Para efectuar la reacción de metátesis del hule natural, fueron pesados 0.5 g de hule (0.0073 moles) y fueron colocados en un matraz balón con atmosfera inerte (N_2) y un agitador, le fue adicionado clorobenceno ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$) como disolvente hasta obtener una concentración del 10% en masa.

Posteriormente fue adicionado el ATC, con una relación molar hule:ATC = 50:1 y la solución de catalizador ($[\text{C}=\text{C}]$:catalizador = 500:1). Las reacciones fueron realizadas a dos temperaturas diferentes (50°C y 80°C), esto debido a que los catalizadores de alquilideno de rutenio son activos a 50°C y los catalizadores de vinilideno de rutenio son activos a 80°C , con agitación magnética y atmosfera inerte, con un tiempo de reacción de 24 hr.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los productos fueron precipitados en una solución ácida (HCl) de metanol (2% v/v) con estabilizador (0.01g de hidroquinona). Posteriormente los productos aislados, fueron secados a vacío. El rendimiento fue determinado por gravimetría. Los productos obtenidos fueron caracterizados por RMN (^1H), FT-IR y GPC.

Los hules naturales empleados en estas reacciones son provenientes de Tabasco y Oaxaca, los ATC empleados fueron las olefinas: *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno. Los catalizadores fueron: catalizador de alquilideno (I) y catalizadores de vinilideno a base de rutenio (II, III y IV), reportados en el capítulo II, tabla 3.

2.4.3 Síntesis de materias primas para la producción de biocombustibles

Se efectuaron reacciones de degradación vía metátesis del hule natural de Tabasco (HNT) para la producción de materias primas para biocombustibles, para lo cual fueron pesados 0.5 g de hule y fueron colocados en un matraz balón con atmosfera inerte (N_2), le fue adicionado dicloroetano ($\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$) como disolvente hasta obtener una concentración del 10% en masa.

Posteriormente fue adicionado el ATC, con distintas relaciones molares (hule:ATC = 1:1, 2:1, 5:1, 10:1) y la solución de catalizador de alquilideno a base de rutenio (I) y vinilideno a base de rutenio (II y IV) ([C=C]:catalizador = 1000:1).

Las reacciones fueron realizadas a 50°C y 80°C de temperatura, con agitación magnética y atmosfera inerte, con un tiempo de reacción de 24 hr.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los productos fueron precipitados en una solución ácida (HCl) de metanol con estabilizador (hidroquinona). Posteriormente los productos aislados, fueron secados a vacío y determinado el rendimiento por gravimetría. Los productos obtenidos fueron caracterizados por RMN (^1H), GPC y CG/EM (IE).

Los ATC empleados fueron las olefinas: metacrilato de metilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo.

2.4.4 Síntesis de nanocompuestos telequéricos

Se efectuaron reacciones de metátesis del HNT y HNG para la producción de nanocompuestos telequéricos, para lo cual fueron pesados 0.5 g de hule y fueron colocados en un matraz balón con atmosfera inerte (N₂). Se adiciono dicloroetano (C₂H₄Cl₂) como disolvente, hasta obtener una concentración del 10% en masa. En otros casos las reacciones fueron realizadas prácticamente en masa, es decir, el único disolvente presente fue el de la solución del catalizador.

Posteriormente fue adicionado el ATC (*cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno) con distintas relaciones molares (hule:ATC = 50:1, 100:1, 200:1, 500:1).

Se agregó arcilla montmorillonita (1% y 3% en peso de acuerdo al hule natural) a la solución de catalizador ([C=C]:catalizador = 500:1), esto con el fin de que la arcilla se hinchara en la solución de catalizador, para después adicionársela a la mezcla anteriormente preparada.

Las reacciones fueron realizadas a temperatura constante (50° C), con agitación magnética y atmosfera inerte (N₂), con un tiempo de reacción de 24 hr.

Una vez transcurrido el tiempo de reacción, los compuestos nanototelequéricos fueron precipitados en una solución ácida (HCl) de metanol con estabilizador (hidroquinona). Posteriormente los productos aislados, fueron secados a vacío y posteriormente fue determinado el rendimiento por gravimetría. Los productos obtenidos fueron caracterizados por RMN (¹H), GPC, FT-IR, DRX y FE SEM.

Los catalizadores fueron: alquilideno a base de rutenio (I) y vinilideno a base de rutenio (II), reportados en el capítulo II, tabla 3.

2.4.5 Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos (nanotelequéricos)

Una vez obtenido los nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi, se prosiguió al cambio de grupos terminales *bis*-acetoxi por *bis*-hidroxi, como se mencionó en el capítulo I, sección 1.3.3.

Los grupos terminales *bis*-acetoxi fueron removidos en medio básico, en presencia de THF/metóxido de sodio (NaOMe)/solución ácida de metanol (MeOH) [54], para así obtener nanocompuestos hidroxitelequéricos.

Primero se disolvieron los nanocompuestos telequéricos (0.5 g) en 30 ml de THF y se dejó agitar a 0°C por 1 hr., después se le agregó lentamente una solución al 25% en peso de metóxido de sodio en metanol a 0°C (NaOMe) y se dejó en agitación por 72 hr a 22 °C. Una vez transcurrido el tiempo, la mezcla de la reacción fue precipitada en una solución acida de metanol (MeOH, 0.5 ml de HCl en 600 ml de metanol anhidro).

Una vez aislados los productos, estos fueron secados a vacío y fue determinado el rendimiento por gravimetría. Los productos obtenidos fueron caracterizados por RMN (¹H) y GPC.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIONES

3.1 Caracterización y propiedades del hule natural de especie *Castilla elástica* proveniente de Tabasco, México

La estructura química del hule natural de especie *Hevea brasiliensis*, así como, algunas propiedades de este hule se encuentra reportadas [13-17], pero estas dependen según la especie del hule natural; la época del año en la que es extraído el látex, el tipo de suelo en el cual crece el árbol del hule, entre otros factores [11-12]. A diferencia del hule de especie *Castilla elástica* (HNT) del cual se tienen muy pocos registros.

Es por eso, que con el objetivo de conocer el peso molecular inicial de los hules empleados en las reacciones de depolimerización, así como, determinar la estructura del hule natural de Tabasco y confirmar que es diferente a la del hule natural de Oaxaca y Guatemala, cuya especie es *Hevea brasiliensis* (*cis*-1,4-poliisopreno); se caracterizaron por resonancia magnética nuclear (RMN, ^1H y ^{13}C), espectrometría de infrarrojo (FT-IR) y cromatografía de permeación en gel (GPC).

De igual forma se determinaron las propiedades térmicas y mecánicas de estos hules para poder comprobar de qué forma influye la estructura de cada hule.

Todas estas técnicas se realizaron de acuerdo a lo descrito en el capítulo II, sección 2.3. Y los resultados se describen a continuación.

3.1.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

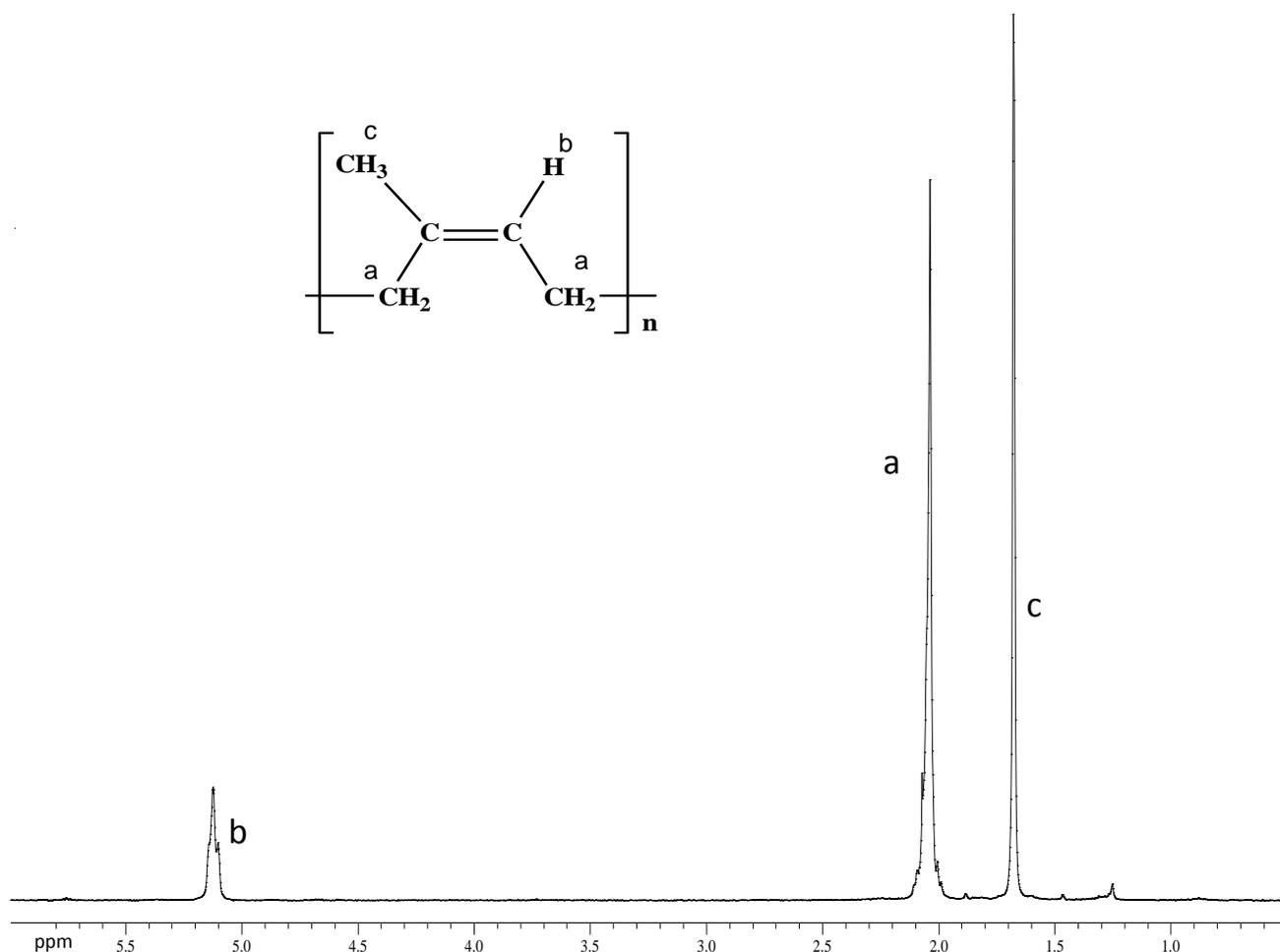


Figura 1. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) del hule natural de Oaxaca (*Hevea brasiliensis*).

Se verificó la estructura del HNO con los espectros de ¹H-RMN. En el espectro de ¹H-RMN (figura 1) aparecen las señales características del compuesto, una perteneciente al protón olefínico ($\delta=5.12$ ppm (1H,s)) que corresponde al isómero *cis*, otra del grupo CH₃ ($\delta=1.67$ ppm (3H,s)) y aparece además la señal de los grupos metilenos (CH₂) ($\delta=2.03$ ppm (4H,s)). El hule tiene una estructura mayor al 99 % *cis*-1,4-poliisopreno (*cis*-1,4-PI).

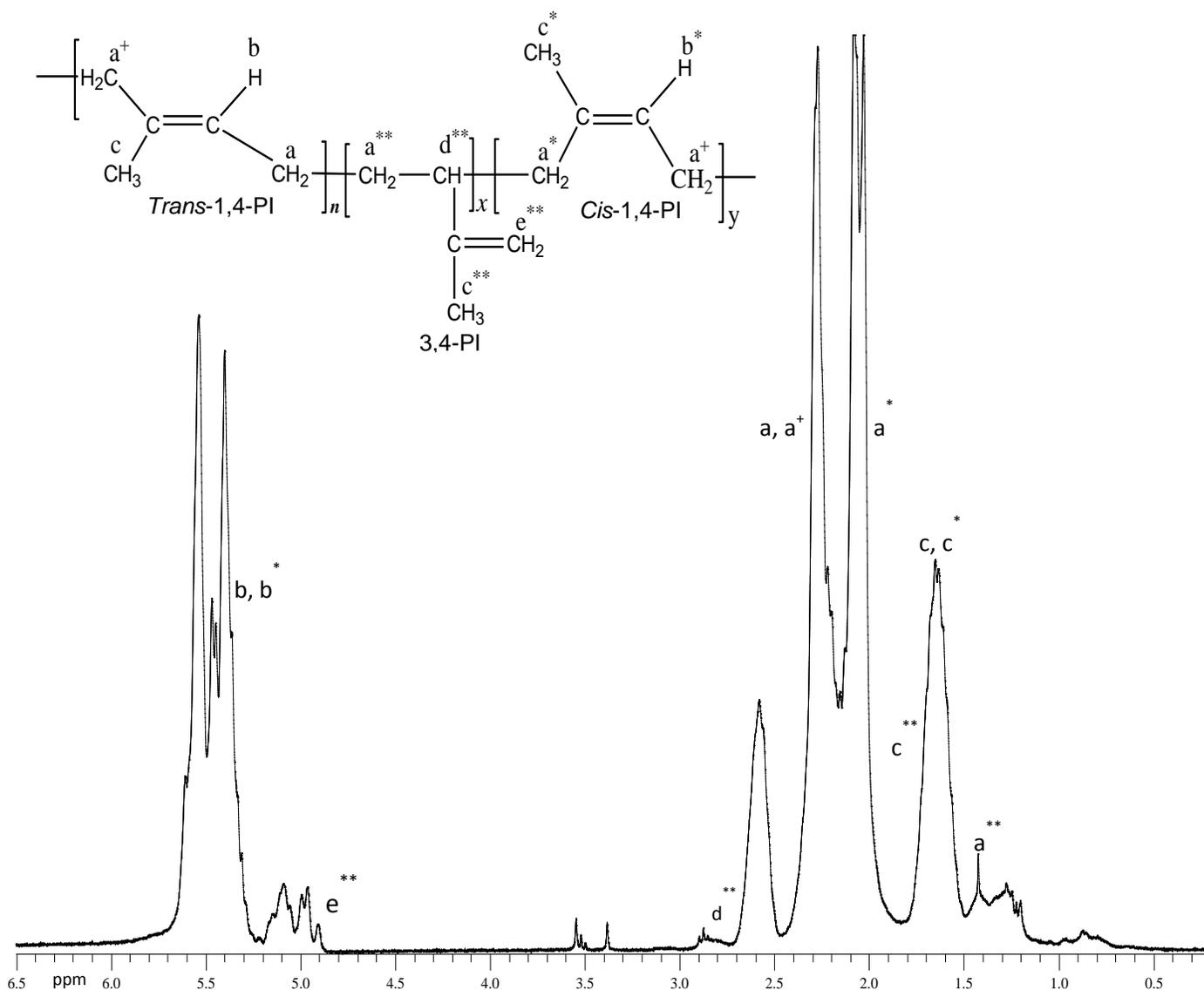


Figura 2. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , TMS) del hule natural de Tabasco (*Castilla elástica*), donde $n > y > x$; $n=1, 2, 3\dots$

Se determinó la estructura del HNT con los espectros de ^1H -RMN y ^{13}C -RMN (Anexo A). En el espectro de ^1H -RMN (figura 2) aparecen tres señales características del compuesto, unas pertenecientes al protón olefínico ($\delta=5.53$ ppm (1H,s)) para el *trans*-1,4-PI, ($\delta=5.39$ ppm (1H,s)) para el *cis*-1,4-PI, ($\delta=4.96$ ppm (1H,s)) para el 3,4-PI, y otra del grupo CH_3 ($\delta=1.65$ ppm (3H,s)); aparece además la señal de los grupos metilenos (CH_2) ($\delta=2.27$ ppm. (4H,s)) para el *cis*-

1,4-PI, (CH₂) (δ =2.02 ppm (4H,d)) para el *trans*-1,4-PI, (CH₂) (δ =0.66 ppm (4H,s)) para el 3,4-PI, también se puede observar el grupo CH del 3,4-PI el cual se encuentra en δ =2.58 ppm en bajas proporciones.

Como se puede observar en el espectro de ¹H-RMN del HNT (figura 2) es muy diferente al HNO (>99 % *cis*-1,4-Poliisopreno) por lo que se recurrió a la determinación de su estructura mediante la técnica de RMN (¹H, ¹³C y ¹H-COSY), en donde se obtuvo que el HNT tiene una estructura la cual es una mezcla de poliisoprenos (PI) de acuerdo a las siguientes proporciones: 55.5 % *trans*-1,4-PI, 40.5 % *cis*-1,4-PI y 4 % 3,4-PI, existe la posibilidad que se encuentre la estructura 1,2-PI en muy pequeñas cantidades la cual no se puede determinar con exactitud por RMN. Se muestran los espectros de RMN de ¹³C y ¹H-COSY (capítulo VI, anexo A).

3.1.2 Espectroscopia infrarroja del hule natural de Tabasco y Oaxaca

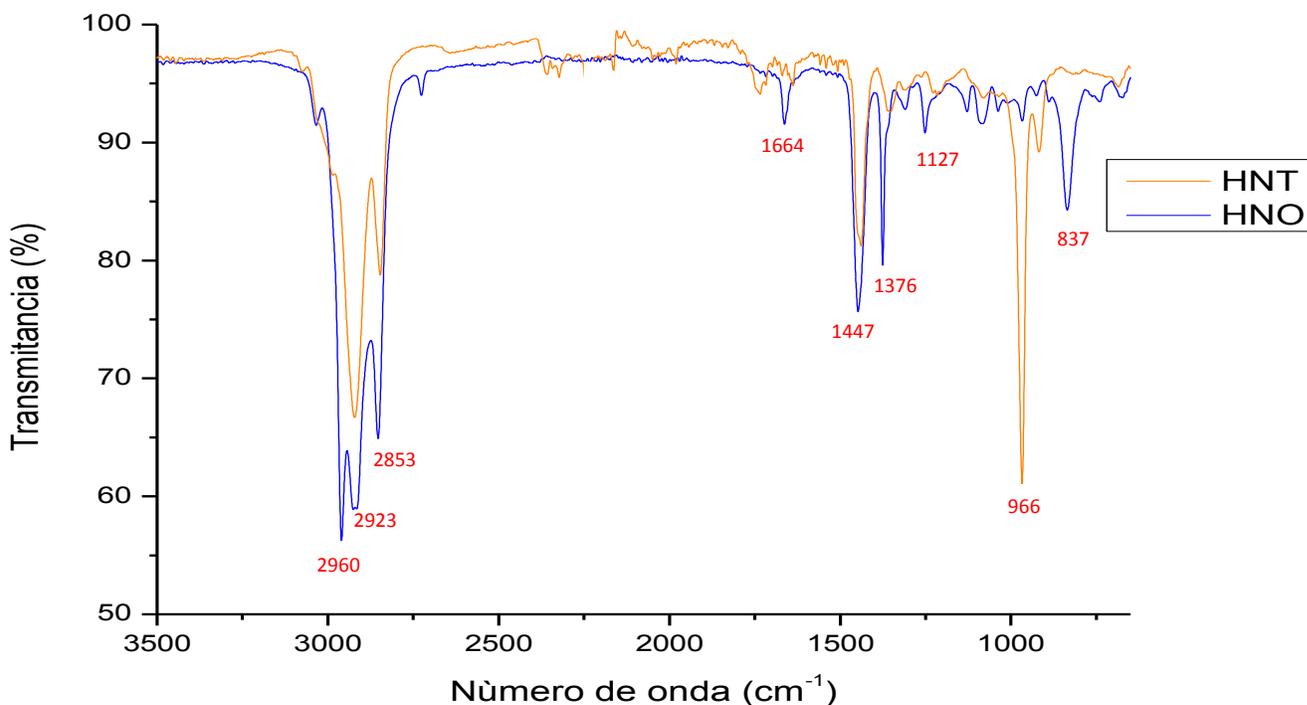


Figura 3. Espectro de FT-IR del hule natural de Tabasco Y Oaxaca.

El espectro de FT-IR de la figura 3 muestra señales de carbonos con hibridación sp_2 ($2960-2923\text{cm}^{-1}$). El grupo CH_3 también se detecta por sus bandas características a 2916 , 2853 y 1447cm^{-1} . La banda a $1662-1667\text{cm}^{-1}$ caracteriza la frecuencia de vibración de estiramiento de doble enlace carbono- carbono ($\text{C}=\text{C}$), y a $837-966\text{cm}^{-1}$ aparece la banda de alquenos CH características de la configuración *cis* y *trans* del HN [16,61].

La ausencia de señales correspondientes a grupos carbonilo, amino, alcoholes u otros compuestos oxigenados confirman la presencia del HN.

3.1.3 Cromatografía de permeación en gel

Tabla 4. Cromatografía de permeación en Gel (GPC).

Hule natural	GPC ^(a)	
	M _n	M _w /M _n (PDI)
Tabasco (HNT)	4.40 x 10 ⁵	1.61
Oaxaca (HNO)	1.70 x 10 ⁵	1.50
Guatemala (HNG)	1.78 x 10 ⁶	1.50

(a) Pesos determinados por GPC usando THF grado HPLC como disolvente. Valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

Como se observa en la tabla 4, el hule natural de Tabasco y Oaxaca tienen el mismo orden de magnitud en cuanto al peso molecular, el cual es diferente al HNG que tiene un orden mayor. Esto se debe a una serie de factores, tales como: la especie vegetal, la parte de la planta en la que se encontraba el látex, la época del año, pues la composición no será la misma en verano que en invierno, o el tipo de suelo sobre el que creció el hule natural [11,12].

3.1.4 Propiedades Térmicas

Calorimetría Diferencial de Barrido

Se colocaron entre 8.3 y 12 mg de muestra (HN). El intervalo de temperatura estudiado comprende desde -90°C hasta 100°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y atmósfera inerte (N₂).

