

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE BAJA CALIFORNIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**



***DESVULCANIZACIÓN CATALÍTICA DE LOS RESIDUOS DE  
NEUMÁTICOS FUERA DE USO***

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE

**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

**Q.I. SUSANA FRAGOSO ANGELES**

**Tijuana, B. C.**

**SEPTIEMBRE 2012**

**Universidad Autónoma de Baja California**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS E INGENIERÍA**  
**COORDINACIÓN DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

FOLIO No. 080

Tijuana, B. C., a 29 de agosto de 2012

**C. SUSANA FRAGOSO ANGELES**  
Pasante de: Maestro en Ciencias  
Presente

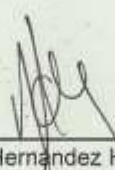
El tema de trabajo y/o tesis para su examen profesional, en la  
Opción TESIS

Es propuesto, por el C. Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo


Quien será el responsable de la calidad de trabajo que usted presente, referido al  
tema: Desvulcanización catalítica de los residuos de neumáticos fuera de uso.

el cual deberá usted desarrollar, de acuerdo con el siguiente orden:

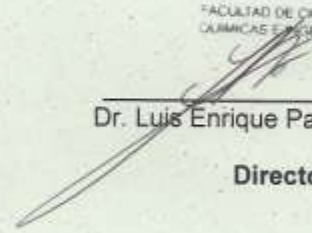
- I.- RESUMEN
- II.- PROBLEMÁTICA
- III.- HIPÓTESIS
- IV.- JUSTIFICACIÓN
- V.- OBJETIVOS
- VI.- METAS
- VII.- IMPACTOS
- VIII.- ANTECEDENTES
- IX.- MATERIALES Y MÉTODOS (EXPERIMENTAL)
- X.- RESULTADOS Y DISCUSIÓN
- XI.- CONCLUSIONES
- XII.- FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN
- XIII.- BIBLIOGRAFÍA

  
\_\_\_\_\_  
Q. Noemí Hernández Hernández

**Sub-Director Secretario**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo

**Director de Tesis**

  
\_\_\_\_\_  
Dr. Luis Enrique Palafox Maestre

**Director**

*Primeramente le doy gracias a Dios por la fortaleza y guía que me brinda día a día.*

*Dedico esta tesis a mi madre Hortensia Angeles, por su apoyo, guía y paciencia; ya que sin ellos no hubiera sido fácil continuar en este proyecto.*

*A mi padre Macario Tlachimatzi, que es un ejemplo y fortaleza en mi vida profesional.*

*Al Dr. Gerardo Cesar Díaz Trujillo por su invaluable colaboración y apoyo durante esta etapa.*

*A mis amigas y cada una de las personas que estuvieron conmigo en las diferentes etapas de la maestría aportando ideas, consejos, o simplemente escuchando...*

*A todos les doy las gracias por creer en mí...*

## AGRADECIMIENTOS INSTITUCIONALES

Se contó con apoyo financiero del **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología dentro de marco de becas** de apoyo a estudiantes de posgrado, por lo cual se desea hacer patente el agradecimiento.

Asimismo, se contó con un apoyo de la **Universidad Autónoma de Baja California** a través de la Dirección de Investigación y Posgrado mediante el programa de apoyo para investigación, dentro el programa de Movilidad Académica.

Durante el ciclo de estudio de posgrado, se realizó una estancia por 4 meses en el Laboratorio de Química inorgánica y nuclear de la Facultad de Químicas de la Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la responsabilidad del Dr. Juventino García Alejandre.

Para lograr hacer efectivo el **Objetivo General**, plantearon una serie de objetivos específicos dentro de los cuales se encuentran:

- Dar **continuidad** en el ámbito regional la investigación dentro del área de temática de propuestas para una Remediación Ambiental
- **Promover** la colaboración entre instituciones educativas en el campo de la investigación,
- Generar grupo de investigadores multidisciplinarios dentro del **Cuerpo Académico de Química Aplicada** a fin de lograr un avance más acelerado dentro de las Ligas Generales de aplicación del Conocimiento, puntualmente en la disciplina de Química Inorgánica.

A raíz de estos objetivos, se genera una serie de proyectos de tesis a nivel Licenciatura dentro del cual se encuentra uno en la carrera de Químico Industrial, Ingeniero Químico y Químico Farmacobiólogo y se fortalece la línea de investigación dentro del Posgrado en Ciencias e Ingeniería.

Se desea hacer patente el agradecimiento al Instituto de Investigaciones en Materiales por su apoyo brindado durante el proceso de caracterización de los materiales por medio de Microscopía Electrónica de Barrido, en el departamento de materiales cerámicos y metálicos así como también al Dr. Ernesto Rivera García por su colaboración en la caracterización de los materiales obtenidos en el área de polímeros.

## Contenido

|                                     |     |
|-------------------------------------|-----|
| Contenido                           | i   |
| Lista de Tablas                     | ii  |
| Lista de Figuras                    | iii |
| 1. RESUMEN                          | 5   |
| 2. PROBLEMÁTICA                     | 7   |
| 3. HIPÓTESIS                        | 13  |
| 4. JUSTIFICACION                    | 14  |
| 5. OBJETIVOS                        | 16  |
| 6. METAS                            | 17  |
| 7. IMPACTOS                         | 18  |
| 8. ANTECEDENTES                     | 21  |
| 9. RESULTADOS Y DISCUSIÓN           | 86  |
| 10. CONCLUSIONES                    | 132 |
| 11. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION | 135 |
| 12. BIBLIOGRAFÍA                    | 136 |

## Lista de Tablas

|  |     |
|--|-----|
| Tabla 1. Gestión de los Neumáticos fuera de uso en los países de la UE (2002) <sup>[10]</sup>                | 10  |
| Tabla 2. Clasificación de los Polímeros. <sup>[28]</sup>   | 26  |
| Tabla 3. Relación de Solvente con el Plástico. <sup>[24]</sup>   | 34  |
| Tabla 4. Tipos de elastómeros <sup>[35]</sup>  | 39  |
| Tabla 5. Contenido de las cenizas de los neumáticos. <sup>[7]</sup>  | 47  |
| Tabla 6. Composición química del Neumático. <sup>[1]</sup>   | 48  |
| Tabla 7. Aplicaciones y evacuación de los neumáticos fuera de uso <sup>[16]</sup>                            | 53  |
| Tabla 8. Análisis comparativo de la superficie de las virutas de NFU por microscopía electrónica de barrido. | 87  |
| Tabla 9. Tabla de análisis realizados a las muestras M1 a M7.  | 89  |
| Tabla 10. Resultados del Peso molecular promedio en peso para M <sub>1</sub> y M <sub>2</sub>                | 90  |
| Tabla 11. Ensayos con hidrógeno-tolueno, metanol, isopropanol y trietilsilano.                               | 92  |
| Tabla 12. Señales de M <sub>7</sub> para <sup>1</sup> HMNR   | 106 |
| Tabla 13. Señales de Muestra metOH para H <sup>1</sup> MNR.  | 110 |
| Tabla 14. Señales de Muestra M-Isopropanol   | 113 |
| Tabla 15. Señales de Muestra M-Trietilsilano   | 118 |
| Tabla 16. Señales de M <sub>7</sub> para C <sup>13</sup> MNR   | 122 |
| Tabla 17. Señales C <sup>13</sup> RMN de M-metOH   | 124 |
| Tabla 18. C <sup>13</sup> RMN de M- Isopropanol  | 126 |
| Tabla 19. C <sup>13</sup> RMN de M- Trietilsilano  | 129 |
| Tabla 20. Análisis semicuantitativo EDS  | 131 |

## Lista de Figuras

|  |    |
|--|----|
| Figura 1. Generación de neumáticos fuera de uso, millones por año. <sup>[8] [9] [10], [11]</sup>   | 7  |
| Figura 2. Porcentaje de reciclado de los Neumáticos Fuera de Uso en el Mundo <sup>[10]</sup>   | 8  |
| Figura 3. Neumáticos almacenados en las ciudades de frontera en el año 2003 <sup>[23]</sup>  | 12 |
| Figura 4 Relación del peso molecular con las propiedades de los materiales obtenidos <sup>[25]</sup>   | 21 |
| Figura 5. Ubicación del tamaño de las cadenas en la distribución estadística <sup>[25]</sup>   | 22 |
| Figura 6. Tipo de distribuciones según el Grado de Polimerización obtenido <sup>[25]</sup>   | 23 |
| Figura 7. tipos de distribución (uniforme y seccionada) del material polimérico <sup>[25]</sup>  | 23 |
| Figura. 8. Monómeros y polímero formado con las unidades repetitivas del etileno <sup>[24]</sup>   | 25 |
| Figura 9. Monómero del caucho y el polímero formado gutapercha <sup>[24]</sup> .   | 30 |
| Figura 10. Comportamiento de los polímeros frágiles <sup>[27]</sup> .  | 36 |
| Figura 11. Solidificación y enfriamiento de termoplásticos no cristalinos y semicristalinos. <sup>[27]</sup>   | 36 |
| Figura 12. Solidificación y enfriamiento de un termoplástico cristalino (Polipropileno atáctico) <sup>[27]</sup> .   | 37 |
| Figura 13. Estructuras cis y tran del isopreno <sup>[29]</sup>   | 41 |
| Figura 14. Elastómero trans, no contiene enlaces entrecruzados y queda permanentemente deformado al aplicarle una fuerza, b) elastómero cis, si los contiene y vuelve a su forma original al aplicarle una fuerza. <sup>[29]</sup> | 42 |
| Figura 15. Enlace de cadenas poliméricas mediante tiras de átomos de azufre. <sup>[29]</sup>   | 43 |
| Figura 17. Componentes en neumáticos y residuos sólidos urbanos <sup>[16]</sup>  | 49 |
| Figura 18. Comparación entre el valor calorífico de diversos combustibles (kj)   | 52 |
| Figura 19. Tiofenos y benzotiofenos. <sup>[54]</sup>   | 58 |
| Figura 20. Diagrama de flujo para caucho, tolueno, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)] e hidrógeno gas (H <sub>2</sub> )  | 75 |
| Figura 21. Diagrama de flujo para caucho, metanol, [Bis(1,5-ciclooctadieno) Níquel(0)]   | 77 |
| Figura 22. Diagrama de flujo para caucho, isopropanol, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)].   | 79 |

|  |                               |
|--|-------------------------------|
| Figura 23. Diagrama de flujo para caucho, trietilsilano, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)]  | 82                            |
| Figura 24. Comportamiento de los ensayos temperatura contra tiempo.  | ¡Error! Marcador no definido. |
| Figura 25. Se aprecia las fases de separación del producto obtenido, después de centrifugar la mezcla resultante del tratamiento de desulfuración con hidrógeno. | 95                            |
| Figura 26. Cambio de coloración de la solución saturada de acetato de plomo al ser burbujeada con el gas formado en el seno de la reacción.                      | 97                            |
| Figura 27. Vertido y lavado de las aguas madres con tolueno, en las primeras dos imágenes se puede apreciar la coloración verde en la alícuota de la muestra.    | 98                            |
| Figura 28. Producto obtenido de la reacción en condiciones “neat” utilizando al isopropanol como fuente de protones de hidrógeno (H <sup>+</sup> ).              | 98                            |
| Figura 29. De derecha a izquierda: Las aguas madres obtenidas del ensayo número diez. Residuo restante después del proceso de centrifugación.                    | 99                            |
| Figura 30. Estructura <i>cis-1-4</i> y <i>trans-1-4</i> del Isopreno <sup>[43]</sup>   | 101                           |
| Figura 31. Estructuras de los agrupamientos <i>1-2</i> y <i>3-4</i> del Isopreno <sup>[43]</sup>   | 101                           |
| Figura 32. <sup>1</sup> HRMN correspondiente de Muestra M <sub>7</sub>   | 103                           |
| Figura 33. <sup>1</sup> HRMN identificación de señales para Muestra M <sub>7</sub>   | 105                           |
| Figura 34. <sup>1</sup> HRMN identificación de señales para M-metOH.   | 108                           |
| Figura 35. Señal de <sup>1</sup> HNMR para metanol y tolueno respectivamente.  | 109                           |
| Figura 36. Señales correspondientes a Isopropanol y Tolueno para <sup>1</sup> HNMR   | 112                           |
| Figura 37. <sup>1</sup> HRMN identificación de señales para Muestra M-Isopropanol  | 114                           |
| Figura 38. Señales correspondientes a Trietilsilano y Tolueno para <sup>1</sup> HNMR   | 115                           |
| Figura 39. <sup>1</sup> HRMN comparación de señales para Trietilsilano y Muestra M-Trietilsilano.  | 116                           |
| Figura 40. <sup>1</sup> HRMN identificación de señales para Muestra M-Trietilsilano.   | 117                           |
| Figura 41. Estructura <i>cis-1-4</i> y <i>trans-1-4</i> del Isopreno <sup>[43]</sup>   | 119                           |
| Figura 42. Estructuras de los agrupamientos <i>1-2</i> y <i>3-4</i> del Isopreno <sup>[43]</sup>   | 119                           |
| Figura 43. Señales de carbono para tolueno, isopreno, Chem Bio.  | 120                           |

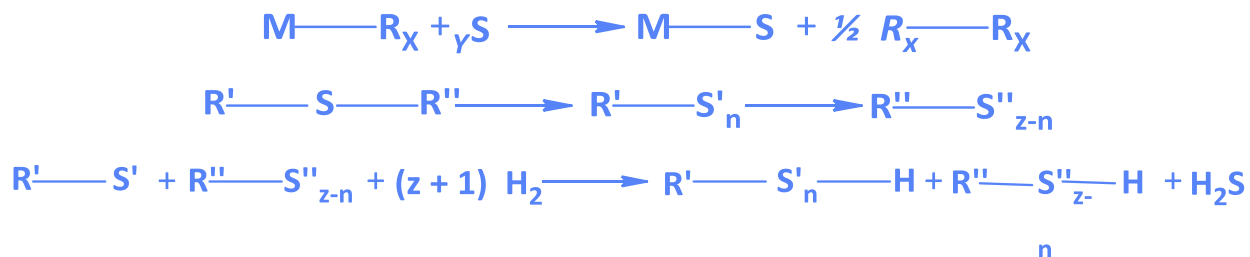
|  |     |
|--|-----|
| Figura 44. $^{13}\text{C}$ RMN correspondiente de Muestra M <sub>7</sub>   | 121 |
| Figura 45. $\text{C}^{13}$ RMN correspondiente de Muestra M-metOH  | 123 |
| Figura 46. $\text{C}^{13}$ RMN correspondiente de Muestra M-Isopropanol  | 125 |
| Figura 47. Señales de $^{13}\text{C}$ NMR para el alcohol isopropanol y tolueno.   | 125 |
| Figura 48. Señales de $^{13}\text{C}$ NMR para el alcohol trietilsilano y tolueno  | 128 |
| Figura 49. $^{13}\text{C}$ RMN correspondiente de Muestra M <sub>Et3SiH</sub>  | 128 |
| Figura 50. Micrografías de residuos: a) Pertenece al residuo del ensayo M <sub>7</sub> , b) Corresponde al residuo del ensayo M-MetOH, c) Corresponde al residuo del ensayo M-Isopropanol, d) Corresponde al residuo del ensayo M-Et3Si y e) Corresponde a la astillas sin tratamiento alguno. | 130 |

## 1. RESUMEN

Los neumáticos se constituyen principalmente del copolímero de estireno-butadieno (SBR) o bien de mezclas de caucho natural con el SBR que es el más común en proporciones de 60-65% de SBR y caucho natural, 29-31% de negro de carbono, 2-3% de óxido de zinc y 1-2% de azufre y tienen una vida útil de 50,000-100,000 km; <sup>[1]</sup> para ser considerados como neumáticos fuera de uso (NFU), llamado así debido al agotamiento de todas las oportunidades de reutilizarlo, convirtiéndose entonces en un residuo de manejo especial, inicialmente, cumpliendo con su ciclo de vida útil de ser un bien necesario a un desecho inminente y con esto juega un papel importante en la cultura del conservación del medio ambiente y el aprovechamiento de los residuos que generamos como sociedad. <sup>[2]</sup>

El presente proyecto tiene como fin proponer una alternativa de desvulcanizado de los neumáticos fuera de uso para la obtención de poli(Isopreno) y las posibles aplicaciones del material resultante, mediante el uso de precursores organometálicos del tipo M-Rx, donde M es un metal de transición (Níquel, Hierro, Cobalto, Cobre) y Rx es un ligante de tipo orgánico

que tiene uno o más combinaciones de carbonilos, aminas, fosfinas. De acuerdo al mecanismo de reacción propuesto, se obtienen como subproducto ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) como se muestra en las siguientes reacciones: [2]



Para realizar la metodología se propone el uso del precursor [Bis(1,5-Ciclooctadieno)]Ni<sup>0</sup>, debido al amplio uso como agente precursor del ligante Triphos con el cual se obtiene un 100% de conversión de los sustratos en sus respectivas especies en condiciones “neat”, además de disminuir la actividad a un sinergismo negativo, que en términos de hidrodeshulfurización HDS repercute directamente en el mecanismo de reacción, el cual puede ser favorecido por los dos ciclos que aporta el catalizador para la formación de benzotifenos como parte de los subproductos en el precipitado de la reacción.

## 2. PROBLEMÁTICA

### 2.1. Contexto Mundial

Los diseños de la huella del neumático proporcionan características de tracción, frenado y adherencia. Sin embargo se recomienda realizar el cambio de neumáticos cuando estos tengan 3 mm de profundidad como mínimo, este parámetro se incluye (en algunos países) en sus normas de seguridad de tránsito, generando un mercado significativo de neumáticos usados en aquellos países que no cuentan con una normatividad ambiental, por con siguiente la falta de un control sobre la importación de estos de manera legal y su disposición final, adicionan un factor más a la problemática ambiental <sup>[1]</sup>.

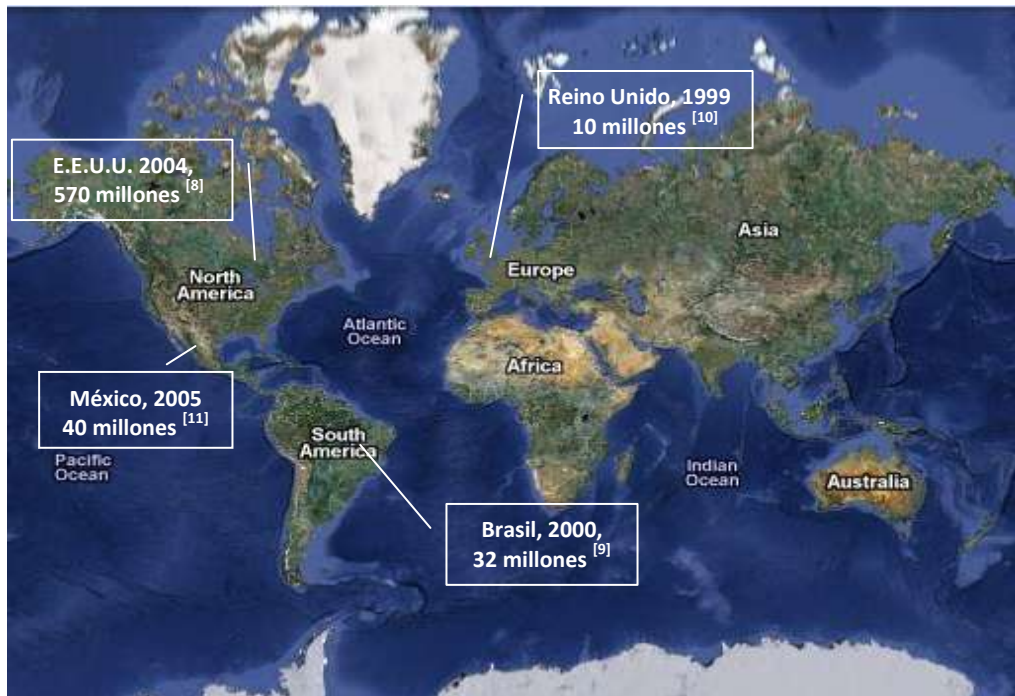


Figura 1. Generación de neumáticos fuera de uso, millones por año. <sup>[7] [8] [9], [10]</sup>

Esta situación ha venido causando estragos desde la década de los 70's, sin embargo hoy en día no se han establecido o bien esclarecido las normatividades y procedimientos a seguir para realizar una correcta disposición, tratamiento o confinamiento en sitios que cumplan con las especificaciones previamente implementadas; así también proponer nuevas opciones para disminuir las cifras de neumáticos acumulados y sobre todo evitar la quema clandestina de estos. En la figura 1 se pueden apreciar los datos estadísticos de la generación de neumáticos fuera de uso a nivel mundial.

Es importante destacar que son pocos países quienes valorizan los NFU ya sea reutilizándolos o bien reciclándolos. Entre ellos se encuentran: Austria, Dinamarca, Finlandia, Holanda, Suecia y Suiza como lo muestra la figura 2.

Cronológicamente a nivel mundial, inicia el interés gubernamental por el destino fijo de este tipo de residuos, a partir de 1970 en Estados Unidos se depositaron en el fondo del mar cerca de las playas de Florida aproximadamente dos millones de neumáticos fuera de uso, con el fin

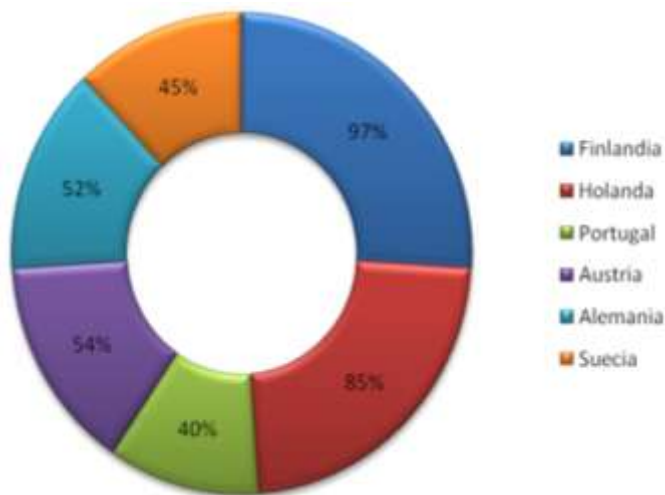


Figura 2. Porcentaje de reciclado de los Neumáticos Fuera de Uso en el Mundo [9]

de crear el arrecife artificial más grande del mundo. Hoy en día se acentúan mas los estragos que desencadenaron este hecho, como son la destrucción de arrecifes de coral y la disminución en la fauna marina, sin dejar de señalar la notoria mancha oscura en esa zona y cabe

destacar que también se han encontrado neumáticos en las orillas de las playas, aunque estos se encontraban de manera fija, con el paso del tiempo se deterioraron las cadenas que las tenían ancladas provocando el movimiento de estas con el vaivén del oleaje. <sup>[11] [12] [13]</sup>

A partir de 1980 se aprecia su interés por el tratamiento adecuado de todo lo anteriormente enmarcado dentro del objetivo primordial: promover la conservación y cuidado del medio ambiente, se han propuesto diversas normatividades en la ciudad de Taiwán, donde los organismos gubernamentales se vieron obligados a crear políticas ambientales activas para promover y ayudar a la industria del reciclaje de neumáticos con el fin de limpiar la acumulación excesiva de existencias de neumáticos de desecho, incluidos los de los vertederos ilegales, sin embargo no fue incluido en la Ley de Eliminación de Residuos en 1987. Sino hasta la promulgación de la "Normativa para la recuperación y eliminación de neumáticos desechados" en 1989, que el Gobierno de Taiwán comienza a promover el reciclaje de llantas de desecho. Sin embargo hasta finales de 1990 se construyeron 17 plantas de reciclaje que utilizan procesos para confinamiento final como: pirolisis, trituración, compresión, además de 21 incineradores municipales. <sup>[14]</sup>

En 1991 The Intermodal Surface Transportation Efficiency Act of 1991 (ISTEA), ley 102-240, pública el mandato sobre el uso de gomas de neumáticos de desecho en proyectos financiados con fondos federales. A partir de 1995 todos los estados están obligados a destinar un equivalente del 5% de sus fondos federales anuales en proyectos de pavimentación con caucho de neumático en vez de asfalto. En 1998, el 20% de los proyectos de pavimentación con fondos federales se encuentran retrasados debido a los altos costos asociados, el tiempo, el esfuerzo y proceso lento de producción. <sup>[15]</sup>

A partir del 2000, 48 estados de los 50 estados que conforman Estados Unidos tienen leyes y reglamentos relacionados con el desecho de neumáticos. 33 estados prohíben la eliminación de éstas en los rellenos sanitarios, mientras que en 5 no tienen restricción para ser eliminadas de esa forma. <sup>[12]</sup> Particularmente en España, de acuerdo al proyecto “Plan Territorial Especial de Ordenación de Residuos de Tenerife” se realizó un estudio estadístico sobre la gestión de los neumáticos, sobre la reutilización, exportación, recauchutado y el reciclaje de los neumáticos fuera de uso, correspondientes al 2002 en toda la unión europea, los datos fueron recabados y se presentan en la tabla 1 y figura 2.

