



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

(DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS DE COPOLÍMEROS INDUSTRIALES DE BUTADIENO-
ESTIRENO UTILIZANDO VINILIDENOS DE RUTENIO)

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA:

Químico ALFONSO HAMAL ORTIZ RAMÍREZ

DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV

INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES (IIM) UNAM.

CIUDAD UNIVERSITARIA, CDMX.

JUNIO 2017



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS

**DEGRADACIÓN VÍA METÁTESIS DE COPOLÍMEROS INDUSTRIALES DE
BUTADIENO-ESTIRENO UTILIZANDO VINILIDENOS DE RUTENIO**

**TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE**

MAESTRO EN CIENCIAS

PRESENTA

Químico ALFONSO HAMAL ORTIZ RAMÍREZ



México, CDMX.

2017

JURADO ASIGNADO

Presidente	Dra. Sofía Guillermina Burillo Amezcua (ICN)
Vocal	Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ)
Vocal	Dr. Modesto Javier Cruz Gómez (FQ)
Vocal	Dr. Jorge Arturo Aburto Anell (IMP)
Secretario	Dra. Lioudmila Fomina (IIM)

TUTOR DE TESIS:

DR. MIKHAIL A. TLENKOPATCHEV

El trabajo de investigación aquí presentado se realizó en el laboratorio de procesamiento de polímeros del instituto de investigaciones en materiales (L-C215) de UNAM

Algunos de los resultados fueron presentados en:

Congreso internacional 2015

International Conference on Polymers and Advanced Materials POLYMAT -2015
Oaxaca, México.

Cartel titulado *“Metathesis degradation of styrene-butadiene random copolymer with mandarin oil”*

Congreso nacional 2015

QuimiUNAM
Universidad nacional autónoma de México
Ciudad de México, México.

Cartel titulado *“Degradation of industrial styrene-butadiene random copolymer via metathesis catalyzed by ruthenium-vinylidene and -alkylidene complexes”*

Congreso internacional 2014

21 Conferencia de Química.
Universidad de oriente.
Santiago de cuba, Cuba.

Cartel titulado *“Degradación del copolímero industrial al azar estireno—butadieno vía metátesis catalizada por complejos de rutenio”*

AGRADECIMIENTOS

Los más sinceros agradecimientos a:

- Dr. Mikhail A. Tlenkopatchev por su valioso apoyo en la dirección de ésta investigación.
- A las Doctoras Selena Gutiérrez Flores, Araceli Martínez Ponce y al Doctor Jorge Cruz Morales por todo el apoyo brindado durante la investigación.
- Al Instituto de Investigaciones en Materiales IIM y Facultad de Química FQ de la UNAM por las facilidades otorgadas.
- A Alejandrina Acosta y Salvador López, por su colaboración en las determinaciones realizadas, fundamentales en el desarrollo de éste trabajo.
- Al CONACyT por la beca otorgada para la realización de esta investigación. Beca número 335794
- Al posgrado en ciencias químicas por todo el apoyo otorgado, principalmente a Josefina Tenopala y Gumaro Viacobo.

AGRADECIMIENTOS

- A mis padres Irma y Francisco porque siempre estuvieron y están brindando todo su apoyo y amor incondicional.
- A mi esposa, Elizabeth, por su incomparable apoyo en todo, y a su familia.
- A mis hermanos, Marco, Ulises y Francisco, quienes siempre (a su manera) estuvieron forjando e impulsando gran parte de lo que soy y de lo que he logrado.
- A todos mis compañeros y amigos Araceli Martínez, Selena Gutiérrez, Jorge Cruz, Manuel Burelo, Daniel Zarate, Miguel Tapia, Chucho Gallegos, Paola Romero, Mariana Soto, Berenice Torres, Mitzi P, Pedro Salas, Tere Flores, Gaby, Rox. Erick Ramírez.
- Y un saludo muy especial al ahora famoso Doctor Mauricio Maldonado porque él, (sin saberlo) es parte vital de todo esto, tan solo por su amabilidad y tiempo proporcionado.

Para Citlalli, con todo el cariño del mundo
Solo para que tengas al menos un buen ejemplo
Y sigas un buen camino lleno de felicidad verdadera.
Nunca te des por vencida.

GRACIAS

“La educación es el arma más poderosa para cambiar el mundo”

Nelson Mandela

ÍNDICE

Agradecimientos	i
Índice	ii
Glosario	iv
Capítulo 1	
Justificación	1
Hipótesis	3
Objetivos	4
Capítulo 2	
Antecedentes	5
Reacción de metátesis	5
Catalizadores para metátesis	7
Hules industriales	12
a- Polibutadieno	13
Obtención del polibutadieno	13
Usos del polibutadieno	14
b- Copolímero estireno butadieno (SBR)	14
Obtención de SBR	14
Usos del SBR	15
c- Llantas	16
Vulcanización	17
Problemas de contaminación	18
Métodos de reciclaje	19
Capítulo 3	
Sección experimental	23
Equipo	23
Análisis Elemental	23

Índice de cetano	23
Caracterización	24
Catalizador Vinilideno (III)	24
Aceite de mandarina	25
β -pineno	25
<i>d</i> -limoneno	25
Maleato de dimetilo	26
Maleato de dietilo	26
Metacrilato de metilo	26
Aceite de aguacate	26
Metodología	27
Síntesis de catalizador Vinilideno (III)	27
Degradación de SBR	28
Degradación de hule de llanta	28
Capítulo 4	
Resultados	29
Síntesis y caracterización del catalizador vinilideno (III)	29
Degradación del copolímero SBR con olefinas altamente funcionalizadas	31
Degradación del copolímero SBR empleando Aceites esenciales	40
Degradación de llanta de desecho vía metátesis Catalizada por complejos de rutenio	52
a- Olefinas altamente funcionalizadas	55
b- Aceites esenciales	58
c- Aceite vegetal	61
Biocombustibles	62
Conclusiones	66
Referencias	68

Glosario

ABS	Copolímero acrilonitrilo
ADMET	Metátesis de dienos acíclicos
ATC	Agente de transferencia de cadena
<i>t</i> -Bu	<i>tert</i> -butil
CDCl ₃	Cloroformo deuterado
Cy	Ciclohexil
DEM	Maleato de dietilo
DMM	Maleato de dimetilo
FT-IR	Espectroscopía de infrarrojo
GC-MS (EI)	Cromatografía de gases acoplado a la espectrometría de masas por impacto electrónico
GPC	Cromatografía de permeación en gel
HN	Hule natural
NHC	Carbeno <i>N</i> -heterocíclico
MMA	Metacrilato de metilo
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
PPh ₃	Trifenilfosfina
PCy ₃	Triciclohexilfosfina
¹ H-RMN	Resonancia magnética nuclear de protón
¹³ C-RMN	Resonancia magnética nuclear de carbono
¹⁹ F-RMN	Resonancia magnética nuclear de flúor
ROMP	Polimerización por metátesis de apertura de anillo
SBR	Copolímero estireno-butadieno al azar
SBS	Copolímero estireno-butadieno en bloque
THF	Tetrahidrofurano
T _g	Temperatura de transición vítrea
TMS	Tetrametilsilano

Justificación

En la actualidad se elaboran más de 40,000 artículos a base de hule natural e industrial como el polibutadieno, el poliisopreno y el copolímero estireno-butadieno. Actualmente, la producción mundial de hule asciende a 27.6 millones de toneladas, de las cuales 9.2 millones de toneladas corresponden al hule natural (Cifras determinadas en el 2014). De la producción mencionada, el 70 % se destina a la elaboración de llantas. Generalmente, la mayoría de los materiales a base de hules (por ejemplo, las llantas) no reciben un tratamiento después de su uso, ocasionando serios problemas de contaminación a nivel mundial. Actualmente, no hay un método que permita reciclar estos materiales de una manera accesible y amigable con el medio ambiente. De acuerdo a las investigaciones realizadas en nuestro grupo de trabajo, el problema de reciclaje de los materiales a base de hules y los neumáticos, principalmente de copolímero estireno-butadieno podría ser solucionado sometiendo tales materiales a un proceso de degradación empleando catalizadores de metátesis, tales como los catalizadores de rutenio-vinilideno y rutenio-alquilideno anteriormente señalados. Gracias a la versatilidad y estabilidad que muestran los complejos de rutenio-vinilideno sintetizados, es posible degradar materiales de desecho para obtener productos que pueden ser empleados en la preparación de adhesivos, pinturas (pintura Prymer) y biocombustibles con alto valor comercial.

El desarrollo de una nueva generación de catalizadores ha sido investigada en nuestro grupo de trabajo. Los catalizadores de vinilideno de rutenio del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$, se caracterizan por ser complejos altamente activos, altamente estables a diversos grupos funcionales, al aire, a la humedad y a elevadas temperaturas; además de que pueden ser preparados a gran escala. La síntesis de estos catalizadores se realiza por una ruta accesible y de menor costo, la cual consiste en emplear a los acetilenos (de fácil obtención) como una fuente de carbenos; y por ello es posible su producción a gran escala. A diferencia de la síntesis de los catalizadores de alquilideno a base de rutenio que han sido obtenidos por Grubbs y Schrock (ganadores del premio Nobel de Química 2005), cuya síntesis implica el uso de diazocompuestos, como fuente de carbenos y ello condiciona a que en su

preparación se empleen grandes cantidades de disolvente. Además, los diazocompuestos son muy inestables, por lo que la síntesis llega a ser peligrosa y costosa.

Por otro lado, las sociedades actuales demandan una gran cantidad de recursos naturales, renovables y no renovables, para producir materiales que el ser humano necesita. Sin embargo, su forma de producción y de consumo ha ocasionado el deterioro de los ecosistemas y ha generado problemas de contaminación ambiental. Desde el punto de vista científico y tecnológico, está emergiendo una nueva filosofía llamada química sostenible, la cual implica el diseño de productos y procesos enfocados a la reducción o eliminación de productos químicos peligrosos, tanto para el medio ambiente como para el ser humano. Siguiendo esta filosofía, se propone en este trabajo degradar el copolímero estireno-butadieno y el hule de llanta empleando sustancias renovables como aceites vegetales y aceites esenciales en presencia de los catalizadores de rutenio-vinilideno y rutenio alquilideno. Los aceites vegetales como el aceite de aguacate extraído de su hueso y los aceites esenciales como el aceite de mandarina y limón extraídos de su cascara, son sustancias que contienen dobles enlaces carbono-carbono en su estructura y participan en las reacciones de metátesis como agentes de transferencia de cadena (ATC); lo cual demuestra que la degradación de estos materiales se logra de una manera limpia y eficiente lo cual es importante desde el punto de vista de la química verde.

HIPÓTESIS

Al llevar a cabo la reacción de metátesis de olefinas catalizada por complejos alquilidenos y vinilidenos de rutenio, se logrará degradar de forma controlada el copolímero estireno-butadieno, tanto en bloque como al azar; debido a que los dobles enlaces del copolímero, reaccionarán con diversas olefinas y/o aceites esenciales y vegetales, los cuales fungen como agentes de transferencia de cadena (ATC). Asimismo, dicha reacción se hará extensiva al hule proveniente de las llantas de desecho, las cuales pueden ser un valioso recurso en vez de ser un problema de contaminación.

Una posible aplicación de los productos de degradación, va dirigida a la obtención de una nueva generación de biocombustibles.

OBJETIVOS

Objetivo General

Degradar el copolímero industrial estireno-butadieno al azar y en bloque, empleando diversas olefinas funcionalizadas, terpenos y aceites esenciales y vegetales, como agentes de transferencia de cadena, en presencia de catalizadores de alquilideno y vinilideno de rutenio; buscando aplicar el producto de degradación en la producción de biocombustibles, detergentes, polímeros telequéricos con grupos funcionales que se pueden utilizar en la preparación de copolímeros en bloque. Optimizar condiciones de degradación del copolímero industrial estireno-butadieno y aplicarlas en la degradación de llantas.

Objetivos particulares

- ✓ Sintetizar el catalizador de vinilideno de rutenio y caracterizarlos.
- ✓ Caracterizar el copolímero industrial estireno-butadieno al azar y en bloque.
- ✓ Realizar la degradación del copolímero empleando los diversos agentes de transferencia de cadena: olefinas funcionalizadas, terpenos y aceites esenciales y vegetales.
- ✓ Aplicar este estudio en la degradación de llantas de desechos.
- ✓ Evaluar los productos de degradación como biocombustibles detergentes, polímeros telequéricos con grupos funcionales que se pueden utilizar en la preparación de copolímeros en bloque.

ANTECEDENTES

A partir de la década de los 90's la metátesis ha experimentado un vertiginoso desarrollo, gracias a la síntesis de los catalizadores alquilidenos y vinilidenos de rutenio. Desde su descubrimiento, la metátesis se ha posicionado como una herramienta poderosa en la química principalmente a nivel industrial. Con el desarrollo de los catalizadores de nueva generación, la metátesis se ha vuelto versátil y su aplicación se ha extendido a diversos campos.^[1-4]

REACCIÓN DE METÁTESIS

La palabra metátesis proviene de los vocablos griegos “*metá*” cambio y “*tíhemi*” lugar y en química es aplicada a las reacciones en las que dos moléculas intercambian átomos, específicamente; los átomos de los dobles enlaces carbono-carbono son rearrreglados en presencia de complejos metal carbenos (Figura 1.1)^[5,6]. La metátesis olefínica fue observada por primera vez por químicos industriales en 1950, y fue utilizada en los años sesenta en algunos procesos industriales^[7,8], siendo Calderón y colaboradores quienes acuñaran el término “*metátesis*”.

Una de las principales características de la metátesis olefínica es que el número de dobles enlaces se conservan en los productos de reacción.

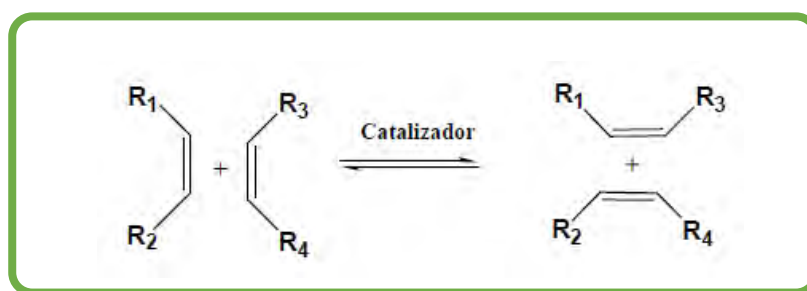


Figura 1.1. Reacción general de metátesis de olefinas.

En 1967 N. Calderón, *et al.*, de la Goodyear Tire & Rubber, Akron, Ohio, explicaron qué, los inesperados productos son debidos a la ruptura y reformación de los dobles enlaces olefínicos y llamaron a la reacción “*metátesis olefínica*”.

Por otro lado, el primer intento por explicar el mecanismo involucrado en la metátesis olefínica fue propuesto por N. Calderón y fue conocido como “Mecanismo Convencional”; e involucraba la formación de un complejo intermediario ciclobutano con el metal ^[8]. Hubo otros mecanismos propuestos para la metátesis olefínica, por ejemplo:

- b- En 1971, R. Pettit entonces profesor de Química en la Universidad de Austin, Texas, propuso la formación de un complejo tetrametileno, en el cual cuatro unidades metileno se unían al átomo metálico central ^[9] y;
- c- En 1972, R. H. Grubbs propone un mecanismo basado en el rearrreglo de un intermediario metalciclopentano ^[10]. (Figura 1.2).

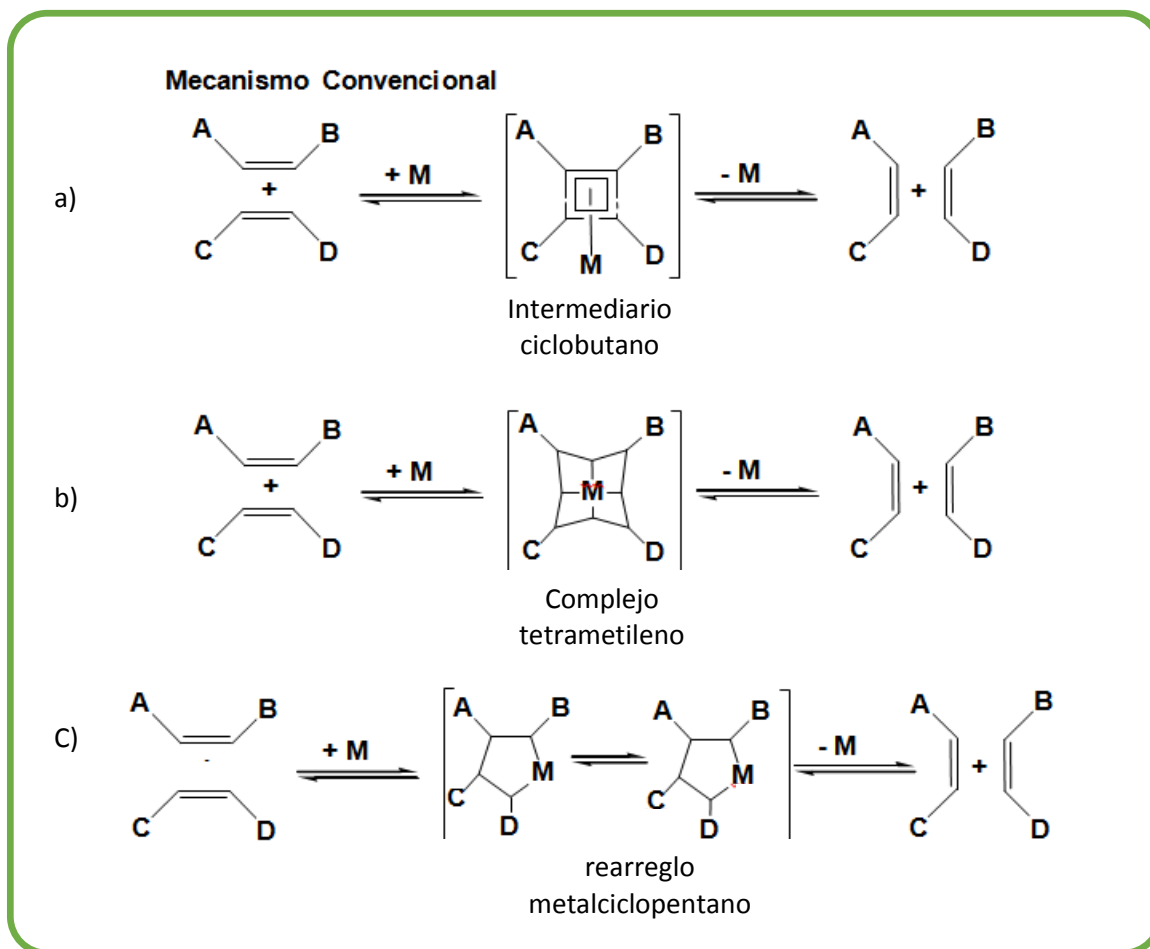


Figura 1.2. Mecanismos propuestos para la metátesis olefínica por: a) Calderón b) Pettite, c) Grubbs. Actualmente ninguno es aceptado.

Los mecanismos mencionados anteriormente fueron desechados a favor del mecanismo metal carbeno propuesto en 1971, por dos químicos del Institut Français de Pétrole: Y. Chauvin y J.-L. Hérisson. Ellos, sugirieron que la metátesis olefínica es iniciada por un metalciclobutano, el cual se rompe para formar una nueva olefina y un nuevo metal carbeno, que propagará la reacción ^[11]. Este mecanismo es mostrado en el Figura 1.3.

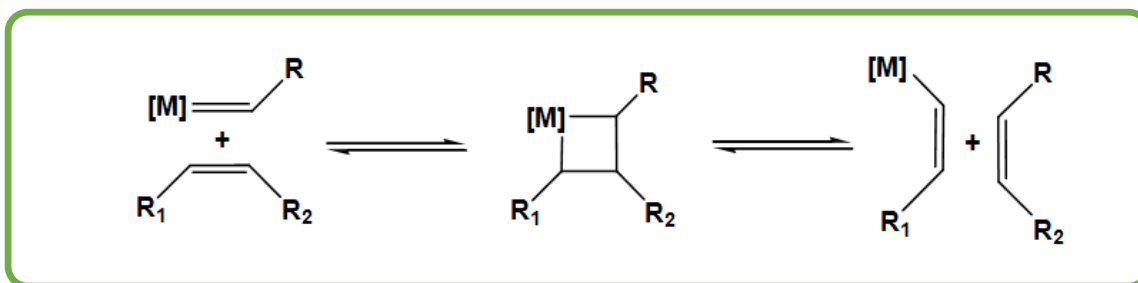


Figura 1.3. Mecanismo metal-carbeno, actualmente aceptado para la metátesis.

La prueba contundente a favor del mecanismo metal carbeno fue publicada en 1975 por Katz, quién realizó un estudio cinético sobre la metátesis olefínica y encontró que, de la reacción entre un alqueno cíclico y un alqueno acíclico es posible obtener tres productos o uno, dependiendo de la estabilidad de los carbenos intermediarios. Esto explica los resultados obtenidos anteriormente por Chauvin y resolvían la controversia sobre el mecanismo metal-carbeno^[12]. Así mismo, Katz señaló la importancia de emplear complejos metal-carbeno en la reacción de metátesis, por lo que propuso su síntesis y los uso como iniciadores; además predijo que los complejos metal-carbino podrían ser empleados como iniciadores en la metátesis de acetilenos.^[13]

Catalizadores para metátesis

Los primeros catalizadores homogéneos de un solo componente fueron sintetizados a finales de 1970, basados en complejos de metales de transición-alquilideno, con la formula general: $(NAr)(OR')_2M=CHR$ ($M=Mo, Ta$ y W ; $R=-C(Me)_2Ph$ y $R'=-C(CF_3)_3$). Por ejemplo, los complejos de alquilideno a base de molibdeno se caracterizan por su alta actividad hacia las olefinas y hacia las polimerizaciones de monómeros tensionados.