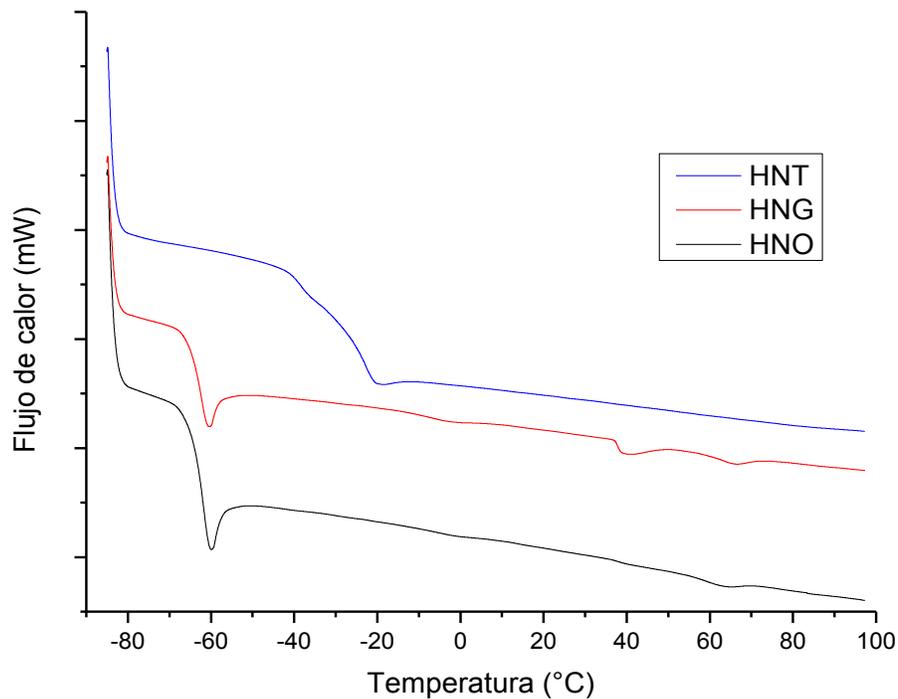


Figura 4. DSC de los hules naturales.

Se observa que la temperatura de transición vítrea (T_g) para el hule de Tabasco es de $-24\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una T_g para el hule de Oaxaca y Guatemala de -61.85°C y $-62.21\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivamente (figura 4).

Se encontró que la T_g del HNT es mayor que la del HNO y HNG, esto se debe a que las cadenas poliméricas del HNT están más dispersas, es decir hay mayor facilidad de movimiento en las cadenas poliméricas del hule por lo que se suministra mayor cantidad de calor para llegar a su T_g , esto también se debe a la distribución de los grupos terminales del HNT y a las adiciones de las estructuras en la cadena polimérica como se explicó en el análisis de RMN (capítulo III, sección 3.1.1).

Análisis Termogravimétrico

Para la determinación de la temperatura de descomposición se colocaron entre 8 y 12 mg de muestra (HN), equivalentes al 100% de masa de la muestra. El intervalo de temperatura estudiado comprende desde la temperatura ambiente hasta una temperatura igual a 800°C, utilizando una velocidad de calentamiento de 10°C/min y atmosfera inerte (N₂).

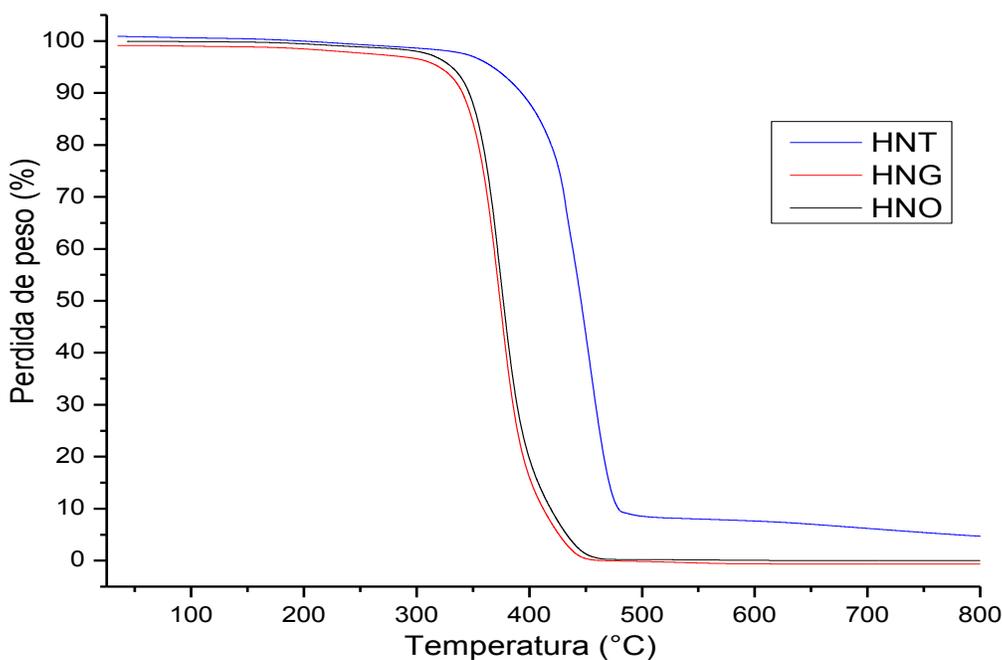


Figura 5. TGA de los hules naturales.

Para el hule de Tabasco se observa que no hay pérdida de masa desde la temperatura ambiente (25°C) hasta aproximadamente 360°C (figura 5), la primera pérdida de masa inicia alrededor de 361 °C , corresponde a un 5% de pérdida de masa de la muestra y su descomposición máxima se alcanza aproximadamente a los 470°C, a partir de esta temperatura (470-500 °C) se observa una segunda pérdida de masa (95%) la cual se atribuye a un compuesto inorgánico presente en el HNT; hasta la pérdida de la muestra, esto puede deberse a la estructura heterogénea del hule, ya que la estructura de este hule es una mezcla de PI (*trans*-1,4-PI, *cis*-1,4-PI y 3,4-PI) esto le da una mayor propiedad al hule natural.

Para el hule de Oaxaca y Guatemala se observa que no hay pérdida de masa desde la temperatura ambiente (25°C) hasta aproximadamente 329°C (figura 5). La pérdida de masa inicia a 330°C aproximadamente, corresponde a un 5% de pérdida de masa de la muestra y su descomposición máxima se alcanza aproximadamente a 440°C hasta la pérdida total de la muestra. Se observa que el hule de Oaxaca y Guatemala tienen una pérdida de masa mayor, así como una temperatura de descomposición menor que la del hule de Tabasco. Esto se debe a que el hule de Tabasco tiene estructuras diferentes en su cadena polimérica, lo que hace que se requiera más energía para descomponerse y el hule de Oaxaca tiene una estructura homogénea (>99 % *cis*-1,4-poliisopreno) en su cadena polimérica, por lo cual se requiere de menos energía para su descomposición térmica.

Existen comparaciones de las propiedades de los hules naturales de las especies de *Hevea brasiliensis* el cual tiene un alto contenido de *cis*-1,4-PI y la *Gutapercha* (*Palaquium gutta bail*) el cual tiene un alto contenido de *trans*-1,4-PI.

El hule natural con configuración *cis*-1,4-PI presenta una Tg de -60°C a -69°C aproximadamente y tiende a cristalizar a temperaturas bajas (-25°C) lo cual es un inconveniente, ya que hay países donde se registran bajas temperaturas, donde este hule se cristaliza, por lo cual, cambian sus propiedades y se vuelve duro, frágil y menos elástico [110-112], ocasionando un inconveniente en los productos que están hechos a partir de este hule.

A diferencia del hule *Hevea brasiliensis*, la *Gutapercha* tiene una configuración alta de *trans*-1,4-PI, presenta una Tg de -40°C a -60°C aproximadamente y es cristalino a temperatura ambiente (60% aproximadamente), por lo cual, es sólido, dúctil y maleable, y si se calienta (40-50°C) es blando, pegajoso, poco dúctil y no maleable, además que arriba de 130°C se descompone [110, 113-114].

La especie del hule natural *Castilla elástica*, es única de Latinoamérica y México en específico, ya que se tienen registros de culturas indígenas que se desarrollaron en diversas zonas y tiempos de Mesoamérica como se mencionó en el capítulo 1.1, la cual es una mezcla de poliisoprenos 55.5 % *trans*-1,4-PI, 40.5 % *cis*-1,4-PI y 4 % 3,4-PI aproximadamente. Esto es interesante ya que este hule presenta diferentes propiedades térmicas en cuanto al hule natural proveniente de las especies *Gutapercha* y *Hevea brasiliensis*. Además el hule de la especie *Castilla elástica* es totalmente amorfo a temperatura ambiente y a bajas temperaturas, el cual, podría tener grandes aplicaciones en lugares donde se alcanzan temperaturas bajas, ya que éste conservaría sus propiedades, a diferencia del hule *Hevea brasiliensis* que se cristaliza a bajas temperaturas.

3.1.5 Propiedades mecánicas

Se hizo el análisis de propiedades mecánicas bajo la norma ASTM D1708. A una velocidad de 10 mm/min.

Tabla 5. Propiedades mecánicas.

Muestra	Módulo de Young (MPa)	Resistencia a la tensión (MPa)	Deformación (%)
HNT	0.537	0.125	742
HNO	0.379	0.113	771
HNG	0.421	0.182	600

Como se mencionó anteriormente el HNT tiene una mezcla de poliisoprenos lo que puede mejorar las propiedades del HNT, esto se puede corroborar con los resultados obtenidos en el ensayo de tensión del hule (tabla 5), se observa que el HNT presenta mayor rigidez (Módulo de Young), es decir, puede deformarse más antes de su ruptura, pero el HNG presenta mayor resistencia a la tensión por lo cual se le puede aplicar mayor fuerza para deformarlo y el HNO tiene mayor elasticidad; la diferencia de las propiedades mecánicas entre los 3 hules es

mínima, por lo cual se considera que son muy parecidas y se pueden evaluar de acuerdo a la aplicación del hule natural.

De todos los estudios hechos en este capítulo y propiedades del hule natural, se puede mencionar que México actualmente no es exportador de hule natural, por lo que la falta de capacitación, equipo y tecnología son un factor importante para la obtención de un hule natural de calidad y que pueda ser comercializado en otros países e incluso en México. Los mayores productores de hule natural y hule sintético son Tailandia, Indonesia, Malasia, India, China, Brasil, Guatemala, entre otros países asiáticos y Latinoamericanos, de los cuales México no se encuentra como un país productor [108,109], si no consumidor de hule, lo poco que produce es para abastecer las necesidades del país.

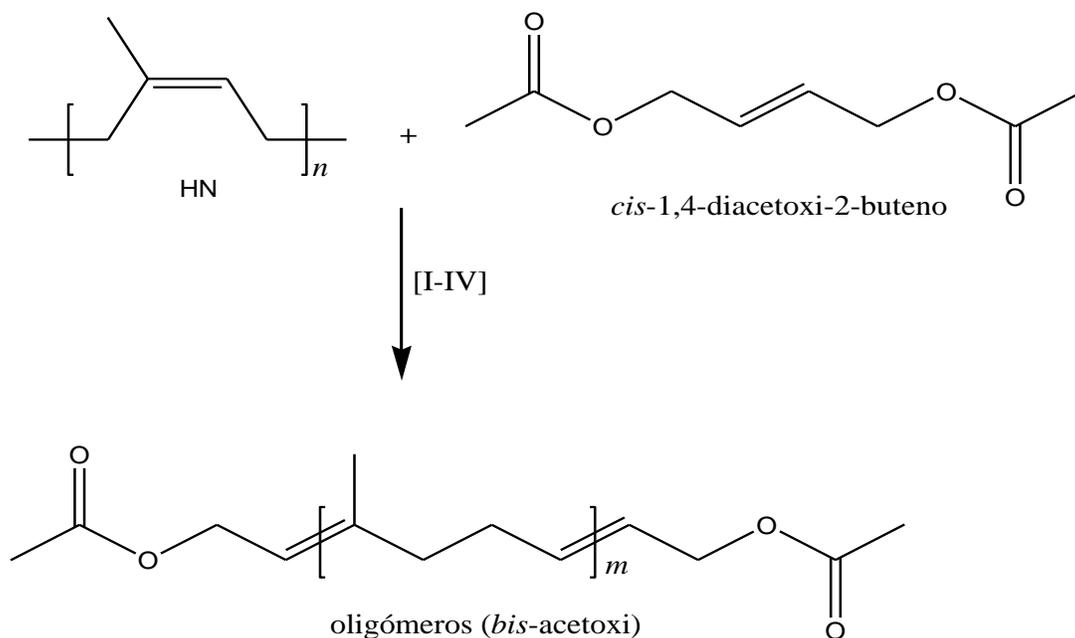
Así, en esta investigación se comprueba que el HNT (*Castilla elástica*) es más factible degradar vía metátesis, esto debido al contenido de los dobles enlaces C=C en su estructura, ya que como se mencionó anteriormente el HNT tiene una mezcla de PI en su estructura. Por lo cual se podría aplicar a muchas áreas, como para la obtención de oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos, los cuales podrían ser utilizados como materia prima para la elaboración de biocombustibles y surfactantes (detergentes), así como, para elaborar oligómeros hidroxitelequélidos, los cuales presentan un particular interés para la industria, ya que pueden ser empleados en la elaboración de adhesivos, aislantes, explosivos, además que son un componente clave en la industria del poliuretano. También son precursores en síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y se emplean como agentes entrecruzantes; además de que el HNT podría ser utilizado para la síntesis de nanocompuestos telequélidos.

3.2 Degradación del hule natural de Tabasco y Oaxaca vía metátesis

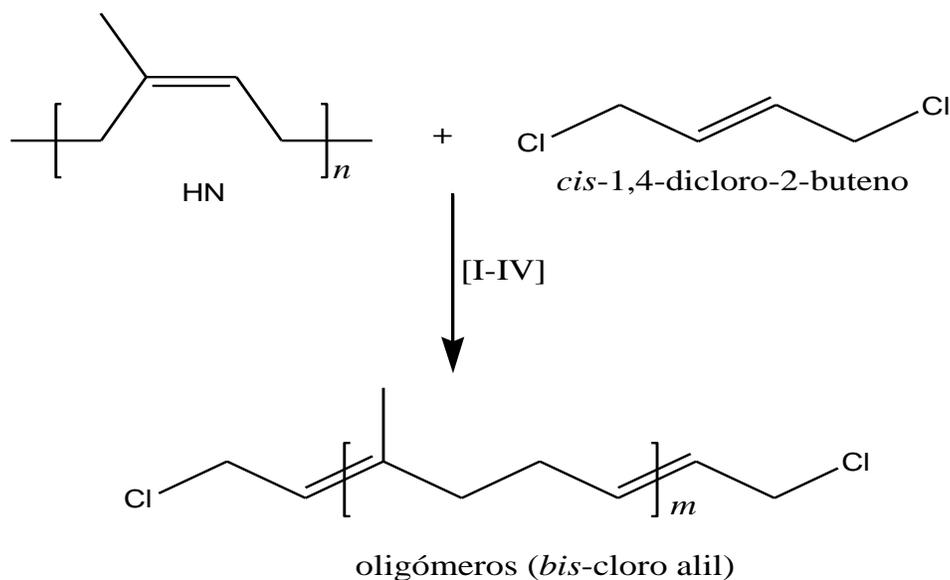
Las reacciones vía metátesis intermoleculares se realizaron a 50°C (reacción 1 y 2) y 80°C (reacción 3-8), el procedimiento experimental se describe en el capítulo II, sección 2.4.2, con un tiempo de reacción de 24 h, 0.5 g de muestra de hule y utilizando clorobenceno anhidro como disolvente, así como una relación de polímero:olefina = 50:1 (HN:ATC= 50) y una relación dobles enlaces (polímero + olefina):catalizador (dobles enlaces del catalizador) = 500:1 y usando dos olefinas diferentes, las reacciones se representan en el esquema 13 y 14.

En la tabla 6 son mostrados los resultados de las reacciones con pesos moleculares teóricos de 3,572 (g/mol) y 3,525 (g/mol) utilizando la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, respectivamente.

Así como también se muestran los espectros de ¹H-RMN de las reacciones (figura 6, 7 y 8), para el HNT se indica la estructura oligomérica de la metátesis entre el HNT y la olefina, se simplifica a estructura del HNT a *cis*-PI para fines prácticos de la estructura del HNT.



Esquema 13. Degradación vía metátesis del HN empleando *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, en presencia del catalizador a base de rutenio.



Esquema 14. Degradación vía metátesis del HN empleando *cis*-1,4-dicloro-2-buteno como ATC, en presencia del catalizador a base de rutenio.

Tabla 6. Degradación del HNT y HNO vía metátesis utilizando catalizadores a base de rutenio, en presencia de olefinas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (1) y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno (2) como ATC.

No. de reacción	Hule	Cat. ^a	ATC ^b	GPC ^c		Rend. (%)
				M _n	PDI	
	HNT			4.40x10 ⁵	1.61	
	HNO			1.70x10 ⁵	1.50	
1	HNT	I	1	2,890	2.5	92
	HNO	I	1	3,800	1.7	94
2	HNT	I	2	3,000	2.7	92
	HNO	I	2	3,750	1.7	94
3	HNT	II	1	45,274	3.0	98
	HNO	II	1	72,643	2.7	97
4	HNT	II	2	38,102	2.2	98
	HNO	II	2	83,186	2.8	96
5	HNT	III	1	56,368	3.0	98
	HNO	III	1	68,394	2.8	96
6	HNT	III	2	36,308	2.0	98
	HNO	III	2	87,928	3.0	98
7	HNT	IV	1	30,902	1.9	98
	HNO	IV	1	67,431	2.3	96
8	HNT	IV	2	35,400	2.0	98
	HNO	IV	2	76,415	2.4	95

^aCatalizadores de alquilideno a base de rutenio (I) y vinilideno a base de rutenio (II-IV) descritos en el capítulo 2, tabla 3, ^bolefinas: 1 = *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, 2= *cis*-1,4-dicloro-2-buteno, ^c pesos moleculares (M_n) e índice de polidispersidad (PDI) determinados por GPC usando THF grado HPLC como disolvente y calibrado previamente con estándares de poliestireno monodisperso, rendimiento (Rend.) por ciento de oligómeros aislados, calculados por gravimetría.

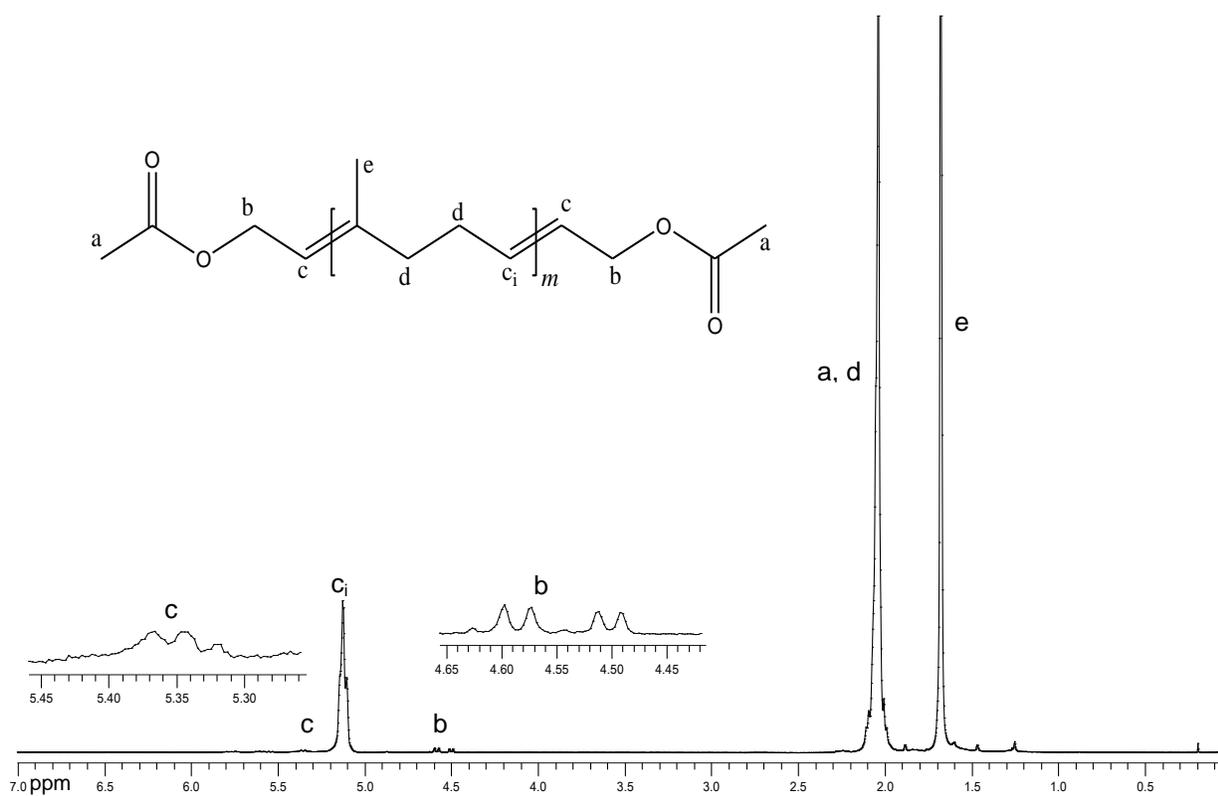


Figura 6. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS), HNO (reacción No. 1).

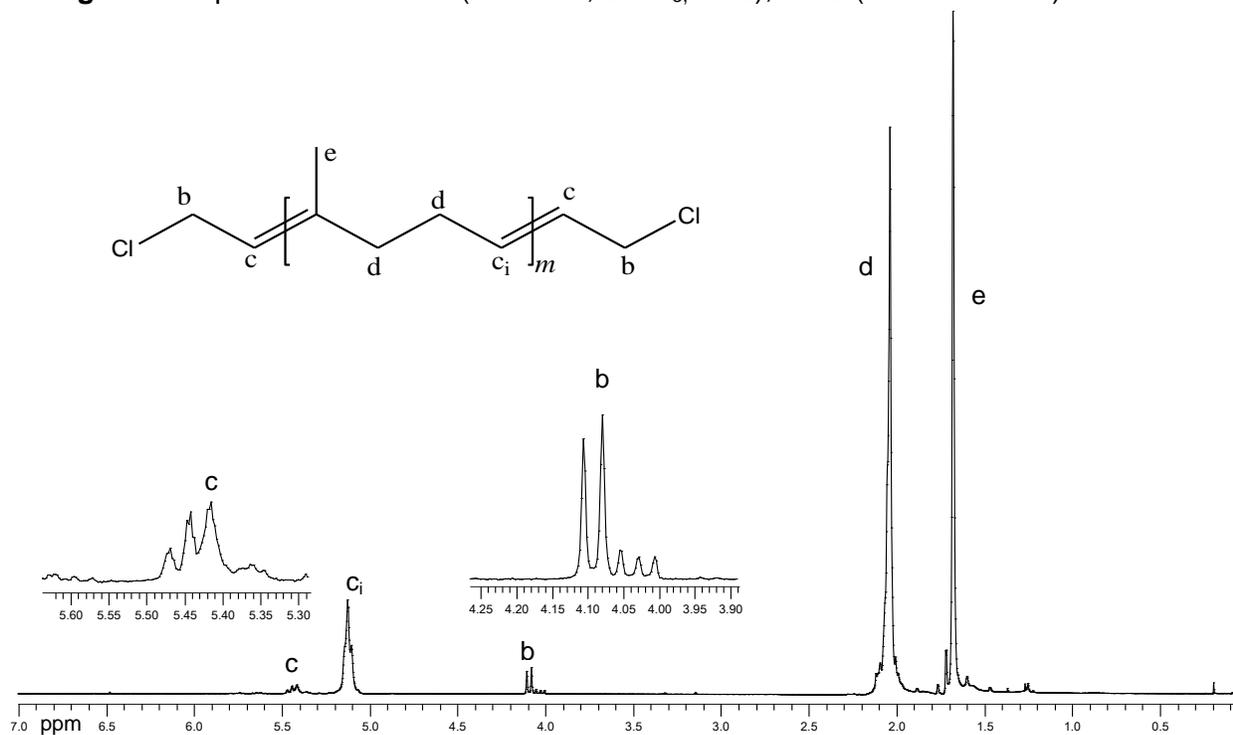


Figura 7. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS), HNO (reacción No. 2).