**Tabla 1. Gestión de los Neumáticos fuera de uso en los países de la UE (2002) <sup>[9]</sup>**

| País                  | Generación Kilotoneladas (kt) | Reutilización/Exportación (%) | Recauchutado (%) | Reciclaje material (%) | Valorización Energetica | Vertido (%) | Valorización total (%) |
|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------|------------------------|-------------------------|-------------|------------------------|
| Austria               | 55                            | 0                             | 0                | 46                     | 54                      | 0           | <u>100</u>             |
| Bélgica               | 75                            | 5                             | 4                | 23                     | 31                      | 37          | 63                     |
| Dinamarca             | 43,5                          | 0                             | 9                | 76                     | 15                      | 0           | <u>100</u>             |
| Finlandia             | 37                            | 0                             | 3                | 97                     | 0                       | 0           | <u>100</u>             |
| Francia               | 390                           | 10                            | 14               | 33                     | 19                      | 24          | 76                     |
| Alemania              | 578                           | 12                            | 10               | 18                     | 52                      | 8           | 92                     |
| Grecia                | 50                            | 6                             | 3                | 14                     | 3                       | 74          | 26                     |
| Hungría               | 43                            | 8                             | 0                | 4                      | 23                      | 65          | 35                     |
| Italia                | 360                           | 7                             | 14               | 14                     | 33                      | 32          | 68                     |
| Holanda               | 35                            | 85                            | 0                | 15                     | 0                       | 0           | <u>100</u>             |
| Polonia               | 101                           | 0                             | 15               | 8                      | 27                      | 50          | 50                     |
| Portugal-             | 50                            | 0                             | 30               | 40                     | 16                      | 14          | 86                     |
| España                | 263                           | 4                             | 14               | 8                      | 10                      | 64          | 36                     |
| Suecia                | 76                            | 16                            | 4                | 35                     | 45                      | 0           | <u>100</u>             |
| Suiza                 | 53                            | 40                            | 2                | 30                     | 28                      | 0           | <u>100</u>             |
| Reino Unido           | 485                           | 18                            | 10               | 32                     | 10                      | 30          | 70                     |
| (estimación) Media UE | 2695                          | 12                            | 11               | 24                     | 27                      | 27          | 73                     |

En 1999, la Unión Europea adoptó la Directiva 1999/31/CE, en la que se prohibía la eliminación por depósito en vertedero de los neumáticos enteros a partir de 2003 y de los neumáticos troceados a partir de 2006. En diciembre de 2005, mediante Real Decreto, se fija que la política diseñada para estos residuos pasa por la aplicación del principio de quien contamina paga pero también hace una llamada a buscar aplicaciones alternativas una vez recogidos y clasificados los neumáticos fuera de uso. <sup>[16]</sup>

En 2005, aproximadamente se produjeron 290 millones de neumáticos en estados unidos, de las cuales un 80% son utilizadas para el recauchutado mientras que el 20% restante son almacenadas o bien son enviadas a los terrenos de confinamiento. <sup>[7]</sup>

## **2.2. Contexto Nacional**

En México a partir de año 2000 se ha venido firmando un convenio llamado “Plan de Saneamiento de sitios contaminados por llantas”, el cual está respaldado por el gobierno federal, la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), el gobierno de los estados afectados y Cemex. Este programa tiene como objetivo además de limpiar las áreas afectadas por el almacenamiento desmedido, aumentar la vida útil de los sitios destinados para tal fin, así como también; fomentar la valorización de los neumáticos utilizándolos como fuente de energía para los hornos (calderas) localizados en las plantas de Cemex. Actualmente este acuerdo se instrumenta mediante el Programa Ambiental México-Estados Unidos “Frontera 2012”, cuyo objetivo principal es proteger el ambiente y la salud pública en la región fronteriza México-Estados Unidos. <sup>[10] [17] [18] [19]</sup>

Para el 2005, el gobierno federal inicia el programa para retirar de los tiraderos de la frontera norte aproximadamente 10 millones de neumáticos de desecho, así como también revela las cifras de desecho de neumáticos en México, cada año se desecha un neumático por cada 2.5 habitantes, pero en la frontera norte se puede subir las cifras hasta 8 neumáticos por habitante, los depósitos no controlados de estos, constituyen una amenaza constante en materia de incendio, afectando al suelo, mantos freáticos, además del potencial foco de propagación de enfermedades. De acuerdo con la Secretaría de Medio Ambiente, los hornos cementeros disponen ahora de alta tecnología que permite controlar las emisiones a la atmósfera y reducir al mínimo la contaminación. <sup>[10]</sup> Sin embargo, hay mucho por hacer para mejorar el uso de estos residuos desarrollando nuevas tecnologías que impliquen el uso de caucho proveniente de los neumáticos, así como la investigación de nuevos materiales plásticos que sean reutilizables sin dañar el medio ambiente y sobre todo la creación de normatividades adecuadas que regulen el transporte, acopio, confinamiento y disposición final de estos en México.

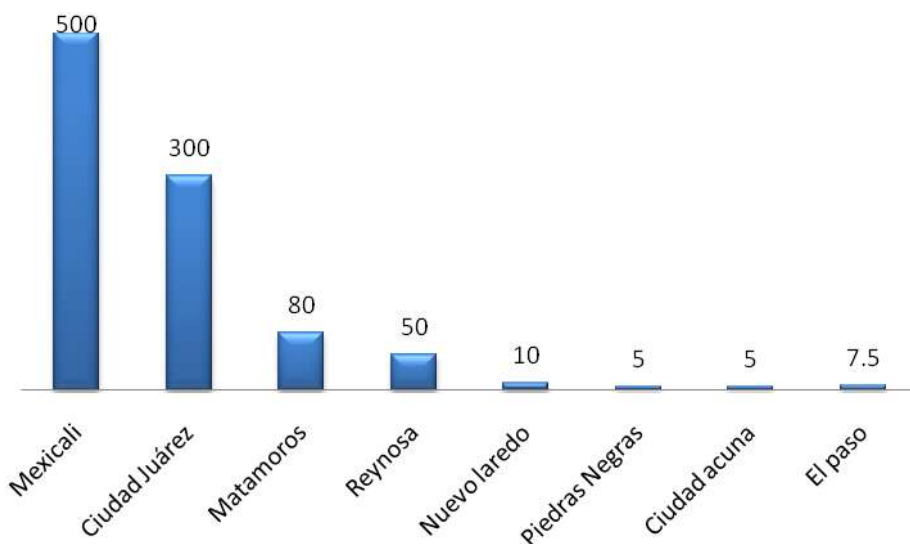


Figura 3. Neumáticos almacenados en las ciudades de frontera en el año 2003 <sup>[20]</sup>

### **3. HIPÓTESIS**

Por medio de una reacción de desulfuración catalítica del Neumático Fuera de Uso (NFU) es posible obtener Isopreno utilizando como agente catalizador [Bis(1,5-Ciclooctadieno)]Ni<sup>0</sup>.

## 4. JUSTIFICACION

La estructura del neumático está formada en la parte interior por láminas de caucho, una malla de acero y una capa exterior de caucho macizo moldeado que constituye la banda de rodadura que está en contacto con la superficie del terreno. Los diseños de la huella del neumático proporcionan características de tracción, frenado y adherencia. Sin embargo se recomienda realizar el cambio de neumáticos cuando estos tengan 3 mm de profundidad como mínimo, este parámetro se incluye (en algunos países) en sus normas de seguridad de tránsito, generando un mercado significativo de neumáticos usados en aquellos países que no cuentan con una normatividad ambiental, por con siguiente la falta de un control sobre la importación de estos de manera legal y su disposición final, adicionan un factor más a la problemática ambiental.<sup>[1]</sup>

Los neumáticos representan un problema ambiental y sanitario sumamente grave a nivel mundial. Aunque se trata de un residuo no peligroso, tiene características que empujan especialmente a gestionar de la mejor forma su tratamiento debido a la mala disposición y la existencia de tiraderos clandestinos, aunado a esto el largo periodo de degradación hasta los 500 años;<sup>[19]</sup> por lo tanto, son un foco de infección al promover el anidamiento de fauna nociva, como ratas, mosquitos, arañas y demás especies que buscan lugares para reproducirse, los cuales son transmisores del dengue y paludismo<sup>[16]</sup>. Además de los daños a la salud y su no degradabilidad en la naturaleza; enteros o triturados son utilizados como combustible, ya que su alta capacidad calorífica (aproximadamente 34.890 kJ/kg)<sup>[13]</sup> dificulta la extinción pronta en caso de fuego generando gases tóxicos y contribuyendo al problema del efecto invernadero, y

es por ello que se impulsa la investigación hacia nuevas alternativas de reuso o tratamiento. A pesar de ser una problemática que viene de varias décadas atrás, desde 1970's hasta el día de hoy, aun no se han establecido o bien esclarecido las normatividades y procedimientos a seguir para realizar una correcta disposición, tratamiento y confinamiento en sitios que cumplan con las especificaciones previamente implantadas; así también, proponer nuevas opciones para disminuir las cifras de neumáticos acumulados y sobre todo evitar la quema clandestina de estos.

## 5. OBJETIVOS

### 4.1. Objetivo General

El presente proyecto de investigación, pretende llevar a cabo una desulfuración catalítica homogénea de los residuos de neumáticos fuera de uso.

### 4.2. Específicos

- Generar un plan de desarrollo experimental que permita llevar a cabo las reacciones catalíticas de desulfuración.
- Adecuar la ruta catalítica para los productos a estudiar y establecer las condiciones óptimas para la desvulcanización.
- Caracterizar el producto obtenido mediante diferentes técnicas tales como: análisis químico, resonancia magnética nuclear, cromatografía de permeación en gel.
- Proponer futuras rutas de investigación orientadas a la propuesta de usos potenciales del material resultante de la desvulcanización.

## 6. METAS

- Continuar la investigación realizada a partir de 1988 que se ha iniciado en la Universidad Autónoma de Baja California en el área de materiales mineralógicos no-metálicos primordialmente en la Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería y que ha generado la conformación del Cuerpo Académico de Química Aplicada y dentro de este, la formación de recursos humanos a nivel licenciatura y posgrado, proyectos nacionales e internacionales además de la consolidación de la línea de investigación a nivel institucional.
- Con el apoyo de este proyecto, se da inicio a promover mas la extensión de la U.A.B.C. se fortalece y da continuidad a la colaboración interinstitucional con la Universidad Nacional Autónoma de México.
- Fortalecer antecedentes para la conformación de Red Iberoamericana de Residuos Sólidos, en el proceso de incrementar la investigación de esta variedad de materiales así como contribuir de una manera directa en el sector productivo presentando opciones y variedades de productos, proponiendo una alternativa de aprovechamiento de residuos de neumáticos.
- Difundir la investigación a nivel nacional e internacional por medio de publicaciones y participación en congresos.

## 7. IMPACTOS

### Impacto Científico

De acuerdo a la literatura la desulfuración catalítica del caucho puede llevarse a cabo con precursores organometálicos del tipo M-Rx, donde M es un metal de transición (Níquel, Hierro, Cobalto, Cobre) y Rx es un ligante de tipo orgánico que tiene uno o más combinaciones de carbonilos, aminas, fosfinas. Se propone el uso del precursor [Bis(1,5-Ciclooctadieno)]NiO en la reacción de hidrodeshulfuración de las virutas de caucho provenientes de los neumáticos fuera de uso, debido al amplio uso como agente precursor en reacciones con el ligante Triphos en el cual se obtienen un 100% de conversión de los sustratos en sus respectivas especies en condiciones “neat”,<sup>[3]</sup> es decir: en ausencia de un solvente. Además de disminuir la actividad a un sinergismo negativo, que en términos de Hidrodeshulfuración (HDS) repercute directamente en el mecanismo de reacción.<sup>[4 y 5]</sup> Asimismo se presume que la presencia de los dos ciclos del catalizador a utilizar favorece la formación de benzotifenos como parte de los subproductos en el precipitado de la reacción.

### Impacto Tecnológico

Proponer una alternativa de aprovechamiento de residuos de Neumáticos Fuera de Uso (NFU) como una fuente de materia prima para obtener un material polimérico de alto valor agregado, se aplicado como tal o conformando un material compuesto.

## Impacto Ecológico

Los neumáticos fuera de uso, plantean problemas ambientales y sanitarios sumamente graves, al ser abandonadas o desechadas en los tiraderos a cielo abierto, ríos, patios de casas y lotes baldíos; debido a que su tiempo de descomposición llega a ser de hasta 500 años<sup>[13]</sup>. Así mismo son un foco de infección al promover el anidamiento de fauna nociva, como ratas, mosquitos, arañas y demás especies que buscan lugares para reproducirse, los cuales son transmisores del dengue y del paludismo, por lo cual no es apropiado acumularlas a la intemperie.

## Impacto Social

Un aprovechamiento adecuado de este tipo de residuo, generará una mejor calidad de vida de habitantes de la región, en lo laboral y social, ya que no estarán expuestos a zonas de peligro por incendios que tienden a presentarse y originar en determinados casos un deterioro en el medio social. Aunque se trata de un residuo no peligroso, tiene la característica de no degradarse en la naturaleza, tan fácilmente por todos los compuestos que le adicionan durante su elaboración para optimizar sus propiedades, incrementando considerablemente capacidad calorífica, lo que dificulta la extinción en caso de fuego.

## Impacto Económico

Un aprovechamiento integral del residuo de neumático y dirigido hacia el sector productivo regional, trae un beneficio industrial que se ve reflejado en el desarrollo económico del estado. A la fecha se utiliza en varios sectores como agente secundario en procesos de combustión por su alto contenido calorífico y por ende un apoyo a la economía de la empresa, sin embargo, se

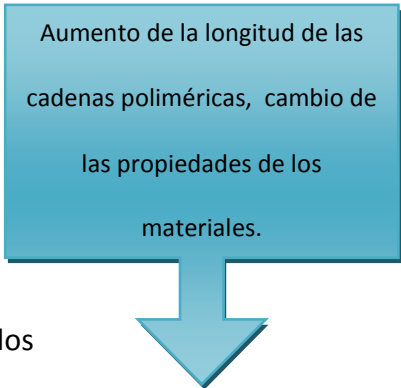
deben buscar nuevas alternativas de uso a fin de promover una mejor inversión del residuo que a su vez sea generadora de nuevas empresas regionales y/o darles la opción de nuevas líneas a empresas ya existentes mediante un proyecto de tipo tecnológico.

## 8. ANTECEDENTES

### 8.1. Polímeros

Los polímeros consisten en mezclas de moléculas de distintas longitudes de cadena, con unidad estructural que se encuentra de manera repetida a lo largo de la cadena del polímero se le conoce como unidad repetitiva y la reacción en la cual los monómeros se unen entre sí para formar el polímero se denomina reacción de polimerización<sup>[21]</sup>, los isómeros forman especies poco definidas, es decir, se generan mezclas de macromoléculas que se diferencian por la unidad repetitiva a lo largo de la cadena, esta propiedad es conocida como grado de polimerización por lo tanto a estos productos se les conocen como sustancias polidispersas o compuestos polimoleculares, cuyas propiedades se encuentran en función del tamaño de su peso molecular, en la figura 4, se presenta la relación entre el peso molecular con el aumento de longitud de cadenas poliméricas y sus propiedades de los materiales resultantes.

- Peso molecular **menor** se obtiene un gas
- Peso molecular **medio** se obtiene un líquido
- peso molecular **alto** se obtiene ceras o parafinas
- Peso molecular **muy alto** se obtienen sólidos



Aumento de la longitud de las cadenas poliméricas, cambio de las propiedades de los materiales.

Figura 4 Relación del peso molecular con las propiedades de los materiales obtenidos<sup>[22]</sup>

Una forma de identificar y clasificar a las macromoléculas es cuantificando el peso molecular (PM) ya que este relaciona las propiedades del material con el largo de la cadena.

Debido a las unidades repetitivas que presentan a lo largo de dicha cadena, las cuales se conocen como monómeros, son las fracciones que diferencian a las macromoléculas. Por lo tanto, el grado de polimerización, que es una propiedad importante para la identificación y clasificación, es una relación directa de la longitud de la cadena y se define como el número de monómeros promedio que se repiten a lo largo de la cadena polimérica. Debido a la conformación de los materiales, el grado de polimerización no queda definido por un número, sino que sigue una distribución estadística, esto debido a las ramificaciones, difusión, tipos de reacciones entre otros aspectos que surgen como parte de las reacciones de polimerización. En la figura 5 se presenta un gráfico observamos la relación entre el eje de las X que representa al grado de la polimerización, mientras que para el eje de las Y la frecuencia relativa del grupo de moléculas con un grado de polimerización determinado.

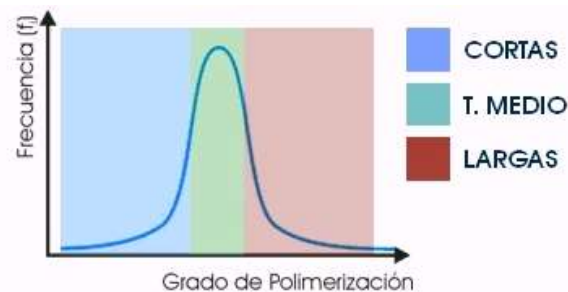


Figura 5. **Ubicación del tamaño de las cadenas en la distribución estadística** <sup>[22]</sup>

Para fines prácticos, se utiliza un valor medio de estos valores como lo indica la figura 6. Que representa una curva de distribución que proporciona la descripción completa sobre las diferentes especies que se encuentran presentes en las cadenas poliméricas. Actualmente este análisis se obtiene por medio de la cromatografía de permeación en gel (G.P.C.).



Figura 6. Tipo de distribuciones según el Grado de Polimerización obtenido <sup>[22]</sup>

Otro dato importante para la caracterización de una macromolécula que se puede obtener a partir del grado de polimerización es el peso molecular del polímero ( $PM_{polímero}$ ) el cual también representa una extensión de las reacciones de polimerización y se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$PM_{polímero} = (GP) (PM_{monómero})$$

Como resultado de esta ecuación se obtienen valores superiores a las mil unidades, es por esto que se les denominan macromoléculas a los polímeros. El peso molecular de los polímeros y el grado de polimerización, representan una extensión de la reacción de polimerización. Debido a la relación establecida entre estos dos conceptos, se utiliza una distribución estadística con valores promedios de ambos datos para generar gráficos uniformes o bien un gráfico seccionado, como se puede apreciar en la Figura 7.

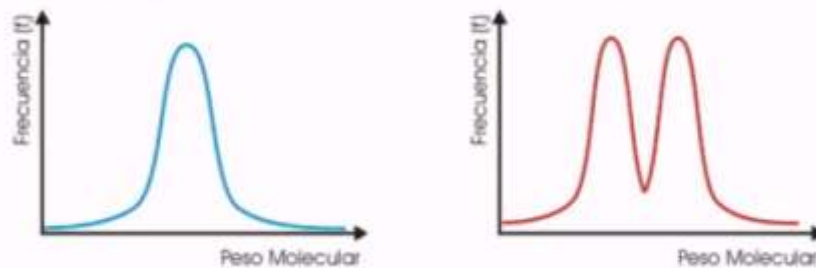


Figura 7. tipos de distribución (uniforme y seccionada) del material polimérico <sup>[22]</sup>

En el primer grafico el PM coincide con el grado de polimerización de la macromolécula, tiene una distribución uniforme homogénea. Sin embargo, en el segundo gráfico aun cuando muestra un valor estadístico, solo indica una parte de los tipos de cadenas poliméricas, da información incompleta. [22]

A pesar de esto, es posible obtener la distribución de los pesos moleculares mediante el empleo de las técnicas químicas como la cromatografía las cuales permiten estimar el valor del peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) y el peso molecular promedio en peso ( $M_w$ ) y el índice de polidispersión como parámetros que indican una estimación la longitud de las cadenas obtenidas como parte del proceso de polimerización en donde  $M_w$  se calcula a través de esta expresión: [23]

$$M_n = \frac{\sum_i n_i \cdot PM_i}{\sum_i n_i}$$

Sin embargo hay moléculas que tienen mayor peso contribuyen en mayor extensión al peso de la estructura en consecuencia se define el  $M_w$  como la siguiente expresión [23]:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i \cdot PM_i^2}{\sum_i n_i \cdot PM_i}$$
$$PI = \frac{M_w}{M_n}$$

Por lo tanto el  $M_w$  corrige las diferencias que existen causadas por moléculas de mayor o menor tamaño que las cuales contribuyen al peso total de la estructura y para evaluar estas diferencias se determina el índice de polidispersión ( $I_p$ ) [23], con el objeto de comparar fácilmente las heterogeneidades moleculares de diversos compuestos, se define  $I_p$ , como la relación del peso

molecular promedio en peso al promedio en número. Este índice, siempre es mayor a uno para los sistemas polidispersos; tanto más elevado sea este valor, será mayor la heterogeneidad de las cadenas poliméricas del material obtenido. [25]

## 8.2. Formación de los Polímeros

Dentro de los polímeros sintéticos, el más simple es el polietileno y su monómero a partir del cual se formase le conoce como etileno, como se puede apreciar en la Figura 8.