Este tipo de complejos a base de molibdeno y otros basados en metales de transición temprana están limitados por la alta oxofiliidad del centro del metal, lo que los hace muy sensibles al oxígeno, agua y grupos funcionales que contienen protones en los heteroátomos como: ácidos carboxílicos, alcoholes, tioles, etc. ^[14] por lo tanto, las reacciones deben llevarse a cabo en atmósfera de nitrógeno o argón usando disolventes y sustratos secos. La búsqueda por mejorar la tolerancia de estos catalizadores a los grupos funcionales presentes en los sustratos o disolventes, condujo al desarrollo de catalizadores que reaccionan preferentemente con las olefinas en presencia de otros grupos funcionales, por ejemplo, los catalizadores alquilideno de un solo componente a base de Ti, W, Mo y Ru. Se observó que, al utilizar catalizadores a base de Ti y W, estos reaccionaban más fácilmente con acetonas y esterés; y al utilizar catalizadores a base de molibdeno, estos eran más reactivos ante las olefinas, aunque reaccionan también con los aldehídos, grupos próticos y grupos polares. Sin embargo, los catalizadores a base de Ru reaccionaban preferentemente con las olefinas mostrando tolerancia a un gran número de grupos funcionales tales como: alcoholes, amidas, aldehídos y ácidos carboxílicos; esta tendencia es mostrada en la Tabla 1 ^[15]. Debido a esta tendencia, fue posible aumentar la tolerancia de grupos funcionales sintetizando catalizadores que contenían metales de transición tardíos como el rutenio, permitiendo un gran avance en la metátesis de olefinas, al sintetizarse catalizadores bien definidos de rutenio-carbeno.

Tabla 1. Tolerancia de los catalizadores de metales de transición temprana y tardía, a diversos grupos funcionales.

Ti	W	Mo	Ru	↑ <i>Aumento de reactividad</i>
Ácidos	Ácidos	Ácidos	Olefinas	
Alcoholes, agua	Alcoholes, agua	Alcoholes, agua	Ácidos	
Aldehídos	Aldehídos	Aldehídos	Alcoholes, agua	
Cetonas	Cetonas	Olefinas	Aldehídos	
Esteres, amidas	Olefinas	Cetonas	Cetonas	
Olefinas	Esteres, amidas	Esteres, amidas	Esteres, amidas	

Así se inició el estudio detallado en el mecanismo de las reacciones de metátesis utilizando catalizadores de rutenio-carbeno y se encontró que las reacciones iniciaban por

la pérdida de un ligando neutro para producir especies de 14 electrones. Entonces, se propuso que la alta actividad de catalizadores a base de rutenio coordinados con fosfinas más básicas era el resultado de la estabilización del intermediario metal-ciclobutano (Figura 1.3). Se descubrió que los ligantes fosfinas entre más básicos y más voluminosos, más aumentan la actividad en los catalizadores. Se llegó a la conclusión de que el aumento de la basicidad de las fosfinas en el siguiente orden $\text{PPh}_3 \ll \text{PPri}_3 < \text{PCy}_3$, era uno de los factores por el cual la actividad catalítica aumentaba en los complejos de rutenio-carbeno [14, 16-18].

Peter Schwab ^[19, 20] desarrolló un método para la preparación de los complejos de rutenio-bencilideno y demostró su alta actividad y la rápida iniciación en esta familia de catalizadores. Se hizo reaccionar el $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ con compuestos de arilo diazoalcanos teniendo como resultado complejos de rutenio alquilideno de la familia $\text{RuCl}_2(=\text{CHPh})(\text{L}_2)$ (Figura 1.4). Esta familia presentó una combinación favorable de actividad y tolerancia a grupos funcionales, aunque estaban limitados a las reacciones de metátesis tipo ROMP de olefinas altamente tensionadas. El aumento de actividad del complejo rutenio-bencilideno se basó en el cambio de ligando de fosfinas PPh_3 por PCy_3 para obtener el complejo conocido como el complejo de Grubbs de primera generación, mismo que llegó a ser más activo en las polimerizaciones vía ROMP que su análogo con ligandos PPh_3 .

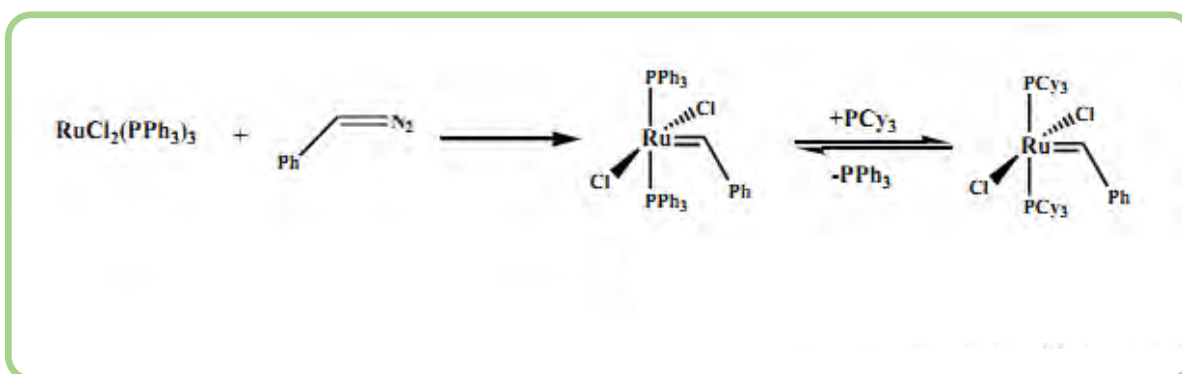


Figura 1.4. Síntesis de complejos rutenio-bencilideno e intercambio de la fosfina PPh_3 por PCy_3 .

Complejo de
Herrmann

Complejo de Grubbs
de 2^a generación

A finales de 1990, Grubbs y el grupo de Herrmann se interesaron por estudiar los complejos rutenio-alquilideno utilizando ligandos de carbenos N-heterocíclicos mostrados en la Figura 1.5 ^[21]. Se dieron cuenta que sustituyendo ligandos N-heterocíclicos en complejos del tipo $L_2X_2Ru=CHPh$ presentaban un cambio en la actividad.

Primero se estudió el complejo sintetizado por Herrmann ^[22,23]. Este complejo mejoraba muy poco su actividad hacia la metátesis comparado con el catalizador de Grubbs de 1^a generación (Figura 1.4), esto se debió a que: los carbenos N-heterocíclicos son fuertes donadores σ y son menos lábiles que las fosfinas y como resultado no son capaces de disociarse fácilmente como lo hacen éstas. Este problema se resolvió teniendo una mezcla de ligandos coordinados al átomo de rutenio tal como los complejos (2) y (3) mostrados en la Figura 1.5 el carbeno N-heterocíclico es un ligante que provee una fuerte donación de electrones que estabiliza el intermediario metal-ciclobutano y la fosfina es un ligando lábil requerido para la formación de la especie de 14 electrones durante la reacción de metátesis.

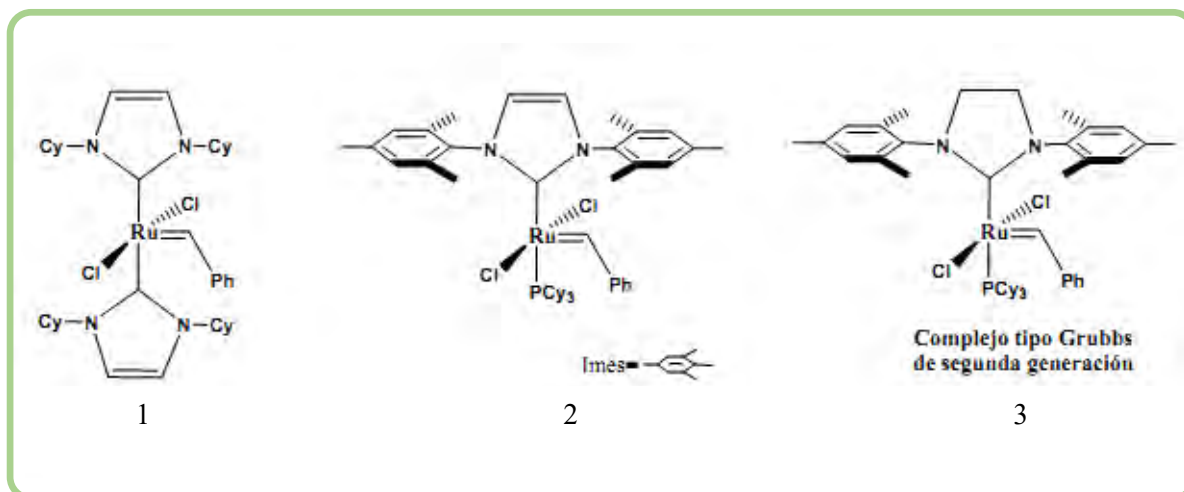


Figura 1.5. Catalizadores rutenio-alquilideno con ligandos N-heterocíclicos.

Debido a la alta actividad que tienen los complejos (2) y (3) pueden participar en reacciones de metátesis vía ROMP con olefinas débilmente tensionadas y con olefinas estéricamente impedidas tal como las olefinas trisustituidas, por lo cual, el obtener

catalizadores de vinilidenos a partir de los 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 auxiliares ^[24].

La síntesis de complejos de metal-vinilideno utilizando acetilenos como precursores de carbenos y complejos con metal de transición, se puede llevar a cabo por varias vías. La ruta más común es empleando acetilenos terminales permitiendo un cambio de posición 1,2-hidrógeno de manera directa.

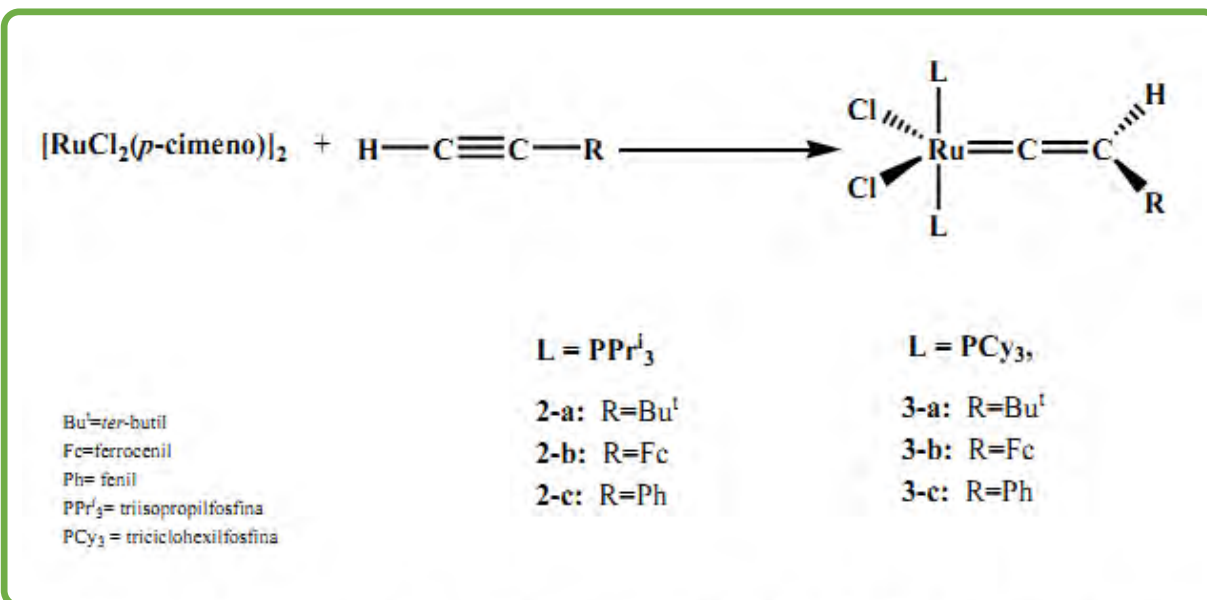


Figura 1.6. Complejos de rutenio-vinilideno sintetizados a partir de acetilenos terminales.

Los catalizadores de vinilideno a base de rutenio poseen una gran estabilidad hacia el aire, calor y humedad comparados con otros complejos de rutenio-alquilideno. La estabilidad y propiedades de estos complejos de vinilideno, depende de la naturaleza del metal y sus ligandos. En particular, complejos de rutenio (II) ricos en electrones tales como:

- $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$
- $[\text{RuCl}_2(\text{p-cimeno})]_2$
- $[\text{RuCl}_2(\text{PPr}^i_3)_2]$
- $\text{RuCl}(\eta\text{-5-C}_9\text{H}_7 \text{ o Cp})\text{L}_2$, (L=fosfinas, fosfinas bidentadas, CO)

Han demostrado ser precursores apropiados para la preparación de vinilidenos estables. [25] Actualmente, los complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$, han sido usados como una alternativa de para la metátesis de olefinas [26-28]. Estos complejos de vinilideno tienen la ventaja de ser altamente estables, comparados a los complejos de rutenio-alquilideno que fácilmente sufren una descomposición bimolecular en solución [28].

Actualmente, nuestro grupo de trabajo del Instituto de investigaciones en materiales se ha enfocado en el estudio de la actividad catalítica de los complejos de rutenio-vinilideno del tipo $\text{Cl}_2\text{Ru}(=\text{C}=\text{CHR})\text{L}_2$, especialmente en reacciones de degradación vía metátesis de elastómeros [29]. Como ya se había mencionado, nuestro grupo de Instituto de investigaciones en materiales [30] 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, del copolímero estireno-butadieno y otros elastómeros. Estas reacciones se han llevado a cabo empleando los complejos de vinilidenos *in situ* o aislados. Además, estos catalizadores de rutenio-vinilideno compiten con la actividad catalítica de los catalizadores de Grubbs de rutenio-alquilideno.

Hules industriales

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

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

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

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

En 2009, se produjeron cerca de 23.6 millones de toneladas de hule de las cuales el 42 % corresponde al hule natural (9.9 millones de toneladas) y 58 % a los diversos tipos de hule industrial (13.7 millones de toneladas).^[31]

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

a- Polibutadieno

El polibutadieno (PB) es un polímero dieno, es decir, un polímero elaborado a partir de un monómero que contiene dos dobles enlaces carbono-carbono, específicamente el 1,3-butadieno. El *cis*-1,4-PB tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) de $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ y una temperatura de fusión (T_m) de $-13\text{ }^{\circ}\text{C}$. Su estructura es mostrada en la Figura 2.1.

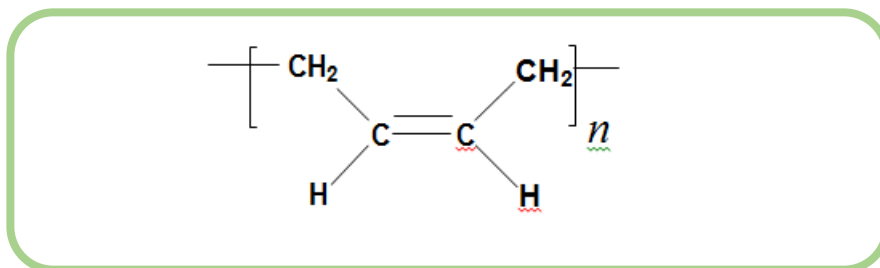


Figura 2.1. Estructura del *cis*-1,4-polibutadieno).

Obtención del PB

El PB es producido a escala industrial por algún método de polimerización como: Polimerización aniónica, polimerización por radicales libres o por catalizadores tipo Ziegler-Natta. Así, de la polimerización del 1,3-butadieno por cualquiera de los métodos mencionados, se obtiene un hule industrial con diferentes microestructuras: *cis*-1,4-PB,

trans-1,4-PB y 1,2-PB; la proporción de cada una de ellas varía dependiendo del método de polimerización y de las condiciones de reacción. ^[32]

Usos del PB

La producción mundial de *cis*-1,4-polibutadieno en 2009 fue de 2.5 millones de toneladas. Los principales usos de éste hule industrial son los siguientes: ^[33]

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

b- Copolímero estireno-butadieno, SBR

El copolímero SBR está constituido por los monómeros estireno y 1,3-butadieno. La estructura del SBR es mostrada en la Figura 2.2

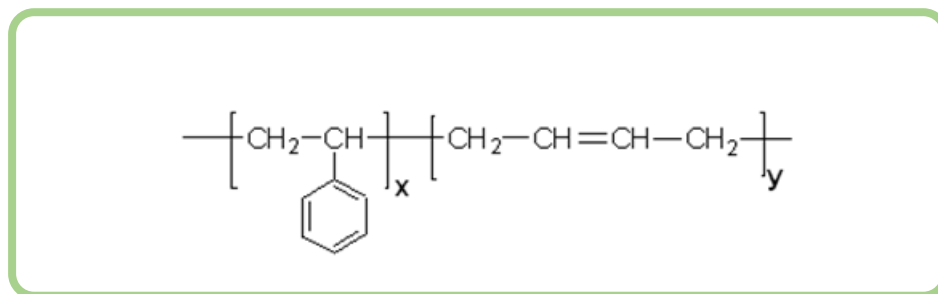


Figura 2.2. Estructura del copolímero SBR.

Obtención del SBR

El 90 % de la producción mundial de SBR es obtenido mediante polimerización en emulsión por radicales libres. Antes de 1950, ésta polimerización se realizaba a 50 °C, empleando persulfato de potasio (K₂S₂O₈) como iniciador, por lo que se le llamó

polimerización en caliente. A partir de 1950, ésta polimerización se efectúa a 5 °C por lo que se le ha llamado polimerización en frío. A escala industrial es empleada la polimerización en emulsión en frío, un proceso continuo, realizado en reactores enchaquetados con capacidad de 15–20 m³, a presión de 1-4 bares, en atmósfera inerte. Las materias primas empleadas son los monómeros (estireno y butadieno), agua desionizada, emulsificador, sistema iniciador (redox), modificador, retardante o shortstop (dimetil ditiocarbamato de sodio o dietil hidroxil amina) y estabilizador. El tiempo de reacción es de 10 horas y se tiene un rendimiento del 60 %. El SBR obtenido exhibe una temperatura de transición vítrea T_g de -50 °C y tiene una composición del 23.5 % en peso de estireno y 76.5 % de butadieno (9 % *cis*-1,4; 54.5 % *trans*-1,4 y 13 % 1,2-polibutadieno), esto equivale a una unidad de estireno por cada seis unidades de butadieno ^[33,34]. Así mismo, el SBR obtenido por polimerización por emulsión exhibe un índice de polidispersidad (M_w/M_n) cercano a uno debido a que en cada micela hay un radical o cadena en crecimiento y casi todas crecen al a misma velocidad ^[35].

Usos del SBR

La producción mundial del copolímero estireno-butadieno en 2009 fue de 6.5 millones de toneladas. Los principales usos del SBR con un contenido del 23.5 – 25 % en peso de estireno son los siguientes ^[36]:

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

Como se ha mencionado, las llantas representan el principal producto elaborado a base de hule, destinándose para ello el 70 % de la producción mundial. El principal inconveniente de este artículo, es que después de ser utilizado es desechado sin recibir ningún tratamiento.

Las llantas de desecho representan un serio problema de contaminación ambiental a nivel mundial y es por ello que en capítulos posteriores se propone una ruta para lograr su degradación y reciclaje en productos de alto valor comercial; en tanto que, en la siguiente sección, es descrito a fondo el problema de las llantas de desecho y el panorama que prevalece actualmente en cuánto a los métodos que han sido infructuosamente empleados, para su degradación y reciclaje.

c- Llantas

Las llantas están constituidas por acero (2-3 %), nylon (5-10 %), negro de humo (20-30 %) y hule (60-70 %). Los hules que han sido empleados en la elaboración de las llantas son: hule natural HN, poliisopreno PI, polibutadieno PB y copolímero al azar estireno-butadieno (SBR); siendo el copolímero estireno-butadieno el más comúnmente empleado en la elaboración de llantas de vehículos pequeños. Así, el hule SBR 1712 es el más comúnmente empleado en la industria llantera, con una composición del 23.5% estireno y 76.5% butadieno (9% *cis*-1,4-PB, 76% *trans*-1,4-PB y 15% 1,2-PB). Además de los componentes ya mencionados, para la elaboración de llantas se emplean aditivos, antioxidantes y agentes entrecruzantes como azufre elemental o compuestos de azufre. En la Tabla 2.1 son mostradas las formulaciones frecuentemente empleadas para la elaboración de llantas.

Tabla 2.1. Formulaciones empleadas para la elaboración de llantas. Base 100 partes de hule.

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

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

Vulcanización

El hule de las llantas de desecho es difícil de reciclar por que se encuentra vulcanizado. La vulcanización, descubierta accidentalmente por Charles Goodyear en 1839, es un tratamiento químico que consiste en calentar una mezcla de hule con 1 a 3 % de azufre o compuestos de azufre, y durante este proceso se forman enlaces cruzados sulfuro o disulfuro entre las cadenas lineales del hule. El resultado final es que las moléculas elásticas del hule quedan unidas entre sí (Figura 2.3). El hule obtenido es más estable, duro, mucho más durable, resistente al ataque químico y no pierde su elasticidad natural; además, su superficie pegajosa se transforma en una superficie suave que no se adhiere al metal o a los sustratos plásticos.

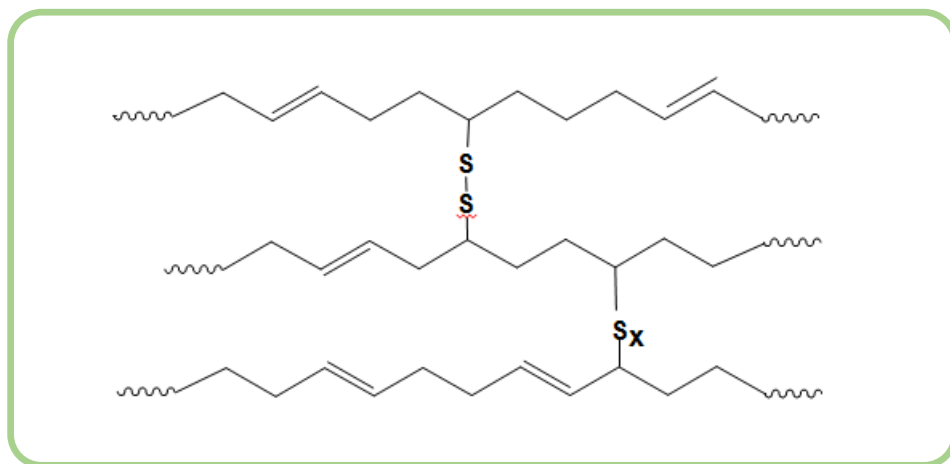


Figura 2.3. Hule vulcanizado.

De esta forma, la vulcanización modifica las propiedades del hule brindándole nuevas propiedades. Desafortunadamente, los beneficios que se alcanzan con la vulcanización son un problema para tratar de reciclar el hule de las llantas de desecho. El hule vulcanizado, con enlaces entrecruzados de azufre, no puede ser fácilmente recuperado y reusado por simples procesos de fusión, disolución o adición al hule virgen [37].