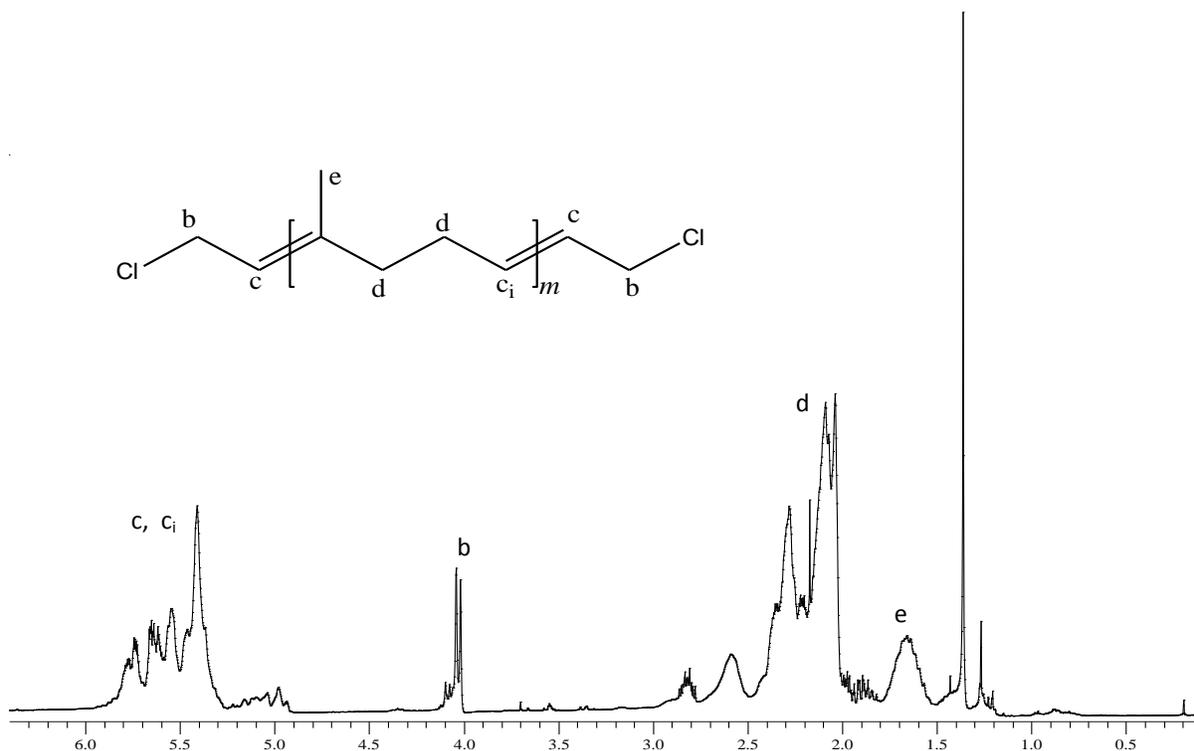


Figura 8. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , TMS), HNT (reacción No. 2).

La reacción 1 y 2 (tabla 6) se efectuaron con catalizador de alquilideno a base de rutenio (Grubbs 2nd), se tiene control en el peso molecular de los productos oligoméricos de acuerdo al peso molecular teórico utilizando dos olefinas diferentes altamente funcionalizadas.

Esto se debe a que el catalizador es muy activo a estas condiciones de reacción, llevándose a cabo la metátesis entre el HN y el ATC, teniendo control en el peso molecular de los oligómeros telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil [115,116], se observa mediante ^1H -RMN (figura 6-8) que se conserva la estructura del HN con los grupos terminales del ATC.

En los espectros de ^1H -NMR aparecen señales características del compuesto, una perteneciente al protón olefínico ($\delta=5.12$ ppm (1H,s)) y otra del grupo CH_3 ($\delta=1.67$ ppm (3H,s)). Aparece además la señal de los grupos metilenos (CH_2) ($\delta=2.03$ ppm

(4H,s)), el grupo terminal *bis*-acetoxi: CH₂ δ=4.45-4.6 ppm, CH₃ δ=2.07 ppm y el grupo terminal *bis*-cloro alil: CH₂ δ=4.0-4.15 ppm.

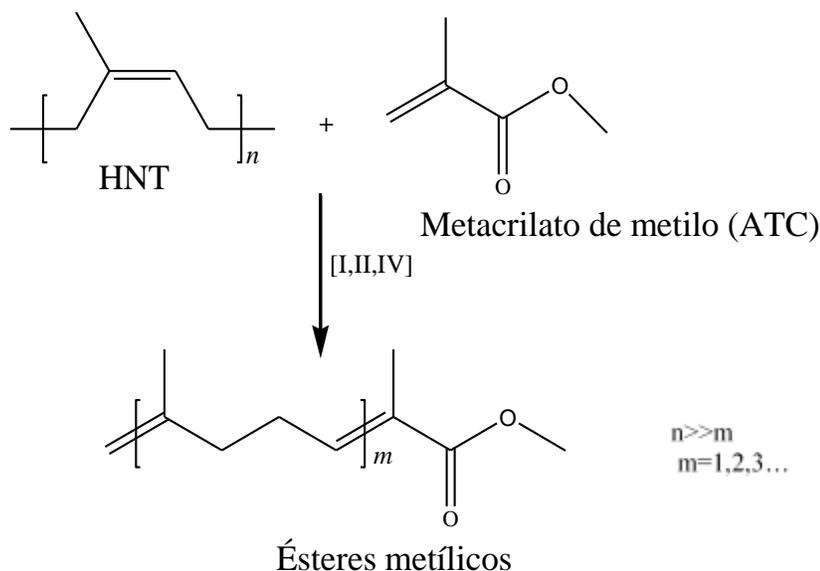
En todas las reacciones se obtuvieron rendimientos mayores al 90 % (calculado por gravimetría de acuerdo al por ciento de oligómeros aislados). Se logra degradar más el HNT, esto debido a la estructura heterogénea del hule natural y a los dobles enlaces presentes en cada estructural.

Las reacciones 3-8 (tabla 6) se realizaron con catalizadores de vinilideno a base de rutenio, donde se observa que no se tiene un control total en el peso molecular de los oligómeros telequéricos, aunque se logró degradar el HN, teniendo bajos pesos moleculares (hasta 30,902 g/mol). Esto se debe a que los catalizadores de vinilideno son más activos a altas concentraciones y temperaturas, además requieren de más tiempo de reacción [117]. En estos catalizadores la iniciación de la reacción es más lenta, y entre menor sea la concentración del catalizador, menos serán las especies activas que participen en la reacción [77].

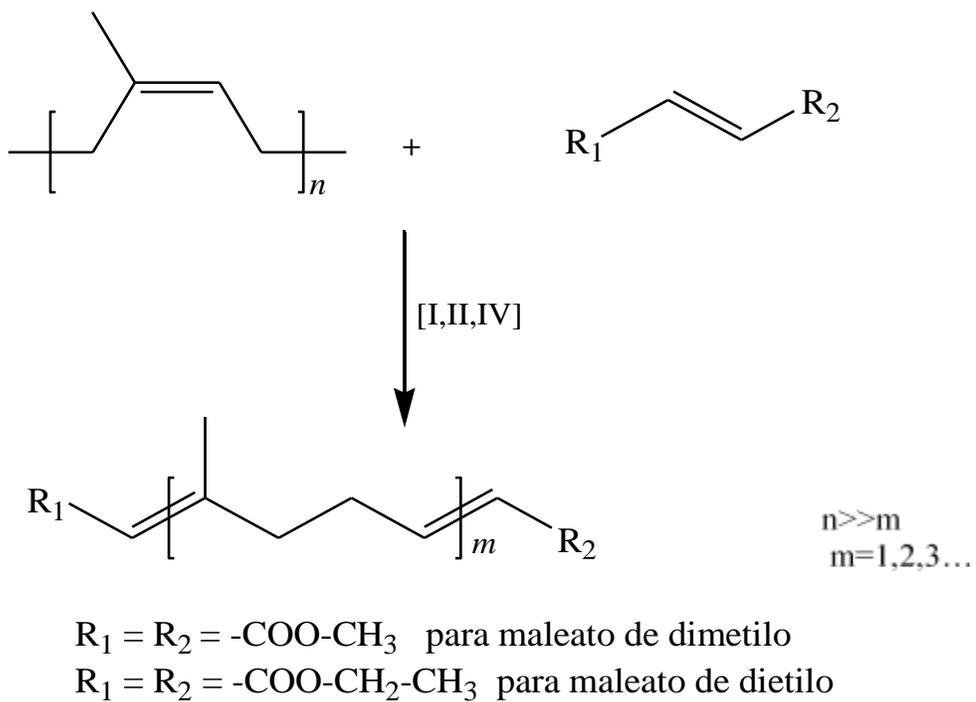
El HNT se degrada mejor que el HNO como se puede ver en la tabla 6, formando así oligómeros con pesos moleculares más bajos, con rendimientos mayores al 90%. Esto podría ser de gran interés, ya que el HNT actualmente no tiene aplicaciones, ni se comercializa, por lo cual podría ser un recurso natural renovable, para producir oligómeros telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil, y cambiar estos grupos terminales por *bis*-hidroxi y ser aplicados en la industria del poliuretano, como precursores en la síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y ser empleados como agentes entrecruzantes [54,59].

3.3 Síntesis de materias primas para la producción de biocombustibles y detergentes

Las degradaciones por metátesis vía intermolecular del HNT (*Castilla elástica*) empleando metacrilato de metilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo como ATC, en presencia de catalizadores a base de rutenio son mostradas en la tabla 7 y ocurren como se representa en los esquemas 15 y 16. Las reacciones fueron realizadas variando las relaciones HN:ATC y usando diferentes catalizadores: catalizador de alquilideno de rutenio (I) a 50°C y vinilideno de rutenio (II y IV) a 50°C y 80 °C; con una relación molar de 1000:1 ([C=C]:catalizador = 1000:1). Siguiendo el procedimiento experimental descrito en el capítulo II, sección 2.4.3, se obtuvieron oligómeros telequéricos con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi.



Esquema 15. Degradación vía metátesis del HNT empleando metacrilato de metilo como ATC.



Esquema 16. Degradación vía metátesis del HNT empleando maleato de dimetilo y maleato de dietilo como ATC.

Tabla 7. Degradación vía metátesis del hule natural de Tabasco, empleando catalizadores de alquilideno (I) y vinilideno (II y IV) de rutenio y usando metacrilato de metilo (3), maleato de dimetilo (4) y maleato de dietilo (5) como ATC.

No.	Cat. ^a	HN:ATC ^b	Olefina ^c	M _n ^d Teórico	Fase del producto ^e	GPC ^f		M _n (RMN) ^g	Rend. ^h (%)
						M _n	PDI		
HNT						4.4x10 ⁵	1.61		
1	I	1:1	3	168	1	-	-	800	72
					2	-	-	180	20
			4	212	1	-	-	950	70
					2	-	-	225	25
			5	240	1	-	-	1,050	68
					2	-	-	310	22
2	I	2:1	3	236	1	983	2.0	1,050	72
					2			251	20
			4	280	1	1,455	1.8	1,700	70
					2			300	24
			5	308	1	1,070	2.3	1,400	71
					2			368	24
3	I	5:1	3	440	1	1,380	1.9	1,600	65
					2	460	1.5	455	29
			4	484	1	1,513	1.9	1,800	65
					2	490	2.3	510	30
			5	512	1	1,490	1.9	1,500	65
					2	542	1.5	560	32
4	I	10:1	3	780	1	3,060	1.4	2,700	66
					2	815	1.9	820	30
			4	824	1	3,057	1.4	2,850	65
					2	850	2.1	862	32
			5	852	1	3,479	1.3	3,200	65
					2	910	2.2	1,000	33
5 [*]	II	1:1	4	212	1	30,596	2.6	-	96
6 ^{**}	II	1:1	4	212	1	31,397	2.4	-	97
7 ^{***}	II	1:1	4	212	1	42,841	2.4	-	98
8 [*]	IV	1:1	4	212	1	32,732	2.6	-	98
9 ^{**}	IV	1:1	4	212	1	33,342	2.2	-	97
10 ^{***}	IV	1:1	4	212	1	40,535	2.4	-	98

Reacción 1-4 efectuadas a 50°C y sin disolvente, *reacción efectuada con disolvente a 80°C, **reacción efectuada sin disolvente a 80°C, ***reacción efectuada con disolvente a 50°C. **No.** Número de reacción, ^acatalizador de alquilideno (I) y vinilideno (II y IV) a base de rutenio descritos en el capítulo II, ^brelación molar [C=C] del HN y el ATC, ^cATC (3= Metacrilato de metilo, 4= Maleato de dimetilo, 5= maleato de dietilo), ^dcalculado en relación al peso molecular del HN y la relación HN:ATC (basado en la conversión completa de la reacción), ^efase del producto (1= producto precipitado en solución ácida de metanol y separado por decantación, 2= solución evaporada obtenida de la separación por decantación), ^fGPC (cromatografía de permeación en gel, utilizando poliestireno monodisperso como estándar), Mn (peso molecular promedio en número, g/mol), PDI (Índice de polidispersidad), ^gMn (RMN) determinado por análisis de grupos terminales por ¹H-RMN asumiendo $f_n = 2$, ^hRendimiento de la reacción (% de oligómeros aislados).

Los resultados de la tabla 7 (reacción 1-4) muestran que los rendimientos de las reacciones de degradación fueron mayores al 90%, obteniéndose dos fases diferentes de productos con diferentes pesos moleculares. De este porcentaje, aproximadamente el 25% corresponde al producto esperado (dieno monomérico) y corresponde a la fase 2 que es la solución evaporada obtenida de la separación por decantación de los productos (oligómeros), confirmándose así, la participación de las olefinas metacrilato de metilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo como ATC en la reacción de metátesis empleando el catalizador a base de alquilideno de rutenio (I). Los pesos moleculares obtenidos en los productos de bajo peso molecular (fase 2) comprenden desde 180 g/mol hasta 1000 g/mol con un índice de polidispersidad de 1.8 a 2.3.

Las reacciones 5-10 se realizaron con catalizadores de vinilideno a base de rutenio (II y IV), donde se observa que no se tiene un control en el peso molecular de los oligómeros telequéricos, aunque se logró degradar el HNT teniendo bajos pesos moleculares (hasta 30,596 g/mol). Esto se debe a que los catalizadores de vinilidenos son más activos a altas concentraciones y requieren de más tiempo de reacción [117].

3.3.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

En las figuras 9, 10 y 11 son mostrados los espectros de ¹H-RMN para los oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi (reacción No. 2, tabla7).

En la figura 9, se observa el desplazamiento de $\delta=3.91$ ppm, donde aparece la señal correspondiente al metilo terminal, unido al grupo del éster ($\text{CH}_3\text{-OCO}$) de la olefina metil metacrilato.

En la figura 10 se observa el desplazamiento de $\delta=3.8\text{-}3.72$ ppm, donde aparece la señal correspondiente al metilo terminal ($\text{CH}_3\text{-OCO}$) del maleato de dimetilo.

En la figura 11, se observa el desplazamiento de $\delta=4.29\text{-}4.17$ ppm para el grupo metileno (CH_2) y de $\delta=1.41\text{-}1.26$ ppm para el grupo metilo (CH_3) unido al grupo del éster ($\text{CH}_2\text{-CH}_3\text{-OCO}$) del maleato de dietilo; confirmándose la participación de las olefinas como ATC en las degradaciones vía metátesis del HNT, así como, la formación de los oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi.

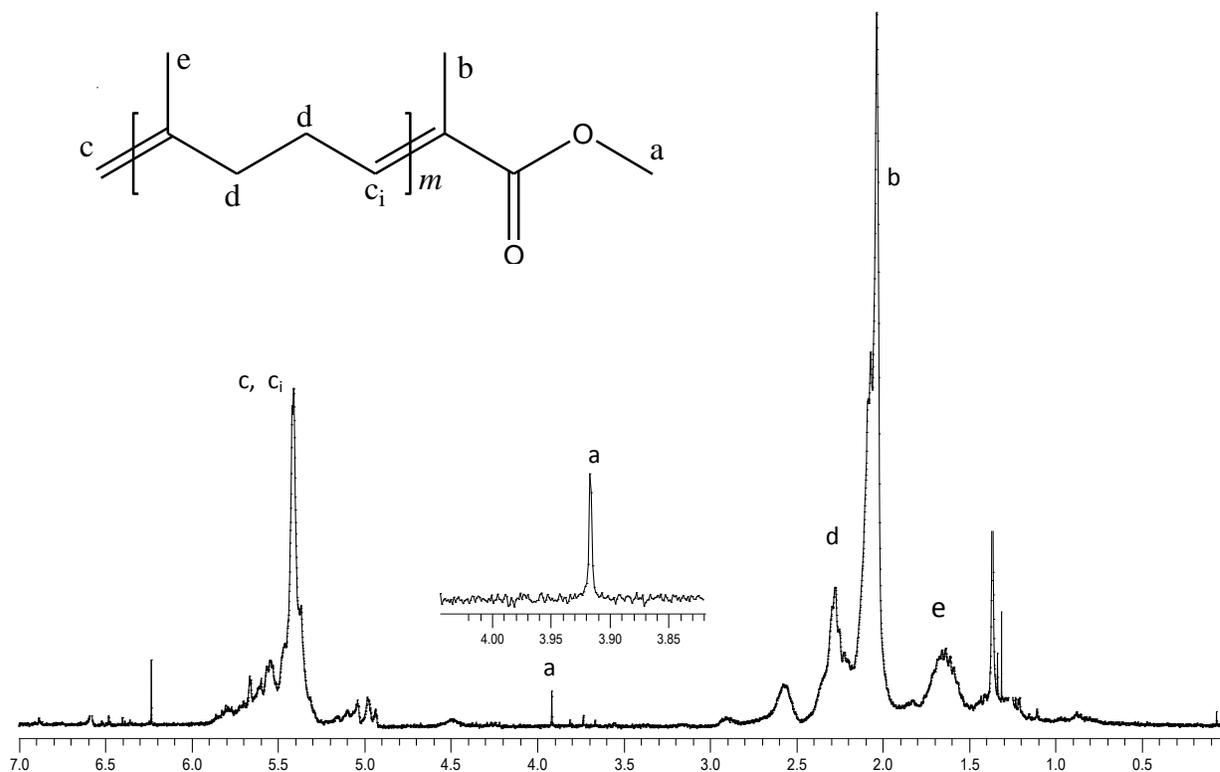


Figura 9. Espectro de ^1H -RMN (300 MHz, CDCl_3 , TMS), HNT y metacrilato de metilo como ATC (reacción No. 2).

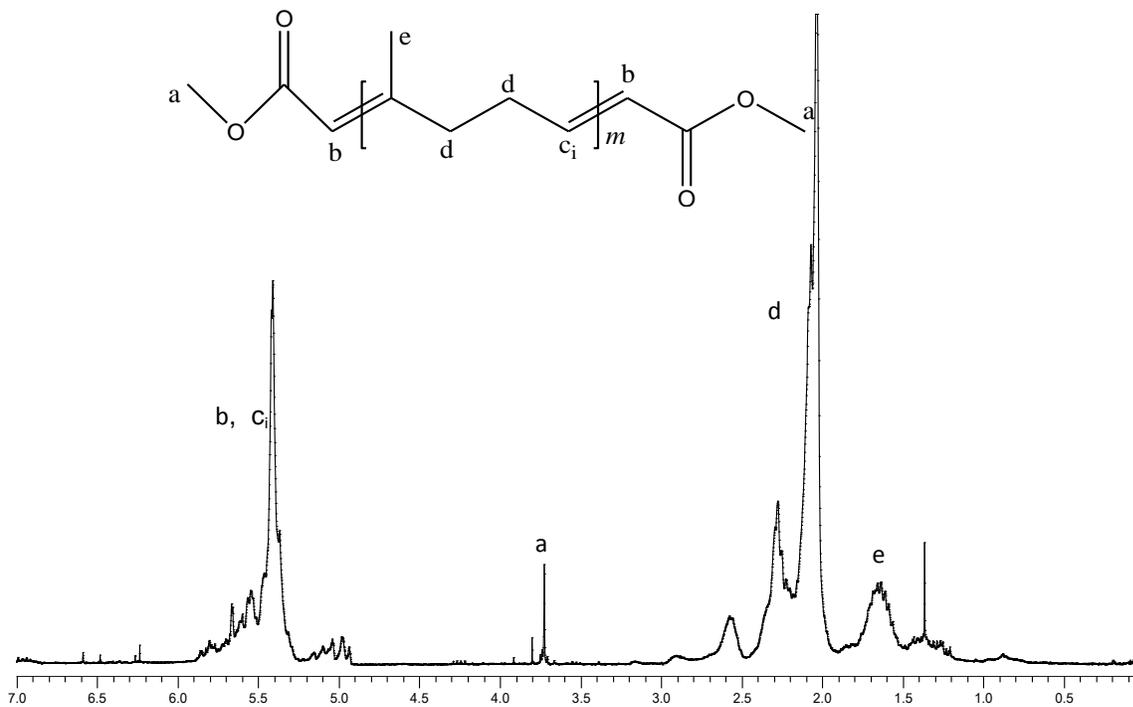


Figura 10. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS), HNT y maleato de dimetilo como ATC (reacción No. 2).