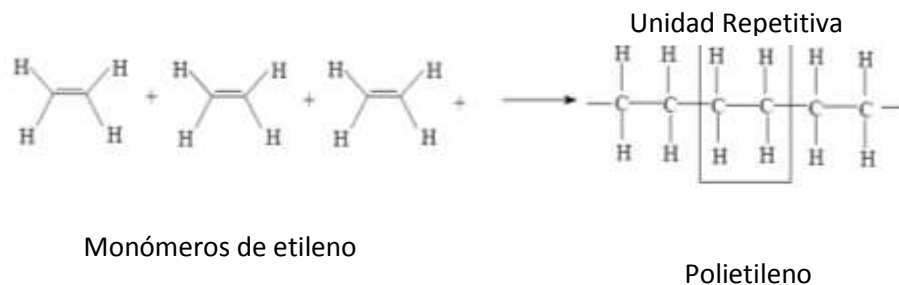


Figura. 8. Monómeros y polímero formado con las unidades repetitivas del etileno [21]

De acuerdo a la forma en que los monómeros se unan, generan estructuras lineales o no lineales. [21] El proceso de polimerización es una condensación de monómeros. Cuando en la polimerización solo interviene un único monómero se denomina homopolímero y cuando polimeriza una mezcla de dos o más monómeros se denomina copolimerización. [24]

La gran utilidad de los polímeros actuales se debe a que se puede sintetizar el polímero que cumpla una serie de propiedades que se necesiten (dureza, plasticidad, densidad, etc.). Esto se consigue mediante la elección del monómero pero principalmente controlando: [24]

El grado de polimerización: Según las condiciones de síntesis se pueden obtener longitudes de las cadenas moleculares de diferente tamaño y por tanto con propiedades ligeramente diferentes.<sup>[24]</sup>

Entramado "branching": consiste en crear uniones entre diferentes cadenas del mismo polímero para aumentar su dureza y punto de fusión. Por ejemplo, en el polietileno.<sup>[24]</sup>

Uniones puente "cross-linking": Un ejemplo clásico en la vulcanización del caucho usando azufre. El caucho natural es el *cis*-poliisopreno (que es un polímero insaturado) y cuando se añade azufre entre 1-5 % se producen puentes de azufre entre diferentes cadenas poliméricas lo que se conoce como vulcanizado y aumenta mucho la dureza y resistencia al desgaste. El producto de vulcanización completa (40 %) es la ebonita, el cual es un sólido duro y rígido que técnicamente tiene un 1/3 de azufre en su composición total.<sup>[24]</sup> Los polímeros pueden clasificarse según su origen, el mecanismo de polimerización, su composición química, sus aplicaciones o su comportamiento al aumentar su temperatura, esto se puede observar en la tabla 3 Clasificación de los Polímeros<sup>[25]</sup>.

Tabla 2. Clasificación de los Polímeros.<sup>[25]</sup>

|                       |   |
|-----------------------|---|
| SEGÚN SU ORIGEN:      | <b>Polímeros naturales.</b> Existen en la naturaleza muchos polímeros y las biomoléculas que forman los seres vivos son macromoléculas poliméricas. Por ejemplo, las proteínas, los ácidos nucleicos, los polisacáridos (como la celulosa y la quitina), el hule o caucho natural, la lignina, etc. |
|                       | <b>Polímeros semisintéticos.</b> Se obtienen por transformación de polímeros naturales. Por ejemplo, la nitrocelulosa, el caucho, vulcanizado, etc.   |
|                       | <b>Polímeros sintéticos.</b> Muchos polímeros se obtienen industrialmente a partir de los monómeros. Por ejemplo, el nylon, el poliestireno, el cloruro de polivinilo (PVC), el polietileno, etc.   |
| SEGÚN SU MECANISMO DE | <b>Polímeros de condensación.</b> La reacción de polimerización implica a cada paso la formación de una molécula de baja masa molecular, por ejemplo agua.  |

|  |  |
|--|--|
| POLIMERIZACIÓN                                   | <p><b>Polímeros de adición.</b> La polimerización no implica la liberación de ningún compuesto de baja masa molecular. Esta polimerización se genera cuando un "catalizador", inicia la reacción. Este catalizador separa la unión doble carbono en los monómeros, luego aquellos monómeros se unen con otros debido a los electrones libres, y así se van uniendo uno tras uno hasta que la reacción termina.</p> |
|  | <p><b>Polímeros formados por etapas.</b> La cadena de polímero va creciendo gradualmente mientras haya monómeros disponibles, añadiendo un monómero cada vez. Por ejemplo los poliuretanos.</p>  |
|  | <p><b>Polímeros formados por reacción en cadena.</b> Cada cadena individual de polímero se forma a gran velocidad y luego queda inactiva, a pesar de estar rodeada de monómero.</p>  |
|  | <p><b>Polímeros orgánicos.</b> Posee en la cadena principal átomos de carbono.</p>   |
| SEGÚN SU COMPOSICIÓN QUÍMICA                     | <p><b>Polímeros vinílicos.</b> La cadena principal de sus moléculas está formada exclusivamente por átomos de carbono.</p> <p><b>Poliolefinas,</b> formados mediante la polimerización de olefinas. Ejemplos: polietileno y polipropileno.</p>   |
|  | <p><b>Polímeros estirénicos,</b> que incluyen al estireno entre sus monómeros. Ejemplos: poliestireno y caucho estireno-butadieno.</p> <p><b>Polímeros vinílicos halogenados,</b> que incluyen átomos de halógenos (cloro, flúor) en su composición. Ejemplos: PVC y PTFE.</p> <p>Polímeros acrílicos. Ejemplos: PMMA.</p>   |
|  | <p><b>Polímeros orgánicos no vinílicos.</b> Además de carbono, tienen átomos de oxígeno o nitrógeno en su cadena principal.</p>  |
|  | <p>Los polímeros ignorantes, los polímeros basados en azufre y los polímeros basados en silicio.</p>   |
| SEGÚN SUS APLICACIONES                           | <p><b>Elastómeros.</b> Son materiales con muy bajo módulo de elasticidad y alta extensibilidad; es decir, se deforman mucho al someterlos a un esfuerzo pero recuperan su forma inicial al eliminar el esfuerzo. En cada ciclo de extensión y contracción los elastómeros absorben energía, una propiedad denominada resiliencia.</p>  |
|  | <p><b>Plásticos.</b> Son aquellos polímeros que, ante un esfuerzo suficientemente intenso, se deforman irreversiblemente, no pudiendo volver a su forma original. Hay que resaltar que el término plástico se aplica a veces incorrectamente para referirse a la totalidad de los polímeros.</p>   |
|  | <p><b>Fibras.</b> Presentan alto módulo de elasticidad y baja extensibilidad, lo que permite confeccionar tejidos cuyas dimensiones permanecen estables.</p>   |
|  | <p><b>Recubrimientos.</b> Son sustancias, normalmente líquidas, que se adhieren a la superficie de otros materiales para otorgarles alguna propiedad, por ejemplo resistencia a la abrasión.</p>   |
| SEGÚN SU COMPORTAMIENTO AL ELEVAR SU TEMPERATURA | <p><b>Termoplásticos,</b> que fluyen (pasan al estado líquido) al calentarlos y se vuelven a endurecer (vuelven al estado sólido) al enfriarlos. Su estructura molecular presenta pocos (o ningún) entrecruzamientos.</p> <p>Ejemplos: polietileno (PE), polipropileno (PP), PVC.</p>  |
|  | <p><b>Termoestables,</b> que no fluyen, y lo único que conseguimos al calentarlos es que se descompongan químicamente, en vez de fluir. Este comportamiento se debe a una estructura con muchos entrecruzamientos, que impiden los desplazamientos relativos de las moléculas.</p>   |

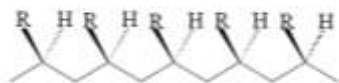
### 8.3. Propiedades Físicas de los polímeros

Para comprender e identificar a los polímeros es necesario conocer sus propiedades físicas, las cuales están determinadas no solo por los enlaces covalentes propios de la estructura, sino también por los enlaces secundarios (atracciones dipolo-dipolo, puente de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals) que mantienen unidas a las cadenas poliméricas.

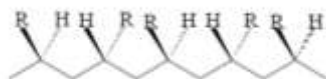
Los polímeros de tipo lineal, los que contengan ramificaciones y aquellos con alta tacticidad, podrán disponerse en una red cristalina tridimensional, ya que el buen empaquetamiento de las cadenas poliméricas favorecerá su acercamiento y la acción de fuerzas intermoleculares intensas entre ellas. Por el contrario, cadenas laterales voluminosas y espaciadas irregularmente impiden la cristalinidad.<sup>[21]</sup>

Cuando los polímeros tienen diferentes sustituyentes "R" en la cadena "C-C" polimérica, la disposición de estos grupos radicalarios origina diferentes configuraciones. Existen tres ordenamientos posibles del grupo R con respecto al plano del esqueleto carbonado del polímero:<sup>[24]</sup>

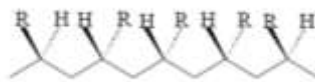
Isotáctico: con todos los grupos R hacia el mismo lado de una cadena extendida,<sup>[21]</sup>



Sindiotáctico: con los grupos R alternando de uno a otro lado<sup>[21]</sup>



Atáctico: con los grupos R distribuidos al azar <sup>[21]</sup>



En todo polímero existen zonas cristalinas y amorfas y el predominio de una zona sobre la otra determinará el grado de grado de cristalinidad del polímero, el cual es un factor importante en la determinación de sus propiedades. Por ejemplo si el propileno (R=CH<sub>3</sub>) atáctico tiene una consistencia similar a la del caucho, mientras que las formas estereoregulares (iso- y sindiotáctico) son plásticos duros rígidos y altamente cristalinos, ya que la regularidad de sus estructuras permite una distribución muy ordenada de sus moléculas. El tipo de estereoirregularidad se establece en la reacción de polimerización y no es posible convertir un estereoisomero en otro por simple rotación de la cadena polimérica. En los polímeros estereoregulares, la disposición regular de los grupos metilo permite que las cadenas poliméricas se empaquen de manera tal que las fuerzas de Van Der Waals sean suficientes para mantener las cadenas unidas y alineadas. <sup>[21]</sup>

A diferencia de las fibras sintéticas, los elastómeros como el caucho (*cis*-1,4-polisopreno) no presentan grupos polares en su estructura y las únicas fuerzas intermoleculares que pueden mantener juntas las cadenas poliméricas son las fuerzas de Van Der Waals. Debido a la presencia de dobles enlaces *cis* en las cadenas, estas no pueden acercarse lo suficiente como para que se establezcan atracciones intermoleculares fuerte. Esta situación es totalmente diferente en la gutapercha (*trans*-1,4-poisopreno), el estereoisómero *trans* del caucho. La

disposición *trans* de los dobles enlaces en las cadenas poliméricas permite que estas se dispongan en zigzag y se acerquen para dar un producto cristalino. [21]

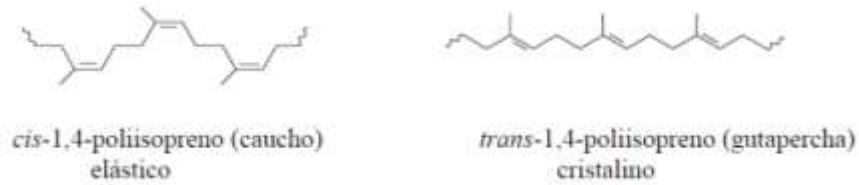


Figura 9. Monómero del caucho y el polímero formado gutapercha<sup>[21]</sup>.

#### 8.4. Polimerización

Como ya se había mencionado, el proceso en el cual los monómeros se unen entre sí para formar el polímero se llama reacción de polimerización. Existen cinco tipos de polimerización:

Polimerización en cadena: Las reacciones para una polimerización en cadena también conocida como: polimerización por adición o por radicales, se utiliza para la obtención de polímeros lineales.

Esta técnica consta de tres etapas: iniciación, propagación y terminación. Durante la iniciación se genera una partícula reactiva a partir de una molécula de monómero y esta se adiciona a otro monómero de manera repetitiva (propagación). Las especies reactivas pueden ser radicales, cationes o aniones. Los polímeros formados por este tipo de reacción tienen pesos moleculares superiores a 100,000.

Para polimerizar un monómero debe tener al menos dos enlaces químicos activos para que pueda formar un polímero lineal de cadena larga. Pero cuando un monómero tiene más de dos

enlaces activos, la polimerización puede tener lugar en más de dos direcciones y entones pueden formarse redes moleculares tridimensionales. A esta característica se le llama funcionalidad del monómero. [29] [24] [21]

Polimerización por etapas: Al igual que la polimerización anterior, los monómeros reaccionan entre sí para producir polímeros del tipo lineal, además los monómeros también reaccionan con un polímero de cualquier tamaño. La diferencia está en que se produce una molécula de peso molecular pequeño como subproducto (normalmente agua). Por esto es que también se le conoce como reacción de polimerización por condensación. [27] [24] [22] [19]

Red de polimerización: En esta polimerización también hay más de dos puntos activos para la reacción, por lo que produce redes tridimensionales de material plástico. Este tipo de polimerización ocurre durante el “curado” o vulcanización de los cauchos u otros plásticos termoestables. [29]

Polimerización iónica: La reacción de polimerización en cadena como se menciona anteriormente no solamente se puede llevar a cabo con radicales, sino también con iones como propagadores de la cadena polimérica. Estos pueden ser cationes o aniones.

Para la polimerización *catiónica* se utilizan ácidos o complejos de Lewis y agua o alcohol como catalizador, donde el protón del ácido conjugado actúa como catión iniciador formando el carbocatión más estable al cual se le irán uniendo los monómeros. Se lleva a cabo muy rápido a bajas temperaturas. El proceso de terminación ocurre al agregar compuestos polares para neutralizar el extremo de la cadena.

La polimerización *aniónica*, ocurre rápidamente a bajas temperaturas e inicia por la adición de un anión al doble enlace del monómero en presencia de compuestos organometálicos en el cual el extremo aniónico de la cadena se desplaza agregando otra molécula de monómero para formar las cadenas poliméricas. En ausencia de impurezas las cadenas siguen creciendo hasta que se termina el monómero. El extremo aniónico es perfectamente estable y el tamaño de las cadenas aumentara por agregado de mas monómero. Favorece la polimerización en bloque permitiendo una amplia variedad de grupos terminales. <sup>[21]</sup>

Polimerización heterogénea heteroespecífica: También conocida como polimerización por coordinación, utiliza como catalizadores complejos de halogenuros de metales de transición con compuestos organometálicos. Durante el primer paso de la polimerización se forma un complejo entre el monómero y el metal en el sitio de coordinación libre del mismo, mediante una adición nucleofílica del grupo orgánico del compuesto organometálico y se regenera así el sitio de coordinación libre del metal para acoplar la siguiente molécula del monómero. Y como resultado se obtiene una inclusión de moléculas del monómero en el enlace entre el metal y la cadena polimérica en crecimiento. Este tipo de polimerización a diferencia de las anteriores, en cada paso de crecimiento de la cadena polimérica, se regenera la capacidad de coordinación del complejo del metal y no hay formación de agua como subproducto de terminación. La polimerización termina mediante sustancias orgánicas como el agua, ácidos, aminas, metanol. Además, genera moléculas lineales, con un alto grado de cristalinidad. <sup>[21]</sup>

En general, dependiendo las propiedades químicas y mecánicas del polímero que se desee dependerá el tipo de polimerización a emplear.

## 8.5. Métodos Industriales de Polimerización

Polimerización en masa: el monómero y el activador se mezclan en un reactor que es calentado y enfriado según se requiera. Este proceso es utilizado extensamente para la polimerización por condensación donde un monómero puede cargarse en el reactor y otro añadirse lentamente. Los procesos en masa pueden utilizarse para muchas reacciones de polimerización por condensación por sus bajos calores de reacción.

Polimerización por solución: se disuelve el monómero en un solvente no reactivo que contiene un catalizador. El calor liberado por la reacción es absorbido por el disolvente y de esta forma se disminuye la velocidad de reacción.

Polimerización por suspensión: Se mezcla el monómero con un catalizador y se dispersa como suspensión en agua. En este proceso el agua absorbe el calor liberado por la reacción. Después de la polimerización el producto polimerizado es separado y secado.

Polimerización por emulsión: este proceso de polimerización es similar al proceso de suspensión puesto que se lleva a cabo en agua. Sin embargo se añade un emulsor para dispersar el monómero en partículas muy pequeñas. <sup>[29]</sup>

## 8.6. Interacción con los Solventes

La acción de un solvente sobre un polímero dependerá de la estructura de éste y de las características del solvente. Serán solventes apropiados para disolver un polímero termoplástico aquellos que puedan formar fuertes enlaces secundarios (dipolo-dipolo, puente de hidrógeno y Van der Waals) con las cadenas del polímero, reemplazando las fuerzas de

atracción entre estas. De esta manera, solventes polares tenderán a disolver polímeros polares, mientras que los no polares se disolverán en solventes no polares. Un ejemplo se muestra en la tabla 3.

Tabla 3. Relación de Solvente con el Plástico.<sup>[21]</sup>

| Solvente | Plástico             |
|----------|----------------------|
| Agua     | Alcohol polivinílico |
| Tolueno  | Poliestireno         |

La solubilidad de un polímero en un solvente y a una temperatura dada disminuirá con el aumento del peso molecular promedio del polímero.

Los polímeros termoestables no son solubles, ya que un solvente no puede reemplazar enlaces covalentes en el polímero. Estos polímeros, en cambio, pueden incrementar su volumen por acción de un solvente. El aumento de volumen del polímero es una medida del grado de entrecruzamiento. Es una relación inversa; a menor entrecruzamiento, mayor aumento de volumen.<sup>[21]</sup>

Un elastómero entrecruzado no puede disolverse en un solvente como cualquier otro compuesto. Esto debido a que el entrecruzamiento restringe el movimiento y la completa separación de las cadenas, sin embargo cuando el solvente entra en contacto con el elastómero, las moléculas del solvente se difunden a través de la red y como consecuencia las cadenas se expanden, es decir el polímero se hincha. Esta expansión es contrarrestada dependiendo del tipo de polimerización realizada, ya que de esta dependen las propiedades del

material resultante, por lo tanto el grado de hinchamiento para los polímeros está relacionado con el solvente y la densidad del entrecruzado, una densidad alta de entrecruzamiento genera un bajo hinchamiento, mientras que una baja lo favorece.

Otra propiedad que ayudan a determinar el solvente a utilizar, es el peso molar promedio en número ( $M_n$ ), es decir cuando el polímero tiene un  $M_n$  bajo, la red es rígida y por lo tanto no favorece a un buen hinchamiento además que este ocurre lentamente. Pero cuando el  $M_n$  es mayor, la red es más elástica, por lo tanto favorece el proceso de hinchamiento y ocurre de una manera rápida.<sup>[30] [31]</sup>

## 8.7. Comportamiento térmico y cristalinidad

El calentamiento de los polímeros rompe las fuerzas que mantienen unidas las cadenas poliméricas, permitiendo el deslizamiento de éstas y por consiguiente el ablandamiento del polímero. Esta es una característica de los polímeros termoplásticos, los cuales pueden ser moldeados al calentarlos. Los termoestables, también conocidos como resinas o polímeros entrecruzados están formados por una única molécula gigante con uniones covalentes exclusivamente, al inicio del calentamiento se espera un material polimérico blando, pero al contrario de lo esperado beneficia la formación de mas entrecruzamientos (nuevos enlaces covalentes) y altas temperaturas provoca la degradación del polímero.<sup>[24]</sup>

El grado de cristalinidad en materiales poliméricos lineales parcialmente cristalinos va de 5 al 95% del volumen total. No se consigue una completa cristalización siquiera cuando los materiales poliméricos son altamente cristalizables debido al enmarañado molecular y los entrecruzamientos. En general, al aumentar el grado de cristalinidad se incrementa la

resistencia del material. Por lo tanto, en todo polímero existen zonas cristalinas y amorfas, el predominio de una zona sobre la otra determinará el grado cristalinidad del polímero. En el caso del comportamiento térmico hay que distinguir tres temperaturas: de fusión, de descomposición y de transición vítrea ( $T_g$ ).

Una forma de estudio sobre el comportamiento de los polímeros frágiles, es mediante un grafico de la figura 10, la cual muestra tres tipos de curvas, **A** representa el comportamiento frágil justo después de la deformación elástica (polímeros termoestables), **B** indica la zona elástica y plástica donde se produce el fenómeno de fluencia, es decir el pico de la deformación mejor conocida como elongación plástica que para el caso de los polímeros ser superior al 1000% y **C** es para los polímeros del tipo elastómeros, que son aquellos que pueden ser estirados hasta un 50% de su longitud inicial.

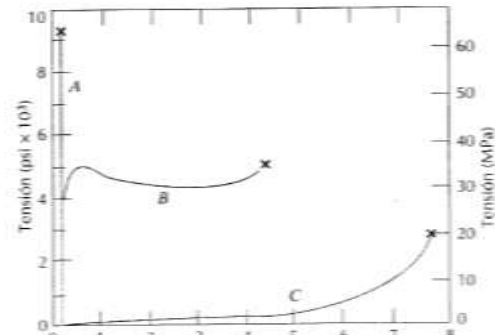


Figura 10. Comportamiento de los polímeros frágiles [27].

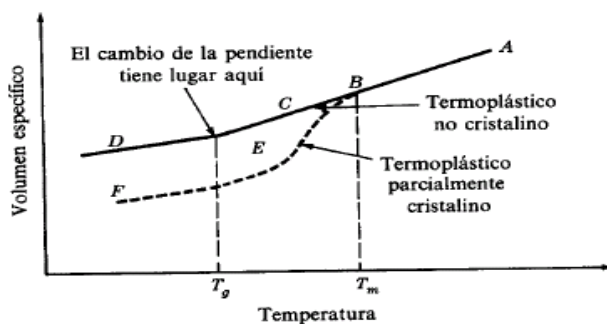


Figura 11. Solidificación y enfriamiento de termoplásticos no cristalinos y semicristalinos. [27]

En la figura 11, se muestra como los polímeros en estado fundido son amorfos y cuando solidifican pueden dar un sólido no cristalino (vítreo) o cristalino (cadenas parcialmente ordenadas, “buen empaquetamiento”). Cuando estos

solidifican para dar un sólido no cristalino, genera un paulatino decrecimiento de su volumen específico (volumen por unidad de masa) a medida que la temperatura se reduce. Por encima

de  $T_g$ , los termoplásticos muestran un comportamiento viscoso y por debajo de un comportamiento de vidrio (frágil) quebradizo.

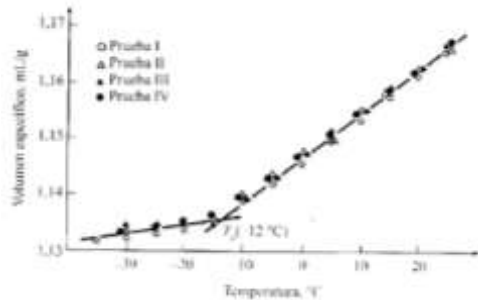


Figura 12. **Solidificación y enfriamiento de un termoplástico cristalino (Polipropileno atáctico)** [27].

En el gráfico de la figura 12, se muestra el mismo tipo de curva para un polímero cristalino como el propileno atáctico. En donde el cambio de la pendiente denota la transición vítrea y a bajas

temperaturas ( $T < T_g$ ) el comportamiento es principalmente elástico y frágil con alargamiento de roturas aproximadamente del 5%. A alta temperatura

( $T > T_g$ ) el comportamiento es dúctil con mucha deformación irreversible, plasticidad, que pueden llegar a deformaciones del 100% antes de la ruptura. La temperatura vítrea de cada polímero marca la frontera entre los dos tipos de comportamiento.

Los termoplásticos cristalinos como el PE o PP, tienen grandes zonas cristalinas que permiten su uso en un amplio intervalo de temperaturas por encima de y debajo de  $T_g$ , aunque son más flexibles por encima de  $T_g$ . En cambio los polímeros termoestables suelen ser duros pero frágiles, con valores de alargamientos a rotura inferiores al 10% y suelen tener un uso restringido a temperaturas por debajo de  $T_g$ .

Los elastómeros se caracterizan por una gran deformación elástica (reversible) de hasta el 50% y buscando la máxima elasticidad, siempre se utilizan a Temperaturas por encima de  $T_g$ . Los comportamientos de polímeros frágiles que se rompen justo después de la deformación elástica. [24]

## 8.8. Propiedades mecánicas de los polímeros

Resistencia al Impacto: por encima de Tg son mucho más plásticos (menos frágiles), por lo que pueden soportar mejor los golpes sin romperse.

Resistencia a la Fatiga: esta propiedad es muy importante debido a que los polímeros pueden experimentar fallos en condiciones de esfuerzos cíclicos.

Resistencia a la Torsión: es la energía requerida para torcer una probeta normalizada y está relacionada con la resistencia de tracción.