Problemas de contaminación por llantas

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

En México, son desechadas anualmente 25 millones de llantas y de éstas el 91 % va a parar a tiraderos a cielo abierto, lo que ocasiona graves problemas porque permiten la proliferación de fauna nociva transmisora de enfermedades mortales al hombre (el dengue representa un serio problema de salud en 21 de los 32 Estados), por el riesgo de incendio, entre otros. Una vez que ha iniciado un incendio, es difícil de controlar y son emitidas a la atmósfera una gran cantidad de gases contaminantes como monóxidos y dióxidos de carbono (responsable de efecto invernadero), óxidos de nitrógeno y óxidos de azufre (promotores de la lluvia ácida), hidrocarburos aromáticos policíclicos, benceno, dioxinas, furanos, metales pesados como zinc, vanadio, cromo, mercurio, níquel, cadmio, arsénico, etc. Al menos 34 de las sustancias que se emiten están consideradas por la EPA (*Environmental Protection Agency*) como altamente peligrosas para el ser humano, por ser altamente cancerígenas y mutagénicas. Es importante señalar que México e n conjunto con otros 103 países, firmaron el Convenio de Estocolmo, el cual prohíbe la emisión de sustancias altamente persistentes en el medio ambiente, como lo son las dioxinas y furanos. El Convenio entró en vigor el 17 de mayo de 2004.

Una propuesta para resolver el problema de la acumulación de las llantas de desecho, es utilizarlas como fuente de combustible alternativo debido su alto poder calorífico (35,000 kJ/kg). En México el 2 % de total de las llantas de desecho, son incineradas en hornos rotatorios a elevadas temperaturas que oscilan alrededor de 1500 °C. Sin embargo, esta medida no puede ser empleada como una solución, por la emisión a la atmósfera de los contaminantes ya mencionados y porque no existen filtros capaces de separar y limpiar el aire del total de contaminantes emitidos. Así, esta lamentable práctica debería ser terminantemente prohibida, especialmente en la Ciudad de México,

como se ha hecho en la Comunidad Europea. Por otro lado, la norma NOM 040 SEMARNAT 2002 regula las emisiones gases contaminantes a la atmosfera por la quema de llantas.

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

Métodos de reciclaje de llantas

La trituración mecánica y la trituración criogénica ^[38] son métodos que han sido empleados para lograr la recuperación del hule de las llantas de desecho, siendo éste último ampliamente utilizado debido a que es posible obtener por separado el acero, el nylon y hule finamente pulverizado. El hule recuperado por trituración puede ser mezclado con hule virgen en un pequeño porcentaje, del 3 al 4 %, para la elaboración de nuevas llantas. Otra propuesta es mezclar el hule triturado en porcentajes del 5-10 % con asfalto para la elaboración de pavimento para carreteras. Éstas alternativas tampoco representan una solución al problema de las llantas de desecho debido a que el porcentaje de hule empleado es muy pequeño. Así, la trituración sólo representa el inicio en la larga cadena para la recuperación y reciclaje del hule.

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

azufre, manteniéndose prácticamente intactas las cadenas poliméricas del hule; obteniendo así un hule que puede volver a ser empleado en la elaboración de nuevas llantas ^[37].

Por otra parte, se ha propuesto realizar la degradación del hule de las llantas de desecho en condiciones más severas por métodos térmico-catalíticos ^[39] como la pirólisis. En estos métodos, el hule de las llantas después de haber sido triturado, es sometido a condiciones elevadas de temperatura y presión, así como a la acción de diversos catalizadores. Por ejemplo, el hule triturado de las llantas de desecho puede ser degradado en un reactor empleando catalizadores de molibdeno a elevadas temperaturas, para obtener una mezcla de aceites sintéticos y negro de humo ^[40].

La descomposición del hule de las llantas de desecho mediante cracking, a temperaturas de 250 °C a 400 °C y presión atmosférica, empleando una mezcla de catalizadores de óxidos de zinc, de aluminio y de níquel; para obtener gas licuado, gasolina o diesel ^[41].

La degradación de una mezcla de hule de llanta y carbón por pirólisis/hidropirólisis en un reactor, empleando catalizadores basados en sulfuros, a una temperatura de 300 a 500 °C, con presión entre 10–100 atm, con un tiempo de residencia de 3 a 180 minutos. Los productos obtenidos son una mezcla de gases (CO₂, CO, metano, etano, propano, butano), una mezcla de líquidos (aceites sintéticos, asfaltenos) y una mezcla de sólidos pesados ^[42].

La degradación de una mezcla de hules mediante el cracking catalítico, en un horno que ópera a elevadas temperaturas; obteniéndose una mezcla gaseosa que se condensa y se fracciona para obtener: Naftas, gasolina sintética, diésel y carbón. La composición del catalizador es: 30 % disolvente de nafta, 10 % amonio, 15 % arcillas solubles, 10 % Al₂(SO₄)₃, 20 % H₂SO₄, 10 % CH₃OH y 5 % CH₃COCH₃ ^[43].

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

mezcla de hidrocarburos reutilizables^[44].

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

Además de los métodos mencionados, existen otros tratamientos que consisten en la degradación del hule de las llantas de desecho empleando para ello fluidos en condiciones supercríticas por ejemplo, agua a 474 °C y 220 atm, en estas condiciones coexiste el agua en los estados líquido y vapor, y es empleada para oxidar el hule de las llantas de desecho con hidróxido de sodio, en presencia de oxígeno, para obtener dióxido de carbono, sales y agua. Sin embargo, el inconveniente de este proceso radica en las altas condiciones de operación. Empleando dióxido de carbono supercrítico, las condiciones requeridas no son tan altas, pero aún el tratamiento de degradación resulta bastante costoso^[44].

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

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

Equipo y sección experimental

Equipo

El equipo empleado para realizar los análisis se describe a continuación:

Los análisis por resonancia magnética nuclear (RMN) fueron realizados en un equipo Varian spectrometer Nova Unit 300 de 300MHz en CDCl_3 empleando TMS como referencia. Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR) fueron adquiridos en un equipo Nicolet 5700 usando una punta de diamante como agente de dispersión. Los pesos moleculares número promedio (M_n) y distribuciones de pesos moleculares (PDI) fueron obtenidos con respecto al estándar de poliestireno monodisperso en un equipo de GPC Waters con un módulo de detección Alliance 2695 a 30°C en THF grado HPLC usando una columna universal con un flujo de 0.3 ml/min. Los espectros de masas se adquirieron en un equipo Marca Jeol, Modelo JMS-AX505HA acoplado a un equipo de cromatografía de gases marca HP Ultra con una columna de 25 m de largo y 0.2 mm de diámetro.

Análisis elemental

Se utilizó la técnica de análisis elemental para conocer el porcentaje de composición de los átomos de hidrógeno y carbono presentes en los catalizadores de rutenio-vinilideno, y el contenido de azufre en los productos de la degradación del hule de llanta, empleando un analizador elemental Fisions A1108. La cantidad de muestra a analizar fue entre 0.87 y 0.98 mg. Los parámetros analíticos requeridos fueron empleando el gas de referencia (helio, 40 ml/min), el flujo de gas acarreador (helio, 120 ml/min), la temperatura de la columna cromatográfica (65 °C), la temperatura del reactor de combustión (1020 °C) y el tiempo de análisis (750 segundos).

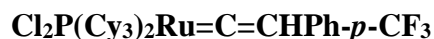
Índice de cetano

El índice de cetano o número de cetano fue determinado acorde a la metodología descrita en la norma EN ISO 5165, usando un equipo Grabner, modelo IROX Diésel; en colaboración con el Instituto Tecnológico de Tuxtla (ITT), Chiapas, México.

Caracterización

La caracterización de los productos de degradación se llevó a cabo por RMN de ^1H y cromatografía de gases acoplada a masas y cromatografía de permeación en gel principalmente.

Catalizador vinilideno III



Rendimiento = 93 %

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

Peso molecular = 902.93 g/mol

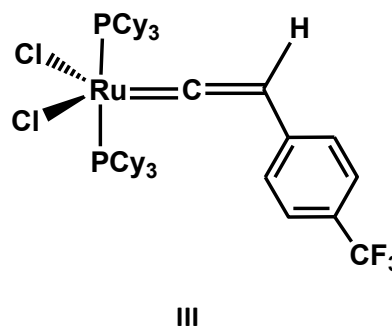
Análisis elemental:

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

Experimental: 59.89 C; 7.90 H.

Temperatura de fusión = 207 °C

RMN- ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm): δ 7.34, 6.98 (*d, d*, 4H, Ph); δ 4.41(*t*, $J_{\text{PH}}=3.1\text{Hz}$, 1H, =C=CH); δ 2.67-2.69, 2.06-1.55, 1.28-1.09 (todos *m*, 66H, Cy).



RMN-¹³C (75MHz, CDCl₃, ppm): δ 339.58 (t, ²J_{PC}= 13.93 Hz, Ru=C_α=C); δ 152 (s, CF₃); δ 138.38 (s, C¹ del Ph); δ 129.56, 125.95, 124.44 (todos s, C²⁻⁶ del Ph); δ 107.54 (t, J_{PC}=4.17 Hz, Ru=C=C_β); δ 33.10 (t, J=9.7Hz, C¹ del Cy); δ 30.04 (s, C^{3,5} del Cy); δ 27.91 (t, C^{2,6} del Cy); δ 26.49 (s, C⁴ del Cy).

RMN-³¹P (121MHz, CDCl₃, ppm): δ 20.58 (s).

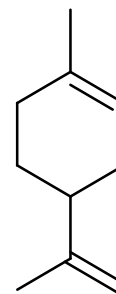
RMN-¹⁹F (282MHz, CDCl₃, ppm): δ -62.23, -61.17

FT-IR (cm⁻¹): 2921(C-H, tensión asimétrica); 2847 (C-H, tensión simétrica); 1582 (C_α=C_β, tensión); 1565 (C=C, aromático, tensión); 1321 (C-F₃, tensión); 1446 (C-H, deformación).

Aceite de mandarina

(En el aceite de mandarina el compuesto más abundante es el *d*-limoneno (74%) determinado mediante CG/EM)

RMN ¹H 300 MHz, CDCl₃, δ (ppm): 5.66 (t, 1H); 4.7 (s, 2H, CH₂CH-); 2.08-1.89 (m, 5H); 1.79-1.72 (m, 2H, -CH=CH₂); 1.65 (c, 3H, CH₃-C); 1.5 (c, 2H).



d-limoneno

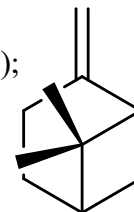
RMN ¹³C 75 MHz CDCl₃ δ (ppm): 150.14, 133.66 (s, s, C=120.78 (s, CH=); 108.48 (s, CH₂=); 41.23 (s, -CH); 30.94, 30.71, 28.06, (s, s, s, -CH₂) 23.48, 20.82 (s, -CH₃).

CG/EM (IE). Tiempo de retención (min), componente, m/z, abundancia: 13.22 (citral, 152, 1.20%); 12.76 (canfeno, 136, 1%); 12.02 (citronelol, 156, 0.8%), 8.23 (terpinoleno, 0.90%); 7.51 (γ-terpineno, 136, 10.6%); 7.03 (*d*-limoneno, 136, 74%); 5.74 (mirceno, 136, 1.1%); 5.52 (β-pineno, 136, 3%); 4.62 (α-pineno, 136, 4.2%); (otros, 3.2%).

El análisis mediante cromatografía de permeación en gel arrojó un valor de **Mn=1113** y polidispersidad de **PDI=1.2**

β -pineno

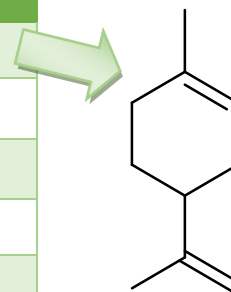
RMN ^1H 300 MHz, CDCl_3 , δ (ppm): 4.53 (d, 2H, $\text{CH}_2=$); 2.5-2.31 (m, 4H); 2.24-1.76 (m, 4H); 1.42 (m, 1H); 1.23(s, 3H, CH_3-); 0.72 (s, 3H, CH_3-).



d-limoneno

Tabla 3.1. Composición del aceite de mandarina determinado por CG/EM (IE)

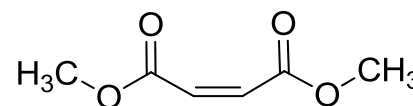
#	Compuesto	Composición %
1	<i>d</i> -limoneno	74.0
2	α -pineno	4.2
3	β -pineno	3.0
4	<i>p</i> -cimeno	0.6
5	γ -terpineno	15.6
6	β -mirceno	1.3
7	Dimetil antranilato	0.5
8	otros	0.8



RMN ^1H 300 MHz, CDCl_3 , δ (ppm): 5.66 (t, 1H); 4.7 (s, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}-$); 2.08-1.89 (m, 5H); 1.79-1.72 (m, 2H, $-\text{CH}=\text{CH}_2$); 1.65 (c, 3H, CH_3-C); 1.5 (c, 2H).

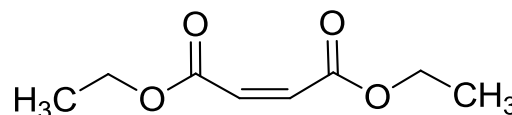
Maleato de dimetilo

RMN ^1H 300 MHz, CDCl_3 , δ (ppm): 6.40 (s, 6H, CH_3); 3.77 (s 2H, CH).



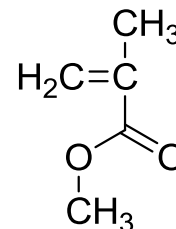
Maleato de dietilo

RMN ^1H 300 MHz, CDCl_3 , δ (ppm): 6.24 (s, 4H, CH_2); 4.25 (s 2H, CH); 1.31 (t, 6H, CH_3-).



Metacrilato de metilo

RMN^1H 300 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 5.84 (d, 2H, $J_{H-H}=1.7\text{Hz}$ $CH_2=$);
3.75 (s, 3H, CH_3-O); 1.95 (s, 3H, CH_3-C).



Aceite de aguacate

El aceite de aguacate es un triéster con cadenas de aceites: (80%) oléico (C18:1), (1.5%) linoléico (C18:2), (0.10%) linolénico (C18:3), (15%) Palmítico (C16:0), (3%) palmitoléico (C16:1), (0.37%) esteárico (C18:0), (0.10) arquíidico (C20:0).

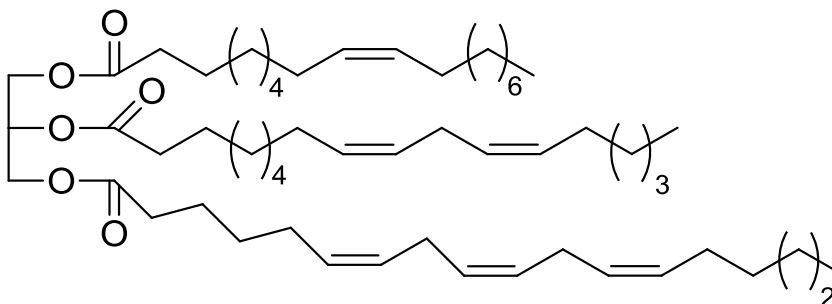


Figura 4.1. Estructura modelo del aceite de aguacate representando las cadenas de los aceites: oleico, linoléico y linolénico.

RMN^1H de aceite oleico que es el componente más abundante.

RMN^1H 300 MHz, $CDCl_3$, δ (ppm): 5.40-5.32 (m, $CH=CH$); 5.28-5.24 (m, $H-C-O=O$); 4.32-4.27, 4.17-4.11 (c, c, $H_2-C-O-C=O$); 2.77 (t, $=CH_2=$); 2.32-2.28 (t, $-O-CO-CH_2$); 2.02-1.96 (m, $=CH-CH_2$); 1.61 (t, $O-CO-C-CH_2$); 1.30-1.25 (d, CH_2); 0.90-0.85 (t, CH_3).

$RMN^{13}C$ 75 MHz $CDCl_3$ δ (ppm): 172.97-172.57 (s, $C=O$); 131.71-127.74 (m, $C=C$); 68.75 (s, $CH-O$); 61.93 (s, CH_2-O); 33.88 (m, $CH_2-C=O$); 31.41-28.91 (m, CH_2); 27.06 (s, $CH_2-C=$); 25.49 (s, $CH_2-C-C=O$); 22.46 (s, $-CH_2$), 22.46 (s, $-CH_3$).

El análisis mediante cromatografía de permeación en gel arrojó un valor de $Mn=1113$ y polidispersidad de $PDI=1.2$

CG/EM (IE). Tiempo de retención (min), componente, m/z, abundancia: 5.79 (ácido araquídico, 326, 0.1%), 10.52 (ácido linoléico, 296, 1.43%), 15.18 (ácido linolénico, 294, 0.10%), 16.05 (ácido palmitoleico, 268, 3%), 16.19 (ácido palmítico, 270, 15%), 17.38 (ácido oleico, 296, 80%), 17.46 (ácido esteárico, 298, 0.37%).

Metodología

En esta sección se describen los pasos realizados para llevar a cabo las reacciones tanto de síntesis de catalizadores como las degradaciones del copolímero, incluyendo los pasos de purificación que fueron necesarios y algunas consideraciones de cada reacción.

Síntesis de catalizador

La síntesis de este catalizador vinilideno ha sido publicada por nuestro grupo de trabajo [45], la cual consistió en hacer un cambio del ligando *p*-cimeno a 2 PCy₃, partiendo del complejo dímico [RuCl₂(*p*-cimeno)]₂ a una relación molar [1/2Ru]:[PCy₃]=1:2 en tolueno. Para la formación del ligando vinilideno, se empleó como fuente de carbeno al acetileno 4-etinil- α,α,α -trifluorotolueno empleando una relación molar [1/2Ru]:[acetileno]=1:1. La reacción permaneció por 24 horas a una temperatura de 80°C. El catalizador fue aislado en metanol y purificado mediante una cristalización por difusión lenta líquido-líquido, para lo cual se eliminó el exceso de disolvente a presión reducida. El catalizador fue obtenido en forma de cristales con un rendimiento mayor al 93% y fue caracterizado por la técnica de ¹H-RMN y por análisis elemental.

El cambio de ligando de *p*-cimeno a PCy₃ y la formación del ligando vinilideno del catalizador **III**, fueron comprobados por la técnica de ¹H-RMN. La señal del protón ($=C_{\beta}-H_{\beta}$) característico al ligando vinilideno se localiza en $\delta = 4.41$ ppm, mostrándose como un triplete debido al acoplamiento del ³¹P. las señales de los grupos CH₂ y CH presentes en el ligando PCy₃ en $\delta = 2.67-2.69, 2.06-1.55, 1.28-1.09$ ppm; además, se observan las señales del grupo fenil unido al ligando vinilideno en $\delta = 7.34-6.98$ ppm.

Degradación de SBR

El SBR fue degradado vía metátesis cruzada usando el aceite de mandarina, β -pineno, *d*-limoneno, MMA, DMM o DEM como ATCs a una relación molar SBR:ATC=1:1 y una relación molar C=C/catalizador =250-1000. Las reacciones de degradación se llevaron a colocando el copolímero bajo condiciones inertes y del mismo modo se adicionó mediante jeringa el ATC y el catalizador, se colocó a temperaturas de 80 °C durante 24 horas con agitación. Terminada la reacción se lleva a temperatura ambiente y se lavan los productos de reacción empleando metanol, se adiciona TBHQ como estabilizante y un poco de ácido para desactivar al catalizador. Los productos obtenidos en la degradación del SBR fueron oligómeros de butadieno con grupos terminales terpénicos, confirmados por los análisis de ^1H y ^{13}C -RMN.

Degradación de hule de llanta

El hule de llanta 8 mesh (2.38mm) fue degradado vía metátesis cruzada usando el aceite de mandarina, β -pineno, DEM o aceite de aguacate como ATC a una relación molar SBR:ATC=1:1 y una relación molar C=C/catalizador =100-1000. Las reacciones de degradación se llevaron a cabo colocando el copolímero bajo condiciones inertes y del mismo modo se adicionó mediante jeringa el ATC y el catalizador, se colocó a temperaturas de 80 °C durante 24 horas con agitación. Terminada la reacción se lleva a temperatura ambiente y se lavan los productos de reacción empleando metanol, se adiciona TBHQ como estabilizante y un poco de ácido para desactivar al catalizador. Los productos obtenidos en la degradación de la llanta fueron analizados por RMN de ^1H , ^{13}C -RMN y análisis elemental.

Resultados y discusiones

Síntesis y caracterización del catalizador vinilideno

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

Esta investigación reporta las síntesis del catalizador vinilideno a base de rutenio $[\text{RuCl}_2(\text{PCy}_3)_2=\text{C}=\text{CH}(p\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CF}_3)]$ (**III**) (PCy_3 = triciclohexilfosfina), empleando el acetileno terminal 4-etinil- α,α,α -trifluorotolueno como fuente de carbeno y el complejo $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ rico en electrones. La Figura 4.1 representa la síntesis del catalizador vinilideno **III**.

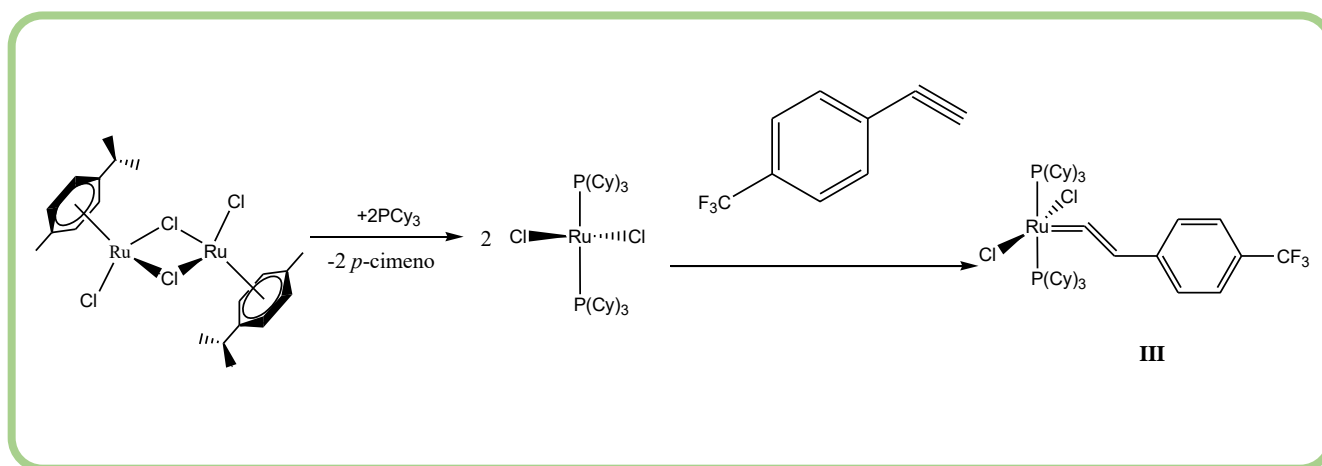


Figura 4.1. Reacción de formación de catalizador vinilideno de rutenio.