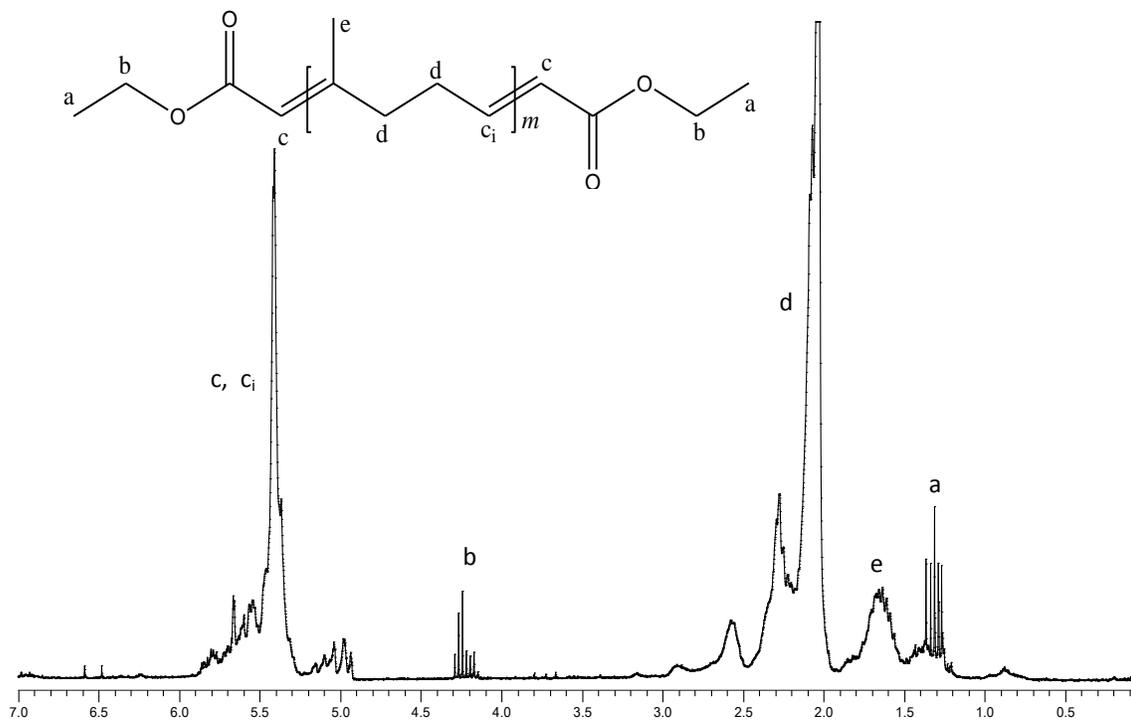


Figura 11. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS), HNT y maleato de dietilo como ATC (reacción No. 2).

3.3.2 Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico (CG/EM (IE))

Por análisis de CG/EM (IE) se determinó la formación de los dienos monoméricos, siendo detectada la formación de estos dienos con grupos terminales ésteres y *bis*-carbometoxi con un porcentaje menor al 25%, además de oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi con un número mayor de unidades repetitivas en su estructura ($m > 3$). Estos resultados contrastan con los cálculos termodinámicos reportados, basados en el equilibrio que puede ser alcanzado por las reacciones de metátesis, los cuales predicen la formación del dieno monomérico [118]. En todas las reacciones fue detectada la formación del dímero (0.9 %-2%) y el trímero cíclico (0.5%-0.7 %) en conformación *trans* en pequeñas cantidades. La formación del dímero y trímero se debe a que durante la reacción de metátesis vía intermolecular, siempre se presenta la reacción vía metátesis intramolecular, como una reacción secundaria [34].

Además, ha sido demostrado que los isómeros en conformación *trans* son más estables que los isómeros en conformación *cis* [119]. Por otra parte, la conversión de las reacciones no fue como se esperaba, esto se atribuye a que durante la reacción se forma un nuevo tipo de complejo entre el carbonilo de la olefina y el centro activo del catalizador, provocando la inhibición del catalizador [107].

Se encontró la formación del dieno monomérico (ácido de metil ester-2,6-dimetil-hepta-2,6-dienoico) de la degradación del HNT y metacrilato de metilo como ATC con grupos terminales ésteres en un 23%, el cual tiene un peso molecular de 168 g/mol, como se observa en el cromatograma de la figura 12; se confirman los rendimientos de los productos obtenidos en las reacciones (tabla7, reacción No, 1).

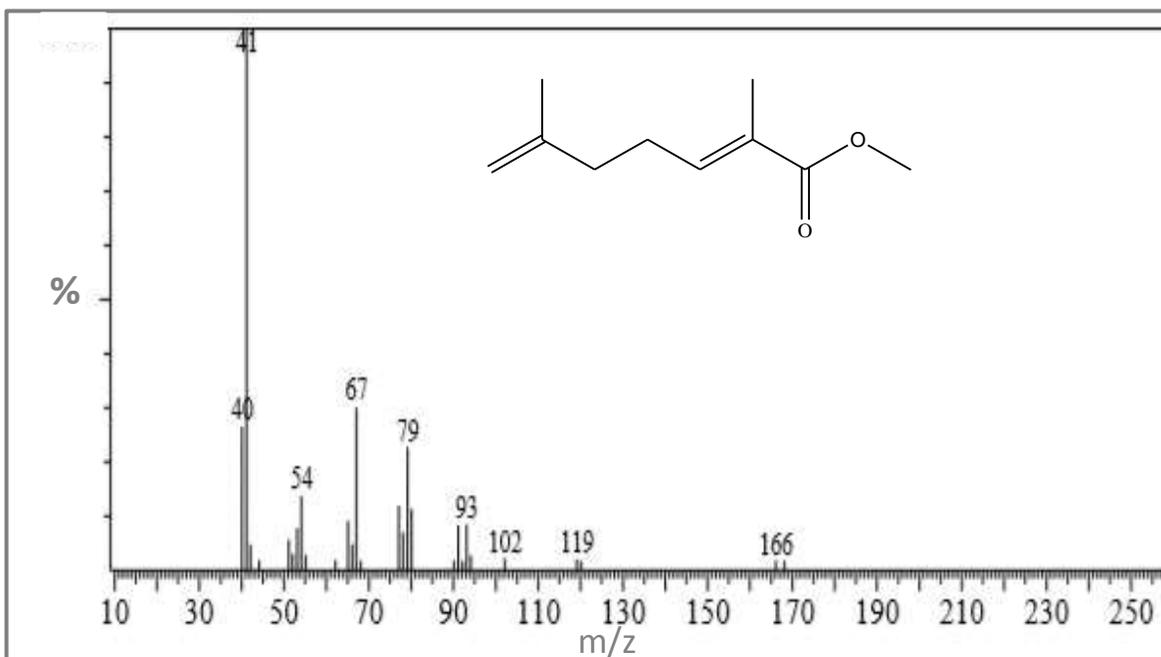


Figura 12. Dieno monomérico de la degradación del HNT y metacrilato de metilo como ATC con grupos terminales ésteres metílicos (ácido de metil ester-2,6-dimetil-hepta-2,6-dienoico).

También se confirmó la formación del dieno monomérico de la degradación del HNT y maleato de dimetilo como ATC con grupos terminales *bis*-carbometoxi (ácido de dimetil ester-3-metil-octa-2,6-dienedioico) en un 20%, el cual tiene un peso molecular de 212 g/mol, como se observa en el cromatograma de la figura 13, así, se confirman los rendimientos obtenidos en las reacciones (tabla 7, reacción No. 1)

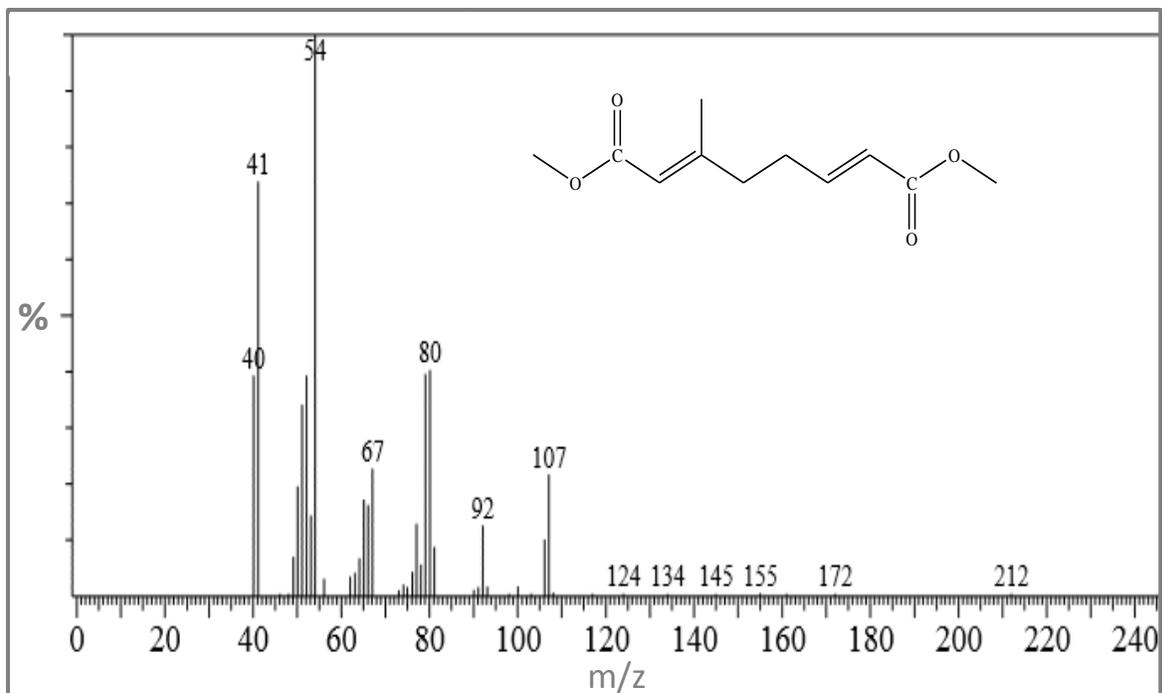


Figura 13. Dieno monomérico de la degradación del HNT y maleato de dimetilo como ATC con grupos terminales *bis*-carbometoxi (ácido de dimetil ester-3-metil-octa-2,6-dienedioico).

El dieno monomérico de la degradación del HNT y maleato de dietilo como ATC con grupos terminales *bis*-carbometoxi no fue detectado, solo se detectaron oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi con tres unidades repetitivas en su estructura ($m=3$) y mayores a esta unidad ($m>3$), el dímero y trímero se encontró en bajas cantidades, y gran parte de la olefina inicial fue encontrada después de la reacción (35%).

En todas las reacciones se encontró parte de la olefina en conformación *trans* (fumarato) y *cis*. Esto puede atribuirse a que estas olefinas implican un gran reto para metátesis por el impedimento estérico ocasionado por los grupos carbonilos y por la cercanía de estos con el doble enlace [120], por otra parte como ya se mencionó anteriormente, durante la reacción se forma un nuevo tipo de complejo entre el carbonilo de la olefina y el centro activo del catalizador, provocando la inhibición del catalizador [107].

Los resultados obtenidos mostraron que las olefinas como maleato de dimetilo y metacrilato de metilo, pueden ser empleadas como ATC en reacciones de degradación vía metátesis de hules naturales, para obtener como productos oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi; en presencia del catalizador de alquilideno a base de rutenio (I), teniendo un control en el peso molecular de los oligómeros y obteniendo el dieno monomérico.

La diferencia de porcentajes de productos obtenidos con distintos pesos moleculares se debe a que, durante la degradación por metátesis vía intermolecular, se presenta la formación de oligómeros cíclicos vía metátesis intramolecular; pero el factor más importante es la complejación del oxígeno del carbonilo de la olefina con el rutenio del catalizador provocando la inhibición.

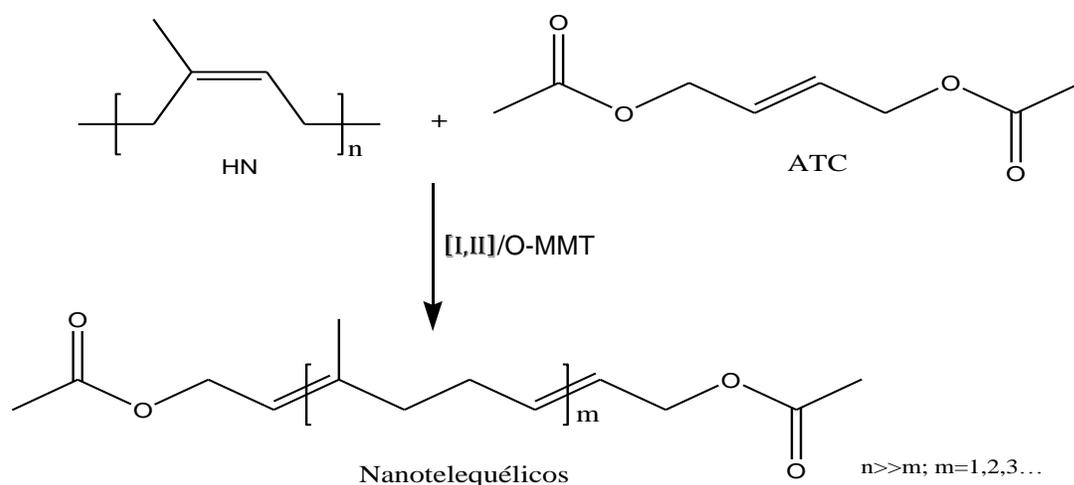
Así, de la degradación vía metátesis del hule natural de Tabasco en presencia de metacrilato de metilo, pueden ser obtenidos oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos. En estas degradaciones en presencia de maleato de dimetilo y maleato de dietilo pueden ser obtenidos oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi; es decir, oligómeros telequéricos. Estos oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi podrían ser empleados como materia prima para biocombustibles o surfactantes (por ejemplo detergentes).

3.4 Síntesis de nanocompuestos telequéricos

En la actualidad no existen trabajos reportados acerca de la síntesis de nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos), por lo cual es algo nuevo en el área de reacciones de metátesis. Existen trabajos reportados sobre degradación de hules, en los que se obtienen compuestos telequéricos con distintas aplicaciones [51, 107, 115-116].

En este trabajo se incorporó la arcilla orgánica montmorillonita modificada con octadecilamina (O-MMT) a las reacciones de degradación de hules vía metátesis, obteniéndose así nanocompuestos telequéricos, por lo cual hemos denominado a estos compuestos como "**nanotelequéricos**". El término es nuevo y se usará para describir a los productos que estén formados por compuestos telequéricos y arcillas del orden nanométricas.

En el esquema 17 se representa la reacción vía metátesis entre el hule natural y la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno (ATC) en presencia de la arcilla montmorillonita, efectuadas a 50°C (reacción 1-8) y 80°C (reacción 9-12) y con una relación molar de 500:1 ([C=C]:catalizador = 500:1); siguiendo para ello el procedimiento descrito en la parte experimental (capítulo II, sección 2.4.4).



Esquema 17. Síntesis de nanocompuestos telequéricos vía metátesis del HN empleando *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, en presencia de la arcilla orgánica montmorillonita (O-MMT).

En la tabla 8 son mostrados los resultados obtenidos y como puede observarse algunas reacciones fueron realizadas sin disolvente (en masa) y otras con disolventes. Se utilizaron dos catalizadores diferentes y dos porcentajes de arcillas (1% y 3%), obteniendo como resultado de las reacciones vía metátesis compuestos nanotelequéricos, con grupos terminales *bis*-acetoxi, con rendimientos superiores al 90%.

Los nanocompuestos telequéricos fueron caracterizados con el fin de conocer la estructura química, así como la interacción entre la O-MMT y el HN, para lo cual se recurrió a:

^1H -RMN para confirmar la reacción vía metátesis entre el HN y el ATC, así como los grupos terminales de los nanocompuesto telequéricos.

FT-IR para analizar la estructura química de la O-MMT, del HN y de los nanocompuestos telequéricos (1% y 3% de O-MMT).

Finalmente, mediante DRX y FE-SEM se determinó el grado de exfoliación, la interacción interfacial y la morfología de los nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi.

Tabla 8. Síntesis de nanocompuestos telequéricos a base de hule natural en presencia de arcilla montmorillonita (O-MMT), mediante la degradación vía metátesis, empleando catalizadores de alquilideno (I) y vinilideno (II) a base de rutenio, en presencia de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC.

No.	Cat. ^a	[M] ^b Mol/L	O- MMT (%)	[HN]:[ATC] ^c	M _n teórico ^d	GPC ^e		M _n (RMN)	Rend. ^f (%)
						M _n	PDI		
HNG						1.78x10 ⁶	1.5		
HNT						4.41x10 ⁵	1.6		
1*	I	-	1	50:1	3,572	2,950	2.4	3,000	92
2	I	-	1	50:1	3,572	3,382	1.8	3,400	94
3	I	-	1	100:1	6,972	6,572	1.6	6,496	97
4	I	-	3	100:1	6,972	6,486	1.5	6,540	98
5	I	-	1	200:1	13,772	10,822	2.5	11,562	99
6	I	-	3	200:1	13,772	10,581	2.8	11,632	99
7	I	-	1	500:1	34,173	29,486	2.5	-	99
8	I	-	3	500:1	34,173	28,760	1.9	-	98
9	II	2	1	50:1	3,572	30,244	2.5	-	98
10	II	2	3	50:1	3,572	30,705	2.5	-	98
11	II	2	1	200:1	13,772	88,090	2.6	-	99
12	II	2	3	200:1	13,772	87,663	2.5	-	99

No. Número de reacción, ^acatalizadores de alquilideno (I) y vinilideno (II) a base de rutenio descritos en el capítulo II, ^bconcentración inicial del HN (utilizando dicloroetano como disolvente), ^crelación molar [C=C] del HN y el ATC, ^dcalculado en relación al peso molecular del HN y la relación HN:ATC, ^eGPC (cromatografía de permeación en gel utilizando poliestireno monodisperso como estándar), M_n (peso molecular promedio en número, g/mol), PDI (Índice de polidispersidad), ^fRend. (rendimiento de la reacción).

La reacción 1* se efectuó utilizando hule natural de Tabasco (*Castilla elástica*), mientras que en las demás reacciones (2-12) se utilizó hule natural de Guatemala (*Hevea brasiliensis*). Las reacciones 1-8 se efectuaron a 50°C, en masa, sin disolventes, lo cual es de importancia para la química verde, debido al ahorro de disolventes que se tendría en la síntesis de nanocompuestos telequéricos vía degradación de metátesis de HN, empleando catalizador de alquilideno a base de rutenio (I).

Se logró controlar el peso molecular de todas estas reacciones, además los rendimientos son mayores al 90%. Los diferentes porcentajes de O-MMT empleados no interfirieron en las degradaciones del HN, así como en el control de los pesos moleculares.

Las reacciones 8-11 se efectuaron a 80°C, empleando disolvente y el catalizador de vinilideno a base de rutenio (II). Los productos obtenidos tienen pesos moleculares altos, respecto al peso teórico; esto debido a las condiciones de reacción y a la concentración del catalizador. Se obtuvieron rendimientos mayores al 90%.

3.4.1 Espectroscopia de resonancia magnética nuclear

Se verificó la estructura de los grupos terminales *bis*-acetoxi de los nanocompuestos telequéricos con los espectros de ¹H-RMN con 1% de O-MMT (figura 14) y 3% de O-MMT (figura 15). En los espectros de ¹H-NMR aparecen dos señales características del compuesto, una perteneciente al protón olefínico ($\delta=5.12$ ppm (1H,s)) y otra del grupo CH₃ ($\delta=1.67$ ppm (3H,s)), aparece además la señal de los grupos metilenos (CH₂) ($\delta=2.03$ ppm (4H,s)), y el grupo terminal *bis*-acetoxi: CH₂ $\delta=4.55-4.6$ ppm, CH₃ $\delta=2.07$ ppm.

El porcentaje de arcilla empleado no influye en la estructura de los oligómeros telequéricos a base de HN y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, así como tampoco en los grupos terminales *bis*-acetoxi.

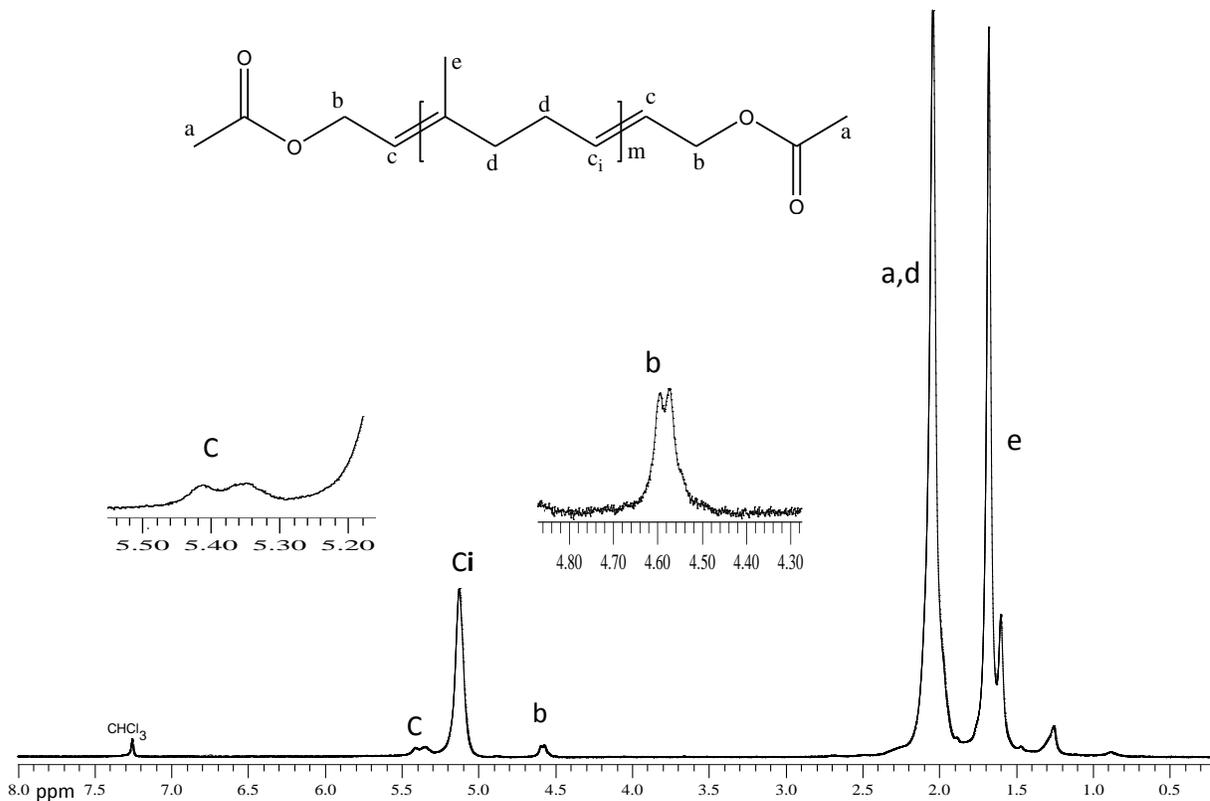


Figura 14. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS), reacción No. 3, tabla 8.