Resistencia Química y Degradación: es un parámetro muy importante ya que puede excluir el uso de un polímero u ocasionar un fallo. Generalmente depende de la resistencia química intrínseca del polímero y del medio al que será expuesto. <sup>[24]</sup>

## 8.9. Elastómeros

Los elastómeros son conocidos como gomas por su capacidad de sufrir una gran deformación elástica al aplicarles una fuerza y de recuperarse si cesa el esfuerzo. Bandas elásticas, neumáticos, empaques en formas de anillos en O, mangueras y asilamiento para conductores eléctricos son de las aplicaciones más comunes de estos materiales. <sup>[26] [27]</sup>

Existen dos clasificaciones dentro de los elastómeros: los elastómeros típicos (Poliisopreno, Polibutadieno, etcétera) que son polímeros amorfos, no se cristalizan fácilmente durante su proceso, además tienen una baja temperatura de transición vítrea y las cadenas se pueden deformar elásticamente con facilidad al aplicar una fuerza. Muchos de los elastómeros sintéticos son copolímeros, es decir, que están formados por dos o más monómeros a lo largo

de su cadena, como es el caso del caucho de butadieno-estireno (BS). Estos polímeros utilizan enlaces entrecruzados por medio de la vulcanización para formar una red de enlaces entrecruzados capaz de mantener el equilibrio de tensión. <sup>[26] [30]</sup>

Tabla 4. Tipos de elastómeros <sup>[32]</sup>

| Elastómero | Caucho Natural   |                              |
|------------|------------------|------------------------------|
|            | Caucho Sintético | Estireno-butadieno (SBR)     |
|            |                  | Polibutadieno (BR)           |
|            |                  | Isopreno                     |
|            |                  | Etileno-propileno (EPM-EPDM) |
|            |                  | Isobutileno-isopreno (IIR)   |
|            |                  | Cauchos de nitrilo (NBR)     |
|            |                  | Policloropeno (neopreno)     |
|            |                  | Cauchos fluorados (CFM-FKM)  |
|            |                  | Cauchos de silicona (Q)      |
|            |                  | Termoplásticos               |

La segunda clasificación es para los elastómeros termoplásticos, los cuales no se basan en enlaces cruzados para producir gran cantidad de deformación elástica. Por medio de copolímeros de bloque en los cuales buscan que el orden de los monómeros más resistentes queden en los extremos para formar dominios con forma esférica, una de las características principales para los materiales que estén en los extremos es que tengan una alta temperatura de transición vítrea, ya que esto mantendrá a las cadenas fuertemente unidas por consecuencia de los dominios resistentes y rígidos. Mientras que en el interior de la cadena y entre los

dominios del monómero resistente se pueden localizar aéreas cauchóticas, sin que afecte la resistencia del polímero, este monómero presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente. La deformación elástica ocurre mediante el movimiento recuperable de las cadenas; sin embargo, a temperatura ambiente los dominios más resistentes evitan el deslizamiento de las cadenas.

Al aplicarle calor al elastómero termoplástico, se destruyen los dominios resistentes y el polímero se deforma de manera viscosa, esto es, se comporta como cualquier otro termoplástico, haciendo que su fabricación resulte muy fácil. Al enfriarse el polímero, se vuelven a formar los dominios y el material regresa a su característica de elastómero. En consecuencia, los elastómeros termoplásticos se comportan como plásticos ordinarios a temperaturas elevadas y como elastómeros a temperaturas bajas. Este comportamiento es lo que permite que estos plásticos se puedan reciclar con mayor facilidad que el resto de los demás. <sup>[26]</sup>

## 8.10. Caucho

El caucho de forma natural, es un polímero lineal formado por cadenas con insaturaciones correspondientes al monómero 1,4 del isopreno, este monómero como muchos otros, cuenta con dos estructuras diferentes; es decir, isómeros geométricos o estereoisómeros lo que les confiere algunas propiedades diferentes las cuales serán favorables según la aplicación que se busque.

El caucho natural en la posición *cis* tiene una baja temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de 200 K mientras que la temperatura absoluta es relativamente alta ( $T_m$ ) 301 K. para la posición *trans* o

también conocido como “gutapercha” o “balata” tiene una temperatura de transición vítrea de 200 K pero con una temperatura absoluta mayor ( $T_m$ ) de 347 K, además es altamente cristalino y no tiene elasticidad. [30]

La propiedad más significativa del caucho es su elasticidad, ya que puede estirarse hasta varias veces su longitud inicial. Esta elasticidad es debida a la gran flexibilidad de las largas cadenas poliisoprenicas (hasta 500 unidades), las cuales, unidas entre sí a través de fuerzas Van der Waals, apenas ofrecen resistencia, ya que se deslizan unas sobre otras. El Caucho natural tiene un PM de 1'000,000 que equivale a 15,000 monómeros de isopreno por cada molécula de caucho [27] y para el poli(isopreno) sintentico se reporta una PM w de 15,000 determinado por cromatografía de permeación en gel.

En general, el isopreno o caucho natural es un ejemplo importante, el monómero incluye dos enlaces dobles entre átomos de carbono; un dieno. Al romper los enlaces del dieno se forma al centro de la molécula un enlace doble nuevo y sitios activos en ambos extremos. La Figura 15, ofrece una representación de sus respectivas estructuras. [29]

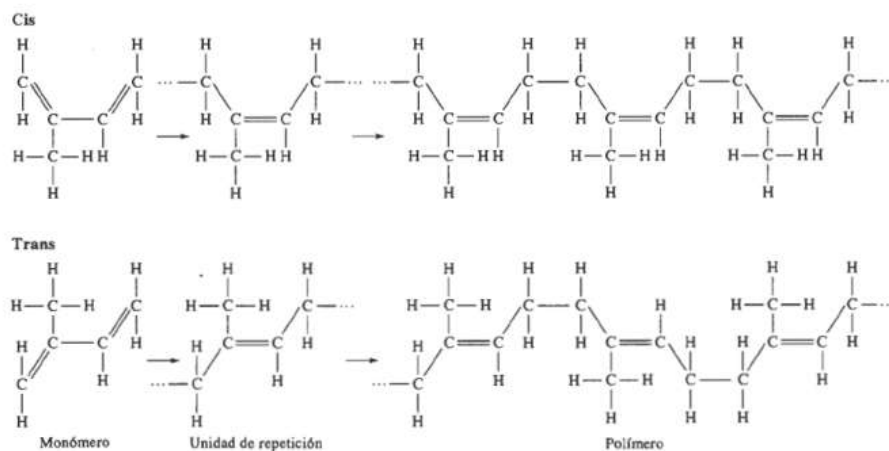


Figura 13. Estructuras cis y tran del isopreno [26]

La forma trans del isopreno: Da a lugar a uno con cadenas relativamente rectas; donde el polímero cristalino forma uno rígido duro conocido como "guarapecha" [19], donde los hidrógenos y el grupo metilo que se encuentran ubicados en el centro de la unidad de repetición se localizan en lados opuestos del enlace doble recién formado. Cuando un elastómero no contiene enlaces entrecruzados y sufre una deformación elástica grande, al eliminar la presión no vuelve a su forma original, adquiriendo un comportamiento termoplástico.

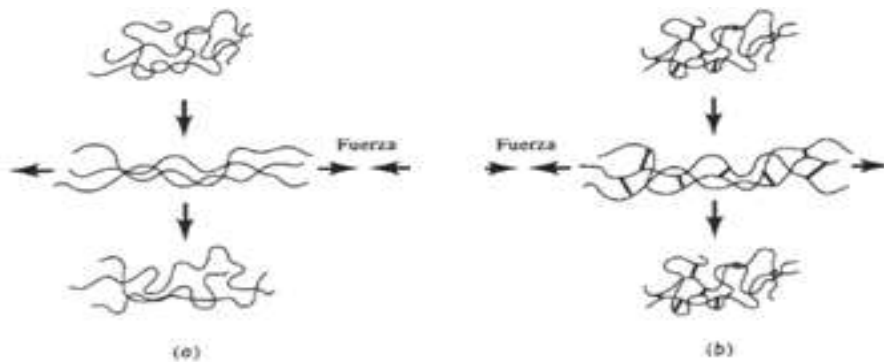


Figura 14. **Elastómero trans, no contiene enlaces entrecruzados y queda permanentemente deformado al aplicarle una fuerza, b) elastómero cis, si los contiene y vuelve a su forma original al aplicarle una fuerza.** [26]

Forma cis del isopreno: el átomo de hidrogeno y el grupo metilo se localizan en el mismo lado del enlace doble, provocando que las cadenas del polímetro adopten una estructura altamente enroscada, evitando una gran compactación y generando un polímero del tipo cauchótico amorfo comportándose de una manera viscoelástica donde se desenroscan las cadenas generando una deformación plástica recuperable esto se puede observar en la figura 15 y 16. Se puede evitar la deformación plástica viscosa y al mismo tiempo mantener una gran deformación elástica mediante enlaces cruzados de las cadenas.

## 8.11. Vulcanización

Es un método común para formar enlaces cruzados utilizando átomos de azufre, donde los sitios de fijación de las cadenas de azufre aparecen mediante el reacomodo o pérdida de un átomo de hidrógeno o por una ruptura de un enlace no saturado (Figura 17) a temperaturas de aproximadamente 120° a 180°C. [26]

Los pasos de formación de enlaces cruzados pueden incluir el reacomodo de un átomo de hidrógeno y el reemplazo de uno o más de los enlaces dobles por enlaces sencillos. El proceso de ligadura no es reversible, en consecuencia no es fácilmente reciclable.

La elasticidad del caucho se determina mediante el número de enlaces cruzados, o la cantidad de azufre agregada al material. Bajas condiciones

de azufre dejan al caucho blando y flexible, como en las bandas elásticas y los guantes de hule.

Si se incrementa el contenido de azufre, se limita el desenroscado de cadenas y el caucho se hace más duro, rígido y más frágil como el que se usa en los montajes del motor.

## 8.12. Aditivos

Son cualquier sustancia que mejore las propiedades físicas, químicas o mecánicas de un polímero o reduzca su coste. Se clasifican en dos grandes grupos; el primero llamado aditivos ayudantes del procesado, los cuales cumplen con dos funciones básicas: facilitar el flujo del

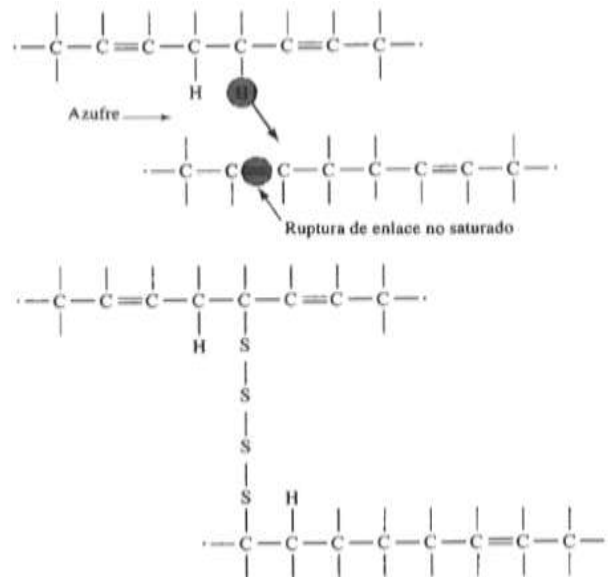


Figura 15. Enlace de cadenas poliméricas mediante tiras de átomos de azufre. [26]

plástico fundido, evitando su adherencia al molde y evitar la degradación térmica y oxidativa del polímero durante el proceso de transformación durante el cual se somete a altas temperaturas (estabilizantes). El segundo grupo se llama aditivos modificadores de las propiedades del producto, entre estos se localizan los colorantes, plastificantes, ignifugos, rellenos o cargas, etc. Como podemos observar, la mayor parte de los polímeros contienen aditivos, que les proporcionan características especiales.

Los rellenos se utilizan para conseguir resistencia y resistencia al desgaste de las llantas. Normalmente se utiliza el negro de humo para esta propiedad, también se utilizan fibras cortas o escamas de materiales inorgánicos que mejoran las propiedades mecánicas del polímero. Por otro lado, los extensores permiten que se produzcan grandes volúmenes de material polimérico con muy poca resina, reduciendo así el costo. Los Pigmentos son utilizados para producir colores en polímeros y pinturas, son partículas finamente molidas como el  $\text{TiO}_2$ . Los estabilizadores impiden el deterioro del polímero debido a efectos del entorno y de la radiación ultravioleta; los agentes antiestáticos atraen la humedad del aire hacia la superficie del polímero, mejorando la conductividad superficial del mismo y reduciendo la probabilidad de chispas o descargas. Como la mayoría de los polímeros son inflamables se le adicionan retardantes de llama, compuestos que contengan cloro, bromo, fósforo o sales metálicas reducen la probabilidad de que ocurra o se extienda la combustión. Los plastificantes que son moléculas o cadenas de bajo peso molecular, reducen la temperatura de transición vítrea, proporcionando lubricación interna y mejorando las características de conformado del polímero. Para aumentar la resistencia y rigidez se introducen al polímero filamentos de vidrio, polímeros o grafito como reforzantes. <sup>[24] [26]</sup>

Al caucho utilizado en la producción de neumáticos, durante el proceso de vulcanizado se le adiciona negro de humo (carbon black) que es un polvo, inodoro de color negro procedente de la descomposición química del gas natural, del petróleo o de ambas, este le confiere una mayor capacidad calorífica, es decir de 34.890 KJ/kg <sup>[14]</sup>, es decir, una tonelada de neumáticos fuera de uso es equivalente a 0,7 toneladas de diesel, gracias a este aditivo, el neumático fuera de uso es considerado como combustible alternativo en las calderas en algunas industrias, en la actualidad en nuestro país la Norma Oficial Mexicana NOM-040-SEMARNAT-2002 Fabricación del cemento hidráulico en el inciso de fuentes alternas para mantener la combustión en caldera, indica que se pueden utilizar neumáticos como fuente alterna debido a su amplia capacidad calorífica. Sin embargo también beneficia las propiedades de fatiga, degradación y abrasión. <sup>[25] [31]</sup>

Ante el fenómeno de fatiga, tiene una gran resistencia al agrietamiento. Sin embargo; se pueden mejorar combinando las propiedades de los diferentes cauchos en mezclas de SBR/NR, en proporciones que dependen de los requisitos y condiciones de uso a que van a someterse los compuestos. En cuanto a la degradación, se puede afirmar que tiene buena resistencia a la reversión, al ozono, y al envejecimiento en general. De ahí el uso en artículos expuestos a la intemperie cuando no hay razones que justifiquen el uso de otro elastómero más resistente. El SBR tiene buena resistencia al desgaste, especialmente a aquel que responda más a mecanismos de fatiga por rozamiento y de ahí su adopción casi universal en las bandas de rodamiento para neumáticos de automóviles, sin embargo su alta histéresis, que se manifiesta en una mayor generación de calor, por consiguiente, restringe su uso en cubiertas de vehículos pesados en donde el espesor de la banda de rodamiento no permite disipar el calor en perjuicio de la resistencia y duración del casco de la cubierta.

### 8.13. Composición de neumáticos (llantas)

Los neumáticos en general, están compuestos por una mezcla de elastómeros como el poli(isopreno), poli(butadieno), el estireno butadieno, aditivos incluyendo azufre y negro de humo (carbon black). Durante el proceso de elaboración de los neumáticos, el polímero que se encuentra de manera laminada es reforzado con cuerdas de fibra de vidrio, poliéster y de acero, las cuales son ensambladas y comprimidas en una forma básica llamada “neumático verde”. Este neumático después pasa al proceso de vulcanizado bajo condiciones de temperatura y tiempo específico. <sup>[1]</sup> Por lo tanto, los polímeros termoestables después de vulcanizarlos se obtienen un polímero insoluble y de forma definida, y al intentar calentarlo para fundirlo solo se logra la calcinación del material polimérico. Sin embargo, a pesar del desgaste físico al que están expuestos los neumáticos, químicamente no son afectados.

En la tabla 5 se muestra el contenido de las cenizas de neumáticos. Como resultado con los productos de caucho, particularmente con los neumáticos usados o fuera de uso generan una problemática debido al vulcanizado que son sometidos, el reúso y reciclado no es tan fácil ya que no pueden ser fundidos, reformados ni disolverlos en un solvente como en el caso de los termoplásticos.

Tabla 5. Contenido de las cenizas de los neumáticos. <sup>[20]</sup>

| Contenido           | Porcentaje en Peso |
|---------------------|--------------------|
| Zinc                | 51.48%             |
| Plomo               | 0,22%              |
| Hierro              | 6.33%              |
| Cromo               | 0.03%              |
| Cobre               | 0.55%              |
| Níquel              | 0.33%              |
| Arsénico            | 0.02%              |
| Aluminio            | 0.76%              |
| Magnesio            | 0.50%              |
| Sodio               | 0.01%              |
| Potasio             | 0.01%              |
| Dióxido de magnesio | 0.36%              |
| Estaño              | 0.03%              |
| Silicona            | 6.85%              |
| Cadmio              | 0.05%              |
| Carbono             | 32.30%             |
| Total               | 99.43%             |

En promedio un neumático usado pesa aproximadamente 9.5 kg. Los neumáticos industriales y de camiones pueden pesar desde 16 kg hasta 100 kilos. Desde 1983 todos los neumáticos para coches y camiones ligeros nuevos, así como casi todos los neumáticos para los coches y camiones ligeros nuevos; de igual manera, casi todos los neumáticos de recambio vendidos

para automóviles y camiones ligeros han sido del tipo radiales con cintura de acero por normas en la industria del transporte por carretera. Las propias fuentes de la industria de los neumáticos estiman que un 85% de todos los neumáticos usados proceden de automóviles o camionetas, y un 14% de camiones pesados. El 1% restante son neumáticos especiales para motocicletas, aviones, equipo de construcción y vehículos unilaterales, entre otros.

Tabla 6. **Composición química del Neumático.** <sup>[1]</sup>

|                              |  |
|------------------------------|--|
| Composición                  | Caucho 45-47%                              |
|                              | Negro de Carbono 21,5-22%                  |
|                              | Acero 16,5-25%                             |
|                              | Textil 5,5%                                |
|                              | Oxido de Zinc 1-2%                         |
|                              | Azufre 1%                                  |
|                              | Aditivos 5-7,5%                            |
| Metales Pesados Presentes    | Cantidades trazas de cobre, cadmio y plomo |
| Alto poder Calorífico        | 32-34 MJ/Kg                                |
| Temperatura de auto-ignición | 400°C                                      |
| Peso                         | Entre 6,5-11 kg (autos livianos)           |
|                              | Entre 50-80 kg (camiones)                  |

En la tabla 6, se muestran los porcentajes de los elementos que constituyen al neumático. Los constituyentes principales de los neumáticos son: caucho, negro de carbono y ablandadores. Los ablandadores están compuestos principalmente por aceites de hidrocarburos aromáticos, que junto con los polímeros, dan al neumático un valor calorífico relativamente alto. Ver figura 17. De acuerdo a los datos estadísticos que publican en el manual McGraw –Hill de reciclaje <sup>[13]</sup>,

a partir de 1990 en Estados Unidos, el 34.5% de los neumáticos usados que se generan anualmente son reutilizados, reciclados o recuperados. El 65.5% que corresponde a unos 180 millones de neumáticos, son llevados a vertederos o se almacenan junto con los 2.000-3.000 millones de neumáticos usados que ya se encuentran almacenados.

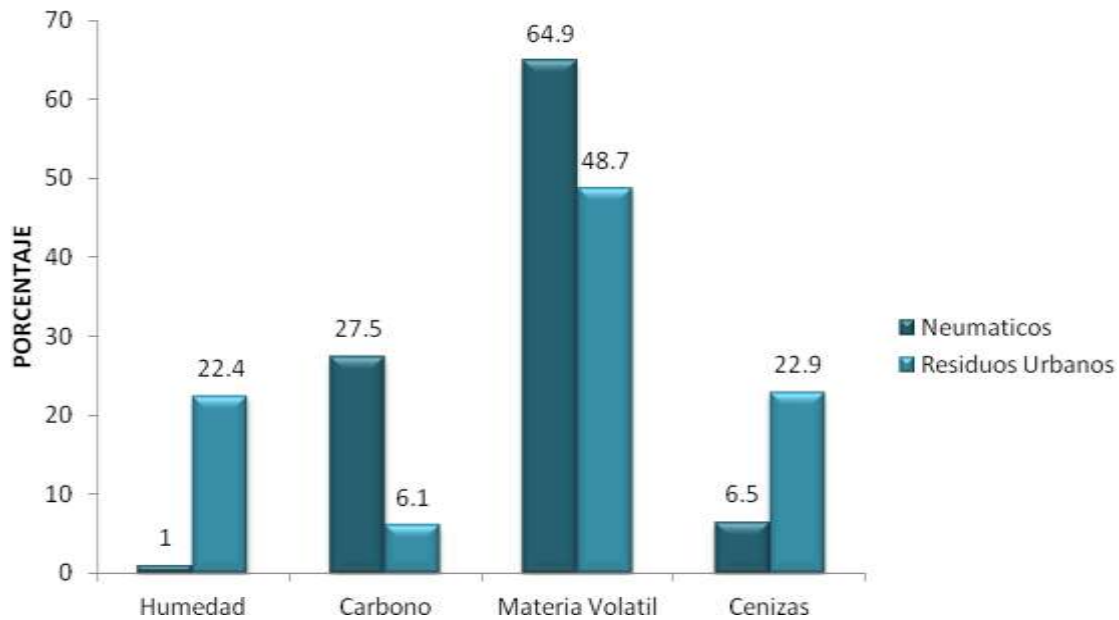


Figura 16. Componentes en neumáticos y residuos sólidos urbanos <sup>[13]</sup>

Los neumáticos fuera de uso que son almacenados son recolectados de la siguiente manera:

1. Se recolectan mediante un servicio comercial de evacuación que, generalmente, los lleva hasta un almacén ya existente.
2. Se llevan hasta el vertedero, donde también tienden a ser amontonados.
3. Pueden permanecer en el punto de origen.

4. Pueden ser vertidos indiscriminadamente por el generador o el transportista. Esto puede derivar en un vertido inapropiado.

Aunque ninguno de estos métodos es el adecuado, los primeros tres métodos son los que se utilizan en Estados Unidos; sin embargo, en América latina se opta por el método número cuatro, sobre todo en la región de la frontera norte. Algunos estados de Estados Unidos, han prohibido el almacenamiento en el exterior de grandes pila de neumáticos (pilas que excedan 50, 000 neumáticos usados). Sin embargo, aunque no estén gestionadas correctamente, las pilas de neumáticos se pueden encontrar en todo el territorio. El factor principal para contribuir a disminuir el apilamiento de los neumáticos fuera de uso es el coste de evacuación. Esto debido a los usos limitados que tienen los neumáticos y, en parte a los costes relativamente bajos que supone el llevar los neumáticos hasta una instalación de evacuación. Se estima que este costo está alrededor de 0.25 dólares por cada neumático que es apilado.