Cabe señalar que la síntesis de este catalizador vinilideno ha sido publicada por nuestro grupo de trabajo ^[29], la cual consistió en hacer un cambio del ligando *p*-cimeno a 2 PCy_3 , partiendo del complejo dímico $[\text{RuCl}_2(p\text{-cimeno})]_2$ a una relación molar $[1/2\text{Ru}]:[\text{PCy}_3]=1:2$ en tolueno. Para la formación del ligando vinilideno, se empleó como fuente de carbeno al acetileno 4-etinil- α,α,α -trifluorotolueno empleando una relación molar $[1/2\text{Ru}]:[\text{acetileno}]=1:1$. La reacción permaneció por 24 horas a una temperatura de 80 °C. El catalizador fue aislado en metanol y purificado mediante una cristalización por difusión lenta líquido-líquido, para lo cual se eliminó el exceso de disolvente a presión reducida.

El catalizador fue obtenido en forma de cristales con un rendimiento mayor al 93 % y fue caracterizado por la técnica de RMN de ^1H y por análisis elemental.

El cambio de ligando de *p*-cimeno a PCy_3 y la formación del ligando vinilideno del catalizador **III**, fueron comprobados por la técnica de RMN de ^1H , la cual es mostrada en la Figura 4.2. La señal del protón ($=\text{C}_\beta\text{-H}_\beta$) característico al ligando vinilideno se localiza en $\delta = 4.41$ ppm, mostrándose como un triplete debido al acoplamiento del ^{31}P . las señales de los grupos CH_2 y CH presentes en el ligando PCy_3 en $\delta = 2.67\text{-}2.69$, $2.06\text{-}1.55$, $1.28\text{-}1.09$ ppm; además, se observan las señales del grupo fenil unido al ligando vinilideno en $\delta = 7.34\text{-}6.98$ ppm.

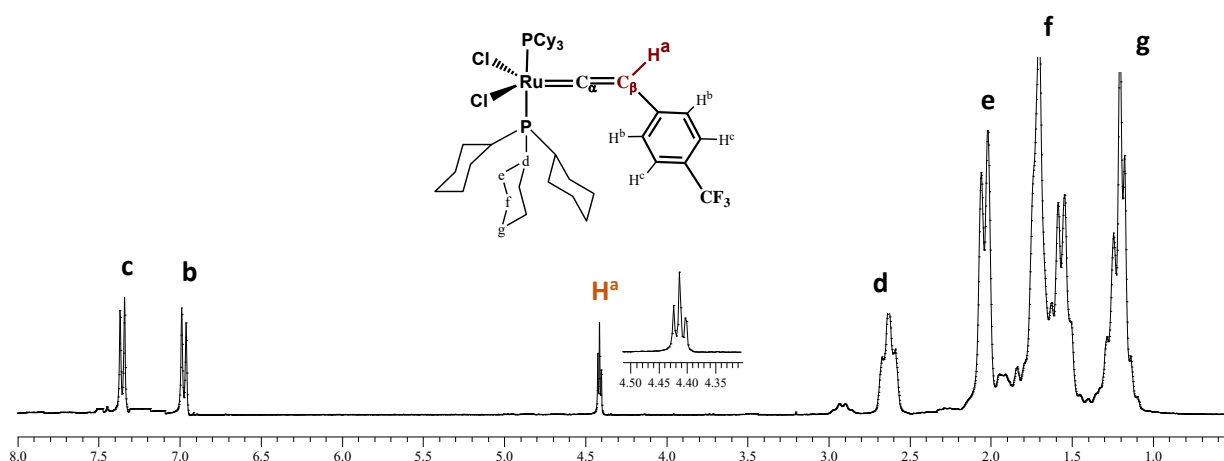


Figura 4.2. Espectros de RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3 , ppm) para el catalizador **III**.

A partir de un análisis elemental, se determinó la composición porcentual en peso del catalizador vinilideno **III**, teniendo como resultado una composición porcentual experimental (C: 60.15 %, H: 7.89 %, Cl: 7.99 %, F: 6.08 %, P: 6.64 % y Ru: 11.25 %) semejante a la composición experimental teórica (C: 59.86 %, H: 7.93 %, Cl: 7.85 %, F: 6.31 %, P: 6.86 % y Ru: 11.19 %). El peso molecular del catalizador es de 902.96 g/mol.

Degradación del copolímero estireno-butadieno al azar SBR empleando olefinas altamente funcionalizadas.

Los oligómeros con grupos terminales hidroxilo (-OH) son de gran importancia tanto para la industria como para la investigación, debido a que pueden ser empleados como agentes entrecruzantes, los cuales son componentes claves en la síntesis de otros polímeros. [46, 47] Por mencionar alguno polímero, el poliuretano (PU) que se sintetiza a partir de la reacción de diisocianatos y oligómeros con grupos terminales hidroxilo, también conocidos como dioles o polioles. Estos PU son ampliamente empleados en la elaboración de diversos productos como adhesivos, selladores, aislantes, empaques, etc. [48].

Debido a la gran variedad de aplicaciones que tienen estos polímeros, es deseable encontrar la manera de obtener oligómeros con grupos terminales hidroxilo y dihidroxilo, con un buen control en cuanto a su estructura del polímero, de tal forma que no se vea limitada su aplicación. Se ha reportado que los oligómeros con grupos hidroxilo suelen ser sintetizados vía radicales libres a partir del 1,3-butadieno en presencia de peróxido de dihidrógeno [49]. Las desventajas de esta síntesis son las rigurosas condiciones de reacción, las cuales son determinantes para el potencial elastomérico del polímero y la obtención de los oligómeros con dos grupos funcionales al término de la cadena. El poco control en la estructura y la baja funcionalidad de los oligómeros obtenidos mediante esta ruta de síntesis, hacen que no sea una opción viable, a pesar de su sencilla preparación.

Por otro lado, la reacción de metátesis ha mostrado su versatilidad para la síntesis de numerosos compuestos orgánicos con grupos terminales telequéricos, empleando catalizadores de nueva generación a base de rutenio y molibdeno [50,51] por ejemplo, nuestro grupo de trabajo ha reportado la síntesis de oligómeros telequéricos con grupos funcionales acetoxi a través de la degradación vía metátesis del *cis*-1,4-PB [52], del *cis*-1,4-PI, [53] y del HN [52-53].

Esta investigación consistió en degradar el copolímero estireno-butadieno al azar (**SBR**) vía metátesis cruzada utilizando como agentes de transferencia de cadena **ATC** las siguientes olefinas: metacrilato de metilo **MMA**, maleato de dimetilo **DMM** y maleato de dietilo **DEM**, empleando los catalizadores de rutenio alquilideno de Hoveyda-Grubbs (**I**) y Grubbs (**II**) de segunda generación y, el catalizador de rutenio-vinilideno (**III**) de primera generación, como lo muestra la Figura 4.3.

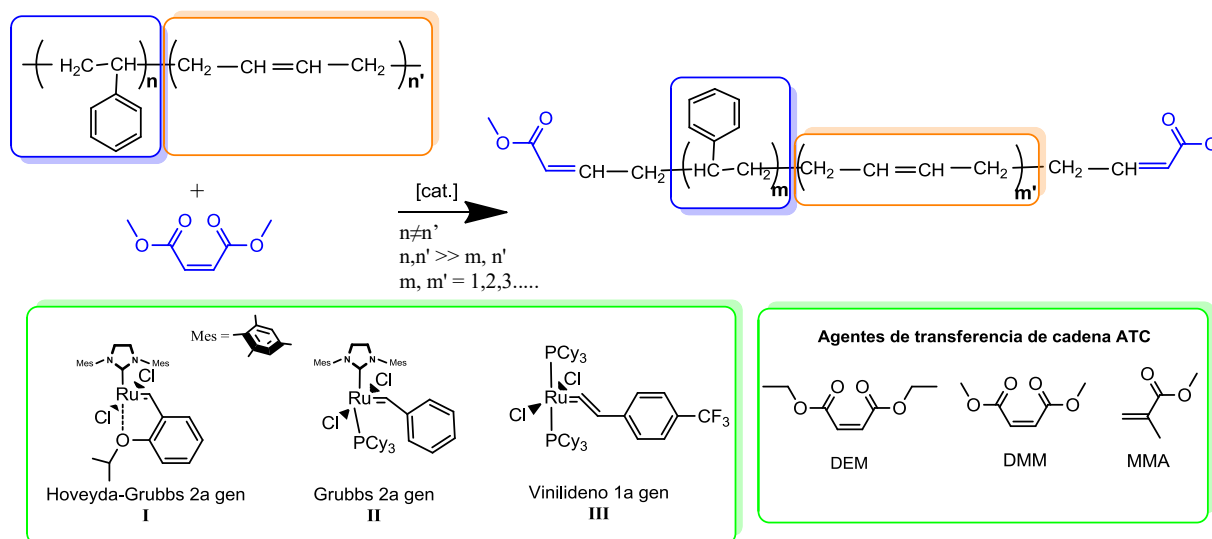


Figura 4.3. Reacción de degradación vía metátesis de **SBR** empleando **DEM** como **ATC**.

Como primer experimento se realizó la degradación intramolecular vía metátesis del copolímero **SBR** empleando el catalizador alquilideno Grubbs segunda generación (**II**) a una relación $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Cat.}] = 100$ y una temperatura de $80\text{ }^\circ\text{C}$, como se muestra en la Tabla 4.1 (reacción 1). Los resultados mostraron que el **SBR** se degradó dos órdenes de magnitud ($M_n \times 10^3\text{ g/mol}$) comparado al copolímero inicial $M_n \times 10^5\text{ g/mol}$, con un rendimiento del 97 %. Este estudio, nos permitió conocer en las siguientes reacciones como cambian los pesos moleculares de los productos obtenidos al degradar el copolímero **SBR** en presencia de olefinas funcionalizadas empleadas como agentes de transferencia de cadena (**ATC**) y la eficiencia que estos tienen.

Los resultados de la degradación vía metátesis cruzada del **SBR** con las olefinas **MMA**, **DMM** y **DEM** en presencia de los catalizadores **I-III** se muestran en la Tabla 4.1. El **SBR**

fue degradado usando olefinas funcionalizadas de **MMA**, **DMM** y **DEM** empleadas como **ATC** durante la degradación del **SBR**, a una relación molar $[\text{SBR}]/[\text{ATC}] = 1:1$. Esto permitió tener como resultado, oligómeros con grupos terminales esteres, con altos rendimientos en el intervalo del 93-97% (reacciones 2-9).

Tabla 4.1. Degradación de **SBR** con olefinas altamente funcionalizadas (**MMA**, **DMM** y **DEM**), ($[\text{SBR}]:[\text{ATC}]=1:1$).

No.	ATC ^c	[Cat.]	$\frac{[\text{C}=\text{C}]}{[\text{Cat.}]^d}$	Rend. ^e %	M_n^f (g/mol) (GPC)	M_w/M_n^f (GPC)
Copolímero estireno-butadieno ^a					118,000	2.80
1^b	--	II	100	97%	1,332	1.90
2	MMA	I	250	95%	543	1.80
3	MMA	II	250	96%	514	2.00
4	MMA	II	1,000	95%	547	1.90
5	MMA	III	250	93%	525 (15%) 21,467 (85%)	2.10 2.20
6	DMM	II	1,000	96%	448 (20%) 1,398 (80%)	1.90 2.00
7	DMM	III	250	97%	27,025	1.90
8	DEM	II	500	95%	508	1.80
9	DEM	III	250	96%	12,557	2.10

80 °C, 24 horas, bajo atmosfera inerte

^a Copolímero estireno-butadieno (15%wt estireno, SBR)

^b La reacción fue llevada a cabo en ausencia de un agente de transferencia de cadena (ATC)

^c Metacrilato de metilo (MMA), dimetil maleato (DMM) y dietil maleato (DEM) como Agentes de transferencia de cadena (ATC)

^d relación molar $[\text{C}=\text{C}]/[\text{Cat.}]$

^e Rendimiento de los productos aislados.

^f El peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (M_w/M_n), fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

La degradación vía metátesis del **SBR** empleando como **ATC** a la olefina funcionalizada metil metacrilato (**MMA**) y los catalizadores de rutenio alquilideno de segunda generación (**I** y **II**), tuvo como resultado la obtención de productos oligoméricos con pesos moleculares del orden $M_n \times 10^2$ g/mol y polidispersidades cercanas a $M_w/M_n = 2$ (reacciones 2-4). Por otro lado, cuando se degrada el **SBR** en presencia del catalizador rutenio vinilideno de primera generación (**III**) los productos oligoméricos presentan dos fracciones de pesos molecular del orden $M_n \times 10^2$ g/mol (15%) y $M_n \times 10^4$ g/mol (85%). Autores han reportado

que los catalizadores con ligantes carbenos *N*-heterocíclicos (**NHC**) enlazados al metal de transición rutenio, los cuales tienen un carácter fuertemente básico, son más activos a las reacciones de degradación del hule natural y copolímero estireno-butadieno con aquellos catalizadores con ligandos fosfinas (triciclohexilfosfina, PCy₃, trifenilfosfina, PPh₃, etc.). [42-55] Los catalizadores **I** y **II** se activan más rápido que el catalizador **III**, de tal manera que el paso de iniciación en la degradación del SBR empleando los catalizadores **I** y **II** es más rápido comparado con el catalizador **III**. Hay que mencionar que los catalizadores alquilideno **I** y **II** y el catalizador **III** se caracterizan por ser altamente estables a grupos funcionales como los grupos ésteres.

La Tabla 4.1, se observa que la degradación del **SBR** con el **MMA** usando diferentes relaciones molares de catalizador con respecto a los dobles enlaces del **SBR** y **ATC**, $[C=C]/[Cat.] = 250$ y $1,000$ pudo llevarse a cabo (reacciones 3 y 4).

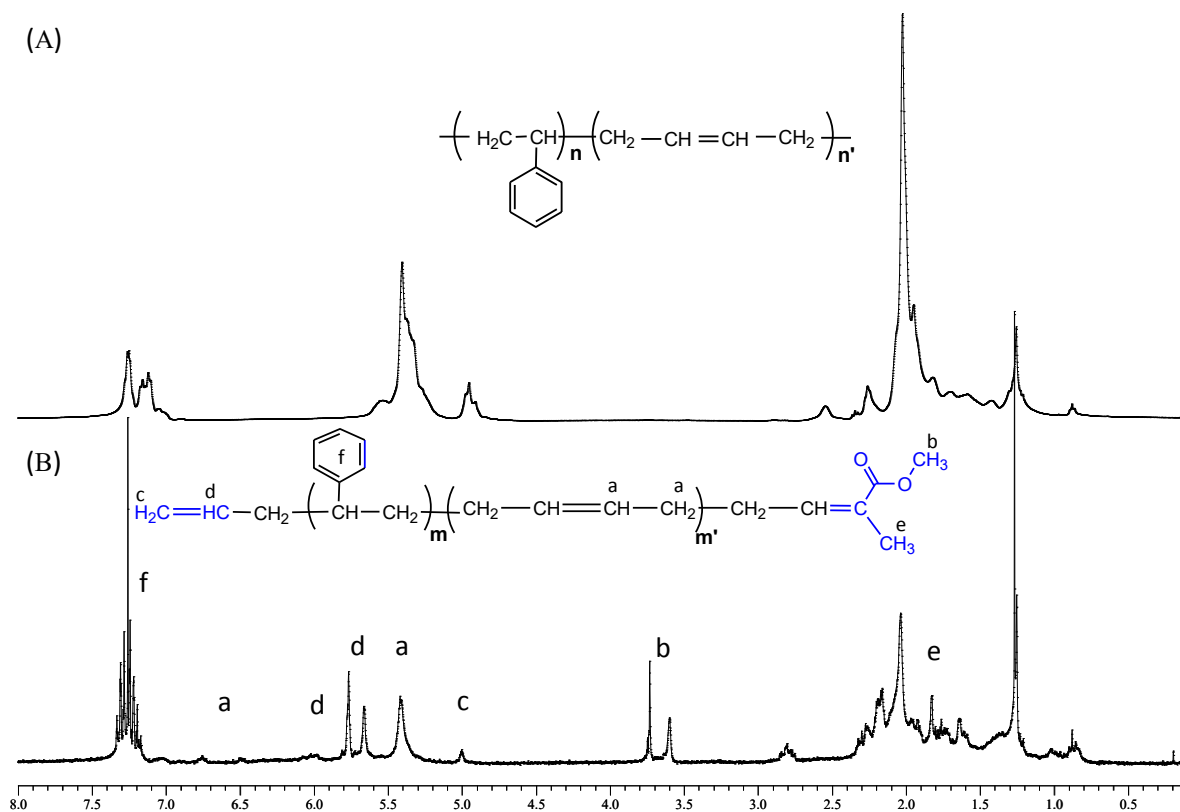


Figura 4.4. Espectros ¹H-RMN (300MHz, CDCl₃) del **SBR** inicial (A), oligómeros con grupos terminales CH₂ y grupo ésteres, (B).

Los productos obtenidos de la degradación del **SBR** y **MMA** fueron oligómeros con grupos terminales CH_2 y grupo ésteres, los cuales se confirmaron por el análisis RMN de ^1H (reacción 2). La Figura 4.4 muestra los desplazamientos del protón del grupo vinil ($\text{C}=\text{CH}$) que corresponden a δ 6.79-6.70, 6.08-5.76 y 5.42 ppm, la señal localizada en δ 5.00 ppm se les atribuye a los protones del doble enlace $\text{C}=\text{CH}_2$. Las señales en δ 3.72 y 3.60 ppm corresponden al grupo metilo unido al grupo éster ($-\text{O}-\text{CH}_3$) y al grupo metilo del grupo funcional unido al doble enlace de la cadena oligomérica ($=\text{C}-\text{CH}_3$), se deslaza δ 1.82 ppm. Las señales δ 7.33-7.16 ppm corresponden a los protones aromáticos del grupo estireno.

Por otro lado, cuando el copolímero **SBR** se degrada empleando como **ATC** la olefina funcionalizada maleato de dimetilo (**DMM**), en presencia del catalizador alquilideno de segunda generación Grubbs (**II**) (Figura 4.3), el copolímero logra degradarse con un rendimiento del 96 %, presentando dos fracciones de peso molecular $M_n = 448$ g/mol (20 %) y $M_n = 1,398$ g/mol (80 %) y polidispersidades cercanas a $M_w/M_n = 2$ (Tabla 4.1, reacción 6). Por otro lado, cuando se degrada el **SBR** en presencia del catalizador rutenio vinilideno de primera generación (**III**), se logra disminuir un orden de magnitud del peso molecular con respecto al **SBR** inicial, $M_n \times 10^4$ g/mol con un rendimiento del 97 % (Tabla 4.1, reacción 7).

La olefina maleato de dimetilo (**DMM**) presenta un gran reto para la metátesis. En nuestro grupo de trabajo, se reportó teóricamente y se representa en la Figura 4.5, que la coordinación del catalizador alquilideno segunda generación Grubbs (**II**) se coordina al centro metálico con la olefina **DMM** (A) pero, además puede coordinarse al oxígeno del grupo éster del **DMM**, formando un ciclo carbometoxi carbeno de cuatro miembros (B), mismo que posteriormente estabiliza al centro metálico por el enlace directo con el oxígeno carboxílico (C) lo cual inhibe la actividad catalítica ^[56].

Debido a que el catalizador de vinilideno de 1ª generación **III** tarda más en activarse, es decir; la disociación del ligando fosfina PCy_3 unido al átomo de rutenio es lenta y, aun después de que se activa, puede ser desactivado por la formación de los compuestos

oxigenados, haciéndolo aún más lento para realizar la degradación y por tanto, no logra degradar el SBR con bajos pesos moleculares, como en el caso del catalizador alquilideno Grubbs de 2^a generación **II**.

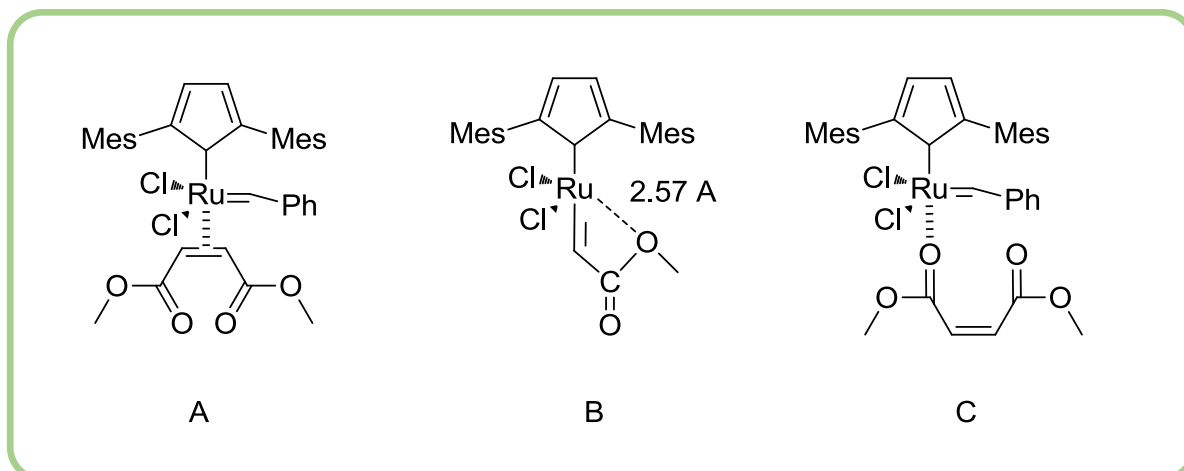


Figura 4.5. Interacciones entre el Catalizador alquilideno Grubbs de segunda generación **II** y la olefina **DMM**.