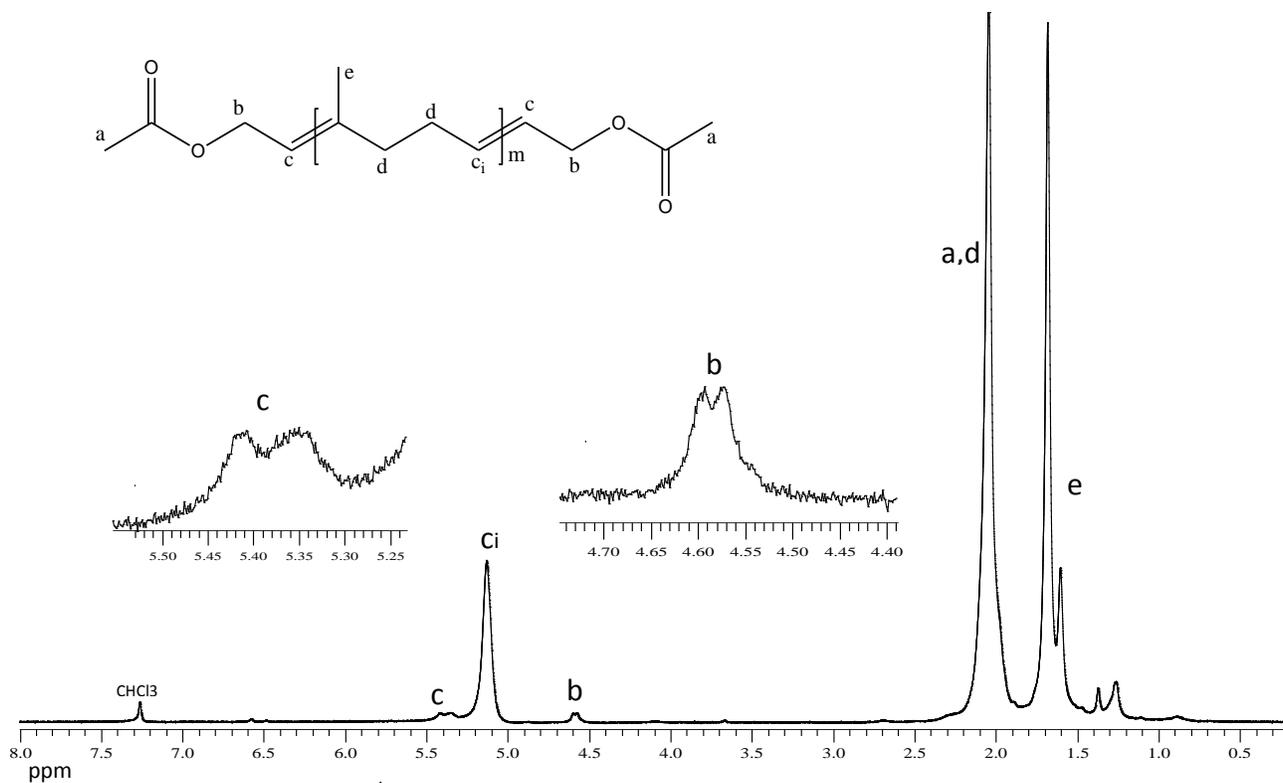


Figura 15. Espectro de $^1\text{H-RMN}$ (300 MHz, CDCl_3 , TMS), reacción No. 4, tabla 8.

3.4.2 Espectroscopia Infrarroja

La forma escogida por su sencillez y fiabilidad para identificar los aniones presentes entre las láminas de la O-MMT y del HNG fue la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Se utilizó esta técnica para confirmar la incorporación de los aniones y para evaluar la posible presencia de aniones en los nanocompuestos. Con base en los resultados obtenidos, mediante esta técnica se tiene información química que permite elaborar una primera hipótesis de si los diferentes procedimientos llevados a cabo condujeron a los nanocompuestos esperados.

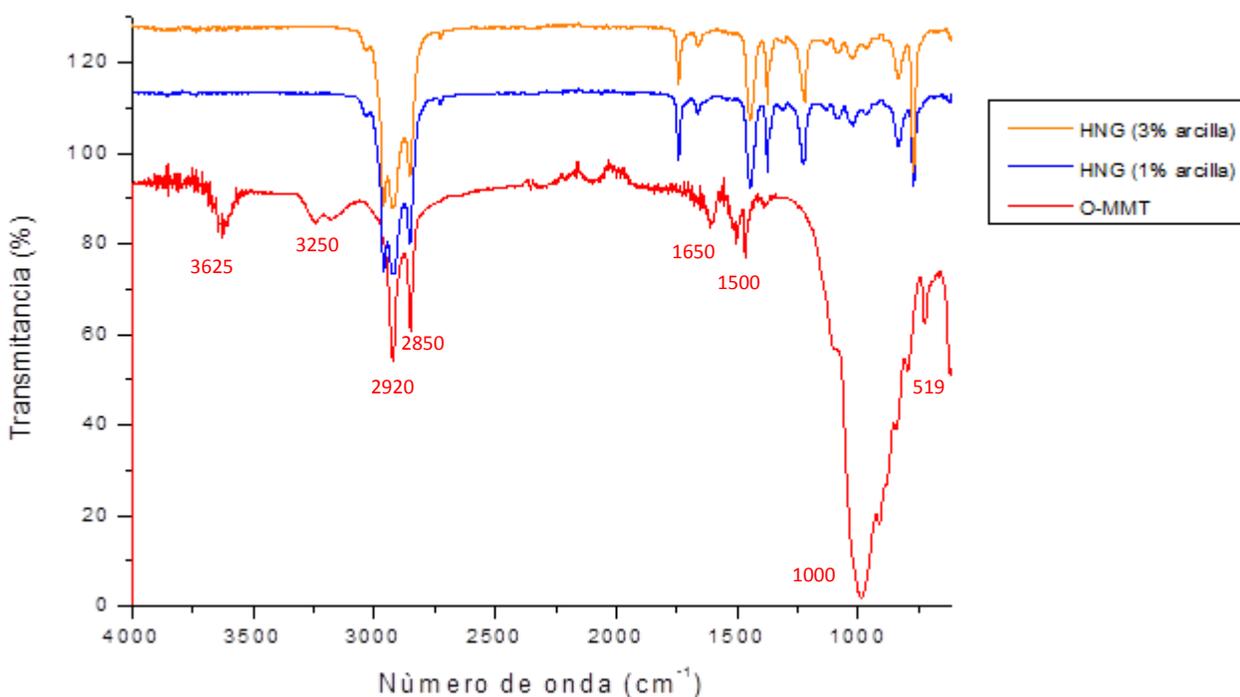


Figura 16. Espectro de FT-IR de la O-MMT y nanocompuestos telequímicos, reacción 3 y 4 (tabla 8), con 1% y 3% de arcilla .

En los espectros (figura 16) se puede apreciar las señales correspondientes a la arcilla (O-MMT): 1000-1040 (Si-O), 519 (Al-O) y 464 cm^{-1} (Mg-O). En los espectros se puede apreciar una pequeña banda ancha en torno a 3625 cm^{-1} . Esta banda sería el resultado de la superposición de tres bandas debidas a vibraciones de tensión de los metales de las láminas coordinados con los grupos OH (Al-OH y Mg-OH) y a las vibraciones de tensión debidas al agua presente entre dichas láminas. Se observa, en torno a 1650 cm^{-1} , una banda que puede deberse tanto al agua interlaminar como a la adsorbida superficialmente, así como, las señales características de la arcilla modificada con octadecilamina cerca de 3250 cm^{-1} N-H y la señal entre 1600-1500 cm^{-1} se debe a la vibración de tensión asimétrica del enlace N-H en R-NH_3^+ de la amina y 2920 de los grupos CH_2 . Además de observarse las bandas características del hule natural (*Hevea brasiliensis*) descritas en el capítulo 3.1.2 [21, 22, 24].

3.4.3 Difracción de rayos X

A continuación se presentan los resultados de caracterización estructural por difracción de rayos X, la asignación de planos de difracción, tanto del HN como de la O-MMT y de los nanocompuestos telequéricos obtenidos.

Esta técnica se considera como uno de los métodos de caracterización más importantes para materiales nanoestructurados. En este caso se usa para ver la dispersión de la arcilla en función de su cristalinidad dispersada dentro de la matriz polimérica, que en este caso es el HN.

La señal de difracción utilizada comúnmente para la estructura de estos nanocompuestos laminares (O-MMT) es la correspondiente al primer plano de difracción, el (001). El ángulo de difracción 2θ al que aparece dicho plano sirve para calcular, mediante la Ley de Bragg, la distancia interplanar de los nanocompuestos (d_{001}), y que se encuentra principalmente entre los valores de 2θ igual a 2° hasta los 20° , aproximadamente. Esta distancia es la suma de la altura de las láminas y del espacio interlaminar. A menores ángulos de difracción la distancia interplanar aumenta.

En la figura 17 se muestra el difractograma del HNT y HNG, en el cual no se observa señal alguna que indique cristalinidad en estos hules, por lo cual se consideran que son totalmente amorfos, a diferencia de la O-MMT que es un material cerámico cristalino, el cual presenta difracción en $2\theta = 3.97^\circ$ y tiene una distancia interplanar de 2.2 nm (figura 18).

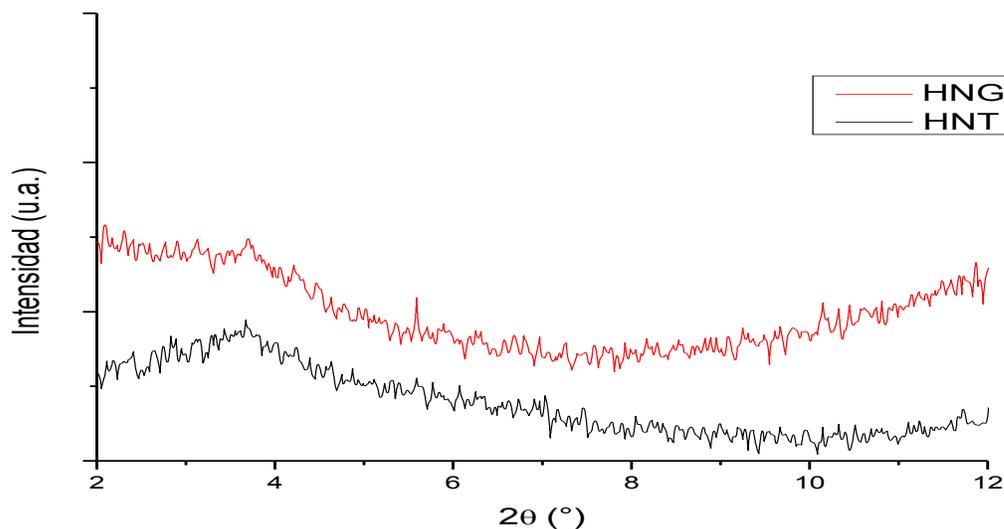


Figura 17. Espectros de DRX del hule natural de Tabasco y de Guatemala (HNT y HNG, respectivamente).

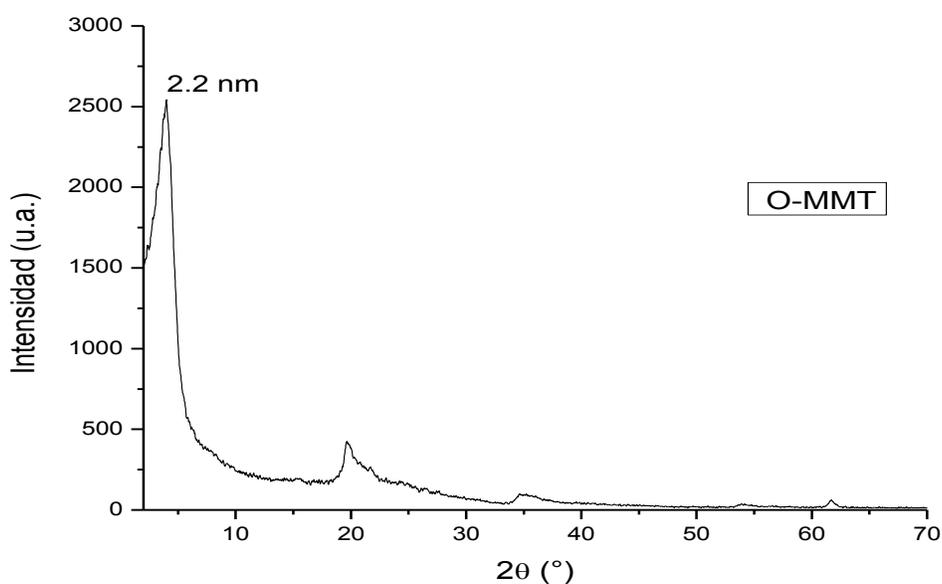


Figura 18. Espectro de DRX de la arcilla organica montmorillonita modificada con octadecilamina (O-MMT).

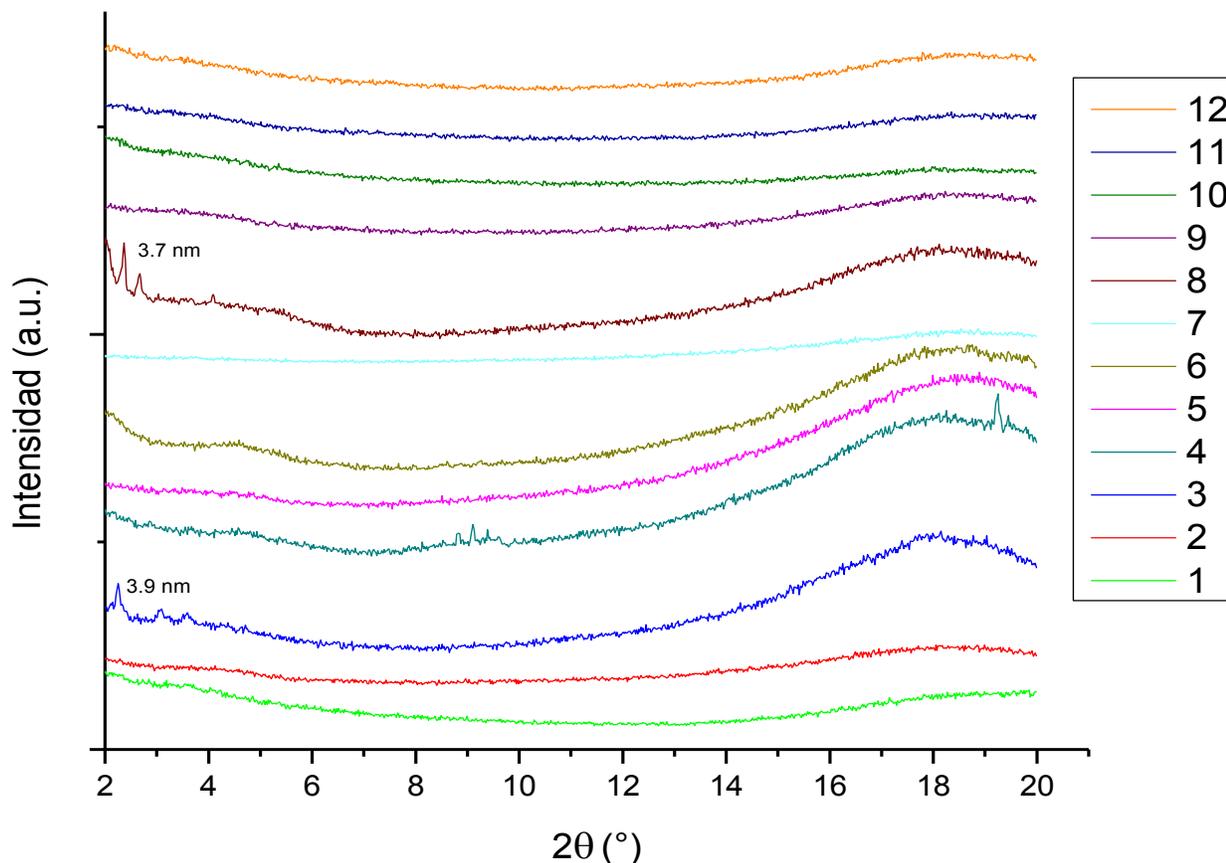


Figura 19. Espectros de DRX de las reacciones de los nanocompuestos telequéricos de hule natural en presencia de la O-MMT presentados en la tabla 11.

En la figura 19 se muestra los resultados obtenidos de las reacciones, en la reacción 3 y 8 se observa un incremento del espacio interlaminar, en la reacción 4 se ve claramente un desplazamiento de picos, mientras que en las demás reacciones se puede observar la ausencia de picos.

Este incremento del espaciado interlaminar o expansión a lo largo del eje c de la celda unitaria tiene su origen en la intercalación del polímero dentro de las galerías de la arcilla, lo que da lugar a la formación de los nanocompuestos. El desplazamiento a ángulos inferiores está relacionado con un incremento de la distancia media entre las laminillas de la arcilla; mientras que el ensanchamiento y reducción de intensidad, tiene relación con una cierta variabilidad en los valores de la distancia interlaminar que se atribuye a una exfoliación parcial de las laminillas.

En la mayoría de las reacciones se puede ver un mayor grado de exfoliación e incluso una exfoliación total ya que no se aprecia señal alguna [22-24].

3.4.4 Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo

En esta técnica se analiza la superficie de los nanocompuesto, la interacción interfacial entre la O-MMT y el HN, así como la morfología de los nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi. Cabe mencionar que la mayoría de los productos presentan una apariencia viscosa (algunos líquidos), por lo que fue difícil realizar esta técnica, mismo que se realizó mediante el análisis Gentle Beam (GB) en el microscopio FE SEM (JSM-7600F JEOL), la técnica trabaja en un modo de deceleración del haz de electrones, disminuye la carga de muestras no conductoras y mejora la topografía de la superficie. Es una técnica especial para este tipo de muestras.

En las figuras 20, 21, 22 ,23 y 24 se observa el hule natural, la arcilla (O-MMT) y las microestructuras de los nanocompuestos telequéricos respectivamente.

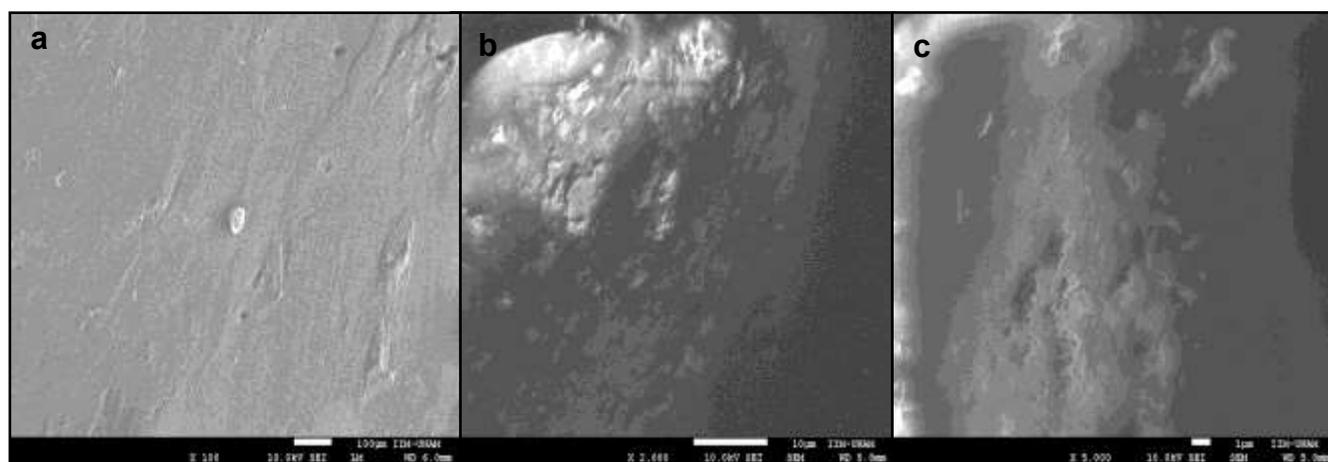


Figura 20. FE SEM del hule natural, a (100 µm, 10 kV, 100X), b (10 µm, 10 kV, 2,000X), c (1 µm, 10 kV, 100X).

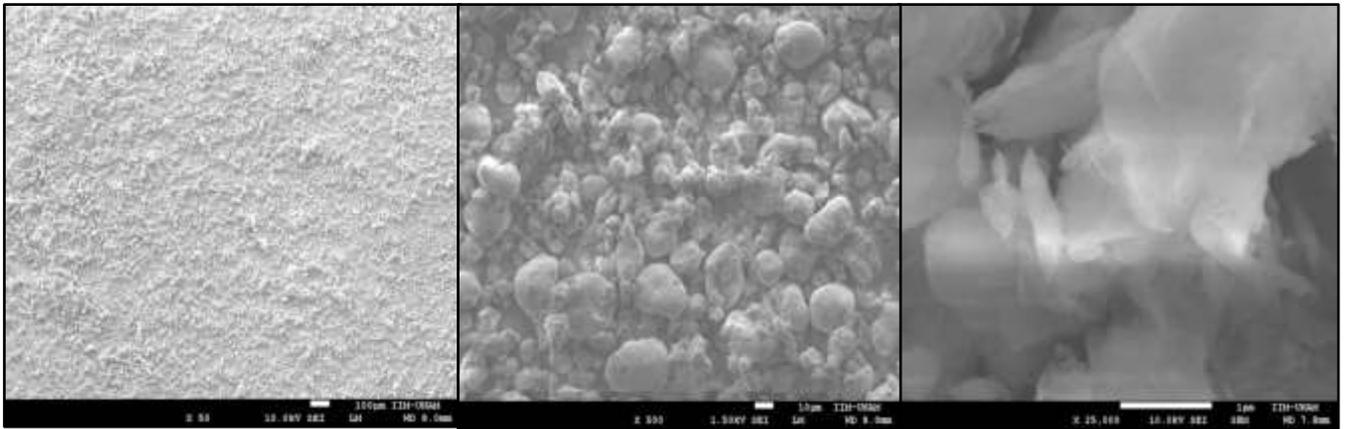


Figura 21. FE SEM de la arcilla orgánica modificada con octadecilamina (O-MMT), a (100 μm , 10 kV, 50X), b (10 μm , 1.5 kV, 500X), c (1 μm , 10 kV, 25,000X).