Es importante mencionar que no solamente las empresas autorizada para la recolección y apilamiento son los únicos responsables para su disposición final, también existen los “jockeys de los neumáticos” quienes los recolectan en el punto de la generación, ofreciendo dinero a los generadores. Este coste puede suponer entre 0.50 y 2.00 dólares por neumático. Esto con el fin de seleccionar neumáticos que puedan ser recauchutados, neumáticos diagonales, y los que pueden reutilizarse tal y como están. El resto se manipulan de acuerdo a los cuatro procedimientos anteriores. <sup>[13]</sup>

En nuestro país y el resto de América latina, el principal método para disponer los neumáticos fuera de uso, enteros, son los vertederos. Sin embargo conforme ha ido pasando el tiempo se

han aplicado una serie de restricciones para la acumulación de estos en su forma original. Dichas restricciones se basan en: su forma y composición, ya que no pueden ser fácilmente compactados, ni se descomponen como el resto de los residuos orgánicos. Por lo tanto ocupan un espacio considerable, y con la capacidad casi al tope de los vertederos y con el incremento de los residuos sólidos urbanos (RSU) ya no se aceptan materiales voluminosos. La otra razón es debido a su forma hueca (de dona), los neumáticos pueden atrapar aire y otros gases, lo que les convierte en boyas. Los neumáticos enteros colocados en los vertederos, con el tiempo flotan a la superficie rompiendo la superficie con la cual son cubiertos, exponiendo al vertedero a los roedores, insectos y aves, permitiendo el escape de los gases provenientes de la descomposición de los residuos. Además de la producción de lixiviados por el agua de lluvia que se trasmina por esas aperturas, que provoca una contaminación de suelo. <sup>[13]</sup>

Otra propuesta que se hace para la disposición de los NFU es la incineración, sin embargo dentro de las diversas razones para rechazar estas propuestas en algunas regiones se basa en un punto durante el proceso, ya que durante la recuperación de recursos, pueden crear “puntos calientes” a lo largo de la parrilla del horno debido a su capacidad calorífica relativamente alta, ver figura 17, además contienen azufre, cinc y otros metales.

Si una instalación no cuenta con el equipo adecuado para controlar las emisiones atmosféricas, o si el equipo no funciona adecuadamente, la combustión de los neumáticos puede provocar que se excedan los niveles permisibles de emisiones atmosféricas. Por otro parte, si se introducen grandes cantidades de neumáticos usados y permanecen un tiempo insuficiente en la cámara de combustión, se podría ver afectada la opacidad o el color de los humos emitidos.

Por lo tanto, los neumáticos usados se amontonan y almacenan fuera hasta que se sacan de la propiedad.

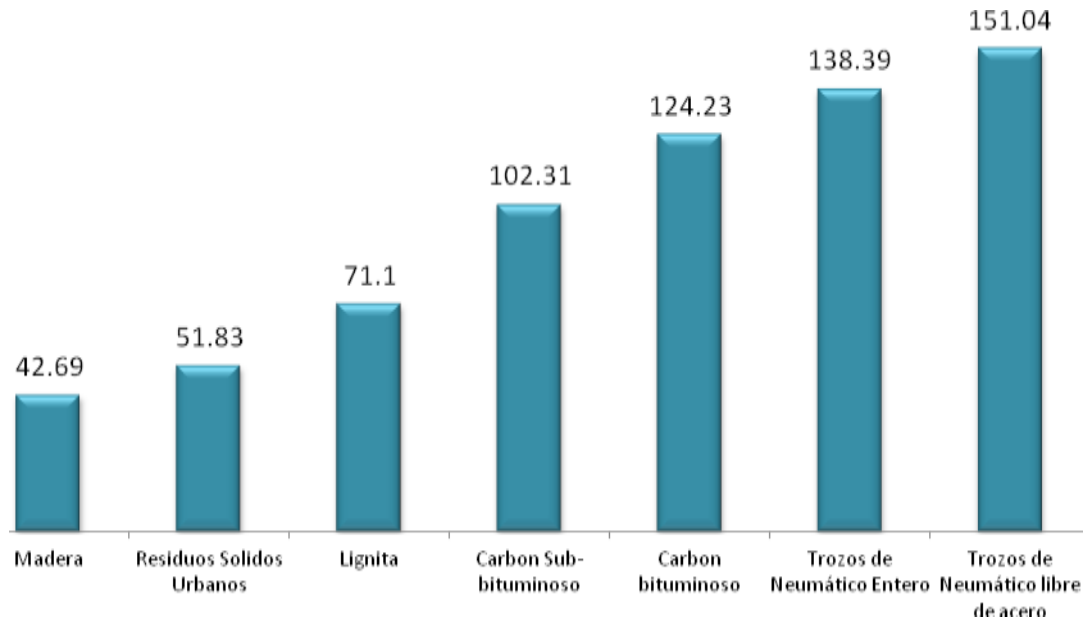


Figura 17. Comparación entre el valor calorífico de diversos combustibles (kj)

Otra de las opciones que normalmente observamos en nuestro país para el almacenamiento de los NFU, es almacenarlos al aire libre de forma incontrolada, quedando expuestos a una quema clandestina y con ello dificultaría apagar el incendio; sin embargo, es importante destacar que a temperaturas relativamente bajas (menos de 1.092 °C) hay una tendencia a producir cantidades importantes de hidrocarburos no quemados (humo negro espeso) y emisiones nocivas para la atmosfera. Otra problemática anteriormente descritas tiene que ver con la forma de los NFU, ya que son focos para la acumulación de agua proveniente de lluvia y con la luz solar absorbida, generan un ambiente ideal para la reproducción de los mosquitos. Ya que no existen depredadores naturales para estos, son de los principales transmisores de enfermedades. Otro

gran problema que presenta el apilamiento desmedido de los NFU está asociado en la reproducción desmedida de los roedores.

Una de las primeras alternativas que se plantea esta en la trituración de estos para colocarlos en forma de bloques y así reducir el riesgo de incendio, así como la proliferación de roedores e insectos, ya que el agua no puede acumularse o estancarse. <sup>[13]</sup>

En la actualidad la utilización de los neumáticos fuera de uso se divide en dos categorías generales: enteros o procesados, dichas alternativas de uso están descritas en la tabla 7.

Tabla 7. **Aplicaciones y evacuación de los neumáticos fuera de uso** <sup>[13]</sup>

| Neumático entero                  | Neumático procesado        |
|-----------------------------------|----------------------------|
| Uso agrícola                      | Caucho cortado o estampado |
| Arrecifes/ rompeolas artificiales | Combustible                |
| Barreras parachoques              | Vertido                    |
| Combustible                       | Pirolisis                  |
| Erosión del suelo                 | Compostaje de fangos       |
| Recauchutados                     | Ingeniería Civil           |

## 8.14. Aplicaciones de las Virutas de Neumáticos fuera de uso (NFU)

### 8.11.1. Cemento y asfalto

A principios del año 2000, se estudió el empleo de cauchos y otros tipos de plásticos (tereftalato de polietileno) para la conversión de la energía solar en energía química, mediante la gasificación termoquímica.<sup>[33]</sup> Por otro lado, en ese mismo año pero en el área de ingeniería civil, se planteó la posibilidad de tratar la molienda del neumático con hidróxido de sodio (NaOH) resultando que a mayor concentración de NaOH, mejora la adherencia de las partículas molidas a la pasta de cemento, resistencia a la abrasión y los experimentos de absorción de agua.<sup>[8]</sup> En el mismo año se estudia la viabilidad y resistencia de las astillas de NFU previamente tratadas con NaOH como materia prima en concretos, además de las modificaciones que le pudiera causar al material resultante por el uso de diferentes tamaños de astillas ya que el contacto que estas tengan con NaOH suponen no será el mismo (pero será favorable) para aquellas que tienen un menor tamaño. Además observan que las correas de acero que contienen los NFU tienen un efecto positivo en el refuerzo del material.<sup>[15]</sup>

Durante el 2002, se realizaron ensayos de concretos con humo de sílice contra los “encauchados”, en ambos se midieron las propiedades mecánicas de los concretos (resistencia a la flexión, tracción y compresión) obteniéndose resultados que indican que los concretos con humo de sílice el peso de la unidad se redujo al 77% del peso normal del concreto, pero el concreto que contiene caucho además de reducir el peso de la unidad también presenta reducciones sistemáticas de la resistencia a la tensión de compresión, división y el modulo de elasticidad con el aumento del contenido de caucho de 0 al 50%<sup>[34]</sup>, en ese mismo año se

realizó un estudio al concreto elaborado con caucho reciclado donde se concluye que no es de importancia el tamaño de las partículas del caucho, aunque éstas son las que originan la porosidad en el material además de volverlo más liviano.<sup>[35]</sup> en el 2004 y 2005 en Estambul e Italia, realizan investigaciones de las propiedades mecánicas del material resultante de la mezcla de virutas de caucho de diferentes tamaños con concreto y ambos trabajos concluyen que al igual que los anteriores, que el tamaño de viruta influye poco, de manera general, en las propiedades del material, pero el porcentaje o proporción de estas virutas de neumáticos fuera de uso, juegan un papel importante en una de las propiedades de mayor interés, la elasticidad y resistencia al desgaste o bien al “craqueo” del material. En vista del éxito obtenido las diferentes investigaciones en el resto del mundo, en la Universidad Autónoma de México, UNAM, también realiza un estudio el cual soporta la iniciativa del uso de las virutas de caucho en la pavimentación de sus calles, siendo esto en la ciudad de Tijuana pioneras en utilizar estos residuos en sus programas de re-encarpetado.<sup>[36] [37] [38]</sup> Durante el 2008 en Venezuela, determinan que el usar una mezcla de diferentes tamaños de virutas, finas o gruesas, no alteran las propiedades del cemento; pero lo que sí afecta es la proporción de estas en la mezcla, sugieren que un 5% de las virutas de NFU mejoran las propiedades del cemento tradicional.<sup>[39] [40]</sup> Para el 2004 en estados unidos se buscó otra aplicación como material de construcción. Se realizaron experimentos de la molienda del caucho con fibras de arroz para obtener materiales de construcción similar a la fibra de vidrio, el nuevo material demostró tener mejores propiedades a la flexión, mejor coeficiente de absorción acústica en todo el rango de frecuencias<sup>[41]</sup>.

### 8.11.1. Material de absorción

Otras aplicaciones que se buscaron fueron para la producción de un material con propiedades de absorción de aceite, usando la molienda del caucho proveniente de neumáticos fuera de uso y 4-terc-butilestireno (TBS) como monómero, divinilbenceno (DVB) y peróxido de benzoílo (BPO) como entrecruzante y promotor, respectivamente. En dicho ensayo se registró un aumento en la capacidad de absorción de aceite de la mezcla, con relación a la proporción de caucho a TBS o bien la concentración de DVB. Además, la tasa de absorción de aceite con respecto al petróleo crudo diluido, se observó ser menor que el tolueno puro <sup>[42][43]</sup>, siguiendo esta misma aplicación se realizaron estudios de la mezcla de caucho y fibras de polipropileno (PP), así como por separado, como material de absorción para recuperar el petróleo flotante en el mar, resultando que en combinación generan un material compuesto con mejores características de absorción de aceite que cualquier fibra de PP o polvo de neumático. Además su buena elasticidad mantiene su capacidad de absorción de aceite después de 100 reutilizaciones. <sup>[44][45]</sup>

En el 2010, se publicó otro estudio en el cual se realizaron nuevas mezclas de Polietileno reciclado, molienda del caucho de neumáticos fuera de uso y bitumen para obtener materiales con aplicaciones de tipo membrana permeable, para ser utilizadas en techos según sus *Propiedades Termo-Mecánicas*. <sup>[46]</sup> En el mismo año se publicó una patente en la cual proponen la elaboración de una matriz que contenga grupos de iones los cuales se puedan dispersar perfectamente por cada micrómetro de superficie. Para esto se proponen la formación de múltiples capas durante el secado, pero para obtener una mayor difusión de los iones

identifican que el caucho debido a sus estructura química, aumenta el rendimiento de la membrana durante el proceso de intercambio continuo de iones, además que debido a su porosidad y su capacidad de hincharse disminuye la probabilidad de perder flexibilidad y por lo tanto se filtre en condiciones de baja humedad o bien casi secas. <sup>[47]</sup> En 2011 proponen utilizar Ac. Esteárico como intercambiador iónico durante la elaboración de un matriz de intercambio iónico el cual tenga como materia principal el caucho ya que el grupo carboxilo que contienen funciona perfectamente como intercambiador iónico durante su uso. <sup>[48]</sup>

### 8.15. Desvulcanización (Desulfuración)

#### *Compuestos azufrados en las mezclas fósiles*

En el petróleo, encontramos una gran cantidad de compuestos azufrados que desde hace muchas décadas es motivo de interés de estudio ya que aun no se tiene muy claro qué cantidad y que tipos de compuestos sulfurados que se encuentran presentes en el petróleo líquido aun no pueden ser desulfurados al final de la reacción o durante el proceso de refinería. Estos compuestos son clasificados en dos tipos: los heterocíclicos que son los que se encuentran compuestos por los tiofenos con uno o varios anillos y con grupos alquil o aril como substituyentes, y los no heterocíclicos. <sup>[49]</sup> En la figura 18, se representa las serie de reacciones para la formación de tiofenos y benzotiofenos, como producto de desulfuración.



Los compuestos de Nitrógeno que son base de estudio están divididos en heterocíclicos y no heterocíclicos, algunos de los compuestos no heterocíclicos como los derivados de las anilinas aparecen necesariamente como productos durante la hidrogenación de la red de heterocíclicos.

### *Rutas para la ruptura del enlace C-S*

La desvulcanización es el proceso en el cual se remueven los enlaces entrecruzados de azufre que se forman entre el caucho vulcanizado y como resultado se obtiene un rompimiento de la red tridimensional del polímero y la producción de polímeros que pueden ser fundidos o reformase en un nuevo producto como los neumáticos.<sup>[2]</sup> Para llevar a cabo lo anterior, durante la reacción se utiliza el proceso de hidrotreatmento, sin embargo, este se divide en dos, uno para remover el azufre y el otro para el nitrógeno en el petróleo.<sup>[51]</sup>

### *Hidrodesulfurización (HDS)*

La HDS industrial se ha realizado con los sulfurados de Cobalto-Molibdeno soportados con Oxido de Aluminio ( $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ ) o bien con Níquel-Molibdeno soportado con Oxido de Aluminio ( $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ ). Los sitios activos más importantes para la catálisis están creados por las vacancias del anión sulfuro que estas asociadas con cationes de Molibdeno(Mo). Las propiedades catalítica de estos sitios dependen fuertemente de sus vecinos que promuevan a los metales Níquel (Ni) y Cobalto (Co) para formar estructuras del tipo  $\text{Co(Ni)-Mo-S}$ . Estas coordinaciones insaturadas ocurren en las esquinas y lados de la estructura cristalina de Sulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ).

En base a la funcionalidad, es común categorizar la hidrodesulfuración en dos términos: Hidrogenación e Hidrogenólisis en donde los sitios activos se encuentran en la monocapa; mientras que en la segunda categoría se basa en la altura de apilamiento de Sulfuro de Molibdeno ( $\text{MoS}_2$ ) en donde el sitio activo se encuentra en las multicapas de este bloque. Se cree que la superficie del grupo Azufre- Hidrógeno (SH) se encuentra localizada sobre los bordes que proporcionan gran parte de las necesidades del hidrogeno para las reacciones de hidrogenación e hidro-extracciones. Los alquiolbenzenos pueden ser desulfurados a lo largo de dos caminos: La Hidrogenólisis genera productos del tipo bifenilos (BP) a través de una extracción directa de azufre; la hidrogenación produce ciclohexilbencenos (CHB) a través de una pre-hidrogenación de uno de los anillos aromáticos. La importancia que tienen ambos procedimientos esta en medida de las constantes de velocidad de radio. Sin embargo este radio no está disponible fácilmente importancia de estos dos procesos está determinada por la constante de velocidad de radio.<sup>[50]</sup> y <sup>[51]</sup> Un índice aproximado de hidrogenación está definido por la masa de radio de CHB entre producto desulfurado de BP.

Esta reacción es realizada con una serie de tiofenos, (figura 18) en dichas reacciones observan los diferentes factores que pueden afectar la reactividad de los compuestos (condiciones y catálisis), pero principalmente incrementando el número de anillos presente en los compuestos disminuyen la reactividad.

A altas presiones se sabe que el dibenzotiofeno es uno de los compuestos que contiene azufre, tiene una reactividad menor durante el proceso de fracción del petróleo crudo debido a las altas temperaturas que son requeridas, debido a esta propiedad se utiliza este compuesto para realizar una correcta HDS en procesos donde estos compuestos estén presentes. Para los

compuestos en general de tipo tiofenos la HDS puede llevarse a cabo por dos vías de manera paralela, es decir; una es directamente por la Hidrogenólisis de tiofenos sin hidrogenación de los anillos aromáticos y la otra es con la hidrogenación del anillo aromático, entonces lo que se obtiene de los DBT que son directamente desulfurados son bifenil (BP) que pueden ser desulfurados a través de tetrahidrobenzotiofenos, los cuales se tratan por el anillo de hidrogenación para dar el ciclohexilbenzeno (CHB). Según el grado de reacción los dibenzotiofenos indican que se inhiben por la propia HDS pero a la vez el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) que se forma como producto de la reacción, inhibe a la misma HDS. Sin embargo estas reacciones son llevadas a cabo en dos sitios activos diferentes con diferentes tipos de catalizadores.<sup>[51]</sup>

De acuerdo con otras investigaciones en las cuales se toma en cuenta la importancia de la hidrogenación durante la HDS de  $\beta$ -DBTS, es que el  $H_2S$  puede, en algunos casos en realidad aumentar la hidrogenación. Esto se observó con la HDS de DBT con  $MoS_2$  y en  $CoMo/Al_2O_3$ . Una observación similar se hizo en la HDS de 46 DMDBT sobre  $NiMo/C$ . Esto podría ser el resultado de una mayor superficie de los grupos SH debido a la disociación de  $H_2S$ . En perspectiva,  $H_2S$  inhibe la hidrogenación de aromáticos. Pero en la HDN de heterociclos nitrogenados de seis miembros,  $H_2S$  inhibe moderadamente la hidrogenación, pero puede mejorar la separación del enlace C-N. Cabe destacar que el efecto inhibitorio de  $H_2S$  es menos pronunciado en la HDS de  $\beta$ -DBTS que en la  $H_2S$  de DBT. Esto es consistente con el hecho de que la hidrogenación juega un papel más importante que hidrogenólisis en la HDS de  $\beta$ -DBTS. Incluso en la HDS de destilados del crudo el efecto del  $H_2S$  queda en segundo plano.<sup>[49]</sup>

Los compuestos alquildibensotiofenos pueden ser desulfurados a lo largo de dos diferentes caminos. La hidrogenólisis genera productos del tipo bifenilos (BP) a través de una extracción directa de azufre. <sup>[51]</sup>

### *Coordinación de Azufre en complejos Metálicos*

Los catalizadores existentes de Co(Ni)Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son selectivos para Hidrogenólisis, de manera que también afecta directamente la carga de Co (Ni) para aumenta la selectividad durante la hidrogenación. Sin embargo el MoS<sub>2</sub> por sí solo no es más selectivo además es necesario de un medio ácido para obtener una mejor adsorción y para esto se sugiere el uso de Piridina. Con esto se confirma que el uso del catalizador en un medio no ácido disminuye su actividad catalítica. <sup>[49]</sup>

### *Activación del enlace C-S*

La naturaleza del impedimento estérico en el β-DBTS ha sido y siguen siendo un tema de debate. Un punto de vista es que retarda la absorción de β-DBTS en la superficie del catalizador. Esto implica que el paso limitante se encuentra en adsorción, lo que sugiere un modo extremo en la adsorción participación las interacciones entre el átomo de azufre y los sitios activos. Otra propuesta es que el impedimento estérico retarda separación del enlace C-S en la superficie. En este caso la limitación de la velocidad en este paso no se encuentra centrada en la adsorción de azufre, lo que sugiere que la adsorción se realiza de lado por la participación de los electrones π del anillo aromático. El efecto estérico también ha sido propuesto para reducir la tasa de adición oxidativa del enlace C-S que se encuentra unido al sitio catalítico o bien, para retardar la absorción de los compuestos dihidrogenados β-DBTS <sup>[51]</sup>

## 8.16. Sistema de desvulcanización aplicada en virutas de neumáticos fuera de uso

De acuerdo a las bibliografías consultadas se propone llevar a cabo la desvulcanización de todo tipo de caucho vulcanizado mediante un previo hinchamiento, con un solvente orgánico, para someterlo a un calentamiento por debajo de 180°C aproximadamente en una solución que contenga iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ) los cuales serán quienes lleven a cabo la ruptura de los enlaces azufre.<sup>[55]</sup> Otra propuesta es realizar un proceso de craqueo en presencia de un catalizador “muscovita” en un rango de temperatura de 230 a 340°C y a presiones de 1 a 2.5 atm.<sup>[56]</sup> una de las modificaciones que hace a las patentes ya establecidas, es utilizar el 2-butanol y una serie de alcoholes como solvente orgánico y como fuente de protones durante la reacción manteniendo la temperatura por encima de los 300°C y presiones desde 2500 hasta 3500 psi.<sup>[57]</sup> Otra variación al proceso de desvulcanización que se propone es usar movilidad ultrasónica molecular.<sup>[58]</sup> En general, la idea principal del tratamiento previo o bien el seleccionar un solvente adecuado para esta reacción es que durante la interacción solvente-caucho, logre hinchar el material de una forma homogénea pero sin ser tan agresivo de tal manera que propicie la exposición de la red tridimensional de los enlaces azufre y mediante la atmosfera reactiva originada por la alta presión y el calentamiento, los protones provenientes de hidrógeno gas o bien del alcohol con ayuda de un catalizador rompa estos enlaces permitiendo que precipite el azufre con el metal y las cadenas se restauren de tal manera que no altere la composición original del polímero.<sup>[2]</sup> La propuesta del uso de un catalizador que contenga níquel acompañado de grupos aromáticos a diferencia de la combinación Ni/Al, esta dado por la

diferencia en reactividad de los tres centros metálicos que forman al grupo 10 hacia la formación de tiametalociclos, concluyen que los compuestos de níquel son estabilizados por la donación electrónica del orbital HOMO del centro metálico, el cual está energéticamente más disponible, hacia el fragmento LUMO del fragmento tiofénico; mientras que los compuestos del platino presentan una estabilización por la donación de densidad electrónica del orbital HOMO del fragmento tiofénico hacia el orbital LUMO del centro metálico. <sup>[5] [54]</sup>

Las desulfuraciones se realizan típicamente con níquel ya que este es notoriamente sensible para ser envenenado por el azufre. Por cada parte por millón (ppm) que un compuesto contenga azufre como H<sub>2</sub>S y mercaptanos el níquel los atacará y destruirá su actividad. Para evitar que esto se lleve los hidrocarburos se utilizan para hidrotreatarlos y una vez formado el H<sub>2</sub>S en una caja de atmósfera inerte es removido con óxido de zinc. El hidrotreamiento requiere hidrógeno y este se obtiene del reciclado de pequeñas fracciones de hidrógeno proveniente de plantas productoras de este. <sup>[2]</sup>

El presente proyecto tiene como objeto utilizar el catalizador Ni[COD]<sub>2</sub>, además de incluir variaciones del solvente (tolueno) y la fuente de hidrógeno gas por metanol en el proceso de desvulcanización que a continuación se presenta.

## 9. MATERIALES Y MÉTODOS (EXPERIMENTAL)

### 9.1. Reactivos

- Astillas de Neumático
- Tolueno J.T. Baker, P.M. 92.14, no. Cas 108-88-3
- Bis(1,5-ciclooctadieno) Ni(0) [Ni(COD)<sub>2</sub>], Sigma-Aldrich, PM 275.06, No. Cas 1295-35-8
- Metanol, Grado Analítico 99.5%, Química Barsa, S. de R.L. de C.V., Cas 64-56-1
- Isopropanol J.T. Baker, grado Reactivo
- Trietilsilano (Et<sub>3</sub>SiH)
- Tetrahidrofurano (THF), J.T. Baker, para HPLC
- Hidrogeno gas, Praxair
- Acetato de plomo
- Hidróxido de Sodio

## 9.2. Equipo

- Matríz Schlenk de capacidad de 50 mL.
- Reactor Parr de capacidad de 25 mL aproximadamente el cual cuenta con un dispositivo de agitación mecánica.
- Caja de guantes y atmósfera inerte MBraun, la cual está provista de dos antecámaras.
- Caja de guantes y atmósfera inerte VAC [PC-1], que cuenta con una antecámara.
- Rotavapor BUCHI R-215 que consta de un baño de calentamiento BUCHI B-491 además de un controlador de vacío BUCHI V-850.
- Centrífuga de 5000 revoluciones aproximadamente
- Varian Inova-300 superconductor RMN-Espectrometro que opera a 300.103 MHz con una precisión de interface Dell 500 y corre a CentOS 5.6 con VnmrJ2.2D.