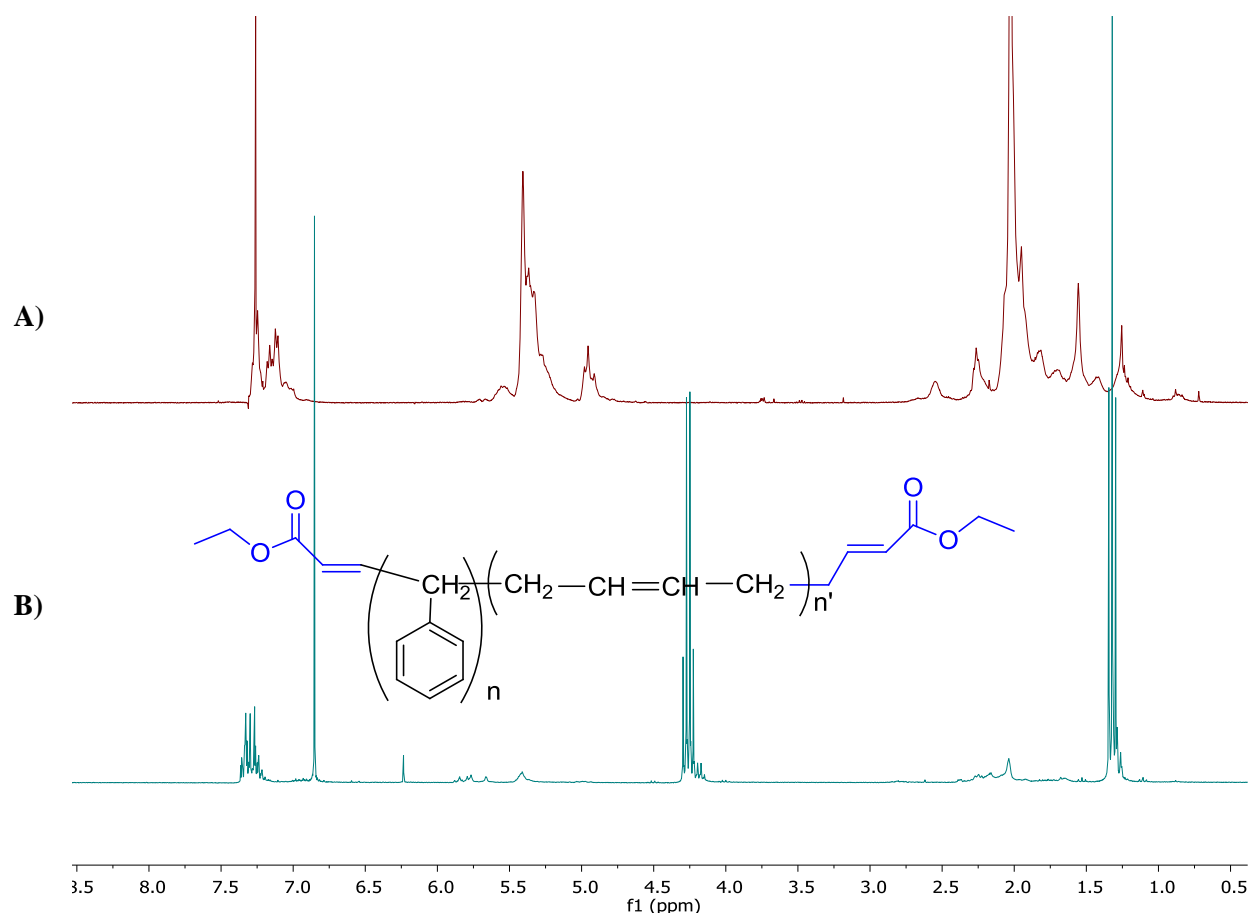


Figura 4.6. Espectros RMN ^1H (300MHz, CDCl_3) del **SBR** inicial (A), oligómeros con grupos terminales *bis*-carbometoxi, (B).

La formación de los productos oligoméricos con grupos funcionales terminales *bis*-carbometoxi, de la degradación del **SBR** con **DMM**, se comprobó por análisis ^1H -RMN (Tabla 4.1, reacción 6). La Figura 4.6, muestra el desplazamiento del protón del grupo vinil ($\text{HC}=\text{CH}$) que corresponden a δ 5.40 ppm. Las señales localizadas en δ 5.82 y 7.60 ppm se le atribuye al protón del doble enlace $\text{COOCH}=\text{C}$ y las señales del grupo metilo terminal, unido al oxígeno del éster (CO-O-CH_3) corresponde a δ 3.72 ppm. Las señales δ 7.26-7.10 ppm corresponden a los protones aromáticos del grupo estireno.

Una disminución de peso molecular en la degradación del copolímero **SBR**, se logra empleando la olefina maleato de dietilo (**DEM**) como **ATC**. La Figura 4.3 representa la degradación del copolímero **SBR** con el maleato de dietilo (**DEM**), ésta reacción de degradación del **SBR** fue llevada a cabo en presencia del catalizador alquilideno de

segunda generación Grubbs (**II**) y el catalizador vinilideno de primera generación (**III**), mostrando rendimientos mayores al 95 %, tal como se muestra la Tabla 4.1 (reacciones 8 y 9). Podemos observar que al degradar el **SBR** con **DEM** en presencia del catalizador alquilideno **II**, se logran obtener productos de oligómeros con pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^2$ g/mol y rendimientos del 95 % (reacción 8), mayor a la fracción de oligómeros (20 %) obtenidos en la degradación del **SBR** con el **DMM**.

Al obtener productos de oligómeros con bajo peso molecular en la degradación de **SBR** empleando como **ATC** al **DEM**, el cual, tiene grupos etilo en vez de grupos metilo en posición beta al carbonilo, ocasiona una mayor estabilización y deslocalización electrónica, labilizando el enlace metal oxígeno, lo cual resulta una mayor degradación del **SBR** comparada con aquellas reacciones cuando el agente de transferencia de cadena es el **DMM**.

La formación de los productos oligoméricos con grupos funcionales terminales esterés, de la degradación del **SBR** con **DEM**, se comprobó por análisis RMN de ^1H (Tabla 4.1, reacción 8). La Figura 4.7, muestra el desplazamiento del protón del grupo vinil ($\text{HC}=\text{CH}$) que corresponden a δ 5.41 ppm. Las señales localizadas en δ 5.88-5.66 ppm se le atribuye al protón del doble enlace $\text{COOCH}=\text{C}$, las señales del grupo metilo terminal ($-\text{C}-\text{CH}_3$) corresponde a δ 1.34-1.28 ppm y las señales de grupo CH_2 del grupo terminal éster, se localiza en δ 4.29-4.22 ppm. Las señales δ 7.36-7.7.22 ppm corresponden a los protones aromáticos del grupo estireno.

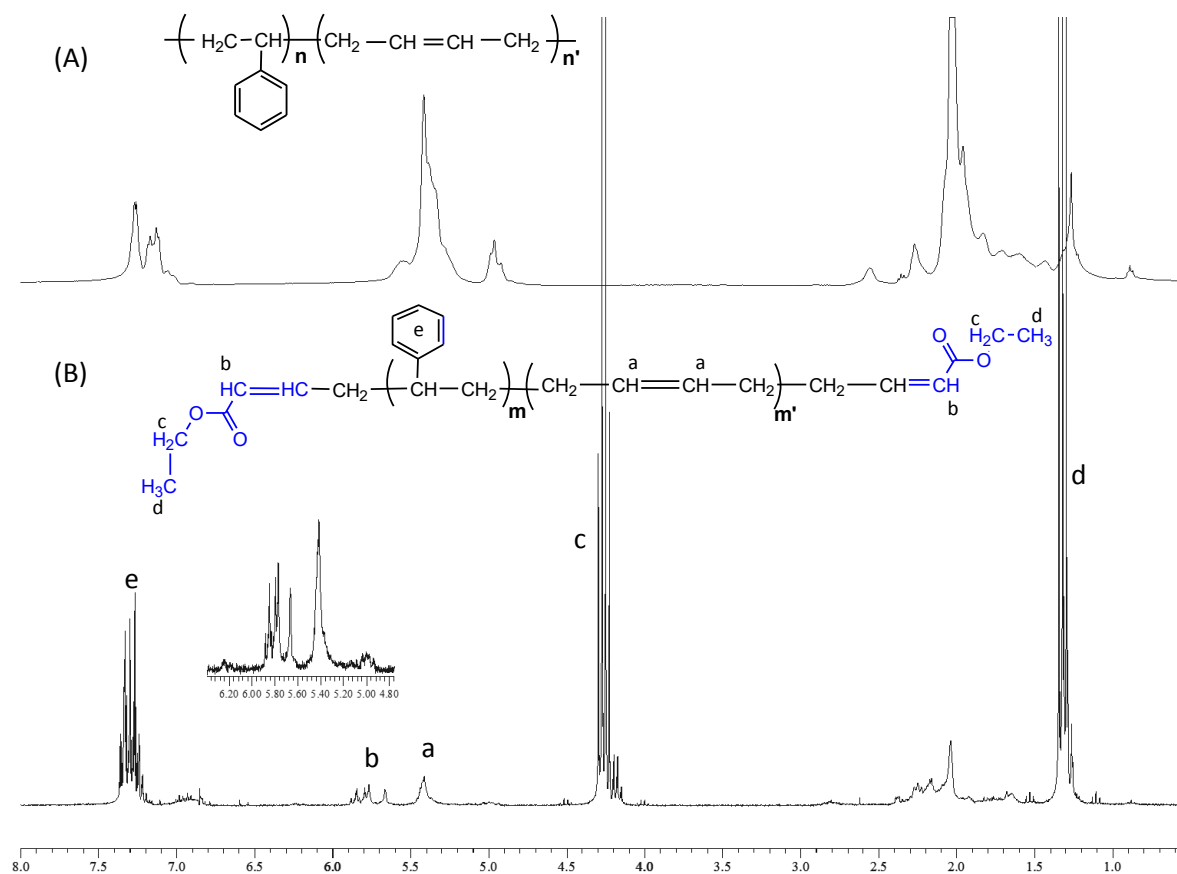


Figura 4.7. Espectros ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) del SBR inicial (A), oligómeros con grupos terminales ésteres (B).

La degradación vía metátesis del copolímero **SBR** tuvo como ventaja tener un control de peso molecular de los productos obtenidos. Es por esto que los productos con diferentes grupos funcionales al término de la cadena oligomérica pueden tener una posible aplicación para la obtención de biocombustibles y combustibles tipo diésel.

Degradación del copolímero estireno-butadieno al azar SBR empleando aceites esenciales.

Durante los últimos años, los productos naturales han llamado mucho la atención, debido a que estos recursos, son renovables y pueden ser utilizados como fuente de energía, productos químicos y otros materiales importantes [54]. Recursos naturales tales como grasas naturales, aceites y terpenos, contienen en su estructura dobles enlaces carbono-carbono por lo que han sido utilizados en las reacciones de metátesis. [55-57] Los terpenos se presentan principalmente como hidrocarburos, alcoholes, aldehídos, acetonas, ácidos carboxílicos y ésteres [54 y 58]. Recientemente, el β -pineno y el *d*-limoneno, han sido probados en la metátesis cruzada para la degradación del HN y copolímero estireno-butadieno en bloque [41, 42, 59].

En esta investigación, se estudió la degradación vía metátesis del copolímero estireno-butadieno (**SBR**) usando aceites esenciales de limón y mandarina, *d*-limoneno y β -pineno (componentes abundantes en aceites esenciales) como agentes de transferencia de cadena (**ATC**) y como disolventes verdes.

La degradación por metátesis cruzada del copolímero estireno-butadieno empleando como **ATC** al β -pineno, en presencia del catalizador alquilideno de Grubbs segunda generación (**II**) y el catalizador vinilideno primera generación (**III**), se representa en la Figura 4.9.

Después de efectuar la degradación vía metátesis del copolímero **SBR** y de terminar las reacciones por adición de etil vinil éter, los oligómeros obtenidos fueron aislados por precipitación en una solución de metanol con ácido clorhídrico y, después de ser secados a vacío; fue determinado el rendimiento por gravimetría. Los resultados obtenidos pueden observarse en la Tabla 4.2. Estos resultados mostraron que los productos obtenidos de la degradación del **SBR** con el β -pineno presentaron rendimientos superiores al 94 % (reacciones 1-3). Cabe mencionar que las reacciones de degradación del **SBR** fueron realizadas en ausencia de disolvente, lo cual puede concluirse que la reacción de degradación del **SBR** puede ocurrir prácticamente en masa, debido a que en éstas

reacciones el único disolvente presente, provenía de la disolución del catalizador. La importancia de que las reacciones de degradación vía metátesis del **SBR** ocurra con altos rendimientos y prácticamente en masa, radica en que, actualmente existe una gran cantidad de desechos industriales a base de hules los cuales, por estar entrecruzados, son imposibles de solubilizar y sin embargo es imprescindible realizar su reciclaje.

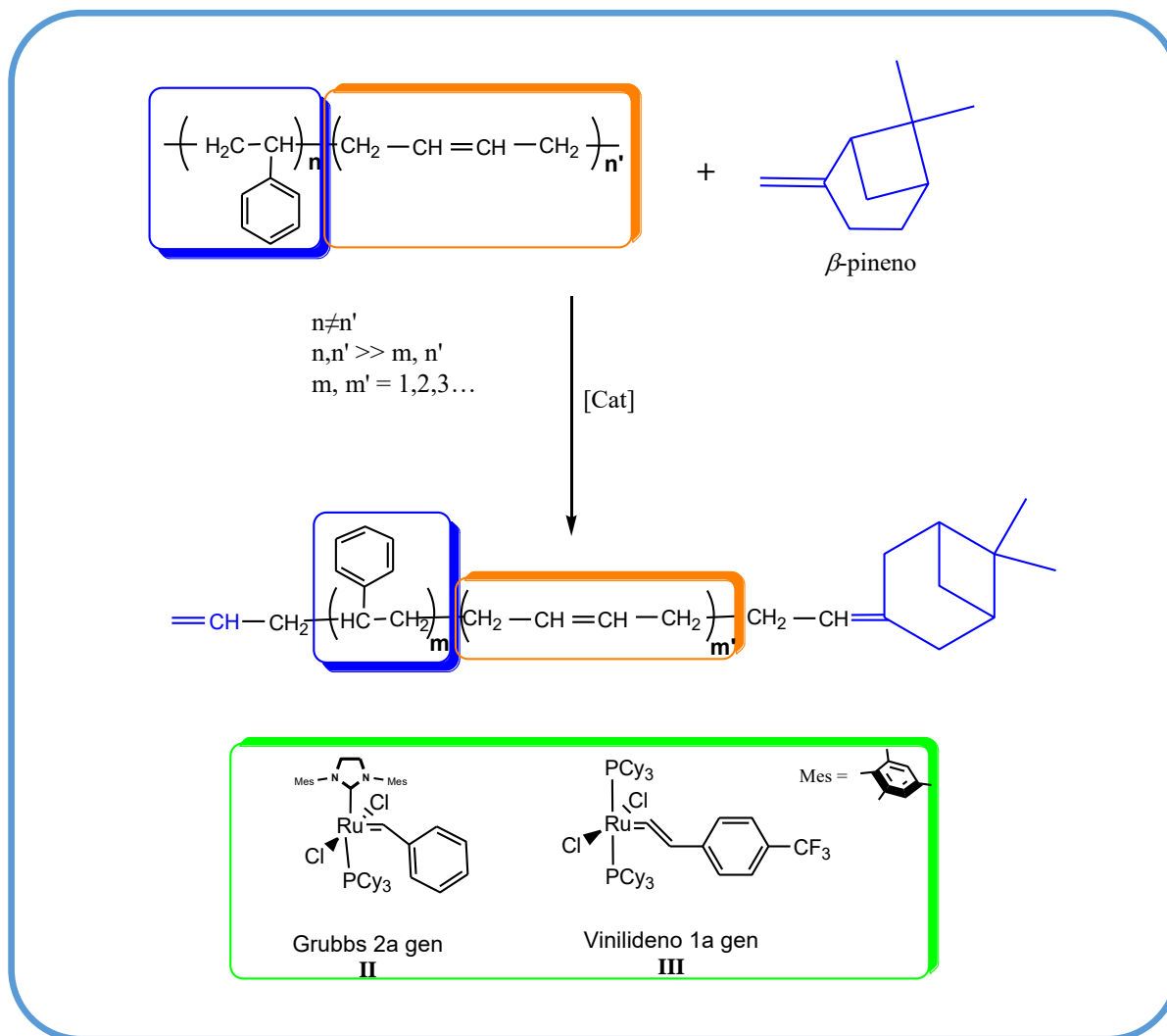


Figura 4.9. Degradación vía metátesis del copolímero **SBR** empleando β -pineno como **ATC**.

En la Tabla 4.2 se observa que los pesos moleculares de los productos de oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeneo, obtenidos de la degradación del **SBR** es del

orden de $M_n \times 10^3$ g/mol (reacciones 1-3), con índices de polidispersidad cercanos a $M_w/M_n = 2$.

Tabla 4.2. Degradación de SBR con aceites esenciales, β -pineno y d -limoneno, ([SBR]:[ATC]=1:1)

No. ^a	ATC ^c	[Cat.]	$\frac{[C=C]}{[Cat.]}$ ^d	Rend. ^e %	M_n^f (g/mol) (GPC)	M_w/M_n^f (GPC)
Copolímero estireno-butadieno ^b					118,000	2.80
1	β -pineno	II	500	98%	1,019	1.70
2	β -pineno	II	1,000	95%	1,843	1.80
3	β -pineno	III	250	94%	5,803	2.00
4	d -limoneno	I	250	97%	580	1.90
5	d -limoneno	II	250	96%	663	1.90
6	Aceite de mandarina	II	500	98%	465	1.80
7	Aceite de mandarina	II	1,000	98%	319	2.00
8	Aceite de mandarina	II	250	95%	420	2.10
9	Aceite de mandarina	III	250	96%	9,602	1.90
10	Aceite de limón	I	250	97%	560	2.00
11	Aceite de limón	II	250	96%	445	2.10
12	Aceite de limón	III	250	94%	8,551	2.00

^a Las reacciones fueron llevadas a temperatura de 80°C por 24h

^b Copolímero estireno-butadieno (15%wt estireno, SBR)

^c Agente de transferencia de cadena (ATC)

^d relación molar $[C=C]/[Cat.]$

^e Rendimiento de los productos aislados.

^f El peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (M_w/M_n), fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

La comprobación de los grupos terminales unidos a la cadena oligomérica de los productos obtenidos, fue confirmada por el análisis de RMN de ¹H. La Figura 4.10 muestra los espectros de RMN de ¹H del copolímero **SBR** inicial (A) y los oligómeros formados al degradar el **SBR** con β -pineno (B). El desplazamiento que corresponde a δ 5.40 ppm corresponde al protón del grupo vinil del butadieno (HC=CH), el grupo vinil de los grupos terminales terpénicos (CH=C) corresponden a las señales δ 5.77 y 5.60 ppm. Las señales del grupo metileno al final de la cadena oligomérica (-CH₂) se encuentran desplazadas en

δ 5.01-4.90 ppm. Las señales δ 7.33-7.7.20 ppm corresponden a los protones aromáticos del grupo estireno.

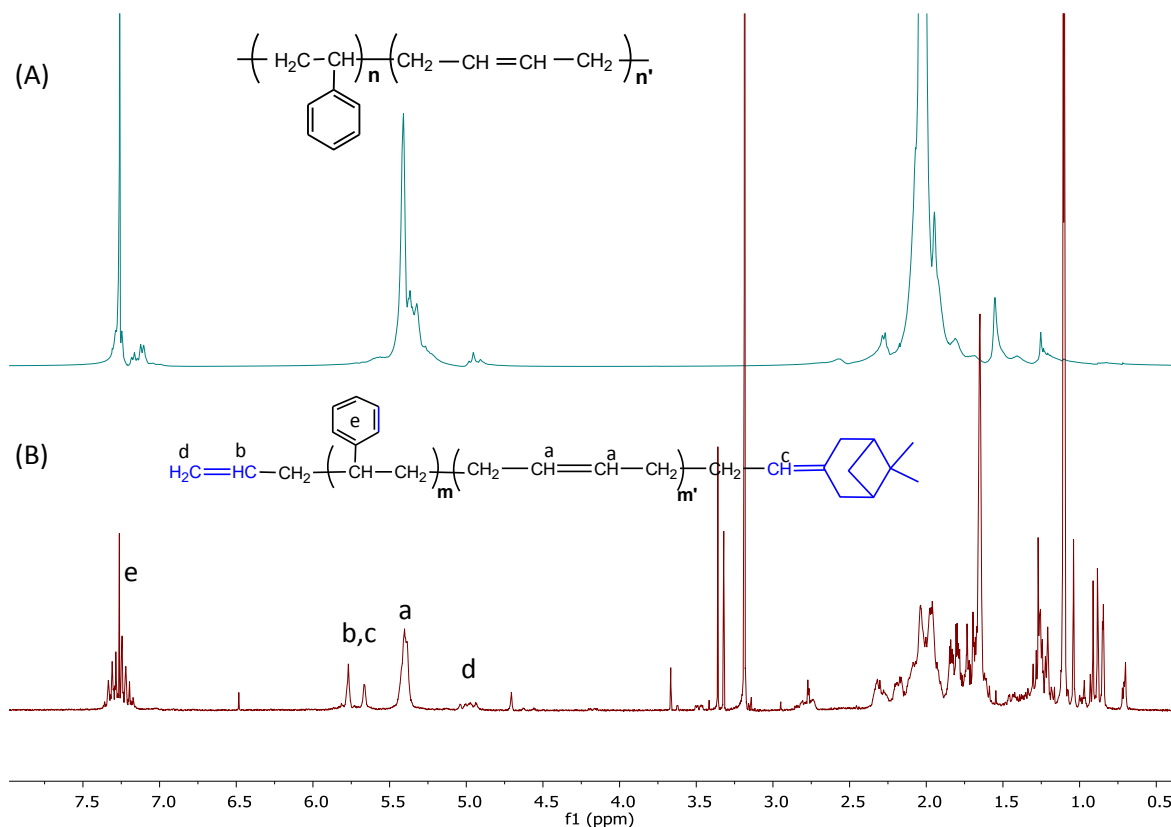


Figura 4.10. Espectros $^1\text{H-RMN}$ (300MHz, CDCl_3) del SBR inicial (A), oligómeros con grupos terminales metileno y monoterpeneo (B).