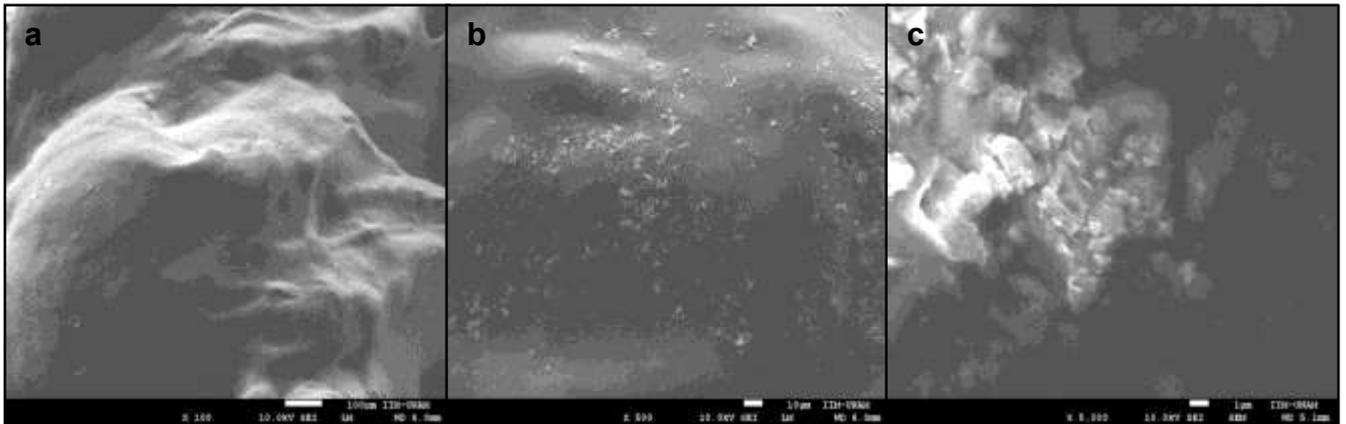


Figura 22. Nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos) con 1% de O-MMT, a (100 μm , 10 kV, 100X), b (10 μm , 10 kV, 500X), c (1 μm , 10 kV, 5,000X), reacción No. 1.

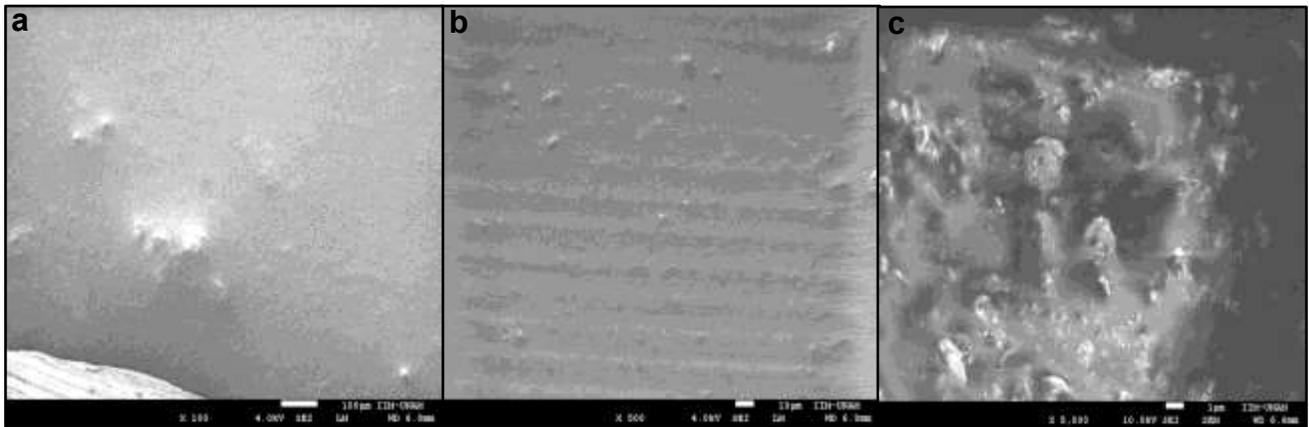


Figura 23. Nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos) con 3% de O-MMT, a (100 μm , 4.0 kV, 100X), b (10 μm , 4.0 kV, 500X), c (1 μm , 10 kV, 5,000X), reacción No. 4.

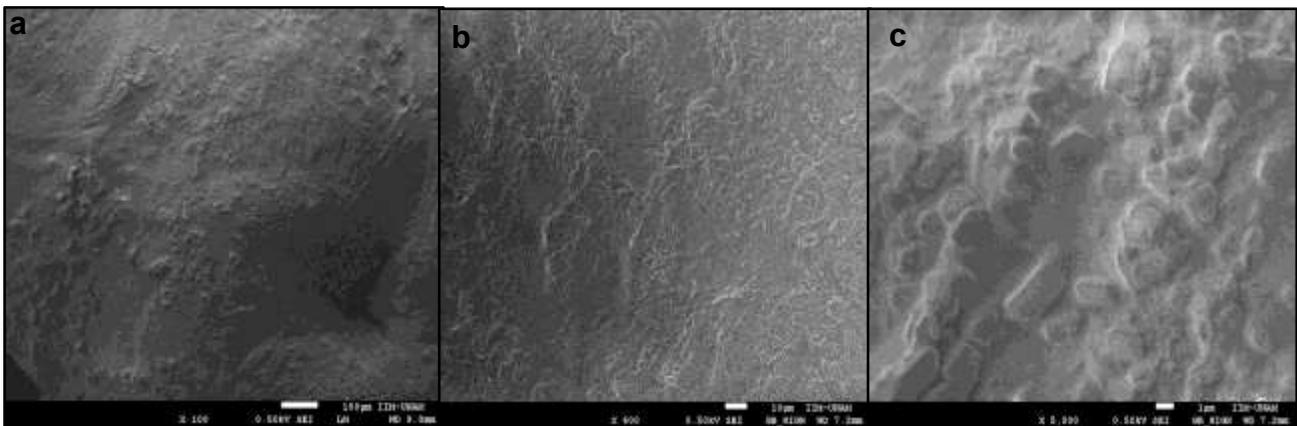


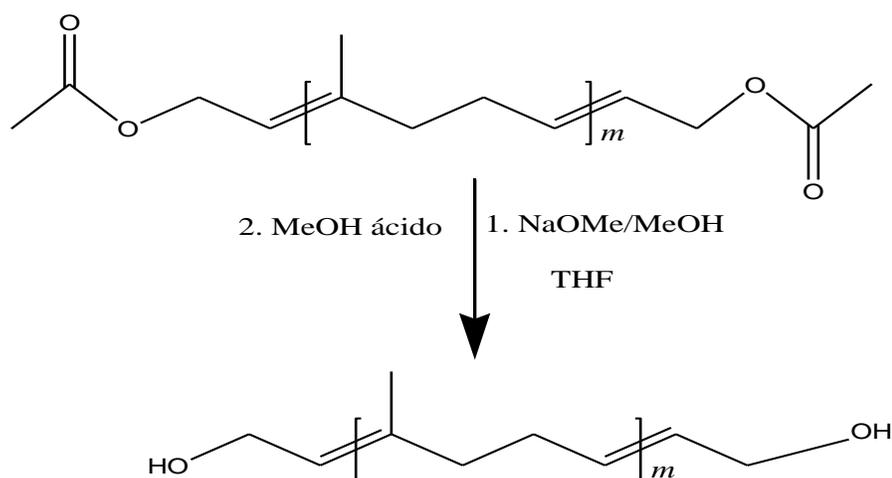
Figura 24. Nanocompuestos telequéricos (nanotelequéricos) con 3% de O-MMT, a (100 μm , 0.5 kV, 100X), b (10 μm , 0.5 kV, 600X), c (1 μm , 0.5 kV, 5,000X), reacción No. 12.

En la mayoría de las reacciones se obtuvieron nanocompuestos telequéricos exfoliados, en las imágenes de FE SEM de la figura 22 y 24 se observa la superficie de los nanocompuestos donde se ve una distribución uniforme de la arcilla en la matriz (HN), esto se debe a una fuerte interacción entre la arcilla y la matriz, así como a una mejor interacción interfacial y dispersión de la arcilla; en la figura 23 se observa una superficie más lisa lo cual se podría atribuir a una intercalación de la arcilla en el HN [24,121].

Por lo tanto se pueden comparar los resultados obtenidos por DRX, es decir, se obtuvieron nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi, obtenidos por reacciones vía metátesis del hule natural y la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno, en presencia de catalizadores de alquilideno y vinilideno de rutenio en presencia de la arcilla orgánica montmorillonita modificada con octadecilamina, usando dos porcentajes diferentes de MMT (1% y 3 %). En las reacciones con 1% y 3% de arcilla se obtuvieron nanocompuestos exfoliados e intercalados; esto debido a la interacción entre la arcilla y el hule.

3.5 Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos

El cambio de grupos *bis*-acetoxi a *bis*-hidroxi, se hizo de acuerdo al procedimiento descrito en el capítulo II, sección 2.4.5, para esto, se utilizó el producto obtenido de la reacción número 3, tabla 8, de estos nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi, el grupo terminal fue cambiado para obtener nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxi, como se muestra en el esquema 18, estos nanocompuestos tienen gran aplicación, ya que pueden ser empleados en la elaboración de adhesivos, aislantes, explosivos, además de que son un componente clave en la industria del poliuretano. También son precursores en síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y se emplean como agentes entrecruzantes.



Esquema 18. Síntesis de nanocompuestos hidroxitelequéricos a partir del HN y *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno como ATC, vía desprotección del grupo terminal acetoxi.

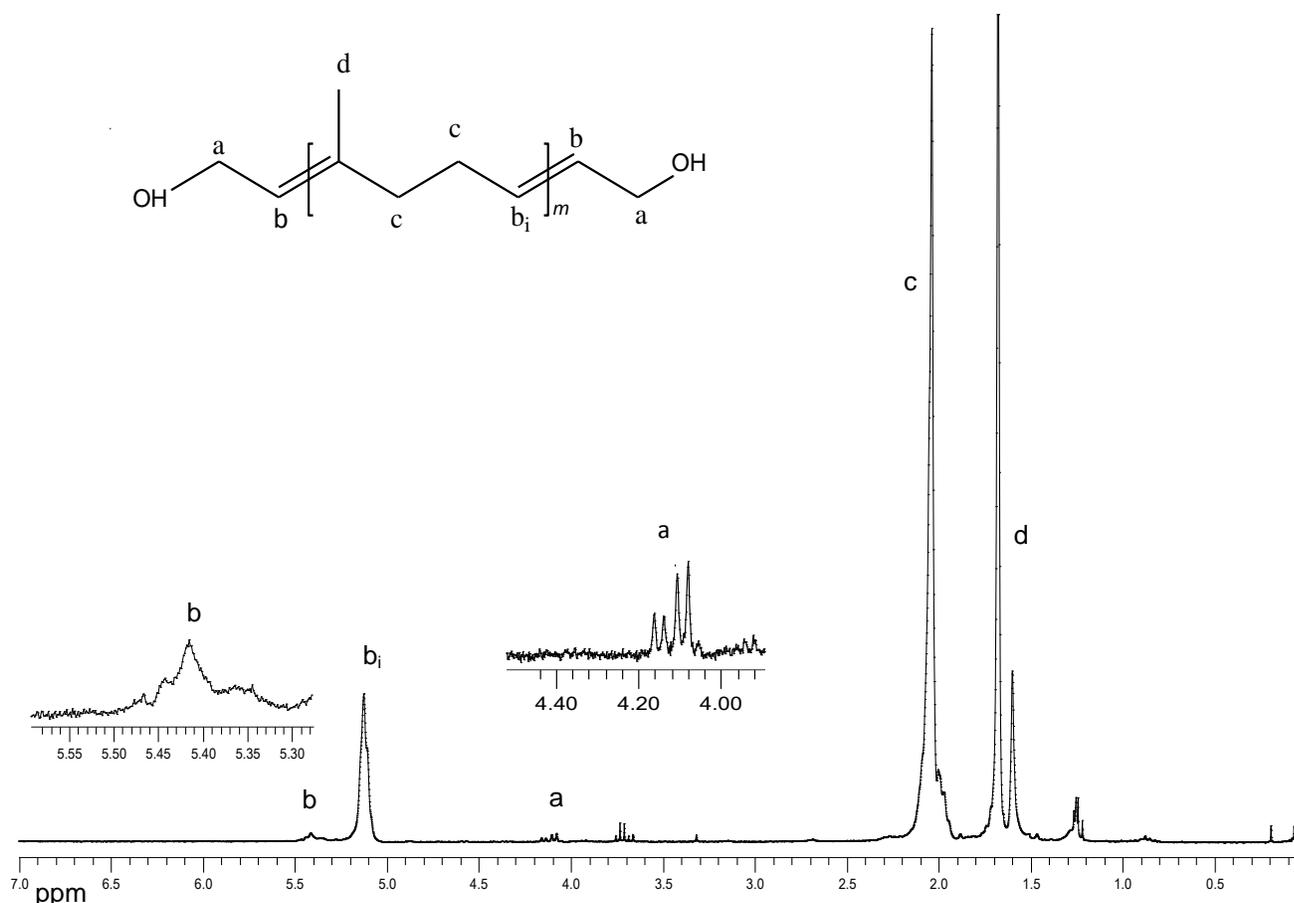


Figura 25. Espectro de ^1H -RMN de nanocompuesto hidroxitelequélidos (300 MHz, CDCl_3 , TMS), reacción No. 3.

Se verificó la estructura de los nanocompuestos telequélidos con grupos terminales *bis*-hidroxi con los espectros de ^1H -RMN. En el espectro de ^1H -RMN (figura 25) aparecen las señales características del compuesto, una perteneciente al protón olefínico ($\delta=5,12$ ppm (1H,s)) y otra del grupo CH_3 ($\delta=1,67$ ppm (3H,s)). Aparece además la señal de los grupos metilenos (CH_2) ($\delta=2,03$ ppm (4H,s)), y el grupo terminal *bis*-hidroxi: CH_2 $\delta=4.05$ - 4.15 ppm, el cual contiene isómeros *cis* y *trans*. Estructuras similares de oligómeros hidroxitelequélidos han sido reportadas [54].

La incorporación de la arcilla hace que los nanocompuestos a base de hule natural y arcilla tengan mejores propiedades (térmicas y mecánicas), debido a la fuerte interacción interfacial entre la arcilla y el hule natural [30, 121-123].

CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES

- La estructura química del hule natural de Tabasco (*Castilla elástica*) es una mezcla de poliisoprenos (PI): 55.5 % *trans*-1,4-PI, 40.5 % *cis*-1,4-PI y 4 % 3,4-PI, la cual es muy diferente al hule de la especie *Hevea brasiliensis* (> 99% *cis*-1,4-PI). Esto se ve reflejado en las propiedades térmicas y mecánicas de cada hule. El hule natural de Tabasco "*Castilla elástica*", endémico de México presenta diferentes propiedades térmicas con respecto al hule natural proveniente de las especies *Gutapercha* y *Hevea brasiliensis*, además es totalmente amorfo a temperatura ambiente y a bajas temperaturas; por lo cual puede tener aplicaciones importantes en lugares donde se alcanzan temperaturas bajas ya que este conservará sus propiedades a diferencia del hule *Hevea brasiliensis* que se cristaliza a bajas temperaturas.

El hule natural de Tabasco participó efectivamente en las reacciones vía metátesis. Actualmente, este no tiene aplicaciones, ni se comercializa, por lo que es un recurso natural renovable que se podría utilizar para obtener oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos, los cuales pueden ser utilizados como materia prima para la elaboración de biocombustibles y surfactantes (detergentes), así como para sintetizar oligómeros hidroxitelequéricos. Los cuales presentan un particular interés para la industria, ya que pueden ser empleados en la elaboración de adhesivos, aislantes, explosivos, además que son un componente clave en la industria del poliuretano; también pueden ser empleados como precursores en síntesis de copolímeros en bloque, polímeros reticulados y se emplean como agentes entrecruzantes, además de que el HNT podría ser utilizados para la síntesis de nanocompuestos telequéricos.

- A partir de los hules naturales de Tabasco (*Castilla elástica*) y Oaxaca (*Hevea brasiliensis*) se logró obtener oligómeros telequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil, con altos rendimientos vía degradación de metátesis, utilizando catalizadores a base de rutenio y las olefinas *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno y *cis*-1,4-dicloro-2-buteno como ATC. Los grupos terminales *bis*-acetoxi y *bis*-cloro alil pueden ser cambiados fácilmente a grupos terminales *bis*-hidroxi.
- Mediante la degradación vía metátesis del hule natural de Tabasco utilizando catalizador de alquilideno a base de rutenio y en presencia de metacrilato de metilo, maleato de dimetilo y maleato de dietilo como ATC, se obtuvieron oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos y *bis*-carbometoxi. Los oligómeros con grupos terminales ésteres metílicos pueden ser empleados como materia prima para la producción de biocombustibles y surfactantes (detergentes). Se logró controlar la estructura y el peso molecular de los oligómeros, así como la formación del dieno monomérico, por lo cual estas olefinas sí participan en reacciones de metátesis.
- Se obtuvieron nanocompuestos telequéricos “nanotelequéricos” vía reacción de metátesis, se logró controlar tanto el peso molecular, como la estructura de los nanocompuestos, a pesar de los distintos porcentajes de O-MMT empleados. La O-MMT no interfiere en el control del peso molecular de los oligómeros vía metátesis, ni provoca la desactivación del catalizador.

Los nanocompuestos telequéricos presentaron una excelente dispersión de la arcilla en la matriz oligomérica. Se comprobó la exfoliación de la O-MMT en el HN después de ser degradado vía metátesis. Una ventaja adicional

de los nanotelequéricos con grupos terminales *bis*-acetoxi es que estos grupos fueron cambiados a grupos *bis*-hidroxi en un medio básico, obteniendo así nanocompuestos telequéricos con grupos terminales *bis*-hidroxi, los cuales son de gran importancia en la industria del poliuretano, entre otras aplicaciones. Los nuevos compuestos pueden tener mejores propiedades mecánicas, térmicas, etc., debido a la incorporación de la arcilla y a la buena interacción interfacial con el hule natural.

Recomendaciones

- La demanda de productos a base de recursos renovables y productos procesados mediante química verde sigue creciendo, debido a esto sería más ventajoso poder reemplazar surfactantes, detergentes y combustibles derivados de productos petroquímicos, con componentes más versátiles, renovables, menos costosos y más amigables con el medio ambiente. Tales como el hule natural.

CAPÍTULO V. REFERENCIAS

- [1] **Comité estatal de sistema producto hule de Tabasco A.C.** “*Plan rector del comité estatal del sistema producto hule de tabasco A.C.*” Plan rector 2011.
- [2] **Van Beilen J. B., Y. Poirier**, *Critical Reviews in Biotechnology*, 2007, 27, 217-231.
- [3] **F. Vázquez , M. scheneider, T. pith and M.lambla**, *polymer international*, 1996, 41, 1-12.
- [4] **G. E. Rojo Martinez, J. J. Mata, J. Vargas Hernandez, D. J. Palma lopez, A. V. Martinez**, *Ra Ximhai*, 2005, 1, 81-110.
- [5] **E. Stokstad**, *Science*, 1999, 284, 1898-1899.
- [6] **D. Freidel, L. Schele, and J.parker**, *maya cosmos*, William Morrow, New York, 1993.
- [7] **P.Ortiz, M. Rodriguez**, Los espacios sagrados Olmecas: El Manatí, un caso especial, In los Olmecas en Mesoamerica, Citibank, Mexico. 1994, 69-91.
- [8] **D. Hosler, S. L. Buerkett, M. J. Tarkanian**, *Science*, 1999, 284, 1988-1991.
- [9] **R. F. Molina, J. M. Leshner Gordillo**, *Kuxulkab*, 2008, XV (27), 35-40.
- [10] **H. Rébora** , *Memorias de un Chiapaneco*, primera edición, editorial Katún, Mexico , 1982.
- [11] **T. K. Lim**, *Edible Medicinal and Non-Medicinal Plants*, 2012, 2, 476-483.
- [12] **H. Izquierdo Bautista, M. Domínguez Domínguez, P. Martínez, A Velázquez Martínez, V. Córdova Ávalos**, *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, 2011, 14(2), 513-524.
- [13] **Hung Yu Chen**, *Analytical Chemistry*, 1962, 34, 1793-1795.
- [14] **F. H. Larsen, T. Rasmussen, W. B. Pedersen, N. C. Nielsen, H. J. Jakobsen**, *Polymer*, 1999, 40, 7013-7017.
- [15] **Michael W. Duch and David M. Grant**, *Macromolecules*, 1970, 3, 165-174.
- [16] **R. A. Saunders and D.C. Smith**, *Jouarnal of Applied Physics*, 1949, 20, 953-965.
- [17] **N. Makhiyanov**, *Polymer Science*, 2012, 54, 69-80.
- [18] **Yiu-Wing Mai and Zhong-Zhen Yu**, *Polimer nanocomposites*, CRC press, first published 2006.
- [19] **Khairi Nagdi**, *Rubber as an Engineering Material*, Hanser Publishers, 1993.

- [20] **Kirk-Othmer**, Concise Encyclopedia of Chemical Technology, Editorial Wiley-Interscience, 4ta. ed. 2001.
- [21] **Mónica Ardanuy Raso**, Síntesis y caracterización de nanocompuestos de poliolefinas e hidróxidos dobles laminares, tesis doctoral, Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica de la Universidad Politécnica de Catalunya, 2007.
- [22] **M.A. López Machado, B. Herrero and M. Arroyo**, *Polymer International*, 2003, 52, 1070-1077.
- [23] **M.A. López Machado, B. Herrero and M. Arroyo**, *Polymer International* 2004, 53, 1766-1772.
- [24] **Qing-Xiu Jia, You-Ping Wu, Yi-Qing Wang, Ming Lu, Li-Qun Zhang**, *Composites Science and Technology*, 2008, 68, 1050-1056.
- [25] **Camila A. Rezende, Fabio C. Braganca, Telma R. Doi, Lay-Theng Lee, Fernando G. and Francois Boué**, *Polymer*, 2010, 51, 3644-3652.
- [26] **Y-L. Lu, F-Y. Ye, L-X. Mao, Y. Li, L-Q. Zhang**, *eXPRESS Polymer Letters*, 2011, 5(9), 1050-1056.
- [27] **Usuki A. and Okada A.**, *Mater Sci. Eng.* 1995, C3, 109-115.
- [28] **Jeffrey W. Gilman**, *Applied Clay Science*, 1999, 15, 31-49.
- [29] **J. Carretero González, H. Retsos, R. Verdejo, S. Toki, B. S. Hsiao, E. P. Giannelis and M. A. Lopez Manchado**, *Macromolecules*, 2008, 44, 6763-6772.
- [30] **Javier Carretero Gonzalez , Raquel Verdejo , Miguel Arroyo , Miguel Ángel Lopez Manchado**, *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, 2009, S2 (1), 33-34.
- [31] **Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, Harris Jr R, Manias E, Giannelis EP, Wuthenow M, Hilton D, Phillips SH.**, *Chemistry of Materials*, 2000, 12, 1866–1873.
- [32] **Morgan, A.B.; Gilman, J.W.**, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87, 1329-1338.
- [33] **D. Wang and C.A. Wilkie**, *Solid Mechanics and its Applications*, 2006, 14, 287-312.
- [34] **K.J. Ivin and J.C. Mol.** Olefin metathesis and Metathesis Polymerization. By Academic Press, 1997.
- [35] **T. J. Katz, J. Mc Ginnis**, *Journal of the American Chemical Society*, 1975, 97, 1592-15944.
- [36] **A. Maureen Rouhi**, *American Chemical Society*, 2002, 80, 34-38.
- [37] **Yuri V. Korshak, Mikchail A. Tlenkopatchev, Boris A. Dolgoplosk, Elena G. Avdeikina, Dimitry F.**, *Journal of Molecular Catalysis*, 1982, 15, 207–218.