### 9.3. Parte experimental

#### 9.3.1. Procedimiento de previo y posterior al manejo de muestra

##### a. Procedimiento para el lavado del reactor Parr

Este procedimiento aplica para el uso previo de cualquier reacción realizada. Se inicia, lavando el vaso con Tetrahidrofurano (THF) y una espátula provista de papel secante, se raspan todas las paredes y fondo del vaso hasta que el papel utilizado salga lo más limpio posible, después se adiciona Acetona y se repite el procedimiento realizado con THF.

El cabezal de reactor cuenta con tres llaves de paso, se conecta una de estas al vacío con una manguera látex, se enciende, posteriormente se elimina la fase residual THF, este procedimiento se repite con acetona al igual que con el THF, en cada uno de los tres orificios del cabezal. Para finalizar se deja conectado por un intervalo de 2 horas el vacío a cada una de las tres llaves del cabezal y finalizado el procedimiento se cierran las llaves del cabezal. El objetivo de realizar este procedimiento con cada uno de los orificios es de mantener el reactor limpio cada vez que se decida montar una reacción. Adicional a este procedimiento también se deja lavando el reactor con tolueno y THF durante 24 horas a 70 °C, con agitación constante, una vez finalizado el tiempo se procede a lavarlo de acuerdo a lo descrito anteriormente.

##### b. Procedimiento para el manejo de caja de guantes y atmósfera Inerte MBraun

Debido a que este equipo cuenta con antecámara grande y una chica, cuando se realizan reacciones en material pequeño (en un Shlenk) se opta por trabajar en la antecámara pequeña, pero si es necesario abastecer con solvente o cualquier otro material se utiliza la antecámara grande. Este procedimiento aplica tanto para la preparación, como al finalizar el trabajo dentro

de esta. Primeramente se adecua la presión interna para trabajo (5 psi como máximo y 1 psi como mínimo) dentro de la MBraun, después se abre la llave de gas argón para llenar el vacío que hay en la antecámara menor con dicho gas y así introducir el material a utilizar. Las purgas se realizan en dos periodos 10 minutos y 5 minutos dejando la llave en modalidad gas, una vez terminadas las purgas se procede a entrar con los guantes y dentro de la caja se abre la antecámara, se sacan los materiales, se cierra la antecámara y se inicia el trabajo de acuerdo a los procedimientos experimentales. Una vez concluido el trabajo dentro de esta, se procede a verificar que se encuentre la antecámara con gas, se abre la antecámara para colocar el material utilizado, después se cierra la antecámara se sale dejando la caja con presión positiva, guantes en posición horizontal, se verifica que la llave de paso de gas para la antecámara se encuentre cerrada, se abre la antecámara para retirar el material y montar la reacción. Una vez realizado lo anterior se coloca la llave de paso en modo vacío y se cambian de nuevo las presiones en caja (máximo 7 y mínimo 1 psi) se verifica las condiciones en la que se encuentra en caja y se anotan en la bitácora de control del equipo.

**c. Procedimiento para el manejo de caja de guantes y atmósfera inerte VAC [PC-1]**

Debido a que este equipo cuenta con una sola antecámara grande, por cuestiones de uso frecuente se decidió trabajar en este equipo por la comodidad y espacio que hay en la antecámara Este procedimiento aplica tanto para la preparación, como al finalizar el trabajo experimental dentro de esta. Al igual que en el equipo anterior, también se debe adecuar la presión interna de trabajo (5 psi), llenar la antecámara con gas Argón para desplazar el vacío que hay dentro de esta y así poder abrir la antecámara e introducir el reactor, catalizador y las virutas de caucho para trabajo, después se procede a realizar una serie de tres purgas (abriendo

y cerrando el gas), esto con la finalidad desplazar el aire que entra a la antecámara cuando se introduce el material anteriormente mencionado. Las purgas se realizan a la antecámara se repiten en tres ocasiones, una de treinta minutos, una de quince minutos y la última de 10 minutos, pero al finalizar la última purga deberá permanecer todo el tiempo en modalidad gas o cerrado para después proceder a entrar a la caja por medio de los guantes y así poder abrir la puerta de la antecámara que se encuentra al interior de la caja para iniciar el trabajo de acuerdo a los procedimientos experimentales. Una vez concluido el trabajo dentro de esta, se procede a verificar que se encuentre la antecámara con gas, se abre la antecámara para colocar el reactor con los reactivos, después se cierra la antecámara se sale dejando los guantes en posición horizontal se cierra antecámara( que tenga gas pero con la llave de paso cerrada) y se saca el reactor de esta, se cierra se pasa a modo vacío y se cambian de nuevo las presiones en caja (tres psi) se verifica las condiciones en la que se encuentra en caja y se anotan en la bitácora.

#### d. Control y programación de la temperatura, agitación y presión del reactor Parr

Se conecta al termopar los sensores para la temperatura y el dispositivo para la agitación en la parte superior del cabezal. El controlador está provisto de cuatro pantallas la primera para la presión la segunda para la agitación, la tercera indica la temperatura de la manta de calentamiento, estas se encuentran alineadas del lado derecho del dispositivo, la cuarta pantalla que es la principal se encuentra ubicada en la esquina superior izquierda, indica la temperatura interna (de la reacción) y la temperatura límite, previamente programada para la reacción, esta pantalla cuenta con tres botones en donde se observarán dos temperaturas la primera que es la programada y la segunda indicará la temperatura de la reacción, que será

cercano a 21°C . Si la reacción implica cargar con algún gas, se continúa con el procedimiento e, que corresponde al Suministro de gas al reactor Parr. Después se activa la agitación girando la perilla al número tres de siete, el calentamiento se inicia según lo requerido por la reacción es decir, una vez alcanzada la temperatura programada esta se mantenga en el valor indicado o por debajo de este (calentamiento tipo I) se oprime el botón hacia arriba, si lo que se requiere es que llegue al valor y se mantenga unos grados por encima de esta (calentamiento tipo II) se oprime el botón hacia abajo. Después se procede a monitorear la reacción anotando en la bitácora el comportamiento de la reacción de la siguiente forma: Hora, temperatura y presión.

#### e. Suministro de gas al reactor Parr

Se conecta una llave de paso al tanque que contiene al gas, después a esta se conecta la manguera y finalmente esta al reactor, en todas estas conexiones deberán estar provistas de cinta de aislar, se asegura que las llaves del reactor estén bien cerradas para evitar fugas del gas, acto seguido se carga el gas, primeramente se abre la llave de paso del tanque, se abre la llave de paso del tanque a la manguera, se realizan las purgas (tres o cuatro) en la conexión de la manguera al reactor, acto seguido se carga el gas monitoreando la presión indicada, se cierra la llave de paso del reactor y el tanque rápidamente se revisa que no hayan fugas del gas en el reactor con espuma, concluido esto se retira la manguera siempre asegurándose que estén perfectamente cerradas las llaves de paso del reactor y del tanque de gas.

f. Purificación de catalizador [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)]

El objetivo de este procedimiento es retirar las impurezas que contiene el catalizador debido a que se encontraba en un matraz Schlenk, sin embargo, este procedimiento no procede si se toma el catalizador directo del envase que envía el proveedor.

Para iniciar los trabajos experimentales primeramente se realiza un proceso de filtración del catalizador Bis(1,5-ciclooctadieno) Ni(0),  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ , debido a que se éste se encontraba en un matríz Schlenk dentro del equipo MBraun. Para realizar la purificación del catalizador dentro de la caja MBraun, se tomó el c Schlenk y se retir  el tapón de la boca principal del matríz y se procedió a limpiar los residuos de grasa con Hexano y luego con metanol, después se procede a adicionar del disolvente THF para re-disolver el sólido del  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y se obtiene una disolución homogénea de tonalidad oscura. Por otro lado, se toma una pipeta Pasteur a la cual se le introduce un algodón sobre la parte más ancha de esta, después se adiciona sílica para formar una columna en la cual se pasar  la disolución que contiene  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y THF principalmente, esta disolución pasa a través de la columna y se obtiene un líquido de color amarillo intenso mientras que en la columna se quedan atrapadas pequeñas partículas oscuras, las cuales se presume son las impurezas y restos del catalizador que se enveneno al estar almacenado en una recipiente que no es el adecuado. Una vez finalizada la filtración y recolectada la disolución en un segundo matríz Schlenk se procede a engrasar la boca de este para cerrarlo así como también asegurar la llave del Schlenk, una vez que est  perfectamente cerradas las dos entradas del Schlenk, se procede a sacarlo de la caja de atmósfera inerte y a conectarlo a la línea doble vacío con Argón. Ya seca la muestra se procede a utilizarla dentro del equipo VAC [PC-1] para montar la reacción pertinente de los experimentos a realizar.

g. Secado de metanol para su uso dentro de la caja de atmosfera inerte

El propósito de este procedimiento es utilizar el alcohol libre de humedad e impurezas dentro del equipo VAC [PC-1]. Aproximadamente para 250 mL del alcohol, se adicionan entre 10 y 15 de  $MgSO_4$  y dos granallas de  $I_2$ . Ese sistema se deja en reflujo a  $64\text{ }^\circ\text{C}$ , durante diez o doce horas hasta observar que se mantiene constante la formación de sólido blanco al fondo del matríz, que es el hidróxido de magnesio con la humedad del metanol atrapada. Una vez que se haya terminado el reflujo, se deberá tener listo un matríz a vacío para coleccionar el alcohol seco, esto con el fin de introducirlo en la VAC [PC-1].

**9.3.2. Técnica Experimental Utilizada para Caucho, Tolueno, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)] e Hidrógeno gas ( $H_2$ )**

Es importante mencionar que la muestra obtenida para los experimentos que se llevaron a cabo es una mezcla triturada de diferentes tipos de neumáticos fuera de uso, tomando como referencia que el polímero utilizado para la elaboración de estos es el poli(isopreno) el cual tiene una masa molar en peso aproximadamente de 35, 000 uma's, de acuerdo con la hoja de seguridad de este polímero por la empresa aldrich, para la determinación del numero de moles que realmente se utilizan del catalizador en la reacción.

Previo el desarrollo del procedimiento VAC [PC-1], se procede a pesar 4.180 moles del catalizador  $[Ni(COD)_2]$  y  $3.59 \times 10^5$  moles de virutas de caucho (NFU) y 15 ml Tolueno utilizado como disolvente, se añade al reactor Parr. Después se procede a verificar que este tenga un nuevo empaque el cabezal y adicional a esto cada una de las tres llaves del cabezal deberá estar perfectamente cerrada, así como las muelas que aseguran al cabezal del vaso. Una vez que el

reactor Parr se encuentra fuera del equipo VAC [PC-1], se coloca sobre el soporte, se procede a subir la manta de calentamiento, se conecta el dispositivo para la agitación mecánica. Una vez montado el reactor se prende el controlador de parámetros para monitorear la carga con gas hidrogeno (Praxair) a 340 libras por pulgada cuadrada (psi), previo a encender la reacción. Acto seguido se enciende el calentamiento el cual fué previamente programado a 250°C y se monitorea mientras se estabiliza el sistema, ya estable se deja por 19:50 Hs. de reacción aun cuando de acuerdo al procedimiento sugerido por Mc Farlene, et al; (2008) indica como tiempo de reacción un promedio de noventa minutos, sin contar el tiempo que lleve estabilizar las condiciones de trabajo.

Una vez concluido el tiempo de reacción, se procede a despresurizar conectando a la llave del lado derecho que se encuentra conectada al manómetro una manguera que en uno de sus extremos cuenta con una pipeta pasteur en la cual pasara el gas y este entrará en contacto con una solución saturada de acetato de plomo, con esto se pretende identificar la presencia del Azufre en forma aniónica; es decir, se procede a identificar primeramente la presencia del acido sulfhídrico ( $H_2S$ ) y gas proveniente de este, por su característico olor, y seguido de esto se formará Sulfuro de Plomo (PbS) en forma de precipitado negro. Una vez finalizada esta prueba se procede a la apertura del reactor para verter las aguas madres contenidas en el reactor a tubos de ensayo y proceder a centrifugar por cuatro horas continuas. Inmediatamente se vierte la fase liquida sobre un matraz bola de 250 ml. y se procede a evaporar el Tolueno con un rotavapor BUCHI R-215 el cual está provisto de un baño de calentamiento BUCHI B-491 además de un controlador de vacío BUCHI V-850. Una vez seco se procede a utilizar la línea de vacío en campana de extracción, la cual está provista de Nitrógeno líquido, y así terminar de evaporar el

solvente restante. Se pesa el material semisólido obtenido para realizar el cálculo del porcentaje de rendimiento.

Una vez eliminado el solvente del material obtenido se procede a tomar una muestra para analizarlo por medio de la Cromatografía de permeación en gel (GPC) provisto de una columna adecuada para THF ya que en este solvente también es soluble el producto obtenido para asegurar que no se genere alguna obstrucción al interior de la columna y así se determine el peso molecular promedio para comparar con los datos obtenidos por Mc Farlene, et al; (2008) y determinar que tan eficiente es la técnica con respecto a este resultado. Después se lleva otra muestra previamente disuelta en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) al equipo Varian Inova-300 para proceder a la discusión de los resultados obtenidos con los espectros reportados por Rozentsvet, et al; (2009). En la figura 19 se presenta el diagrama de flujo empleado de acuerdo a la Técnica experimental utilizada para caucho, tolueno, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel0] y gas Hidrógeno ( $\text{H}_2$ ).

Para  $\text{M}_3$  se realizan dos modificaciones a esta técnica: la primera disminuyendo la cantidad de gas hidrógeno utilizado (100 psi menos) y la segunda adicionando lavados exhaustivos de dos tiempos, es decir se vierte aproximadamente 20-30 mL de tolueno al vaso que contiene las aguas madres, fin de arrastrar los posibles residuos del producto que estén en las paredes de este.

Para el ensayo  $\text{M}_4$ , se realiza una sola modificación a la técnica con respecto a  $\text{M}_3$ , se duplico la cantidad de cantidad de catalizador a utilizar, de 0.0115 g a 0.0230 g, el resto de las cantidades y del procedimiento permaneció igual incluyendo los lavados exhaustivos con tolueno.

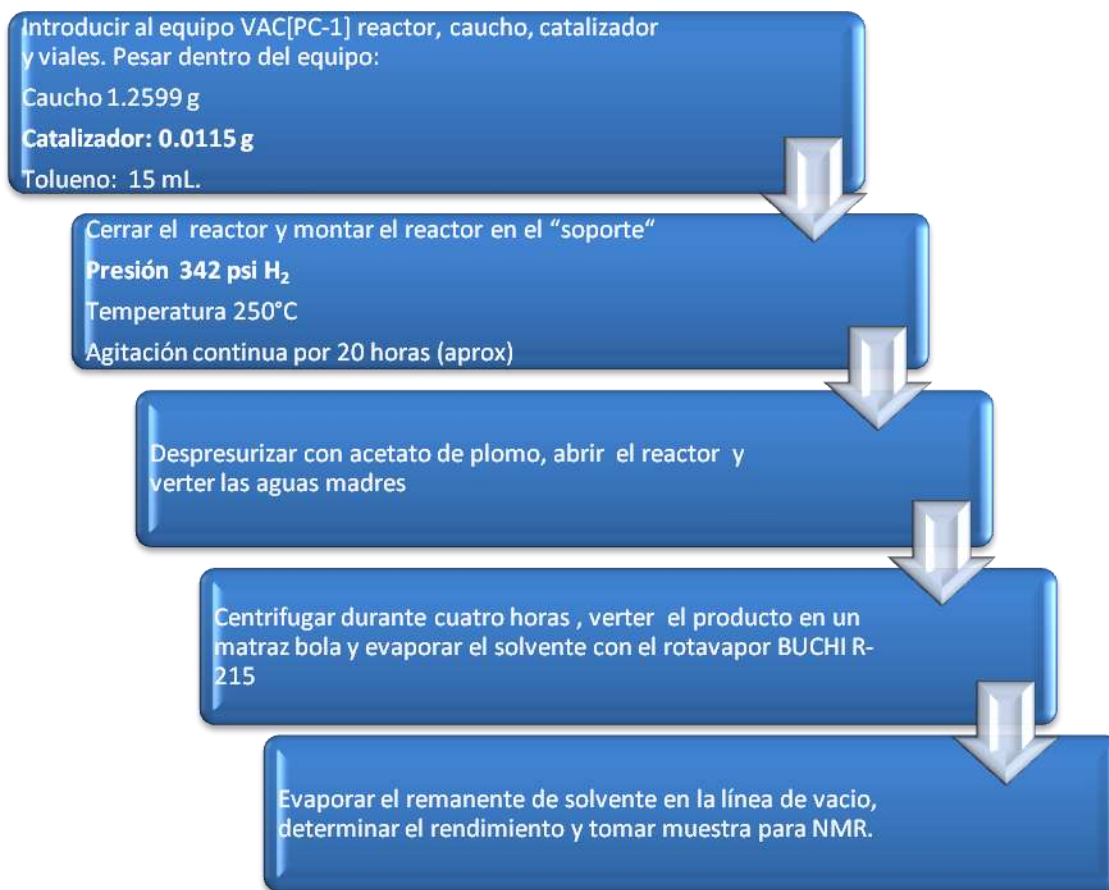


Figura 19. Diagrama de flujo para caucho, tolueno, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)] e hidrógeno gas (H<sub>2</sub>)

### 9.3.3. Técnica experimental utilizada para caucho, metanol, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)]

Para esta técnica también se desarrolla el procedimiento VAC [PC-1], después se procede a pesar 4.180 moles del catalizador [Ni(COD)<sub>2</sub>] y y 3.59 x10<sup>5</sup> moles de virutas de caucho (NFU) y 15 ml del Metanol, todo esto se añade al reactor Parr. Después se procede a verificar que este tenga un nuevo empaque el cabezal y adicional a esto cada una de las tres llaves del cabezal deberán estar perfectamente cerradas, así como las muelas que aseguran al cabezal del vaso, finalizada la operación se procede se coloca el reactor Parr sobre el soporte, se coloca la manta

de calentamiento y se conecta el dispositivo para la agitación mecánica, después se prende el controlador de parámetros para vigilar el calentamiento previamente programado a 250°C y se monitorea mientras se estabiliza el sistema, una vez estable se deja por diecinueve horas con cincuenta minutos de reacción.

Una vez concluido el tiempo de reacción, se procede a despresurizar conectando a la llave del lado derecho que se encuentra conectada al manómetro una manguera que en uno de sus extremos cuenta con una pipeta pasteur en la cual pasara el gas y este entrará en contacto con una solución saturada de acetato de plomo, con esto se pretende identificar la presencia del azufre en forma aniónica como se indica en el procedimiento 9.3.2. Una vez finalizada esta prueba se procede a la apertura del reactor se vierten las aguas madres a un vaso de precipitado, los residuos que quedan en el vaso del reactor Parr se lavan en una ocasión con tolueno con la finalidad de aminorar la perdida de producto. Finalizado el lavado de las aguas madres se vierten a tubos de ensayo y se procede a centrifugar por cuatro horas continuas. Ya concluido el tiempo de separación, inmediatamente se vierte la fase liquida sobre un matraz bola de 250 ml. y se procede a evaporar el metanol y remanentes de tolueno con un rotavapor BUCHI R-215. Se pesa el material semisólido obtenido para realizar el cálculo del porcentaje de rendimiento. Una vez eliminado el solvente del material obtenido se procede a tomar una muestra previamente disuelta en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) para analizarlo con el equipo al equipo Varian Inova-300 y después proceder a la discusión de los resultados obtenidos con los espectros reportados por Rozentsvet, et al; (2009). En la figura 20 se presenta el diagrama de flujo empleado de acuerdo a la Técnica Experimental Utilizada para Caucho, Metanol, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)].

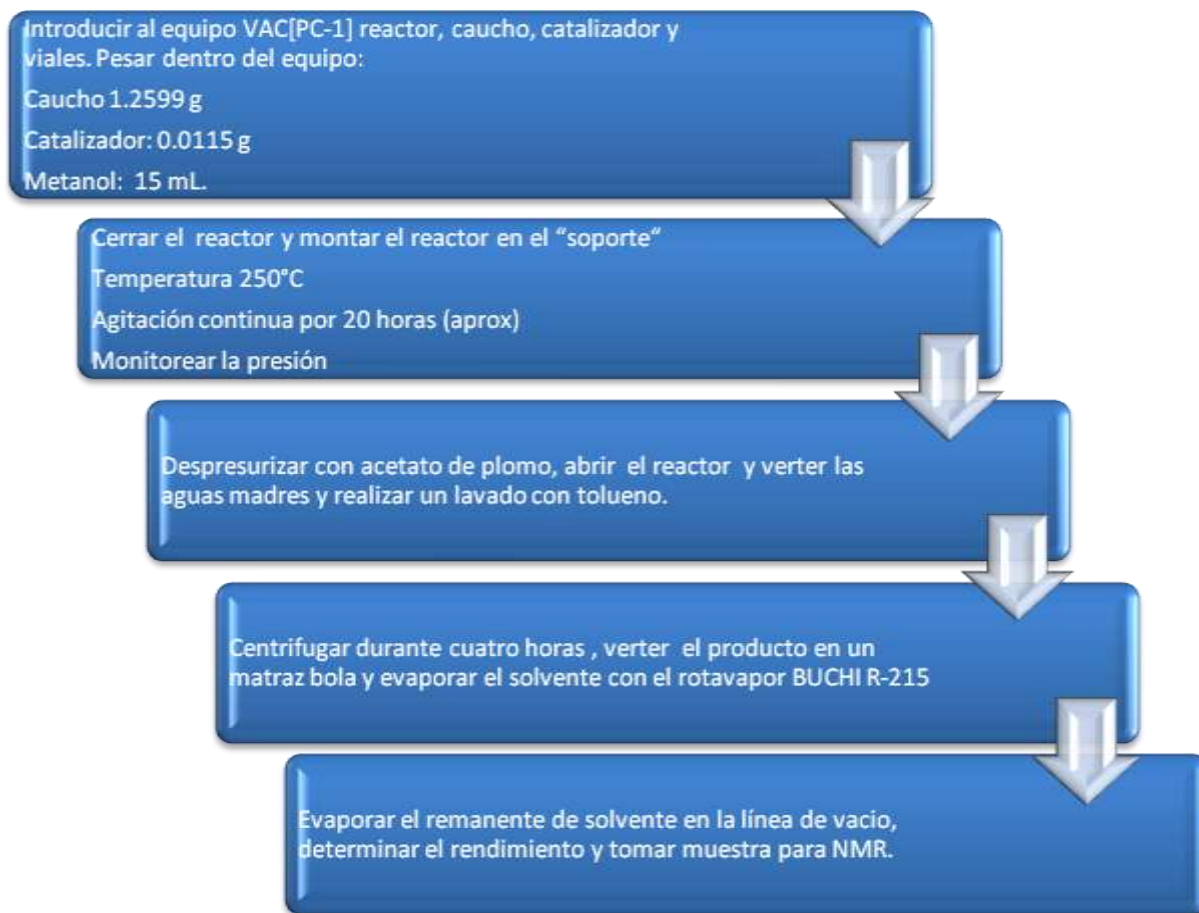


Figura 20. Diagrama de flujo para caucho, metanol, [Bis(1,5-ciclooctadieno) Níquel(0)]

#### 9.3.4. Técnica experimental utilizada para caucho, isopropanol, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)]

Para esta técnica también se desarrolla el procedimiento VAC [PC-1], después se procede a pesar 4.180 moles del catalizador  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y  $3.59 \times 10^5$  moles de virutas de caucho (NFU) y 15 ml del Isopropanol, todo esto se añade al reactor Parr. Siempre se verifica que el cabezal tenga un nuevo empaque para cada reacción y adicional a esto cada una de las tres llaves del cabezal deberán estar perfectamente cerradas, así como las muelas que aseguran al cabezal del vaso, se verifica que la modalidad en la antecámara de la VAC [PC-1] que se encuentre en modo gas,

se procede a abrir la puerta de la antecámara que se encuentra dentro de la VAC [PC-1] se introduce el reactor para proceder a la salida de este. Una vez que el reactor Parr se encuentra fuera de la antecámara, se coloca sobre el soporte, colocando la manta de calentamiento y se conecta el dispositivo para la agitación mecánica. Una vez montado el reactor se prende el controlador de parámetros para vigilar el calentamiento previamente programado a 250°C pero en un calentamiento del tipo II y se monitorea mientras se estabiliza el sistema, ya estable, se deja por diecinueve horas con cincuenta minutos de reacción.