Por otro lado, los aceites esenciales de mandarina y limón como agentes de transferencia de cadena (ATC), han sido empleados para degradar vía metátesis el copolímero **SBR** en presencia de los catalizadores de alquilideno segunda generación (**I** y **II**) y el catalizador vinilideno de primera generación (**III**), la cual se representa en la Figura 4.11.

El aceite de mandarina y el aceite de limón, están constituidos por una mezcla de terpenos, principalmente del *d*-limoneno. La composición de los aceites esenciales fue determinada por un análisis de GC/MS por impacto electrónico (EI) y es descrita en la Tabla 4.3. El aceite de mandarina está constituido principalmente de monoterpeneos tales como: *d*-

limoneno (74 %), γ -terpineno (10.6 %) y α -pineno (4.2 %) y el aceite de limón está constituido principalmente por: *d*-limoneno (87 %), α -pineno (3.7 %) y β -pineno (3.1 %).

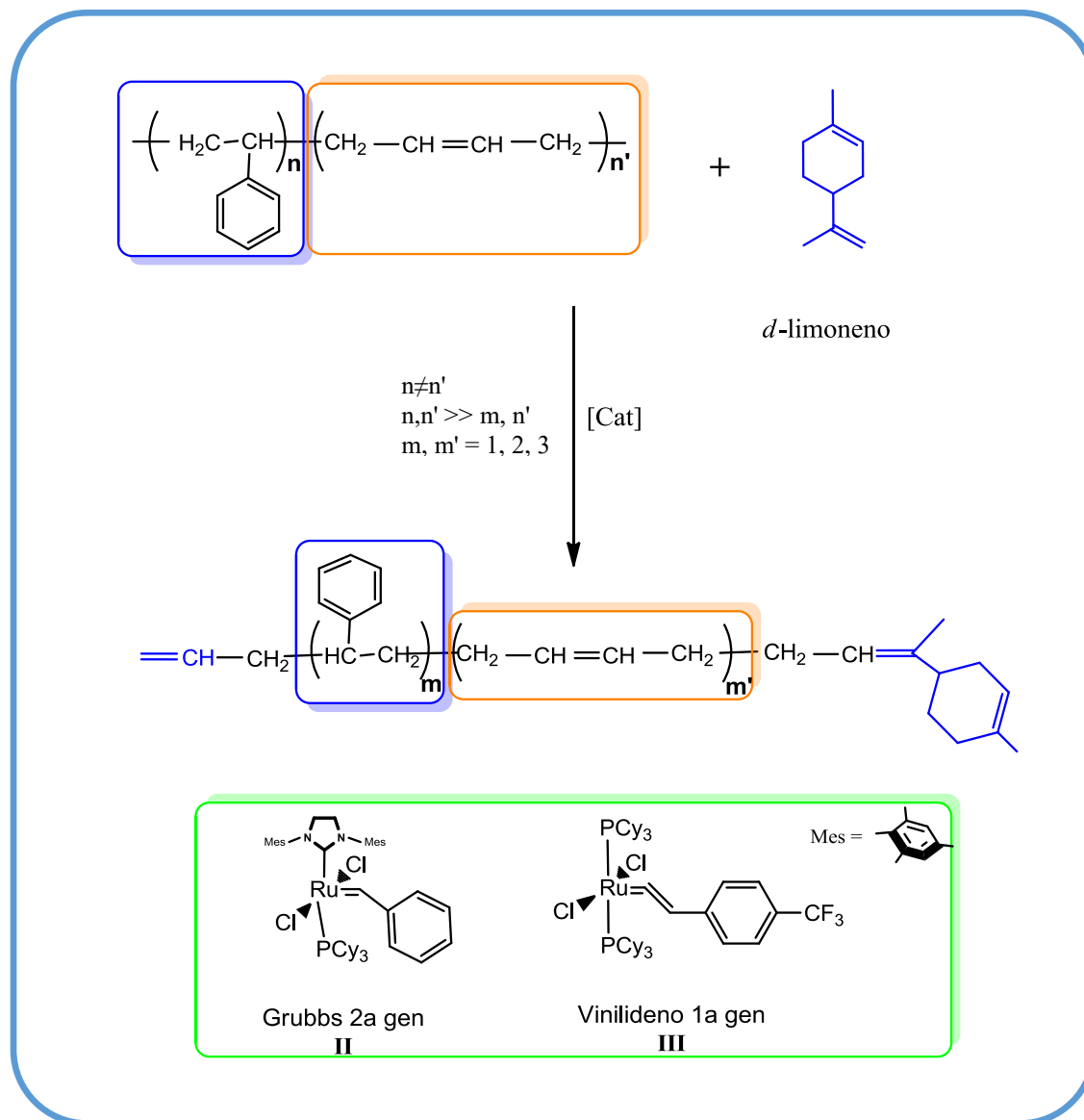


Figura 4.11. Degradación vía metátesis del copolímero **SBR** empleando *d*-limoneno contenido en los aceites de mandarina y limón como **ATC**.

Tabla 4.3. Composición del aceite de mandarina y limón determinada por GC/MS (EI).

No.	COMPUESTO	COMPOSICIÓN %	
		Aceite de mandarina	Aceite de limón
1	<i>d</i>-limoneno	74.0	87.0
2	α -pineno	4.2	3.7
3	β -pineno	3.0	3.1
4	Citral	1.2	2.1
5	γ -terpineno	10.6	
6	Mirceno	1.1	1.3
7	Canfeno	1.0	
8	Citronellol	0.8	
9	Terpinoleno	0.9	1.1
10	Otros	3.2	1.7

El copolímero SBR (15 % *wt* estireno) fue degradado usando el aceite de mandarina y *d*-limoneno como ATC's a una relación molar [SBR]/[ATC]=1:1 y una relación molar [C=C]/[Cat.] = 250 en presencia de los catalizadores alquilideno (**I** y **II**) y catalizadores vinilideno (**III**) (reacciones 4, 5, 9 y 11). Las reacciones de degradación se llevaron a cabo a una temperatura de 80 °C, como lo muestra la Tabla 4.4.

Tabla 4.4. Degradación de SBR y SBS con aceites esenciales, β -pineno y *d*-limoneno, ([SBR, SBS]:[ATC]=1:1).

No.	ATC	[Cat.]	$\frac{[C=C]}{[Cat.]^c}$	Rend. ^d %	M_n^e (g/mol) (GPC)	M_w/M_n^e (GPC)
Copolímero estireno-butadieno (15%<i>wt</i> estireno, SBR)^a					118,000	2.80
Copolímero estireno-butadieno (30%<i>wt</i> estireno, SBS)^a					160,000	1.04
1	β -pineno	II	500	98%	1,019	1.70
2	β -pineno	II	1,000	95%	1,843	1.80
3	β -pineno	III	250	94%	5,803	2.00
4	<i>d</i> -limoneno	I	250	97%	580	1.90
5	<i>d</i> -limoneno	II	250	96%	663	1.90
6^b	<i>d</i> -limoneno	II	250	96%	403 14,900	-- 1.50
7	Aceite de mandarina	II	500	98%	465	1.80
8	Aceite de mandarina	II	1,000	98%	319	2.00
9	Aceite de mandarina	II	250	95%	420	2.10
10^b	Aceite de mandarina	II	250	96%	460 13,562	-- 1.20

11	Aceite de mandarina	III	250	96%	9,602	1.90
12^b	Aceite de mandarina	III	250	92%	521 14.100	-- 1.20
13	Aceite de limón	I	250	97%	560	2.00
14	Aceite de limón	II	250	96%	445	2.10
15	Aceite de limón	III	250	94%	8,551	2.00

80 °C por 24 horas bajo atmósfera inerte

^a Copolímero estireno-butadieno al azar (15%wt estireno, SBR) y Copolímero estireno-butadieno en bloque (30%wt estireno, SBS)

^b Copolímero estireno-butadieno en bloque, (SBS) degradado con *d*-limoneno y aceite de mandarina como ATC

^c relación molar [C=C]/[Cat.]

^d Rendimiento de los productos aislados.

^e El peso molecular promedio en número (M_n) y polidispersidad (M_w/M_n), fueron calculados por cromatografía de permeación en gel (GPC) utilizando THF como eluyente, con valores referidos a estándares de poliestireno monodisperso.

Cuando el terpeno *d*-limoneno es empleado como **ATC** en la degradación del copolímero **SBR**, en presencia de los catalizadores alquilideno **I** y **II**, se logran obtener productos de oligómeros con grupos terminales terpénicos con rendimientos mayores al 96 %, con bajos pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^2$ g/mol, reacciones 4 y 5 (Tabla 4.4). De la misma manera, cuando se emplea el aceite de mandarina, en donde el principal compuesto es el *d*-limoneno como **ATC**, se logra una degradación con pesos moleculares del mismo orden de magnitud y un rendimiento del 95 % reacción 9 (Tabla 4.4).

Los aceites esenciales en donde predomina el terpeno *d*-limoneno pueden participar como **ATC** en la degradación del **SBR**. En la Tabla 4.4 podemos observar que al emplear el aceite de limón como **ATC** se obtiene la misma eficiencia de degradación, reacciones 13 y 14 (Tabla 4.4). Por otro lado, si se utiliza el catalizador vinilideno (**III**) en la degradación del **SBR** con aceite de mandarina y aceite de limón a las mismas condiciones de reacción, reacciones 11 y 15 (Tabla 4.4), observamos en la Tabla 4.4 que los productos obtenidos tuvieron rendimientos mayores al 94 % con peso molecular del orden $M_n \times 10^3$ g/mol, un orden mayor de magnitud comparado con aquellos productos de degradación cuando se emplean los catalizadores de alquilideno (**I** y **II**).

Se realizaron pruebas de degradación del **SBR** (15 % wt estireno) con aceite de mandarina a diferentes relaciones molares de catalizador con respecto a los dobles enlaces del **SBR** y **ATC**, [C=C]/[Cat.] = 250, 500 y 1,000 (reacciones 7, 8 y 9, Tabla 4.4). Los resultados

mostraron que el **SBR** pudo degradarse obteniendo productos con altos rendimientos (>95 %) con bajos pesos moleculares del orden $M_n \times 10^2$ g/mol.

La Figura 4.12 muestra los espectros de RMN de ^1H del **SBR**, antes (A) y después (B) de la degradación de metátesis, con *d*-limoneno, reacción 4 (Tabla 4.4). El espectro (B) corresponde a los oligómeros aislados: las señales con desplazamientos en δ 5.41 ppm corresponden a los protones del grupo vinil ($\text{CH}=\text{CH}$), y la señal localizada en δ 5.77 y 5.66 ppm pertenece al grupo vinil del grupo terminal terpénico ($\text{CH}_2=\text{C}$) corresponden a las señales δ 5.04 y 4.95 ppm. Las señales que aparecen en δ 5.77 y 5.66 ppm se le atribuye a los protones del doble enlace del terpeno.

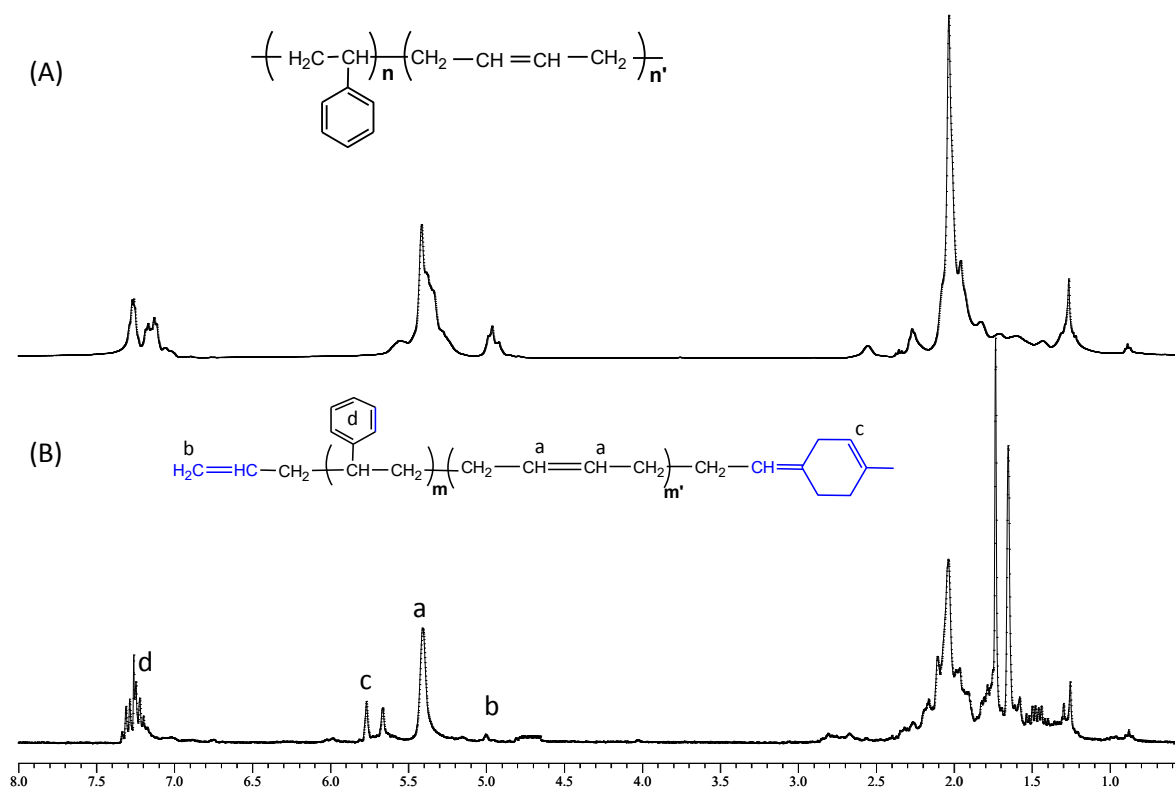


Figura 4.12. Espectros ^1H -RMN (300MHz, CDCl_3) del SBR inicial (A), oligómeros con grupos terminales terpénicos (B).

Experimentos en la degradación vía metátesis del copolímero estireno-butadieno en bloque (30%wt estireno) (**SBS**) fueron llevados a cabo, y son mostrados en la Tabla 4.4. El **SBS** (30% estireno) fue degradado vía metátesis cruzada usando el aceite de mandarina y *d*-

limoneno como **ATC** a una relación molar SBS:ATC=1:1 y una relación molar C=C/catalizador =250 (catalizador alquilideno **II** y vinilideno **III**). Las reacciones de degradación se llevaron a cabo a una temperatura de 80 °C, reacciones 6, 10 y 12 (Tabla 4.4).

Los resultados de la Tabla 4.4, muestran que al degradar vía metátesis el **SBS** con aceite de mandarina y *d*-limoneno, en presencia de los catalizadores de alquilideno **II** y vinilideno **III**, se obtuvieron en ambos casos productos oligómeros de butadieno con pesos moleculares del orden de $M_n \times 10^2$ g/mol con rendimientos mayores al 94 %, y microbloques de poliestireno con pesos moleculares del orden $M_n \times 10^4$ g/mol, que no participaron en la reacción de metátesis y que pudieron ser recuperados. Lo que demuestra que el catalizador de vinilideno **III** es altamente activo en la degradación del **SBS** y puede competir con aquellos catalizadores de rutenio-alquilideno.

Los productos obtenidos en la degradación del **SBS** fueron oligómeros de butadieno con grupos terminales terpénicos, confirmados por los análisis de RMN de ^1H , reacciones 6, 10 y 12 (Tabla 4.4). La Figura 4.13 muestra los espectros de RMN de ^1H del **SBS**, antes (A) y después (B, C) de la degradación de metátesis, con *d*-limoneno, reacción 6 (Tabla 4.4).

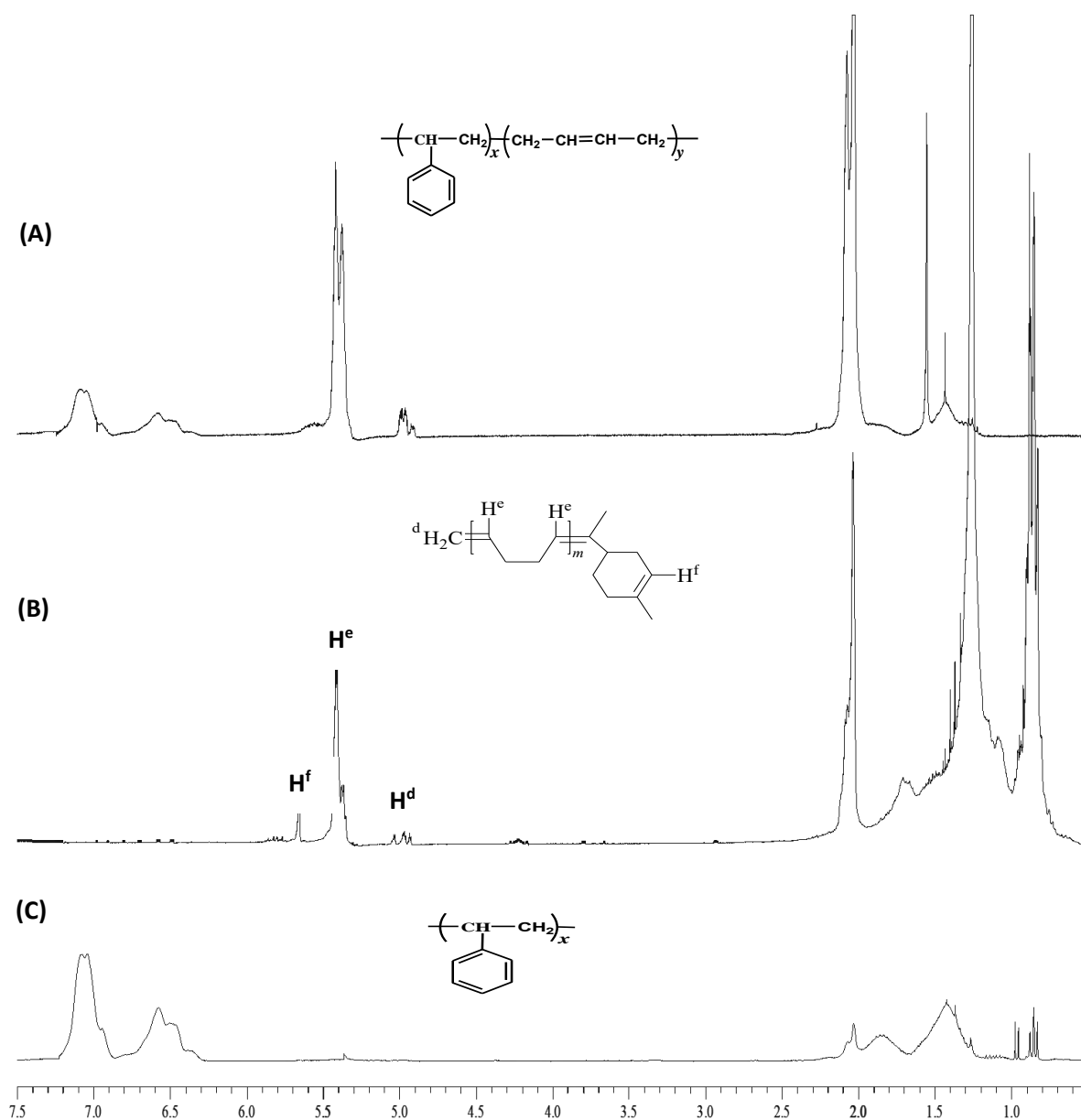


Figura 4.13. Espectros RMN de ^1H (300MHz, CDCl_3) del **SBS** inicial (A), oligómeros de butadieno (B) y microbloques de estireno (C).

El espectro (B) corresponde a los oligómeros de butadieno aislados: las señales con desplazamientos en δ 5.09-4.92 ppm corresponden a los protones del grupo vinil, y la señal localizada en δ 5.65ppm se les atribuye a los protones del doble enlace del terpeno. El

espectro (C) corresponde a los microbloques de poliestireno que no participaron en la degradación de metátesis y que pudieron ser aislados. Las señales en δ 7.09-6.37 ppm corresponden a los protones aromáticos, mientras las señales que se encuentran en la región de δ 1.84-1.87 ppm y δ 1.43 ppm fueron atribuidas a los protones de los grupos CH₂ y CH correspondientes a las unidades del poliestireno.

Por otro lado, mediante un análisis por GC/MS (EI), fue determinada la composición y rendimiento de los oligómeros de butadieno obtenidos en la degradación vía metátesis cruzada del copolímero estireno-butadieno en bloque (30%wt estireno) (SBS) con *d*-limoneno (Tabla 4.4, reacción 6). Las composiciones y rendimientos de los oligómeros de butadieno, son mostrados en la Figura 4.14, donde la serie de productos es: **A_m** con $m=2$ y 3 unidades de butadieno (52%); **B_m** con $m=2$ y 3 unidades de butadieno (23%) y **C_m** con $m=1$ unidad de butadieno (15%).