- [38] **Mikhail A. Tlenkopachev, Adriana Barcenas, Serguei Fomine**, *Macromolecular Theory and Simulations*, 1999, 8, 581-585.
- [39] **Mikhail A. Tlenkopachev, Adriana Barcenas, Serguei Fomine**, *Macromolecular Theory and Simulations*, 2001, 10, 441-446.
- [40] **W. Ast, K. Hummel**, *Naturwis*, 1970, 57, 545.
- [41] **W. Ast, K. Hummel**, *Makromol. Chem.* 1973, 39, 166.
- [42] **Mikhail A. Tlenkopachev, Adriana Barcenas, Serguei Fomine**, *Macromolecular Theory and Simulations*, 2001, 10, 729-735.
- [43] **Selena Gutiérrez, Sergio Martínez V. Mikhail A. Tlenkopachev**, *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83, 149-156.
- [44] **W. Buchowicz, J. C. Mol**, *Journal of Molecular Catalysis A.*, 1997, 148, 97-103.
- [45] **S.T. Nguyen, R. H. Grubbs**, *Chem.*, 1993, 115, 9858-9859.
- [46] **Tina M. Trnka, R. H. Grubbs**, *Acc. Chem. Res.*, 2001, 34, 18-29.
- [47] **S. W. Craig, J. A. Manzer, E. B. Couhlin**, *Macromolecules*, 2001, 34, 7929.
- [48] **J. C. Marmo, K. B. Wagener**, *Macromolecules*, 1993, 26(8), 2137-2138.
- [49] **J. C. Marmo, K. B. Wagener**, *Macromolecules*, 1995, 28, 2602-2606.
- [50] **V. Lapinte, L. Fontaine, V. Montembault, I. Campistron, D. Reyx**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2002, 190, 117-129.
- [51] **Selena Gutiérrez F.**, Degradación controlada de hule natural via reacción de metatesis por catalizadores de alquilidenos de rutenio, tesis de maestría, UNAM, 2008.
- [52] **J. McMurry**, Química orgánica, ed. Iberoamericana, 1995, 1163-1174.
- [53] **M. A. Hillmyer, S. T. Nguyen, R. H. Grubbs**, *Macromolecules*, 1997, 30, 718-721.
- [54] **R. M. Thomas and R. H. Grubbs**, *Macromolecules*, 2010, 43, 3705-3709.
- [55] **C. W. Bielawski, O. A. Scherman, R. H. Grubbs**, *Polymer*, 2001, 42, 4939-4945.
- [56] **F. Lucas, F. Peruch, S. Carlotti, A. Deffieux, A. Leblanc, Ch. Boisson**, *Polymer*, 2008, 49: 4935-4941.
- [57] **L. M. Pitet and M. A. Hillmyer**, *Macromolecules*, 2009, 42, 3674-3680.
- [58] **N. Kébir, G. Morandi, I. Campistron, A. Laguerre, J. F. Pilard**, *Polymer*, 2005, 46(18), 6844-6854.

- [59] **N. Kébir, I. Campistron, A. Laguerre, J. F. Pilard, C. Bunel, J. Pierre**, *Polymer*, 2005, 46(18), 6869-6877.
- [60] **T. M. Kurth, R. A. Kurth, R. B. Turner and L. P. Kreifels**, 2006. US 7084230.
- [61] **Ekasit Ananchaowong**, Synthesis and characterization of cis-1,4-polyisoprene-based polyurethane coatings; study of their adhesive properties on metal surface, tesis doctoral, universidad de "DU MAINE", Francia 2011.
- [62] **J. C. Mol**, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2004, 213, 39-45.
- [63] **R. R. Schrock**, *Tetrahedron*, 1999, 55, 8141-8153.
- [64] **Robert H. Grubbs**, Handbook of metathesis, Wiley-VCH, 2003.
- [65] **Rouhi, A. M.** *Chemical & Engineering News*, 2002, 80, 34-38.
- [66] **P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R.H. Grubbs**, *Angewandte Chemie International Editon in English*, 1995, 34, 2039–2041.
- [67] **P. Schwab, R.H. Grubbs, J. W. Ziller**, *Journal American Chemical Society*, 1996, 118, 100–110.
- [68] **M. Scholl, T. M. Trnka, J. P. Morgan, R. H. Grubbs**, *Tetrahedron Letters*, 1999, 40, 2247-2250.
- [69] **M. Scholl, S. Ding, C.W. Lee, R. H. Grubbs**, *Organic Letters*, 1999,1, 953-956.
- [70] **M. I. Bruce, A. G. Swincer**, *Advances in Organometallic Chemistry*, 1983, 22, 59.
- [71] **Y. Wakatsuki, N. Koga, H. Yamazaky, K. Morokuma**, *Journal American Chemical Society*, 1994, 116, 805-811.
- [72] **Y. Wakatsuki, H. Yamazaky, N. Kumegawa, T. Satoh and J. Y. Satoh**, *Journal American Chemical Society*, 1991, 113, 9604-9610.
- [73] **M. A. Tlenkopatchev, A. Barcenos and H. Joachin**. Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts. 5th Pacific Polymer Conference, 1997, 451.
- [74] **V. G. Maya, A. P. Contreras, M. A. Canseco, M. A. Tlenkopatchev**, *Reactive and Functional Polymers*, 2001, 49, 145-150.
- [75] **A. P. Contreras, A. M. Cerda, M. A. Tlenkoparchev**, *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002, 203, 1811-1818.
- [76] **A. Martínez, S. Gutiérrez, M.A.Tlenkopatchev**, Patente MX/a/2012/006858.
- [77] **Araceli Martínez Ponce**, Sintesis y aplicaciones de nuevos catalizadores de vinilidenos de rutenio en procesos de degradacion de hules industriales, tesis doctoral, UNAM, 2012.

- [78] **Preguntas y respuestas más frecuentes sobre biocombustibles**, Instituto Interamericano de Cooperación para la Agricultura (IICA), San José, Costa Rica, 2007.
- [79] **M. Hernández y J. Hernández**, *Elementos*, 2008, 71, 15-18.
- [80] **F. Serna, L. Barrera, H. Montiel**, *J. Technol Manag. Innov.*, 2011, 6, 100-114.
- [81] **Asfaltos Energéticos S.A. de C.V.** patente MX PA04005349 A1, 2005.
- [82] **Sharma, M.** patente US 0094890 A1, 2007.
- [83] **Pesquera Pacific Star S.A.** patente CLP 02534, 2005.
- [84] **Bhat, R. N.** patente US 0260078 A1, 2007.
- [85] **Ciciulla, J.** patente 0023353 A1, 2011.
- [86] **Haas, M. J., Bloomer, S., Scott, K.** patente 6399800, 2002.
- [87] **Wimmer, T.** patente US 5399731, 1995.
- [88] **Tomashino Katsuhiko, T., Kiyoshi, K.** patente JP 206770, 2005.
- [89] **Lin, V., Shang-Yi.** World patent WO 049979 A1, 2008.
- [90] **A. Benavides, P. Benjumea, V. Pashova**, *Dyna*, 2007, 74(153), 141-150.
- [91] **P. Solano, J. Moncada, C. Cardona, O. Simon**, *Redalyc*, 2008, 44(151), 84-92.
- [92] **G. de Paula, L. Cristian**, *UNISCI Discussion Pappers*, 2009, 20, 60-77.
- [93] **N. Aimaretti, L. Intilángo, A. Clementz, C. Yori**, *Invenio*, 2008, 11(20), 137-144.
- [94] **Omar Maserá, Nicolás R. M., Ignacio L., Luiz Augusto H., Isaias C. M., Sergio C. T., Daniela Thrän, Oliver Probst, Michael Weber, Franziska Müller-Langer**, Potenciales y Viabilidad del Uso de Bioetanol y Biodiesel para el Transporte en México, editorial Sener/ BID/ GTZ, México, D.F. 2006.
- [95] **Miguel Vargas González**, Biodiésel, Dirección de Ahorro de Energía en el Transporte, Conae, 2007.
- [96] **M. Chauvet, R. González**, *El cotidiano*, 2008, 23(147), 51-61.
- [97] **M. Johnston and T. Holloway**, *Environmental Science and Technology*, 2007, 41(23), 7967-7973.
- [98] **Widayat, A. D. Kalista Wibowo, Hadiyanto**, Proceeding of International Conference on Chemical and Material Engineering, Indonesia, 2012.
- [99] **A.S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan**, *Fuel*, 2005, 84, 335-340.

- [100] **Suzana Yusup, Modhar Khan**, *Biomass and Bioenergy*, 2010, 34(10), 1523-1526.
- [101] **M. Satyanarayana and C. Muraleedharan**, *International Journal of Green Energy*, 2010, 7, 84-90.
- [102] **O.E. Ikwuagwu, I.C. Ononogbu, O.U. Njoku**, *Industrial Crops and Products*, 2000, 12, 57-62.
- [103] **J. L. Salager y A. Fernández**, *Surfactantes Generalidades y Materias primas*, Cuaderno FIRP No. 301PP, editado por Laboratorio FIRP, Universidad de los Andes, Venezuela, 2004.
- [104] **Siegfried Warwel, F. Brüse, Ch. Demes, M. Kunz, M. Rüschen Klass**, *Chemosphere*, 2001,43, 39-48.
- [105] **Anastasiya Rybak and Michael A. R. Meier**, *Green Chemistry*, 2007, 9, 1356-1361.
- [106] **F. J. Carrión**, *Los Polímeros en Formulaciones Detergentes*, Boletín intexter (U.P.C.), 1998, 113, 55-60.
- [107] **Selena Gutiérrez F.**, *Degradación de hules y desechos industriales a base de hule vía metátesis usando catalizadores de nueva generación*, tesis de doctorado, UNAM, 2011.
- [108] **H. Mooibroek and K. Cornish**, *Appl. Microbiol Biotechnol*, 2000, 53, 355-365.
- [109] **P.M. Priyadarshan**, *Genome Mapping and Molecular Breeding in Plants*, 2007, 6, 143-174.
- [110] **David. R. Burfield and Kooi-Ling Lim**, *Macromolecules*, 1983, 16, 1170-1175.
- [111] **David R. Burfield**, *Polymer*, 1984, 25, 1823-1826.
- [112] **David R. Burfield**, *Polymer*, 1987, 28, 907-910.
- [113] **M. R. Miner, D. W. Berzins and J. K. Bahcall**, *Journal of Endodontics*, 2006, 32, 683-686.

- [114] **C. M. Ferreira, E. D. Gurgel, J. B. Araujo, R. C. Monteiro, J. P. Andrade, B. P. Figueiredo, F. J. De souza**, *Braz Oral Res*, 2007, 21, 29-34.
- [115] **Selena Gutiérrez, Mikhail A. Tlenkopatchev**, Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009, S1 (4), 1463-1467.
- [116] **Mikhail A. Tlenkopatchev, Selena Gutiérrez**, Química Sostenible. Metátesis de hules y aceites naturales, editorial académica española, Saarbrücken, Alemania, 2013.
- [117] **H. Katayama, H. Urushima, F. Ozawa.**, *Journal of Organometallic Chemistry*, 1999, 606, 16-25.
- [118] **S. Gutiérrez, A. Fulgencio, M. A. Tlenkopatchev**, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2006, 38, 383-387.
- [119] **S. Gutiérrez, S. Martínez V., M. A. Tlenkopachev**, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 2004, 36, 29-36.
- [120] **S. Fomine, M. A. Tlenkopatchev**, *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, 691, 5189-5196.
- [121] **Lin guangyi, Gao benfa ,Wang Chuansheng** , *Advanced Materials Research*, 2011, 221, 200-204.
- [122] **T. P. Mohan, Job Kuriakose, K. Kanny**, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, 17, 261-270.
- [123] **Javier Carreteron González, Haris Retsos, Raquel Verdejo, Shigeyuki Toki, Benjamin S. Hsiao, Emmanuel P. Giannelis, and Miguel A. López-Manchado**, *Macromolecules*, 2008

CAPÍTULO VI. ANEXOS

ANEXO A

ESPECTROS DE RMN

Espectros de resonancia magnética nuclear de ^1H , ^{13}C .

1.	Hule natural de Tabasco (HNT)	117
2.	Hule natural de Oaxaca (HNO)	117
3.	Hule natural de Guatemala (HNG)	118
4.	<i>Cis</i> -1,4-diacetoxi-2-buteno	120
5.	<i>Cis</i> -1,4-dicloro-2-buteno	120
6.	Metacrilato de metilo	121
7.	Maleato de metilo.....	121
8.	Maleato de dietilo.....	122

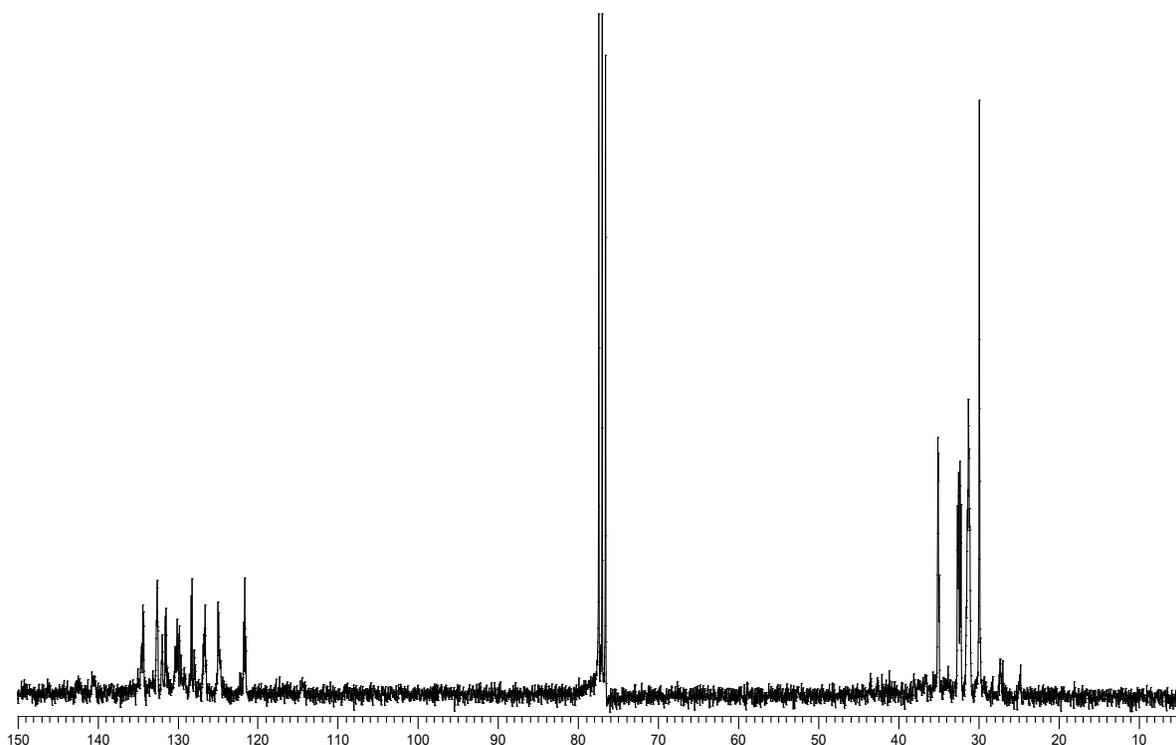


Figura 1. Espectro de ^{13}C -RMN (300 MHz, CDCl_3 , TMS) para el hule natural de Tabasco (HNT).

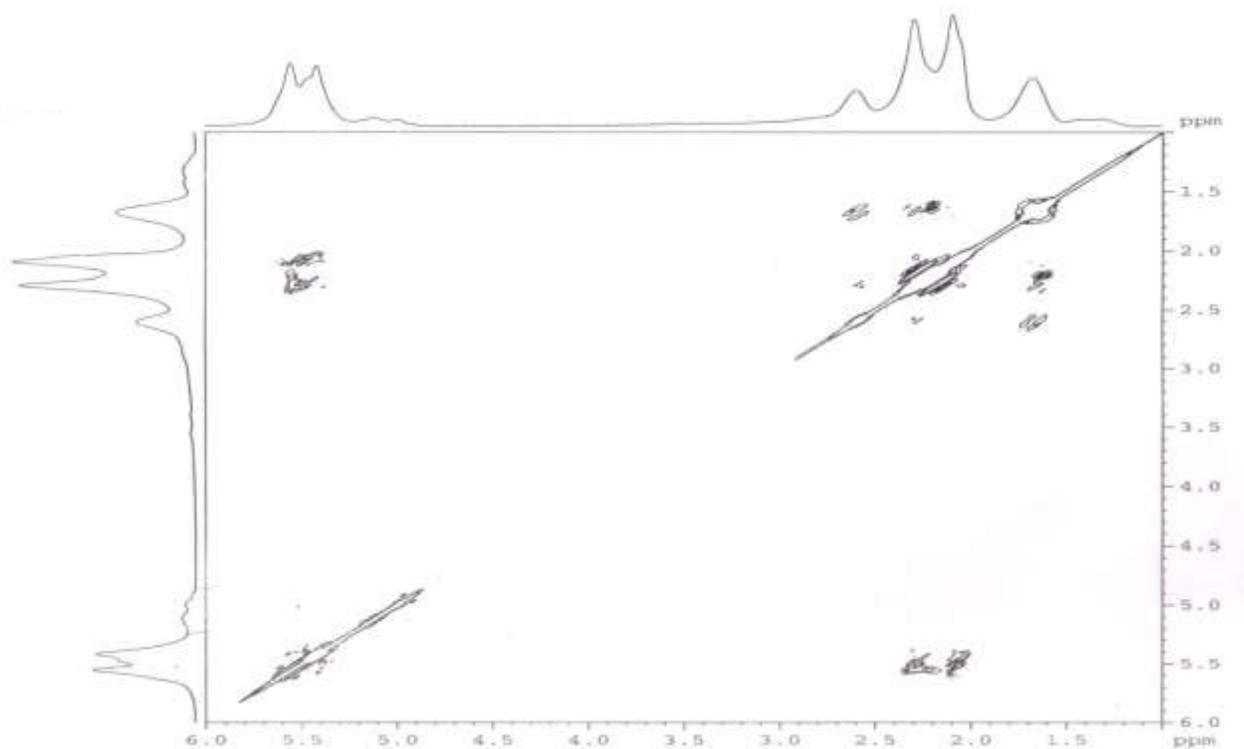


Figura 1. Espectro de ^1H -COSY (300 MHz, CDCl_3 , TMS) para el hule natural de Tabasco (HNT).

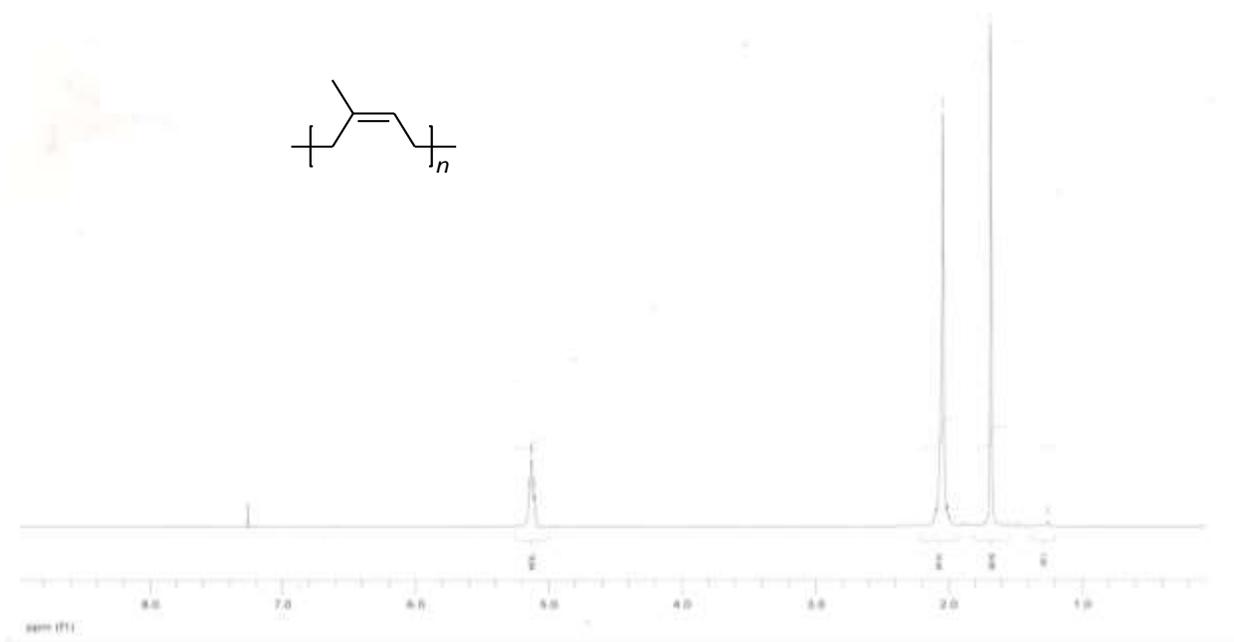


Figura 2. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) del hule natural de Oaxaca (HNO).