Inmediatamente concluido el tiempo de reacción, se procede a despresurizar conectando a la llave del lado derecho que se encuentra conectada al manómetro una manguera que en uno de sus extremos cuenta con una pipeta pasteur en la cual pasara el gas y este entrará en contacto con una solución saturada de acetato de plomo, con esto se pretende identificar la presencia del azufre en forma aniónica de acuerdo al procedimiento 9.3.2. Una vez finalizada esta prueba se procede a la apertura del reactor para verter las aguas madres contenidas en el reactor a un vaso de precipitado de 150 ml y a realizar un lavado exhaustivo con Tolueno para asegurar el arrastre de todo el producto y después verter a los tubos de ensayo y proceder a centrifugar por cuatro horas continuas. Ya concluido el tiempo de separación, inmediatamente se vierte la fase líquida sobre un matraz bola de 250 ml. y se procede a evaporar el tolueno con un rotavapor BUCHI R-215. Se pesa el material semisólido obtenido para realizar el cálculo del porcentaje de rendimiento. Una vez eliminado el solvente del material obtenido se procede a tomar una muestra previamente disuelta en cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ) para ser analizada con el equipo Varian Inova-300 para proceder a la discusión de los resultados obtenidos con los espectros reportados por Rozentsvet, et al; (2009). En la figura 21 se presenta el diagrama de

flujo empleado de acuerdo a la Técnica experimental utilizada para caucho, Isopropanol, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel (0)].

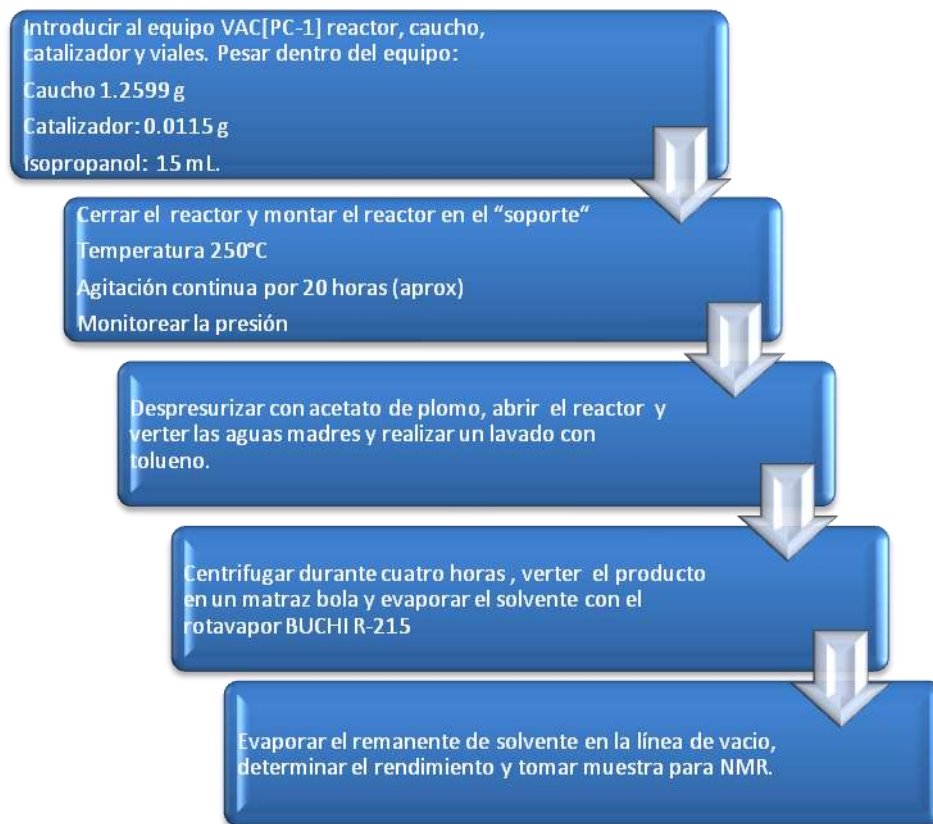


Figura 21. Diagrama de flujo para caucho, isopropanol, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)].

### 9.3.5. Técnica experimental utilizada para caucho, Trietilsilano, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)]

Para esta técnica también se desarrolla el procedimiento VAC [PC-1], después se procede a pesar 4.180 moles del catalizador  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y  $3.59 \times 10^5$  moles de virutas de caucho (NFU) y 15 ml del trietilsilano, todo esto se añade al reactor Parr. Después se procede a verificar que este tenga un nuevo empaque el cabezal y adicional a esto cada una de las tres llaves del cabezal deberán estar perfectamente cerradas, así como las muelas que aseguran al cabezal del vaso,

se verifica que la modalidad en la antecámara de la VAC [PC-1] que se encuentre en modo gas, se procede a abrir la puerta interna de la antecámara, se introduce el reactor a la antecámara y se procede salida de este. Una vez que el reactor Parr se encuentra fuera de la antecámara, se cambian inmediatamente las condiciones del equipo, verificando que esté en la modalidad vacío y la presión dentro de esta se encuentre en 3 psi y se anotan en la bitácora, posteriormente se coloca sobre el soporte el cual está provisto de un agitador mecánico, se coloca la manta de calentamiento. Una vez montado el reactor se prende el controlador de parámetros para vigilar el calentamiento previamente programado a 250°C y se monitorea mientras se estabiliza el sistema, una vez estable se deja por doce horas de reacción.

Una vez concluido el tiempo de reacción, se procede a despresurizar conectando a la llave del lado derecho que se encuentra unida al manómetro una manguera que en uno de sus extremos cuenta con una pipeta pasteur en la cual pasa el gas y este entra en contacto con una solución saturada de acetato de plomo, con esto se pretende identificar la presencia del azufre en forma aniónica ( $S^{2-}$ ); es decir, se procede a identificar primeramente la presencia del gas Sulhídrico ( $H_2S$ ), por su característico olor, y seguido de esto se espera la formación de sulfuro de plomo (PbS) en forma de precipitado negro. Una vez finalizada esta prueba se procede a la apertura del reactor para verter las aguas madres contenidas en el reactor a tubos de ensayo y proceder a centrifugar por cuatro horas continuas. Ya concluido el tiempo de separación, inmediatamente se vierte la fase líquida sobre un matraz bola de 250 mL, se procede a evaporar el Tolueno con un rotavapor BUCHI R-215, se pesa el material semisólido obtenido para realizar el cálculo del porcentaje de rendimiento. Posteriormente se procede a tomar una muestra previamente disuelta en Cloroformo deuterado ( $CDCl_3$ ) para ser analizada con el

equipo Varian Inova-300 para proceder a la discusión de los resultados obtenidos con los espectros reportados por Rozentsvet, et al; (2009). Pero si en el espectro presenta señales correspondientes a los silanos, se deberá realizar el procedimiento que a continuación se describe.

#### Procedimiento de separación adicional

Debido a que la muestra presenta residuos de silanos, se procede a separar los residuos del trietilsilano adicionando NaOH (aproximadamente 1 gr) a fin de llevar a pH alcalino y 110 mL de agua destilada, este sistema se deja en agitación continua. Aproximadamente a las 19 Hs. después de haber iniciado se detiene la agitación y se alcanzan a apreciar dos fases, una ligeramente más traslucida que otra, esto es debido a que una de ellas contiene a los silanos y estos confieren turbidez a la solución obtenida. Se decanta la solución a un embudo de separación y se adiciona tolueno para separar la fase orgánica de la acuosa mediante tres lavados de 20 mL (cada uno). Se observa la separación de fases quedando la mas turbia en la parte superior, se recolecta la fase menos turbia (acuosa) y se trasvasa en ocho tubos de ensaye los cuales se colocan en la centrifuga por aproximadamente dos horas para asegurarnos de la separación del material de interés (polímero) de los residuos de siliconas o silanos que se forman como parte de la hidrólisis básica de este y aun las pudieran contener. Transcurrido el tiempo de centrifugado y eliminado el solvente del material obtenido en el rotavapor BUCHI R-215, se pesa el material obtenido para realizar nuevamente el cálculo del porcentaje de rendimiento.

A continuación se procede a tomar una muestra previamente disuelta en cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) para ser analizada con el equipo Varian Inova-300 para proceder a la discusión de los resultados obtenidos con los espectros reportados por Rozentsvet, et al; (2009). En la figura 22 se presenta el diagrama de flujo empleado de acuerdo a la Técnica experimental utilizada para caucho, Trietilsialno, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)].

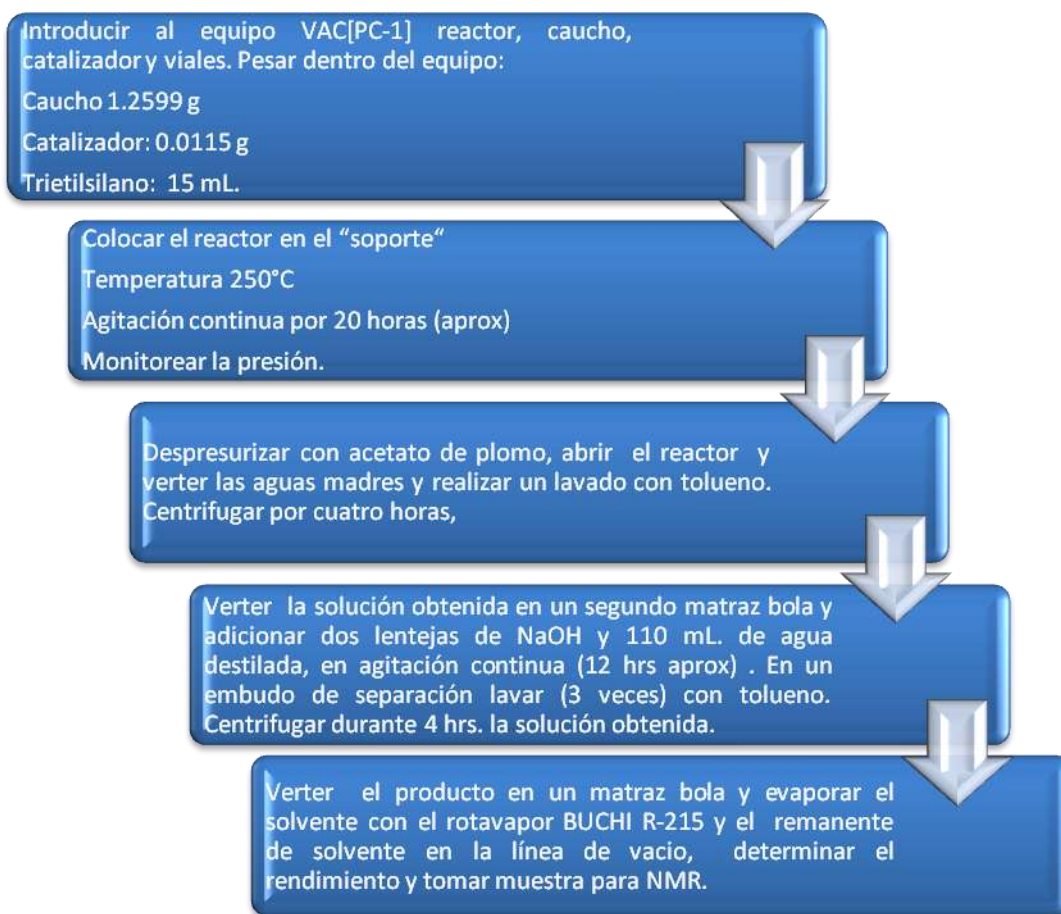


Figura 22. Diagrama de flujo para caucho, trietilsialno, [Bis(1,5-ciclooctadieno)Níquel(0)]

## 9.4. Metodología

### 9.4.1. Microscopia Electrónica de Barrido.

Es un instrumento diseñado para estudiar en alta resolución la superficie de los sólidos. Debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con los sólidos. Debido a la utilización de un mayor número de señales que provienen de la interacción de los electrones con información sobre: la orientación cristalina, la composición química y la estructura magnética. Los parámetros que permiten conocer la calidad del microscopio son: la profundidad del foco, la distancia a lo largo del eje óptico del microscopio, en la cual la muestra puede ser movida sin que la imagen sea borrosa, el ruido de la imagen y la resolución, esta depende de la imagen.

Por lo tanto una aplicación a 100X en barrido equivale a 200 $\mu$ m mientras que para un óptico es de 2  $\mu$ m. Debido a una mayor profundidad de foco en esta técnica da una impresión mas real de la tridimensionalidad, por lo tanto sirve para estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra. La resolución de este equipo dependerá directamente del tamaño de haz de electrones que se emplea para barrer.

El funcionamiento de este consiste en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía y generar una imagen punto a punto de ella. <sup>[59]</sup>

### 9.4.2. Cromatografía de permeación en gel (GPC)

La mayoría de los métodos experimentales para determinar la distribución de pesos moleculares (MWD) están basados en un fraccionamiento, es decir la separación de la sustancia en fracciones que son molecularmente homogéneas.

La separación según el tamaño de las moléculas se basa en la diferencia de penetración dentro de los poros de un gel de polímero entrecruzado e hinchado. Cuando una solución de moléculas, de diferentes tamaños, pasa a través de un gel solo las inferiores a un cierto tamaño pueden penetrar dentro de los poros y las demás se van a retrasar, ya que presentan mayor dificultad para pasar por los intersticios. El tamaño de las macromoléculas es generalmente proporcional a su peso molecular y así el fraccionamiento de las especies se hace durante el paso por la columna.

Para un gel obtenido por entrecruzamiento de un polímero en presencia de un diluyente, el tamaño de los poros depende del porcentaje de entre cruzamiento y de la naturaleza del diluyente. El grado de entrecruzamiento se elige en función del peso molecular promedio del compuesto a estudiar.<sup>[60]</sup>

### 9.4.3. Resonancia magnética nuclear

La espectrometría de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) se basa de acuerdo a los núcleos de los elementos que conforman a un compuesto, y estos núcleos a su vez tienen una carga la cual hace un giro (spin) en el eje nuclear generando un dipolo magnético a lo largo del eje, a este se le conoce como “momento angular de la carga del spinning” ( $I$ ), es importante recordar que cada protón y neutrón tiene su propio spin, por lo tanto “ $I$ ” es la resultante de la suma de estos y se mide en valores que van desde 0,  $\frac{1}{2}$ , 1,  $\frac{3}{2}$  y así sucesivamente, pero cuando se la suma de protones y neutros es un número entero o bien cero, “ $I$ ” = 0 y cuando sean valores y cuando la suma sea un número impar le corresponden valores de fracción. El número de spin

“I” determina el número de orientaciones que debe adquirir un núcleo en un campo magnético uniforme exterior de acuerdo con la fórmula  $2I + 1$ . Para elementos que tengan un valor de  $\frac{1}{2}$ , el protón tiene dos orientaciones en un campo magnético uniforme aplicado: el primero es de baja energía por que se encuentra alineado con el campo magnético y el segundo se encuentra alineado en contra del campo por lo tanto es de alta energía. Dentro del equipo de RMN se inyecta la energía electromagnética en los protones alineados en el campo magnético de manera que el spin del protón se desplaza rápidamente hacia un nivel de energía a campo alto. Cuando la energía emitida es absorbida excita al núcleo y este es desplazado, los protones quedan alineados con y en contra del campo y en precisión alrededor del campo magnético aplicado. Es importante recordar que no solamente los núcleos son desplazados a campo alto, también es posible que el núcleo pierda energía al medio que lo rodea y regresar al estado energía inferior, a este mecanismo se le conoce como relajamiento longitudinal, por lo tanto, los niveles de energía están en función de la magnitud del momento magnético nuclear y de la intensidad del campo magnético exterior aplicado. Estas señales se encuentran en función del tiempo requerido ( $T_1$ ) para tal transferencia y se registran en forma de picos cada vez que los protones son desplazados, el ensanchamiento de los picos dependerán del tiempo breve requerido. Para los líquidos, soluciones o gases  $T_1$  tiene la duración apropiada para producir un pico de amplitud utilizable, para los sólidos no es muy efectivo ya que  $T_1$  es muy prolongado, por lo tanto se observaran líneas extremadamente estrechas, sin embargo existe otro mecanismo llamado relajamiento transversal, el cual implica la transferencia de energía de un núcleo a otro en un campo alto en el cual, la dispersión de la energía resulta en el ensanchamiento de la línea. <sup>[61]</sup>

## 10. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 10.1. Preparación del NFU

Los NFU son recibidos en las instalaciones de la recicladora y son pasados por un proceso de separación, trituración y lavado. Posteriormente, se cortan sus caras laterales con el fin de separar las partes metálicas del material polimérico y es pasado por una criba y llevado a una trituradora en la cual el material se reduce de tal manera que se obtienen partículas en forma de astillas de tamaño irregular que miden desde los 2 a 5 centímetros de largo y 0.5 a 1 centímetro de ancho hasta aquellas menores a 1 centímetro. El material finalmente es llevado a una segunda molienda para más fina las cuales son pasadas por un tamiz del número 100. Las partículas obtenidas del proceso de tamizado son las utilizadas para los experimentos descritos a continuación.

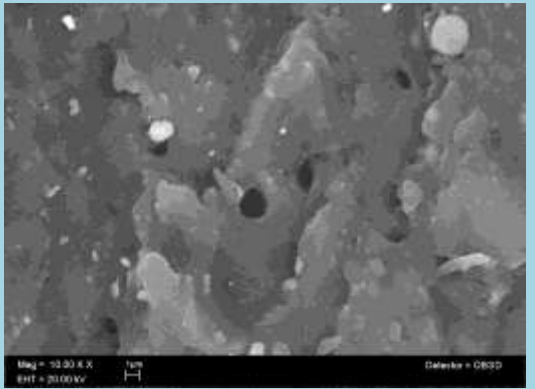
### 10.2. Pruebas de solubilidad

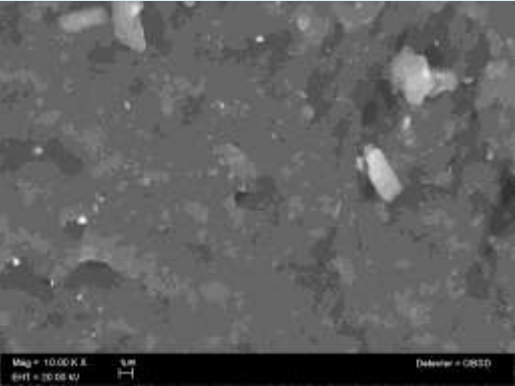
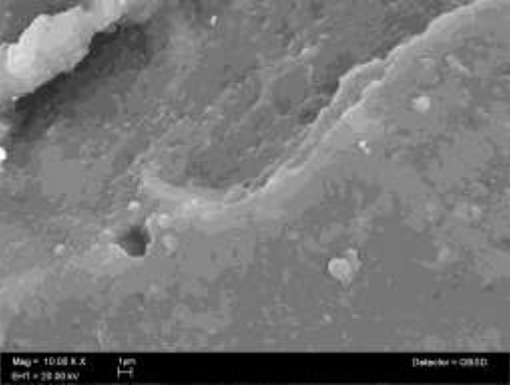
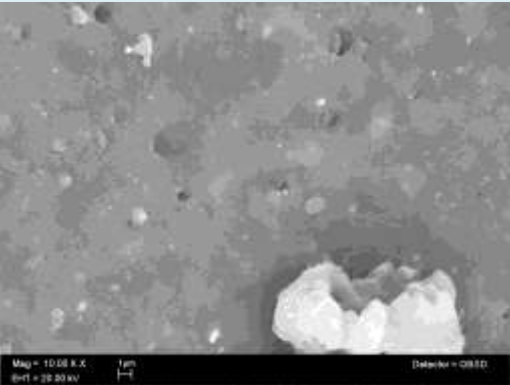
Del material obtenido tras la molienda y el tamizado se toman tres muestras de 2.5 gramos, cada muestra, después de ser pesada se trasvasan a 3 matraces volumétricos de 100 ml y en cada uno de estos se adiciona por separado los solventes seleccionados (Ciclohexeno, Clorobenceno y 2-Clorobutano) los cuales se colocan en agitación y temperatura controlada de 25° C durante 10 horas continuas en un sistema de reflujo en campana. Pasado el tiempo se retira el sistema y procede a la evaporación del solvente en un rota-evaporador y el material resultante se pesa para obtener rendimientos de cada uno de estos. Adicional a este procedimiento, se preparan tres soluciones con 15 ml de etanol, 15 ml de TEOS y 15 ml de

solvente, esta solución se adiciona a la muestra seca en agitación constante cerciorándose con papel indicador que el pH se mantenga ácido para una óptima reacción entre el TEOS y la muestra, en caso de que el pH incremente, se prepara una solución de ácido nítrico y agua en una proporción 1:1 de la cual se toma una muestra de 0.25 mL y se adiciona a la solución inicial. El sistema se deja en agitación constante, temperatura controlada de 25°C y en reflujo por 12 Hs. Este procedimiento se repitió con los tres solventes anteriormente mencionados, de cada uno se obtuvo un material en estado sólido de tonalidad ámbar, se pesó y lleva a molienda en mortero hasta que se obtuvo una muestra fina y uniforme, posteriormente, se preparó la muestra para realizar un análisis morfológico por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).

De acuerdo a las micrografías que se presentan en la tabla 8, se observa como la interacción de los solventes seleccionados para realizar este análisis producen un cambio en la morfología de la muestra original, como se describe en cada caso.

Tabla 8. **Análisis comparativo de la superficie de las virutas de NFU por microscopía electrónica de barrido.**

| Muestra | Descripción  | Imagen   |
|---------|--|--|
| Natural | Se observa que la muestra presenta una superficie porosa y una serie de empalmado de las cadenas poliméricas, así como la presencia de pequeñas incrustaciones de composición desconocida, se atribuyen como impurezas del material. |  |

|                      |  |  |
|----------------------|--|--|
| <p>Ciclohexano</p>   | <p>En esta micrografía se aprecia el ataque del disolvente sobre la superficie de las virutas de NFU; incluso, mantiene su superficie irregular, aunque en menor proporción, ya que pareciera que las capas que se observan en la micrografía anterior, ya no estuvieran sobrepuestas, es decir, que hubieran experimentado un hinchamiento como resultado de la interacción del solvente con la muestra, por lo tanto se considera este disolvente como una buena opción para realizar el proceso de desvulcanizado. De igual forma se presentan las formaciones tipo cristalinas que suponemos son impurezas del material.</p> |    |
| <p>Clorobenceno</p>  | <p>Comparando con la primera micrografía, se observa un ataque directo por el disolvente. Para realizar un proceso de desvulcanización, este disolvente no sería el óptimo debido a que cierra esos canales presentes en la muestra provocando una mala interacción con el interior de la muestra.</p>   |   |
| <p>2-Clorobutano</p> | <p>En esta micrografía se puede observar como la interacción del solvente con la superficie es más agresiva, es decir, provoca un mayor hinchamiento y como consecuencia cierra casi todas las cavidades que se aprecian en las otras micrografías como resultado de la interacción los solventes con el material. Por lo tanto para el proceso de desvulcanizado no es una opción a considerar.</p>   |  |

### 10.3. Desvulcanización Catalítica.

De acuerdo a las bibliografías consultadas y continuando con la técnica propuestas por Mc Farlene y colaboradores (2008), se realizan una serie de modificaciones para efectuar la parte experimental, se establece como catalizador  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y como solvente al tolueno, mientras que las condiciones de trabajo se establecen temperatura máxima de calentamiento a  $250^\circ\text{C}$  y 340 psi de Hidrógeno gas, en un tiempo de reacción de 19 Hs.