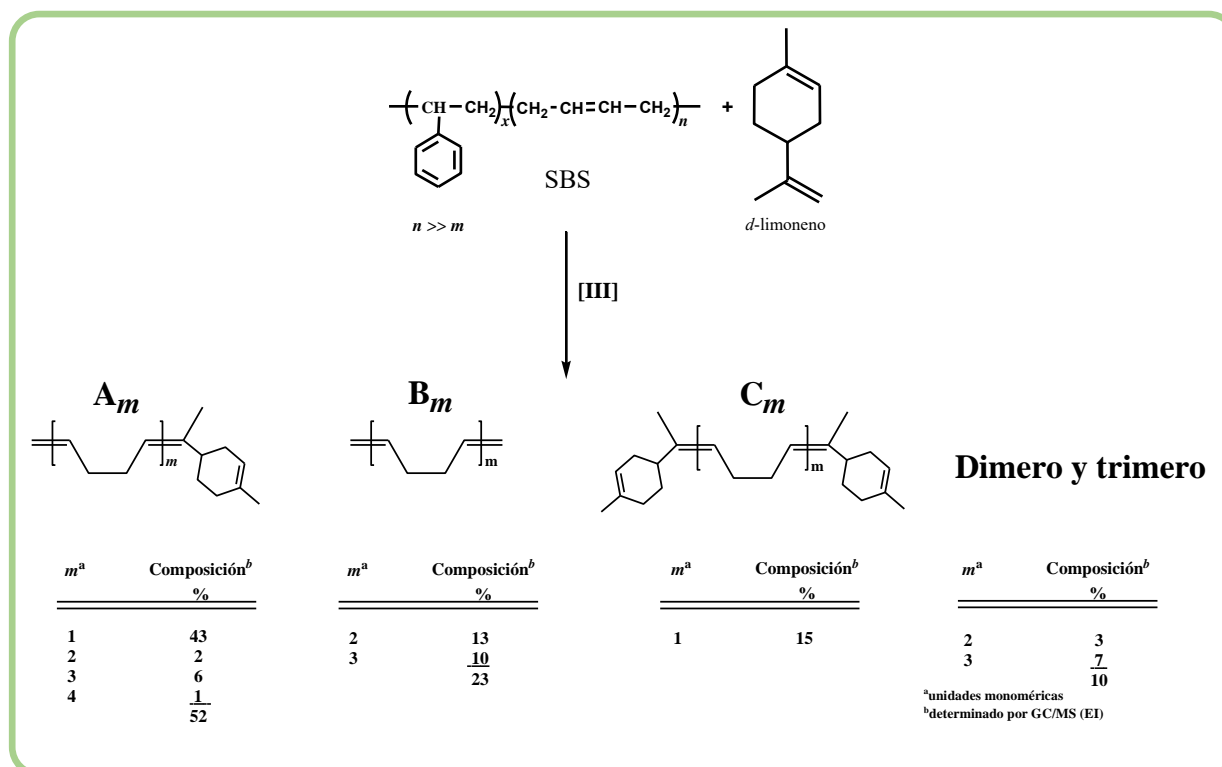


Figura 4.14. Composición y rendimiento de los productos obtenidos durante la degradación vía metátesis cruzada del SBS con *d*-limoneno.

Se ha demostrado por estudios experimentales y computacionales [42, 55, 60, 61], que las reacciones de degradación de metátesis del *cis*-polibutadieno están acompañadas por una ciclización intramolecular, que permiten la formación de oligómeros cíclicos, siendo el trímero cíclico *trans* el isómero más favorecido durante en la reacción. En los productos de degradación del **SBS**, fueron detectados estructuras cíclicas, lo que significa que las reacciones de degradación estuvieron acompañadas por reacciones de ciclización intramolecular de la cadena polimérica, formándose el dímero cíclico *cis,cis*-1,5-ciclooctadieno (C_8H_{12} , $M=108$) y el trímero cíclico *trans,trans,trans*-1,5,9-ciclododecatrieno ($C_{15}H_{24}$, $M=162$) con rendimientos de 3% y 7%, respectivamente.

Los resultados de la degradación vía metátesis cruzada del **SBR** empleando como agente de transferencia de cadena al β -pineno, el aceite de mandarina, aceite de limón y *d*-limoneno se mostraron en la Tabla 4.2 y debido al bajo peso molecular obtenido después de la degradación, estos productos tienen un alto valor comercial, por ejemplo, como aditivos para asfaltos o en la elaboración de biocombustibles.

Degradación de llanta de desecho vía metátesis catalizada por complejos de rutenio

En la actualidad la contaminación juega un papel muy importante al momento de planear cualquier actividad a gran escala, por lo que evitar los residuos o reciclarlos es una tarea de vital importancia para preservar la vida dentro del planeta. Un contaminante que se produce a gran escala son las llantas para todo tipo de vehículos, anualmente se producen a nivel mundial más de 17 millones de toneladas de llantas, y cada año más de 3.2 millones de toneladas de llantas son desechadas como basura ^[60].

Durante la fabricación de las llantas se realiza un proceso de vulcanización, que consiste en adicionar azufre (1-3 %) y calentar la mezcla de hule. Este proceso enlaza las cadenas de los polímeros a través de puentes de azufre, modificando sus propiedades para hacerlos más duraderos, sin embargo, estas mismas propiedades mejoradas son las que hacen que sea difícil su reciclaje, debido a que el hule vulcanizado no puede ser fácilmente recuperado por simples procesos de fusión, disolución o adición al hule virgen.

Las llantas están formadas principalmente por copolímero al azar butadieno-estireno y por hule natural *cis*-1,4-polibutadieno, éstos representa aproximadamente el 70 % de la llanta, el 30 % restante se divide principalmente en: aditivos, negro de humo, nilón y alambres de acero.

Debido a este gran problema de escala mundial, se plantea aprovechar que la composición de las llantas es principalmente hule, el cual tiene una gran cantidad de dobles enlaces carbono-carbono, lo que puede permitir una degradación vía metátesis de olefinas catalizada por alquilidenos y vinilidenos de rutenio empleando diversos **ATC** como se muestra en la figura 4.15.

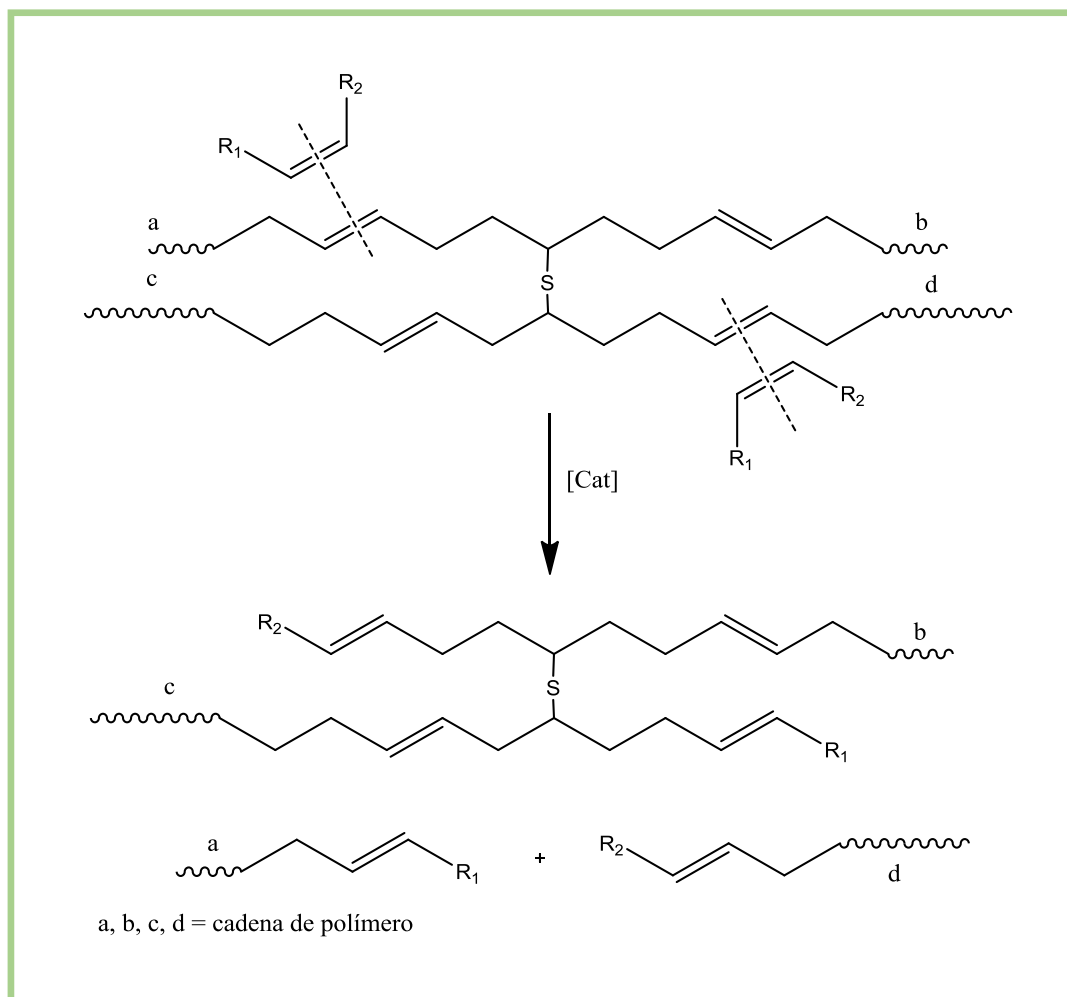


Figura 4.15. Reacción general de degradación vía metátesis de llantas de desecho.

Para realizar la degradación se coloca la llanta finamente molida bajo condiciones inertes y se adiciona el **ATC**, se deja hinchar a temperatura ambiente y posteriormente se adiciona el catalizador y se calienta a 80 °C por 24 horas. El producto obtenido se precipita en metanol con 2-*ter*-butil-1,4-benzoquinona como estabilizante y un poco de ácido para desactivar al catalizador. (ver capítulo 3, sección experimental).

Cabe mencionar que la degradación de las llantas es un reto, aunque existen algunos métodos para reciclarlas por ejemplo: La trituración criogénica, la pirolisis o el cracking. Sin embargo, estos métodos requieren condiciones de reacción severas, lo que hace estos

procesos muy costosos y por lo tanto poco viables, por lo cual se busca una mejor manera de degradación.

La llanta no es soluble, sin embargo, se puede hinchar con algunos disolventes orgánicos y esto permite que los catalizadores para metátesis con alta actividad se introduzcan entre las cadenas poliméricas del hule y realicen la metátesis no solo en la superficie, sino también en el interior, logrando así la degradación del hule. Aunado a esto si se adicionan olefinas (**ATC**) de bajo peso molecular, la degradación puede llevarse a cabo de una manera más rápida y se pueden obtener productos de menor peso molecular.

En la tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos de la degradación del hule de llanta empleando como **ATC**: a) **DEM** (olefina funcionalizadas), b) β -pineno y aceite de mandarina (terpeno y aceites esenciales) y c) aceite de aguacate (aceite vegetal).

Cabe mencionar que la llanta antes de degradarse, tenía un tamaño de partícula de 8 mesh (2.38mm) (ver descripción en el capítulo 3, de sección experimental).

A- Olefinas altamente funcionalizadas

La olefina funcionalizada **DEM**, es un hidrocarburo con grupos terminales carboetoxi, y se emplea en esta reacción para obtener productos de bajo peso molecular ($M_n < 10^3$ g/mol) con grupos terminales *bis*-carboetoxi, lo cual puede ser aprovechado como combustible tipo biodiesel.

En la figura 4.16 se muestra la reacción de degradación del hule de llanta empleando **DEM** como **ATC**, y los resultados se muestran en la **Tabla 4.5** En los experimentos 2, 3 y 4, se observa el mayor rendimiento para la reacción con el catalizador de Grubbs de 2^a generación **II** (52 %) y el peso molecular de los productos es de $M_n = 5,337$ g/mol; mientras que al emplear el catalizador vinilideno **III** (reacción 3, Tabla 4.5) se tiene un rendimiento de 41 % con dos fracciones de oligómeros de peso molecular, $M_n = 16,135$ g/mol (70 %) y $M_n = 429$ g/mol (30 %).

Tabla 4.5. Resultados de la degradación de hule de llanta.

No. De reacción	ATC	[cat]	[C=C]:[cat]	Rendimiento %	M_n (g/mol) (GPC)	PDI M_w/M_n
2	DEM	II	250	52	5,337	1.7
3	DEM	III	250	41	429 (30 %) 16,135 (70%)	1.5 1.6
4^a	DEM	III	250	22	15,126 (68 %) 407 (32 %)	1.7 1.5
5	β -pineno	III	250	73	1,693 (35 %) 18,769 (65 %)	1.7 1.8
6	β -Pineno	III	100	78	5,571 (33 %) 1,649 (67 %)	1.6 1.7
7^b	Mandarina	IV	250	53	5,337	1.7
8	Mandarina	III	250	43	8,461	1.5
9^c	Mandarina	III	250	46	429 (28 %) 7,523 (72 %)	1.5 1.7
10^d	Aguacate	II	250	80	5,571 (81 %) 1,649 (19 %)	1.7 1.9
11^d	Aguacate	III	250	33	1,599 (84 %) 18,214 (16 %)	1.6 1.8

12^{c,d}	Aguacate	III	250	34	1,211 (85%) 4,236 (15 %)	1.5 1.8
13^d	Aguacate	III	1000	47	1,713 (86 %) 4,362 (14 %)	1.9 1.4

80 °C 24 horas, bajo atmosfera inerte.

^a no se adiciono disolvente

^b el [cat] IV es el catalizador de 1^a gen de Grubbs

^c se adiciona un cocatalizador

^d relación de dobles enlaces [C=C]:[cat] 3:1, puesto que son triglicéridos

En la reacción 4 (Tabla 4.5) se empleó, también el catalizador vinilideno (**III**) solo que esta vez se realizó la reacción en masa. El rendimiento fue de 22 % en dos fracciones de producto, una con peso molecular $M_n=15,135$ g/mol (68 %) y otra con $M_n=407$ g/mol (32 %). En esta reacción se hace evidente que el paso lento de la reacción es la activación del catalizador, la cual consiste en la disociación de uno de los ligantes PCy_3 y esta se ve menos favorecido por la ausencia de disolvente y por la mayor viscosidad del medio de reacción. Realizar una reacción en masa es importante desde el punto de vista del reciclaje, ya que la llanta no es soluble y es conveniente evitar el empleo de disolventes.

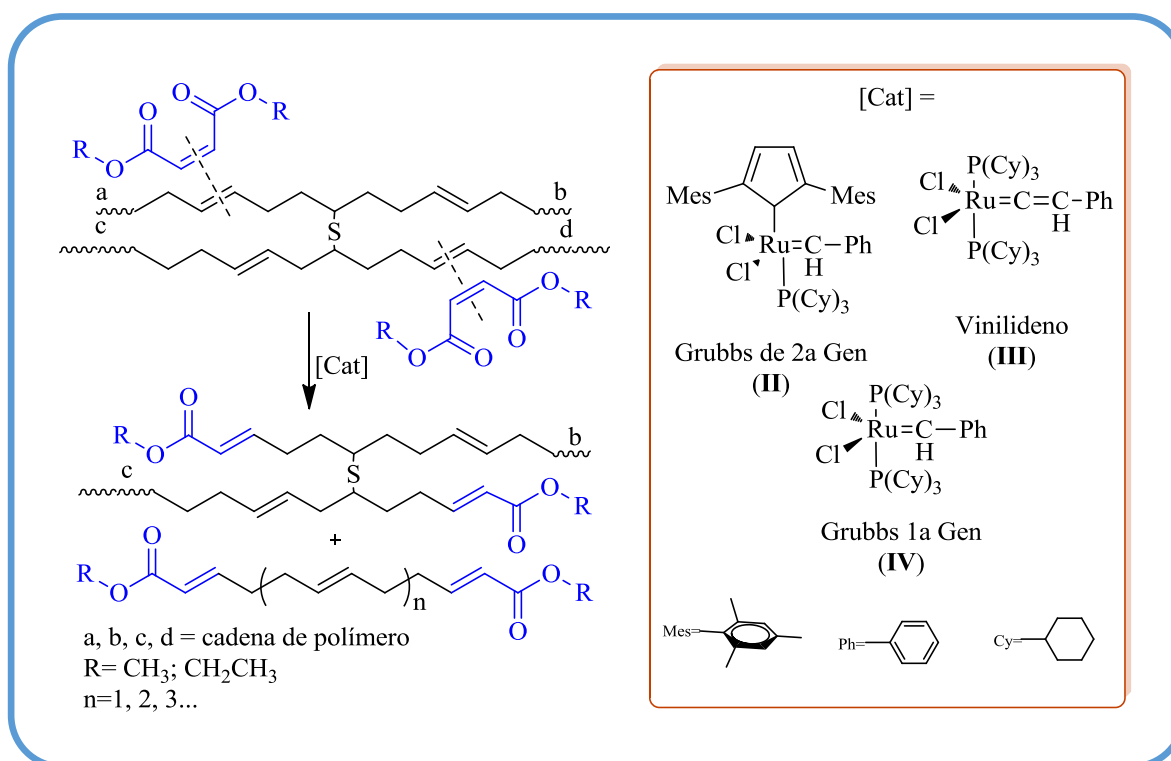


Figura 4.16. Reacción de metátesis de hule de llanta con la olefina funcionalizada (DEM).

En el espectro RMN de ^1H de la llanta sin degradar (inciso *a* de la Figura 4.17) se aprecia un multiplete a $\delta=7.3$ ppm que corresponde a los hidrógenos aromáticos del grupo estireno, las señales de los hidrógenos de la doble ligadura se observan como picos de base ancha a $\delta=5.1-5.6$ ppm, a desplazamientos químicos entre $\delta=2.5$ y $\delta=0.5$ ppm se observan 4 señales de base ancha que corresponden a los hidrógenos de carbonos alifáticos.

Para el espectro de RMN de ^1H del producto de la degradación del hule de llanta con **DEM** (inciso *b*, Figura 4.17) se observa la aparición de las señales del carbono de la doble ligadura en posición alfa al carbonilo del grupo carboetoxi, esta señal varía cuando por el lado opuesto al carboetoxi se tiene un grupo olefínico en posición delta la señal se observa como un singulete a $\delta=6.8$ y como multiplete a 5.8 ppm, y cuando se tiene un grupo fenilo se observa la señal de singulete a $\delta=6.2$ y multiplete a 5.7 ppm.

La señal de cuadruplete que aparecen a $\delta=4.27$ ppm corresponde al metileno unido a oxígeno del grupo carboetoxi, y el triplete en 1.3 ppm corresponde el metilo del mismo grupo carboetoxi.

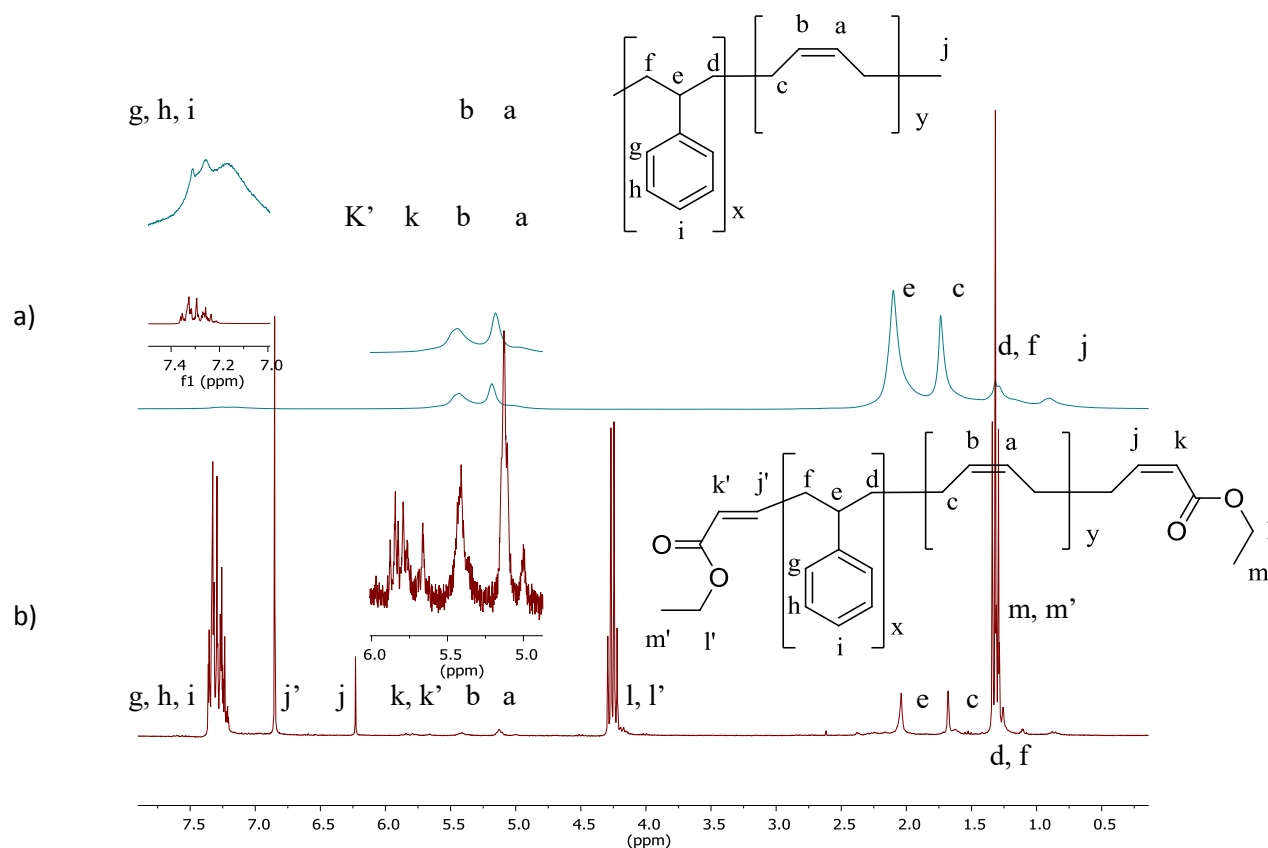


Figura 4.17. Arriba, inciso *a*, el hule de llanta inicial. En la parte inferior, inciso *b*, se observa el producto obtenido de la degradación con **DEM**.

b- Aceites esenciales

Los aceites esenciales se pueden obtener a partir de la cascara de los cítricos y como se mencionó en el capítulo 3 sección experimental) están compuestos principalmente por monoterpenos, mismos que al tener dobles ligaduras pueden ayudar a degradar el hule de llanta vía metátesis, y de esta forma se disminuye el peso molecular de los oligómeros obtenidos.

La llanta se degrado con los aceites β -pineno y aceite de mandarina, en la Figura 4.18 se muestra la degradación con *d*-limoneno, que es el componente más abundante del aceite de mandarina y con el β -pineno pasaría de forma similar debido a la estructura del β -pineno (ver capítulo 3, sección experimental).

De acuerdo a los resultados de la Tabla 4.5 (reacciones 7-9) se realizó la degradación de llanta empleando aceite de mandarina, se observa que con el catalizador de Grubbs de 1^a generación (**IV**) se alcanza 53 % de rendimiento y un $Mn=5,533$ g/mol, y para el catalizador de vinilideno (**III**) se alcanza un rendimiento de 43 % y un ligeramente mayor, pero del mismo orden $Mn=8,461$ g/mol. Se intentó mejorar la degradación adicionando un co-catalizador al vinilideno y se obtiene un rendimiento ligeramente mayor 46 % pero no se alcanza el mismo rendimiento obtenido con el catalizador de Grubbs de 1^a gen (**IV**). Sin embargo, el peso molecular de los productos de degradación se divide en dos fracciones, una de peso molecular en el mismo orden que en los dos casos anteriores $Mn=7,523$ g/mol (72 %) y la otra fracción con un peso molecular mucho menor $Mn=429$ g/mol (28 %), aunque esta fracción se obtiene en bajo porcentaje, sin embargo, el peso molecular es adecuado para emplear ese producto de la degradación, por ejemplo, en la elaboración de biocombustibles.