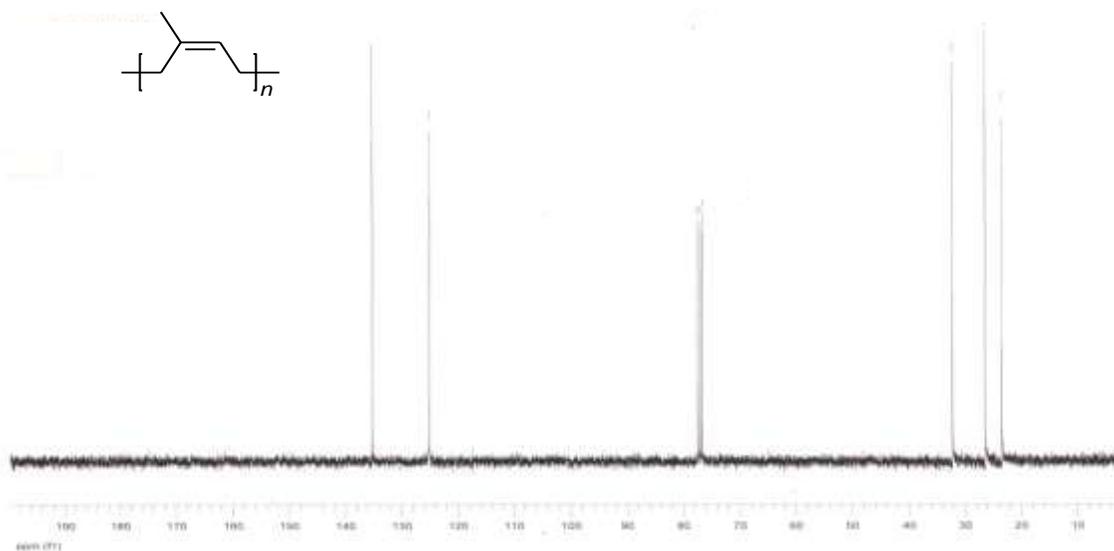


Figura 2. Espectro de ¹³C-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) del hule natural de Oaxaca (HNO).

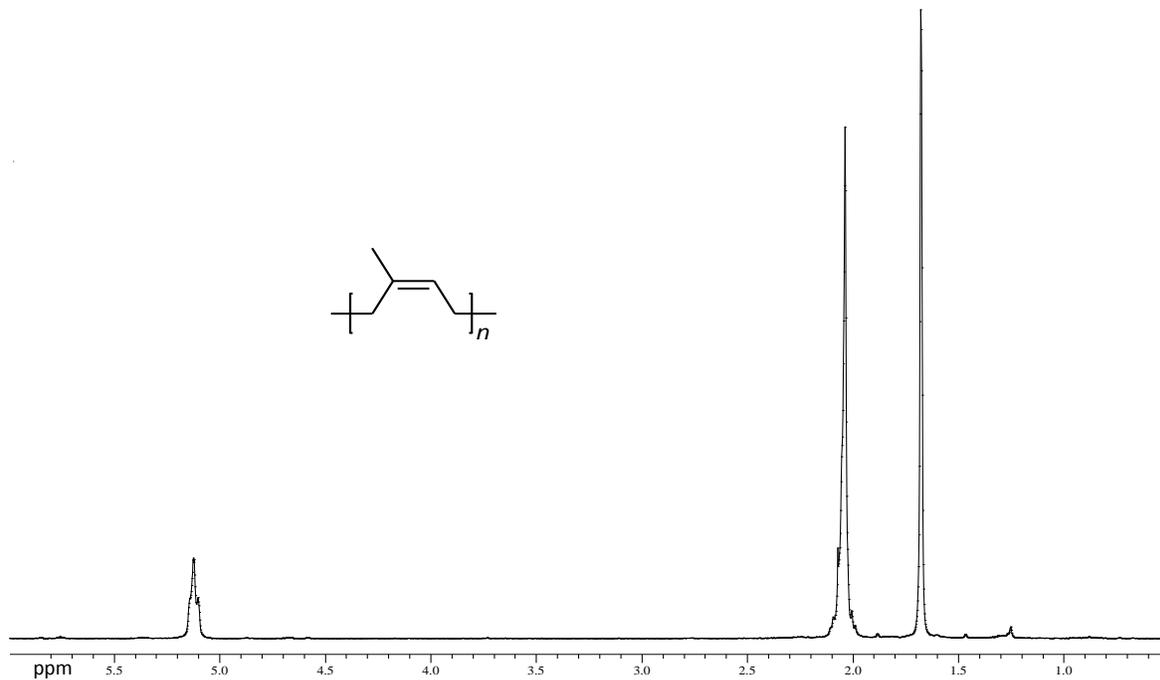


Figura 3. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) del hule natural de Guatemala (HNG).

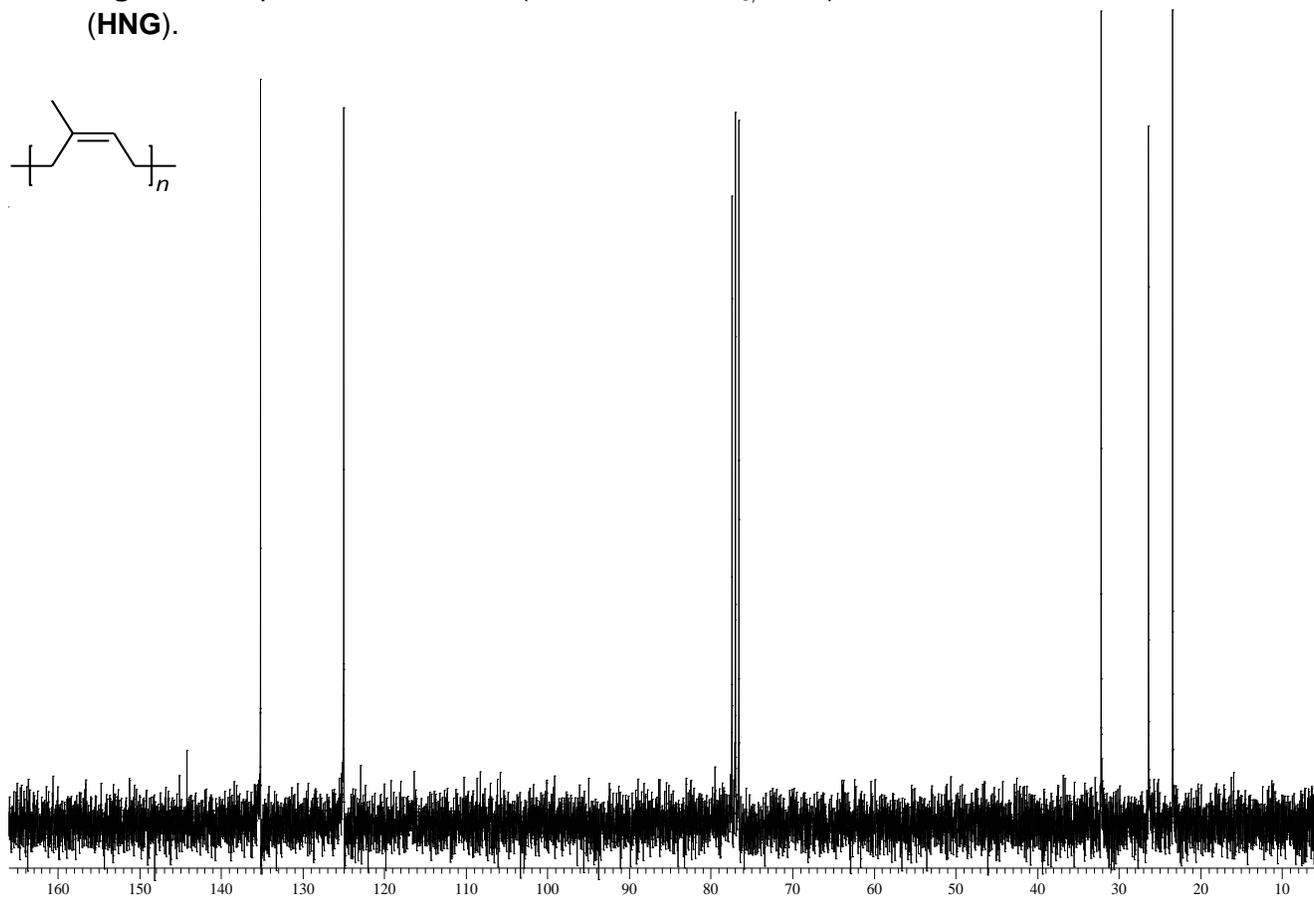


Figura 3. Espectro de ¹³C-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) del hule natural de Guatemala (HNG).

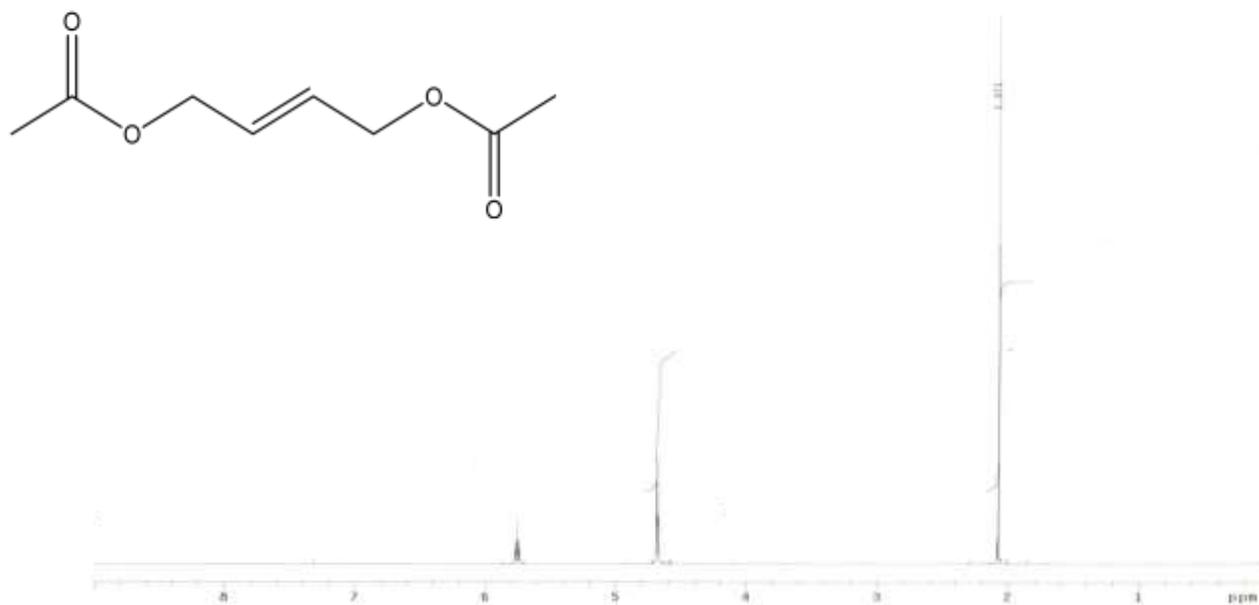


Figura 4. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) de la olefina *cis*-1,4-diacetoxi-2-buteno.

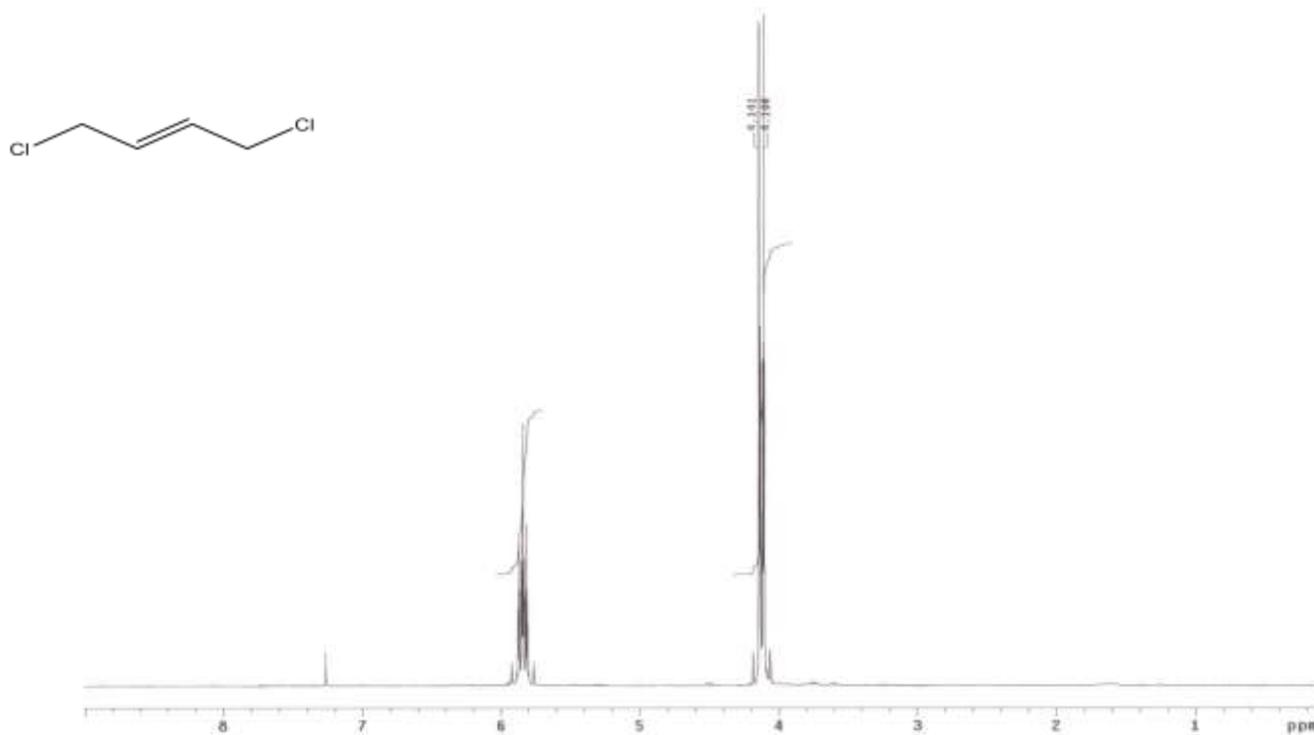


Figura 5. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) de la olefina *cis*-1,4-dicloro-2-buteno.

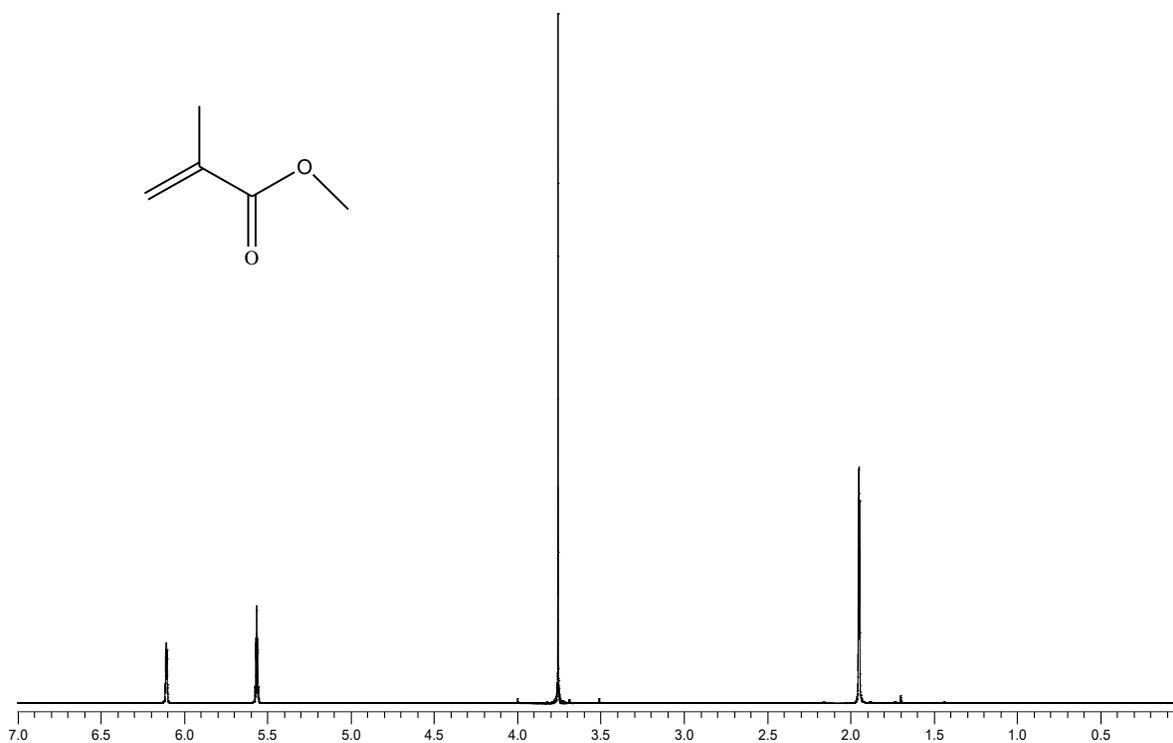


Figura 6. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) de la olefina metil metacrilato.

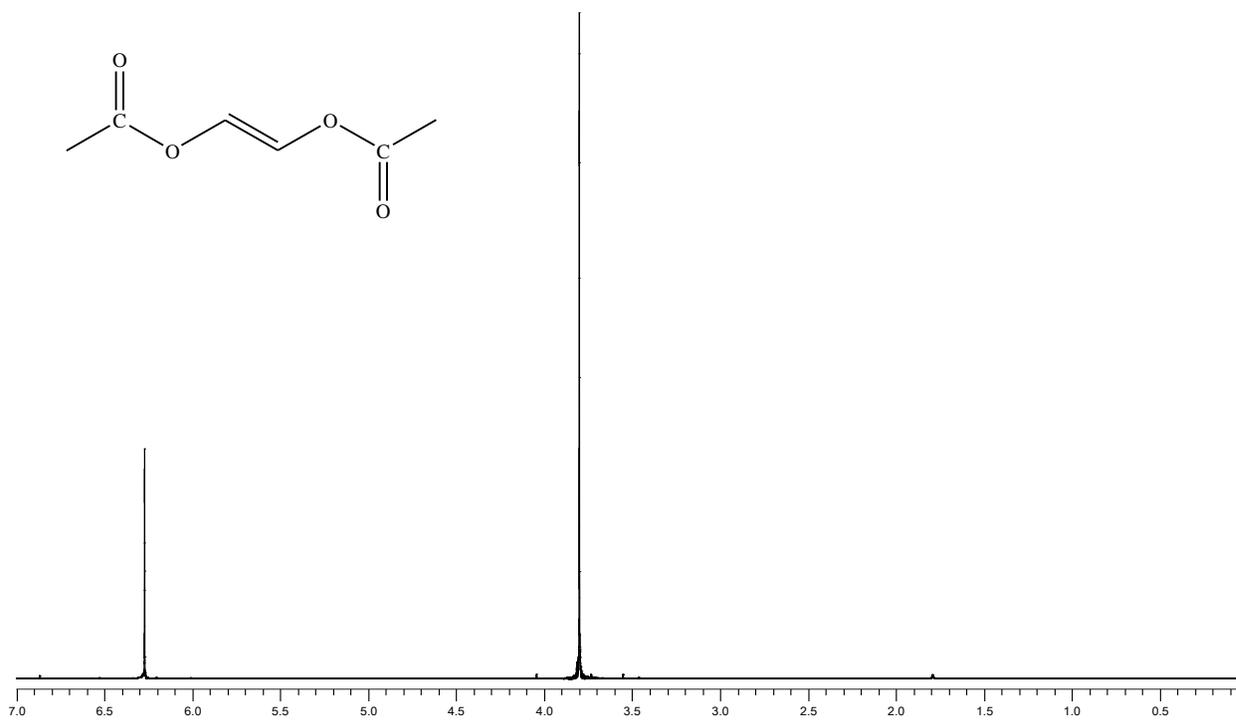
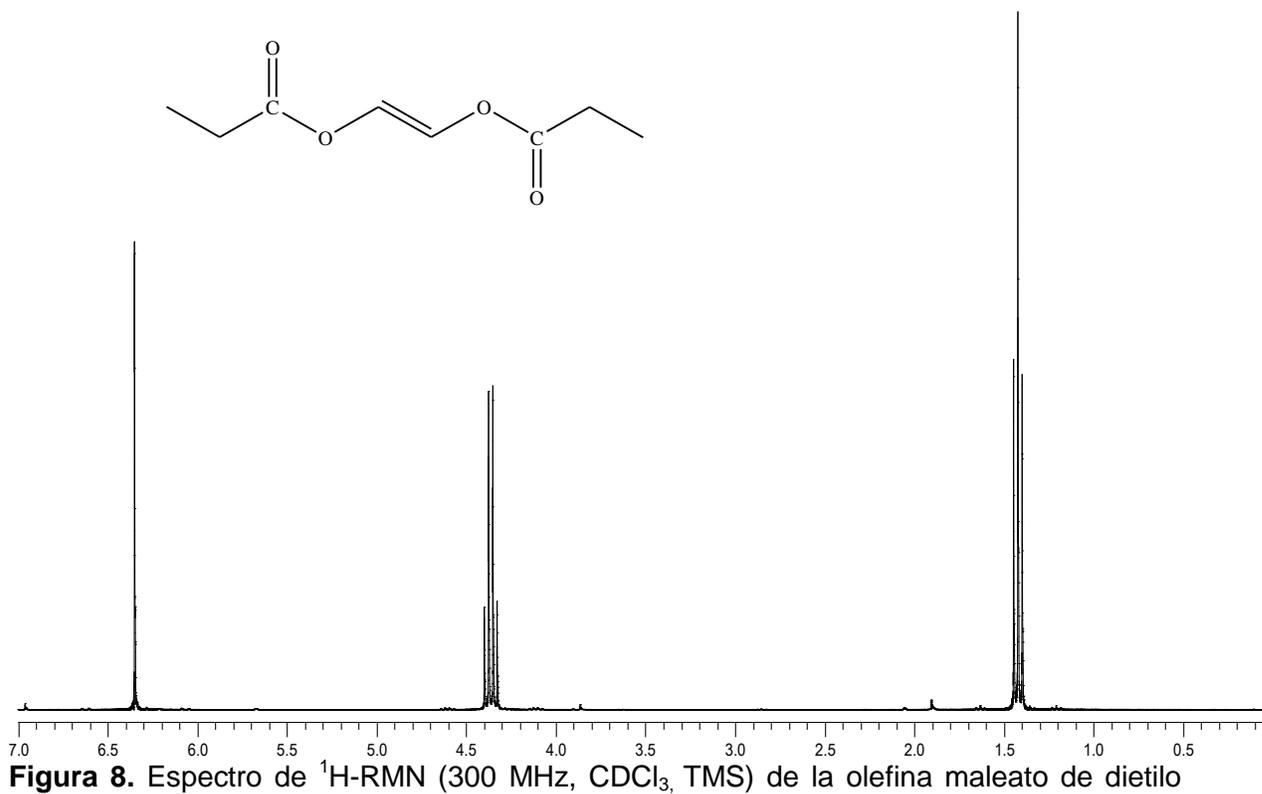


Figura 7. Espectro de ¹H-RMN (300 MHz, CDCl₃, TMS) para la olefina maleato de dimetilo.





Árbol del hule (*Hevea brasiliensis*).



Árbol del hule (*Castilla elástica*).



Extracción del látex.



Hule natural (coagulado y seco).