C- Aceite vegetal

Por último, como se muestra en la figura 4.19, se evaluó la degradación de llanta empleando aceite de aguacate, que contienen principalmente triglicéridos. En la reacción 10 (Tabla 4.5) empleando el catalizador de Grubbs de 2^a generación (**II**) se obtiene 80 % de rendimiento con peso molecular dividido en dos fracciones, la primera con $Mn=5,571$ g/mol (81 %) y la segunda con $Mn=1,649$ g/mol (19 %) y al emplear el catalizador vinilideno (**III**) reacción 11 (Tabla 4.5) se tiene un rendimiento menor (33 %) pero, el peso molecular del productos obtenidos en mayor proporción ahora es el de menor peso molecular $Mn=1,599$ g/mol (84 %) y el producto de alto peso molecular es el que se obtiene en menor proporción $Mn=18,214$ g/mol (16 %).

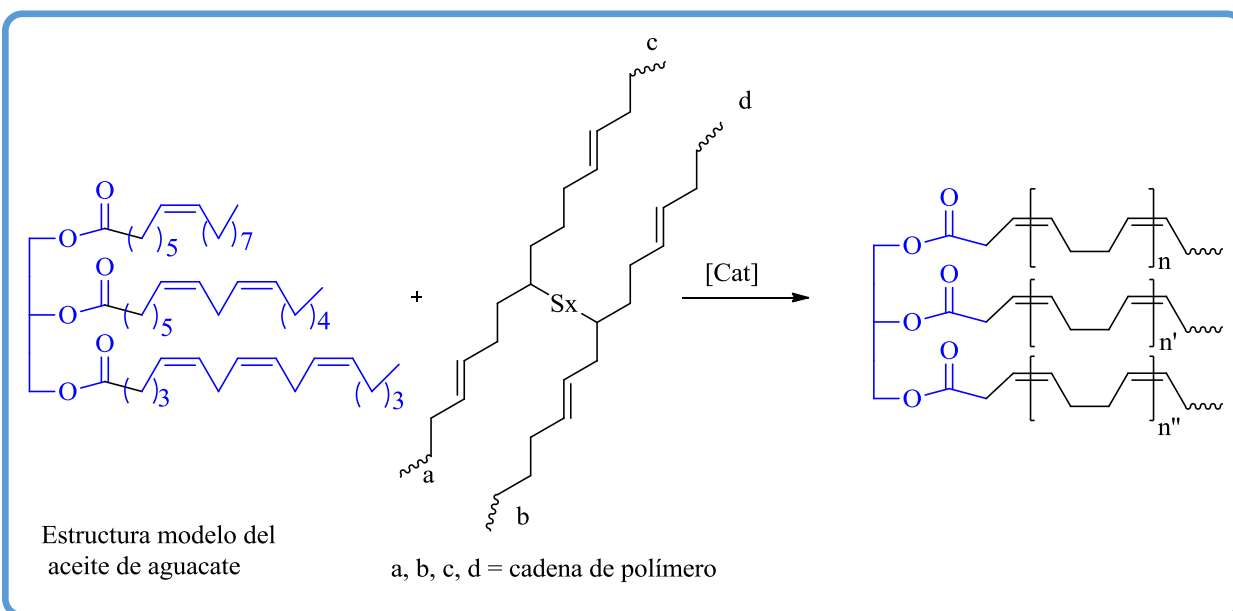


Figura 4.19. Reacción de degradación de llanta de desecho con aceite de aguacate como ATC (No se muestran las unidades de estireno en el hule de la llanta debido a que no participan en la reacción de metátesis).

Tratando de mejorar los resultados anteriores y disminuir el peso molecular de la fracción minoritaria, se repitió el experimento adicionando un co-catalizador (reacción 12, Tabla 4.5) y se obtiene un rendimiento similar (34 %) pero los pesos moleculares, como se esperaba, disminuyeron en ambas fracciones, pero se mantuvo la proporción de cada una, $Mn=1,211$ g/mol (85 %) y $Mn=4,236$ g/mol (15 %), la fracción de $Mn=18,214$ g/mol ahora se obtuvo con un peso molecular de $Mn=4,236$ g/mol.

Es decir, se redujo en un orden de magnitud el peso molecular de esa fracción, aunque la otra fracción no se haya modificado de manera significativa, los valores del peso molecular en ambas fracciones son del orden de $Mn=10^2$, lo que puede ser viable para la elaboración de biocombustibles. Por esta razón se escaló la reacción y se realizó en un reactor reacción. 13 (Tabla 4.5) se obtuvo 47 % de rendimiento y pesos moleculares en ambas fracciones

equiparables a las de la reacción 12 (Tabla 4.5), y con similar proporción de cada una, $Mn=1,713$ g/mol (86 %) y $Mn=4,362$ g/mol (14 %), lo que es más importante de resaltar es que se ocupó una cantidad mucho menor de catalizador, 1:1000 [cat]:[C=C], y el rendimiento fue mayor, lo cual se explica por el aumento de presión del sistema, ya que al realizarlo en un reactor se adiciona una pequeña presión de N_2 para tener una atmósfera inerte en el sistema cuando se están cargando los reactivos.

Biocombustibles

La alta demanda y la baja en las reservas del petróleo han ocasionado que en los últimos años se haya encarecido todos los productos derivados del petróleo principalmente los combustibles, razón por la cual los biocombustibles han ganado importancia. Actualmente son muchos los países que han incrementado su producción de biocombustibles, principalmente de biodiesel entre los que destacan se encuentra Alemania, Francia, Inglaterra, EUA, Brasil y China. Esto debido a que la producción y utilización de estos biocombustibles reciben apoyos para incrementar su utilización, debido a que no contribuyen o reducen la emisión de contaminantes ambientales como: CO₂ 42% menos NO_x 6% menos, 80-90% menos de compuestos mutagénicos.

En México, la producción de biodiesel es incipiente y existen solamente dos plantas productoras: a- Biocombustibles Internacionales, Cadereyta, N. L. (2005, biodiesel a partir de sebo vacuno, 360 ton/año) y b- Pro Palma (2007, biodiesel a partir de piñoncillo mexicano, *Jatropha Curcas*, 9 mil ton/año); aunque próximamente será instalada una planta más en Cintalapa, Chiapas (4 mil ton/año) y; se está evaluando la posibilidad de instalar una más en Oaxaca, además de la planta piloto existente en su Universidad (Universidad Vasconcelos, capacidad 38 ton/año).

El biodiesel es el nombre coloquial de para los ésteres metílicos de los ácidos grasos (**FAME** de sus siglas en inglés Fatty Acid Methyl Ester), obtenidos de la transesterificación de aceites o grasas como se muestra en la Figura 4.20.

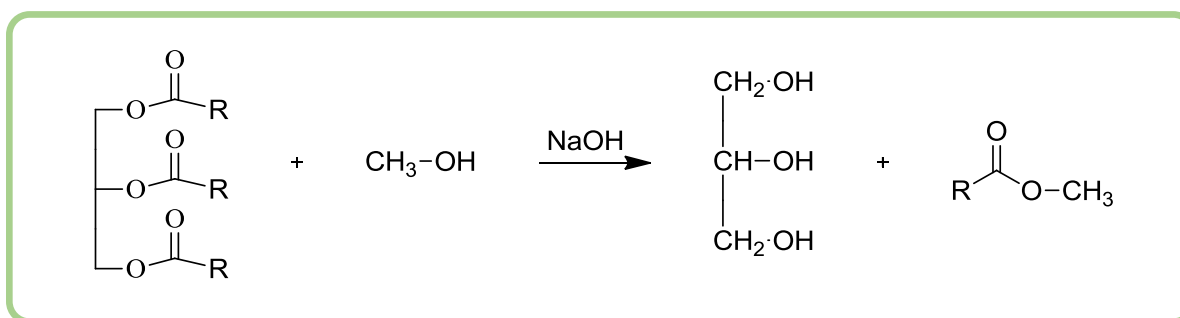


Figura 4.20. Reacción general de transesterificación en medio básico.

En esta investigación se busca degradar el hule de llanta vía metátesis de olefinas empleando diversos **ATC**, para posteriormente analizar la posibilidad de emplear esos productos de degradación como algún tipo de biocombustibles.

Una vez realizada la degradación con diversos **ATC**, se pueden obtener productos de bajo peso molecular ($M_n < 10^3$ g/mol), y se pueden aprovechar estos productos.

Cuando se emplean **ATC** como los monoterpenos presentes en los aceites esenciales, se pueden obtener productos de bajo peso molecular ($M_n < 10^2$ g/mol) mismos que pueden ser empleados directamente como biocombustibles. Y cuando se emplean triglicéridos como **ATC**, por ejemplo, el aceite de aguacate, se puede obtener productos triéster, que mediante una reacción posterior de transesterificación, se transformará en glicerina y tres unidades de éster metílico, con lo cual disminuirán su peso molecular prácticamente a un tercio del peso obtenido después de la metátesis, con esto se producirán biocombustibles tipo biodiesel, el cual es un producto de alto valor comercial.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados obtenidos de la evaluación como biocombustibles de los productos obtenidos a partir del copolímero estireno-butadieno y del hule de llanta de deshecho. En la reacción 1 (Tabla 4.6) tenemos que el producto obtenido de la degradación del **SBR** al azar con aceite de mandarina como **ATC** y empleando el catalizador de Grubbs de 2ª generación (**II**), tiene un número de cetano de 37, lo que no alcanza el mínimo para cumplir con las normas EN 14214-03 ni ASTM D 6751-02 las cuales tienen un valor mínimo aceptado para número cetano de 51 y 47 respectivamente, por lo cual no podrá ser empleado como biocombustible.

Por otro lado, al analizar el producto de la degradación del copolímero **SBR** al azar, con **MMA** empleando el catalizador de Grubbs de 2ª generación (**II**) observamos en la reacción 2 (Tabla 4.6) que se alcanza un número de cetano de 49 el cual ya es un valor suficiente para cumplir con la norma ASTM D 6751-02 aunque aún no cumple con la norma EN

14214-03. El aumento en el índice de cetano se atribuye a los átomos de oxígeno presentes por el acrilato empleado.

Tabla 4.6. Resultados de número de cetano de los productos de degradación.

No.	Reacción	ρ^a [g/mL]	Número de cetano ^b
	NORMA EN 14214-03	0.86-0.90 (a 15°C)	Min. 51
	NORMA ASTM D 6751-02	--	Min. 47
1	Copolímero SBR al azar con aceite de mandarina. Relación hule/aceite=1:1. Catalizador Grubbs de 2a Generación. (II) [C=C]/Ru= 1000.	---	37±0.03
2	Copolímero SBR al azar con n. Relación hule/aceite=1:1, Catalizador Grubbs de 2a Generación. (II) [C=C]/[Cat]= 1000.	---	49±0.01
3	Copolímero SBS en bloque con aceite de aguacate. Relación hule/aceite=3:1, Catalizador Grubbs de 2a Generación (n) [C=C]/[Cat]=500. Posterior transesterificación.	0.88476	58±0.05
4	Biodiesel: Hule de llanta con aceite de aguacate Catalizador vinilideno (III) [C=C]/[Cat]=1000 y posterior transesterificación.	0.88712	86±0.02

^a ρ : Densidad determinada en una balanza Sartorius con kit de densidad a 25°C.

^b El número de cetano se determinó de acuerdo al procedimiento de la Norma EN ISO 5165.

En la reacción 4 (Tabla 4.6) se observa que el biodiesel obtenido a partir de la transesterificación del producto de degradación del hule de llanta con aceite de aguacate empleando el catalizador de vinilideno de primera generación **(III)** el número de cetano es de 86, lo cual supera cabalmente el valor mínimo establecido por las normas EN 14214-03 y ASTM D 6751-02.

El biodiésel obtenido a partir de las llantas de desecho, a través de una reacción de metátesis cruzada con aceite de aguacate como **ATC** empleando el catalizador de vinilideno (III) y realizando posteriormente una transesterificación con metanol, cumple con el requisito de número de cetano conforme a las normas EN 14214-03 y ASTM D 6751-02, lo que es un gran logro, y un avance importante para eliminar de manera rentable el problema de la contaminación y acumulación de llantas de desechos y en general de residuos industriales a base de copolímero estireno-butadieno.

Conclusiones

*Se lograron degradar los copolímeros industriales **SBS** y **SBR**, vía metátesis empleando: olefinas funcionalizadas, terpenos de β -pineno y *d*-limoneno, y aceites esenciales como **ATC**.

*Debido a la gran estabilidad, que tuvo el catalizador de vinilideno de rutenio (**III**), frente a: diversos grupos funcionales, la humedad, el aire y las altas temperaturas, se pudo degradar el copolímero estireno-butadieno, así como la llanta en presencia de olefinas funcionalizadas.

*La reacción de degradación del SBR con la olefina funcionalizada tuvo un rendimiento mayor a 93 % y un peso molecular del orden $M_n \times 10^2$ g/mol a $M_n \times 10^4$ g/mol empleando el catalizador de vinilideno (**III**).

*Se trasladaron las condiciones de reacción, para emplear ahora el hule de llanta de desecho obteniendo resultados prometedores en cuanto a que el peso del producto oligomérico es $M_n < 10^3$ ya que al ser un peso molecular bajo, es viable emplear este método de degradación de llantas para obtener productos de alto valor comercial como lo son los biocombustibles, detergentes, polímeros telequímicos con grupos funcionales que se pueden utilizar en la preparación de copolímeros en bloque.

*Las reacciones de degradación del SBR utilizando como ATC el *d*-limoneno, contenido en el aceite de mandarina y de limón, con el catalizador de vinilideno (**III**) permitieron la formación de oligómeros con grupos terminales terpenos y con rendimientos en el intervalo de 92-98 % y con pesos moleculares del orden $M_n \times 10^3$ g/mol.

* Las reacciones de degradación del hule de llanta utilizando como ATC al aceite de aguacate, permitieron la formación de los productos triésteres de ácidos grasos y oligómeros; los cuales pueden ser empleados como adhesivos, pinturas y en la obtención de biocombustibles. Éstos productos de degradación presentaron pesos moleculares del orden

de $M_n \times 10^3$ y distribuciones de pesos moleculares alrededor de $M_w/M_n=1.8$, así como rendimientos cercanos al 85 %.

Se puede concluir que los catalizadores de vinilideno ofrecen ciertas ventajas sobre los catalizadores de Grubbs, la principal ventaja es su mayor estabilidad, su menor costo, y que se pueden obtener resultados de degradación de hule de llanta y copolímero estireno-butadieno, vía metátesis, similares a los obtenidos con los catalizadores de Grubbs, solo que, con un mayor gasto de catalizador, lo cual no es problema debido a su bajo costo.

Referencias

- [1].- Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, 54, 4413.
- [2].- Schrock, R.; Rocklage, S.; Wengrovius, J.; Rupprecht, G.; Fellmann, J. *J. Mol. Catal.* **1980**, 8, 73.
- [3].- Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Shocll, M.; Grubbs, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 3783.
- [4].- Mori, K. *Tetrahedron*, **2009**, 65, 2798.
- [5].- Ivin, K. J.; Mol, J. C. *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*; Academic Press: California, **1997**, capítulos 1, 15, 16 y 17.
- [6].- Mol, J. C. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, 213, 39.
- [7].- Calderon, N.; Chen, H. Y.; Scott, K. W. *Tetrahedron Lett.* **1996**, 34, 3327.
- [8].- Calderon, N.; Olfsead, E. A.; Ward, J. P.; Judy, W. A.; Scott, K. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 4133.
- [9].- Lewandos, G. S.; Pettit, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 7087.
- [10].- Grubbs, R. H.; Brunck, T. K. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 2538.
- [11].- Hérisson, J. L.; Chauvin, Y. *Macromol. Chem.* **1971**, 141, 161.
- [12].- Katz, T. J.; McGinnis, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 1592.
- [13].- Rouhi, A. M. *Chemical & Engineering New* **2002**, 80, 29.
- [14].- R. R. Schrock, *Tetrahedron*, **1999**, 55, 8141-8153
- [15].- T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Accounts of Chemical Research*, **2001**, 34, 18-29.
- [16].- R. H. Grubbs, *Tetrahedron*, **2004**, 60, 7117-7140.
- [17].- C.Fu. Gregory, S.T. Nguyen, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, 115, 9858-9859.
- [18].- S.T. Nguyen, L.K. Johnson and R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 3974-3975.
- [19].- P. Schwab, M.B. France, J.W. Ziller, R.H. Grubbs, *Angew. Chem. Int Ed. Engl.*, **1995**, 34, 2039–2041.
- [20].- P. Schwab, R.H. Grubbs, J.W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 100–110.

- [21].- A.J. Arduengo, *Accounts of Chemical Research*, **1999**, 32, 913-921.
- [22].- T. Weskamp, W.C. Schattenmann, M. Spiegler, W.A. Herrmann, *Angew. Chem. Int Ed.*, **1998**, 37, 2490-2493.
- [23].- W. A. Herrmann, *Angew. Chem. Int Ed.*, **1999**, 38, 262.
- [24].-M.I. Bruce, A. G. Swincer, *Advances in Organometallic Chemistry*, **1983**, 22, 59-128
- [25].- T. Opstal, F. Verpoort, *Synlett*, **2003**, 314-320.
- [26].- H. Katayama and F. Ozawa, *Chem. Lett.*, **1998**, 27, 68-68.
- [27].- H. Katayama and F. Ozawa. *Organometallics*, **1998**, 17, 5190-5196.
- [28].- H. Katayama, H. Urushima, F. Ozawa., *J. Organomet. Chem.*, **2000**, 606, 16-25.
- [29].- A. Martínez, S. Gutierrez, M.A.Tlenkopatchev, Patente MX/a/**2012**/006858.
- [30].- M.A. Tlenkopatchev, A. Barcenas and H. Joachin. *Degradation of Natural Rubber by Ruthenium Metathesis Catalysts. 5th Pacific Polymer Conference*, **1997**, 451.
- [31].- Gutierrez S., Tlenkopatchev, M.A. Tesis “Degradación de hules y desechos industriales a base de hules vía metátesis usando catalizadores de nueva generación.” **2011**, UNAM, México.
- [32].- Schuster, M.; Blechert, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2036.
- [33].- Blechert, S. *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 1393
- [34].- Stevens, P. M. *Polymer Chemistry: an Introduction*, 3rd Ed; Oxford University Press: New York, **1999**, pp. 35-37, 169-170, 189-190, 252-254, 476-479.
- [35].- Ramos de Valle, L. F.; Sánchez, V. S. *Vulcanización y Formulación de Hules*, Ed. Limusa, Primera edición, **2003**.
- [36].- IISRP: Instituto Internacional de Productores de Hule Sintético. Página de Internet: <http://www.iisrp.com/synthetic-rubber.html>, *IRSG: Estadísticas del International Rubber Study Group* **2010**, Vol. 64, núm. 10-12.
- [37].- Tang, Y. Patente US 6590042, **2003**.
- [38].- Adhikari, B; Maiti, S. D. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 909.
- [39].- Maridass, B.; Gupta, B. R. *Polymer Testing* **2004**, 23, 377.
- [40].- Mastral-Lamarca A. M. Patente ES 2217899 A1, **2004**.
- [41].- Yang, J. Patente CN 1236804, **1999**.
- [42].- Villuendas, R. M.; Mastral-Lamarca, A. M. Patente US 5936134, **1999**.

- [43].- Shunsheng, H. Patente CN 1184825, **1998**.
- [44].- Tokarz, Z. Patente US 2005/0131260 A1, **2005**.
- [45] .- Martínez, A., Clark-Tapia, R., Tlenkopatchev, MA. *Letters in Organic Chemistry*. **2014**, *11*, 748.
- [46] .- Kébir, N.; Morandi, G.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J-F. *Polymer* **2005**, *46*, 6869.
- [47] .- Kébir, N.; Morandi, G.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilard, J-F. *Polymer* **2005**, *46*, 6844.
- [48] .- Dombrow, B. A. *Polyurethanes*, 2nd ed; Chapman and Hall: London, **1965**.
- [49] .- Brosse, J. C.; Derouet, D.; Epailard, F.; Soutif, J. C. *Adv. Polym. Sic.* **1987**, *81*, 167.
- [50] .- Wagener, K. B.; Brzezinska, K. *Macromolecules* **1991**, *24*, 5273.
- [51] .- Hillmeyer, M. A.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1996**, *28*, 8662.
- [52] .- Gutierrez S., Tlenkopatchev, M.A. Tesis “Degradación controlada de hule natural vía reacción de metátesis por catalizadores a base de alquilidenos de rutenio” **2006**, UNAM, México.
- [53] .- Solanky, S. S.; Campistron, I.; Laguerre, A.; Pilar, J-F. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 1057.
- [54].- Chen, D. T.; Perman, C. A.; Riechert, M. E.; Hoven *J. J. Hazard. Mater.* **1995**, *44*, 53
- [55].- Wolf, S.; Plenio, H.. *Green Chem.* **2011**, *13*, 2008–2012.
- [56].- Tlenkopatchev, M. A.; Barcenas, A.; Fomine, S. *Macromol. Theory Simul.* **2001**, *10*, 729.
- [57] .- Bruneau, C.; Fischmeiser, C.; Miao, X.; Malacea, R.; Dixneuf, P.H. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, **2010**, *112*, 3-9.
- [58].- G. Pierre, *et al. Catalysis Today* **2007**, *121*, 76-91.
- [59] .- B. Eberhard, *Importance, General Structure, and Biosynthesis. Terpenes: Flavors, Fragrances, Pharmaca, Pheromones* WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA , Germany, **2006**; pp 1-3.
- [60] .- S. Gutiérrez and M.A. Tlenkopatchev. *Polymer. Bulletin.* **2011**, *66*, 1029-1038
- [61].-M.A. Tlenkopatchev; A. Barcenas; S. Fomine, *Macromolecular. Theory and Simulations*, **2001**, *10*, 441-446.