En la tabla 9 se pueden observar los ensayos realizados con las condiciones previamente establecidas. Al concluir la reacción se procede a centrifugar las aguas madres para separar el polímero desvulcanizado del negro de humo y determina el Peso Molecular Promedio y el Índice de Poli-dispersidad.

Tabla 9. **Tabla de análisis realizados a las muestras M1 a M7.**

| Muestras       | Mw | IPD | RMN | Observaciones  |
|----------------|----|-----|-----|--|
| M <sub>1</sub> | x  | x   | x   | Para estas muestras se realizaron tres pruebas de caracterización para corroborarlos resultados obtenidos con los ya reportados.   |
| M <sub>2</sub> | x  | x   | x   |  |
| M <sub>3</sub> |    |     | x   | Solo se realizó una sola caracterización de RMN, debido a que se considera que no era necesario realizarlo puesto que los espectros de RMN demuestran la desvulcanización realizada, además del cálculo del porcentaje de rendimiento. |
| M <sub>4</sub> |    |     | x   |  |
| M <sub>5</sub> |    |     | x   |  |
| M <sub>6</sub> |    |     | x   |  |
| M <sub>7</sub> |    |     | x   |  |

Los primeros dos ensayos fueron realizados con las condiciones previamente descritas, con el fin de establecer la reproducibilidad del experimento. En la tabla 8, se realiza un análisis comparativo de los resultados obtenidos en los primeros dos ensayos realizados. En cuanto al índice de polidispersidad (IPD) de acuerdo con la literatura tiene una escala entre 1 y 10, donde un valor de 1 implica que todas las cadenas poliméricas tienen la misma longitud, mientras que un IPD de 3 implica que existe una distribución muy amplia de tamaños del polímero, sin embargo la varía entre 2 y 10 normalmente <sup>[43]</sup>. Por esto, se procura obtener valores más cercanos a uno, sin embargo, considerando que la muestra es de origen mixto, mezcla de varios tipos de llantas, el obtener un IPD con valores cercanos a tres, simplemente indica que las cadenas del polímero obtenidas son menos homogéneas en cuanto a su longitud, pero dentro de la escala común; el polímero obtenido está en un intervalo aceptable. Respecto al rendimiento de la reacción, como se puede observar, para M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub> se utilizaron las mismas cantidades de reactivos y condiciones de trabajo a excepción del tiempo de reacción, sin embargo se pueden observar los rendimientos obtenidos de ambas muestras hay una diferencia de un 10%, según el tiempo de reacción se ve favorecido M<sub>2</sub> ya que tiene un mayor rendimiento con una hora más de reacción que M<sub>1</sub> (ver tabla 10).

Tabla 10. Resultados del Peso molecular promedio en peso para M<sub>1</sub> y M<sub>2</sub>

| Muestra         | Condiciones de trabajo |                |                  |                             | Rendimiento % | Mw<br>g/mol | I <sub>p</sub> |
|-----------------|------------------------|----------------|------------------|-----------------------------|---------------|-------------|----------------|
|                 | t <sub>0</sub>         | P <sub>0</sub> | T <sub>max</sub> | t <sub>total</sub> reacción |               |             |                |
| *M <sub>1</sub> | -                      | 340            | 250              | 19:45                       | 53.97         | 21647       | 2.701          |
| *M <sub>2</sub> | -                      | 340            | 250              | 22:15                       | 67.17         | 20093       | 2.916          |

\*Ensayo 1 y 2 [Ni (COD)2], Tolueno y gas Hidrógeno

Con lo que respecta a la determinación del peso molecular, es sabido que se puede determinar mediante técnicas químicas como la cromatografía, la cual permite separar las fracciones de moléculas con diferentes longitudes de cadena. Por lo tanto los valores obtenidos para las muestras son de 21,647 g/mol para  $M_1$ , mientras que para  $M_2$  son 20,093 g/mol, (ver tabla 10) estos valores indican que para  $M_1$  la distribución de las cadenas es más uniforme y por lo tanto el peso de los monómeros que conforman a las cadenas debe ser de longitudes muy similares esto se relaciona con el valor obtenido del Índice de polidispersidad.

Continuando con el análisis de resultados según el orden establecido durante los experimentos y partiendo de  $M_2$  como punto de referencia experimental debido a la obtención del rendimiento más elevado. Para  $M_3$  también se utilizó la técnica experimental 9.3.2. El objetivo de las modificaciones descritas en la técnica, es aumentar el porcentaje de rendimiento de la muestra obtenida, sin embargo se observa una disminución de 67.17% a 61.48%, se pudiera pensar que la reacción se ve beneficiada al disminuir la presión si se compara con  $M_1$ , pero con los experimentos posteriores se puede observar que una baja presión disminuye el rendimiento.

En el ensayo  $M_4$  la modificación que se realizó fue duplicar la cantidad de catalizador, ver sección método 9.3.2. Como se puede observar los resultados en la tabla 11, el duplicar la cantidad de catalizador no era necesario puesto que disminuye el rendimiento del producto obtenido con respecto a la muestra  $M_2$ , es decir va de 67.17% a 57.88% por lo tanto no es necesario adicionar más catalizador ya que sobresaturaría el sistema.

El mejor rendimiento obtenido es para M<sub>7</sub> y M<sub>2</sub> ya que se utilizó la misma técnica experimental, sin embargo, aumentó el rendimiento en la reacción de un 67.17% (para M<sub>2</sub>) a un 73.23% (para M<sub>7</sub>). M<sub>7</sub> se ve favorecido por los lavados adicionales que se le da al reactor previo a su utilización con tolueno y calentamiento constante durante 12 horas.

Otro punto importante de realizar en repetidas ocasiones la técnica experimental es observar su reproducibilidad e identificar los factores que pudieran afectar de manera general el resultado de la reacción, como son la presión inicial, la cantidad del catalizador, el tiempo de contacto con el solvente y la temperatura requerida.

Tabla 11. Ensayos con hidrógeno-tolueno, metanol, isopropanol y trietilsilano.

| Muestra         | Condiciones de trabajo |                |                  |                             | Rendimiento % |
|-----------------|------------------------|----------------|------------------|-----------------------------|---------------|
|                 | t <sub>0</sub>         | P <sub>0</sub> | T <sub>max</sub> | t <sub>total</sub> reacción |               |
| M <sub>1</sub>  | -                      | 340            | 250              | 19:45                       | 53.97         |
| M <sub>2</sub>  | -                      | 340            | 250              | 22:15                       | 67.17         |
| M <sub>3</sub>  | -                      | 240            | 250              | 19:50                       | 61.48         |
| *M <sub>4</sub> | -                      | 340            | 250              | 19:50                       | 57.88         |
| M <sub>5</sub>  | 15:40                  | 340            | 250              | 24:30                       | 35.41         |
| M <sub>6</sub>  | 21:00                  | 350            | 250              | 6:00                        | 30.79         |
| M <sub>7</sub>  | -                      | 350            | 250              | 22:15                       | 73.23         |
| M-metOH         | -                      | 150            | 142              | 19:50                       | 5.00          |
| M-Isopropanol   | -                      | 490            | 249              | 19:50                       | 41.19         |
| M-Trietilsilano | -                      | 180            | 248              | 19:50                       | 87.16         |

Bajo este esquema, se decidió graficar el monitoreo realizado a los experimentos realizados y de acuerdo al comportamiento de la reacción observado, se decide recortar el tiempo de reacción

a seis horas, previendo dos horas como tiempo máximo para estabilizar el sistema y las cuatro horas restantes son en las que se lleva a cabo la reacción, también se decidió darle un tiempo de reposo previo a la reacción con el fin de favorecer el hinchamiento del caucho. Estas medidas se utilizan para los experimentos  $M_5$  y  $M_6$ . De acuerdo a los datos que se reportan el rendimiento bajó un treinta por ciento más con respecto al rendimiento obtenido en el ensayo  $M_7$ , es decir de un 73.23% bajó a un 35.41% con un tiempo de reposo de quince horas con cuarenta minutos para ensayo  $M_5$ .

Continuando con el análisis, para  $M_6$ , se dejó en reposo veintidós horas, además se adicionaron diez psi más de las establecidas en la técnica 3.2.9, aunque se considera que es una diferencia muy pequeña de presión esta no repercutirá en el resultado, pues se observa que el rendimiento aumentó un 6% sin embargo. Se contempla dejar un tiempo de reposo previo al calentamiento para favorecer el hinchamiento de la gran mayoría de la muestra y así disminuirá el porcentaje de material que no reaccione. Sin embargo no se contempló que a mayor tiempo de interacción, sin presión y calentamiento, favorecerá el hinchamiento del material de forma paulatina, permitiendo que el solvente penetre al material y teniendo una mayor cobertura no solo en la superficie si no que penetraría por los poros que presenta el material y por el mismo hinchamiento del material, los cierra provocando que la superficie de reacción sea casi nula y por lo tanto evita en gran mayoría la interacción del catalizador en el interior de la muestra para que en la gran mayoría del material se lleve a cabo la ruptura de los enlaces tridimensionales sulfuro, y así aumente el porcentaje de rendimiento. Sin embargo, cabe destacar que repetir el ensayo  $M_5$ , constata la reproducibilidad de este, sin embargo también se demuestra que a pesar de las condiciones establecidas en el procedimiento 3.2.9 y

que durante el tiempo de reposo establecido, sin importar si el reactor estuviera dentro o fuera de la caja de atmosfera inerte, el solvente en el cual se encuentra la muestra problema favorece un ataque sobre los empaques o anillos del cabezal del reactor, que están hechos de caucho, perdiendo las dimensiones adecuadas para que se mantenga cerrado herméticamente. Es importante mencionar que si se genera un desgaste de estos anillos lo más probable es que el catalizador  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  sufra un envenenamiento o descomposición como es de esperarse cuando se expone a condiciones atmosféricas normales. Sin embargo el bajo rendimiento reportado para  $M_5$  y  $M_6$  se le atribuye al hinchamiento no optimo del material.

Para el último ensayo  $M_7$ , se utilizaron las condiciones utilizadas para  $M_1$  y  $M_2$  respectivamente, se lavó el reactor de acuerdo al procedimiento de lavado del reactor Parr (ver sección experimental). El resultado obtenido para este experimento se puede observar en la tabla 11, el rendimiento obtenido es superior al esperado, es decir, los ensayos anteriores reportaron rendimientos desde un 50% hasta un 67%, sin embargo para este ensayo se obtiene un rendimiento del 73.23% aumentando un 20% el rendimiento. Por lo tanto el realizar un lavado más exhaustivo y el no dejar un tiempo de reposo favorecen al rendimiento de la reacción ya que no hay tiempo para que sean atacados los empaques del reactor y desfavorezca la reacción.

A continuación se muestra en la figura 23 la obtención del producto después del proceso de centrifugación de las muestras en general. Después del proceso de centrifugado de cuatro horas continuas, la muestra presenta dos fases, una de coloración amarilla, ligeramente viscosa, debido a la presencia del tolueno en el producto de reacción y la otra más densa, de color negro y ligeramente semisólida.



Figura 23. Se aprecia las fases de separación del producto obtenido, después de centrifugar la mezcla resultante del tratamiento de desulfuración con hidrógeno.

Por otro lado, el precipitado que se observa de color negro, una porción corresponde al negro de humo que utilizan durante la elaboración del neumático, compuestos de azufre y restos de virutas de caucho que no hubiesen reaccionado. Después de concluir los primeros siete ensayos se propone cambiar al tolueno por un disolvente que además de hinchar al caucho durante la reacción, por transferencia, done los protones ( $H^+$ ) necesarios para que se lleve a cabo la reacción; es decir un solvente que sustituya la fuente de protones del gas  $H_2$  e hinche al caucho en un solo paso. El primer ensayo se realizó en Metanol (M-metOH) debido a que es una buena fuente de protones además que se puede lograr un hinchamiento de la muestra y los mas importante, no es necesario cargar gas Hidrógeno para que se lleve a cabo la desulfuración.

De acuerdo a lo establecido en la tabla 11, para la muestra M-metOH con respecto a  $M_7$ , se puede observar que el rendimiento de la reacción disminuye de un 78% a un 5%, esta disminución del rendimiento es causado por la generación casi nula de protones, esto se refleja en el registro de presión máxima alcanzada en los ensayos anteriores que es de 340 psi, para este ensayo la presión máxima alcanzada durante toda la reacción es de 150 psi, 7/3 de la

presión establecida para que se lleve a cabo la reacción con un rendimiento elevado. Aunque el tiempo de reacción fue de 19:50 Hs. con esto se confirma que la alta presión es una de las condiciones primordiales para que se lleve a cabo la reacción. Pero también es importante recordar que la temperatura también afecta al resultado, la temperatura máxima alcanzada fué de 142° C, menos de la mitad con respecto a los grados establecidos, se le adjudica a la temperatura de ebullición del metanol que es 64.7°C a una atmósfera pero como el sistema se encuentra a 150 psi, la temperatura máxima alcanzada a esa presión es de 142°C, sin embargo el calentamiento previamente establecido en el controlador de temperatura siempre se programó para que llegará al máximo y se mantuviera, no obstante a diferencia de las reacciones anteriores para este experimento se sugiere programar el calentamiento tipo II, es decir, por encima de la temperatura máxima para asegurar que se lleve a cabo la reacción a alta presión (ver procedimiento control y programación de la temperatura, agitación y presión del reactor Parr).

Para el ensayo nueve, M-Isopropanol, se sustituye tolueno e hidrógeno por isopropanol. se considera realizar un calentamiento sobre la temperatura requerida (calentamiento tipo II), no obstante se observa en la tabla 11, la temperatura nunca rebasó el límite previamente establecido, al contrario, una vez alcanzada la temperatura máxima programada se mantuvo en esta y unos grados debajo. Respecto al rendimiento del producto obtenido, no es tan alto como el esperado a pesar de que la presión alcanzada fuera superior, es decir de 490 psi, sin embargo a pesar de que el isopropanol tiene una temperatura de ebullición de 82.26°C a una atmosfera, genera un rendimiento no tan elevado como Tolueno, el cual tiene una temperatura de ebullición de 111°C a una atmósfera. Los ensayos realizados con tolueno, el tiempo para

estabilizar la reacción es de dos horas, pero al cambiar de solvente por isopropanol esta etapa se prolonga hasta cuatro horas. De acuerdo al procedimiento 3.2.9 al despresurizar el reactor con acetato de plomo, se percibió un aroma característico al Ácido Acético, y la solución saturada que contienen al de Plomo de ser blanca tornó a rosa con precipitado amarillo (ver figura 24).



Figura 24. **Cambio de coloración de la solución saturada de acetato de plomo al ser burbujeada con el gas formado en el seno de la reacción.**

Esto ocurre debido a que en la solución sobresaturada se encuentran disociados en iones el grupo acetato ( $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ) y el plomo ( $\text{Pb}^+$ ) en cationes, al burbujear el gas proveniente de la reacción en la disolución sobresaturada, el cual contiene protones ( $\text{H}^+$ ) provenientes de la reacción, se combinan con el grupo acetato formando ácido acético y por lo tanto la solución cambia de coloración e inmediatamente desprende el aroma característico de este.

No obstante, al abrir el reactor y verter las aguas madres se observa que conservan el mismo aspecto y consistencia como con Tolueno e Hidrógeno; color negro, ligeramente viscosas y con el precipitado negro al fondo del vaso pero también se observa que en la parte de la alícuota presenta una coloración ligeramente verdosa. Se adicionaron 15 mL de Tolueno aproximadamente para arrastrar la mayor parte del producto que se pudiera quedar en las

paredes del reactor y el vaso de precipitado donde se vertieron. En la figura 25, se puede observar la coloración de las aguas madres antes y después de ser lavadas con tolueno.



Figura 25. Vertido y lavado de las aguas madres con tolueno, en las primeras dos imágenes se puede apreciar la coloración verde en la alícuota de la muestra.

Se procedió a centrifugar pero revisándolas cada hora, estas presentan un vire de color de rojo a café. Al secar la muestra en el equipo rotavapor BUCHI R-215 se observan unos residuos semisólidos con apariencia de pequeños cristales en el fondo del matraz, estos se revisan en microscopio óptico y se observa que efectivamente son residuos semisólidos que al evaporar el solvente toman una mayor consistencia (semisólida) sin embargo el producto obtenido tiene una coloración totalmente opaca comparado con las muestras anteriormente tratadas, incluso con metanol. Ver figura 26.



Figura 26. Producto obtenido de la reacción en condiciones “neat” utilizando al isopropanol como fuente de protones de hidrógeno ( $H^+$ ).

El rendimiento para esta reacción es de un 41%, el rendimiento tan bajo se atribuye a que el isopropanol no favorece al hinchamiento óptimo del material, evitando que haya una mayor

interacción entre la superficie del caucho hinchado y el catalizador; por lo tanto, el uso de un alcohol en condiciones “neat” no es tan eficiente.

Para el ensayo numero 10 se preparó en condiciones “neat” pero con trietilsilano como fuente de Hidrógeno y disolvente pero con las mismas cantidades de caucho y catalizador de acuerdo al experimento siete (M<sub>7</sub>). El calentamiento al igual que en el ensayo anterior se utiliza el tipo II (unos grados por encima de la temperatura programada) y se observa que rebasa el grado máximo de calentamiento pero la presión se mantienen constante a 180 psi como límite y se observa que el rendimiento es de un 73.23% (tabla 11), se decide trasvasar las aguas madres una vez despresurizado con acetato de plomo, no ocurre ningún cambio, por lo tanto se trasvasan a los tubos de ensayo y se decide iniciar el proceso de centrifugación (ver imagen 27), al terminar el proceso de centrifugado se observa que el líquido obtenido es de color ámbar, muy similar al obtenido con tolueno, se procede a realizar un lavado con el disolvente tolueno para recuperar la mayor parte de producto que pudiese quedar en las paredes del reactor, vaso de precipitado o bien en el trasvaso de tubos.



**Figura 27. De derecha a izquierda: Las aguas madres obtenidas del ensayo número diez. Residuo restante después del proceso de centrifugación.**

Al terminar el proceso de centrifugado se procede a tomar una muestra para realizar el análisis de RMN y se observa que aun hay señales de Silanos presente en la muestra, esto debido a que

el Trietilsilano libera el protón quedando el Silano como radical y este se une a los sitios en la cadena donde estaban los enlaces azufre, este se une al Níquel y precipita, los ciclos que acompañaban al catalizador quedan en forma radical formando los Tiofenos o Benzotiofenos o bien se unen a la cadena polimérica en los sitios donde habían enlaces azufre. Por otro lado, como se altera la cadena polimérica con la adición de este nuevo grupo pendiente, se decide continuar con la modificación que se indica en el procedimiento 9.3.5 (adición de NaOH y Tolueno). En este paso, la adición del Hidróxido de Sodio (NaOH) es para separar los Silanos de la cadena polimérica, ya que al adicionar Tolueno, se re-disuelve el polímero facilitado su extracción de la solución que contienen a los Silanos y al polímero.

## Análisis de Espectroscopia Magnética Nuclear (RMN)

La técnica de RMN es de las más exactas para evaluar el desarrollo de los sistemas catalíticos de la polimerización. Partiendo del conocimiento que el aumento o disminución de algunas unidades del isómero "cis"-1,4 reflejan una variación notable de las propiedades físico-mecánicas del poli(Isopreno), es decir, un aumento al desgaste, la flexibilidad así como la absorción todo esto cuanto hay una mayor proporción del isómero "trans"-1-4 . Este polímero sintético, contiene los siguientes cuatro tipos de agrupamientos; estructura "cis"-1-4 y "trans"-1-4 (Figura 29) y agrupamiento 1,2 y 3,4 (Figura 28). Los protones de estas unidades estructurales producen picos característicos en los espectros de RMN de alta resolución.

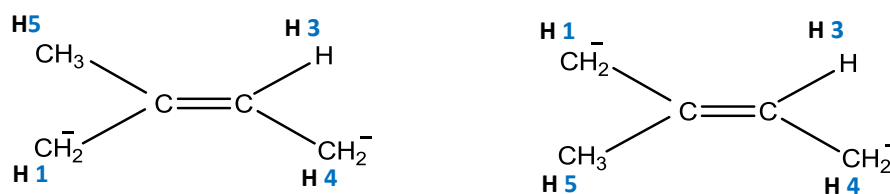


Figura 28. Estructura *cis*-1-4 y *trans*-1-4 del Isopreno<sup>[43]</sup>

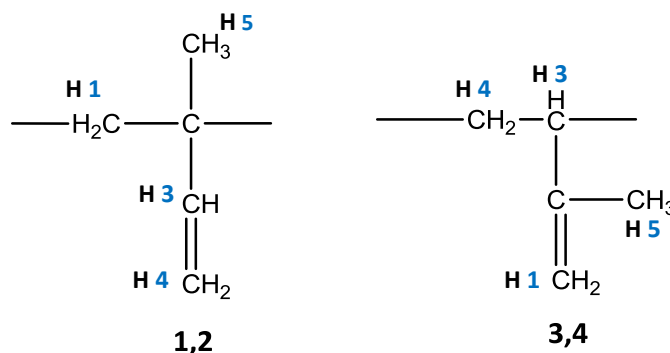


Figura 29. Estructuras de los agrupamientos 1-2 y 3-4 del Isopreno<sup>[43]</sup>

Para fines prácticos, en las discusiones se utilizara la siguiente nomenclatura para los espectros de RMN: para la identificación de protones se utilizara **H1**, **H2**, **H3**, **H4** y **H5**, ver figura 28 y 29.

Para las señales en los espectros de protón se identificaran con letras mayúsculas (**A,B,C,D**) y para los de carbono con minúscula (**a,b,c,d**).

#### *Discusión de $M_7$ ( $H^1$ RMN)*

De acuerdo con los espectros citados por Elena Ceașescu et al.<sup>[60]</sup> se logra determinar la composición isomérica de un copolímero butadieno-isopreno con los cual se identifican los agrupamientos 1,2; 1,4 y 3,4 dentro de las cadenas poliméricas. Estudios posteriores mostraron que el isómero 1,4 muestra una absorción característica a  $\delta$  5.02 -5.08 ppm y sus grupos metilo tienen el desplazamiento químico a  $\delta$  1.67 ppm del desplazamiento en la posición “*cis*” y en la posición “*trans*” a  $\delta$  1.60 ppm. Por otro lado, el isómero 3,4 presenta una señal característica a  $\delta$  4.67 – 4.73 ppm, mientras que el isómero 1,2 presenta absorción en la región correspondiente a 0.92 ppm y 5.30 ppm.

Conforme a los desplazamientos mencionados por Elena Ceașescu et al., las señales características correspondientes al poli(isopreno); encontramos que la señal **A** ubicada a  $\delta$  5.08 ppm corresponde al proton **H3** de la estructura 1,4 de poli(Isopreno), las señales **B** a  $\delta$  1.66 – 1.60 ppm respectivamente son para los protones **H4** y **H1** en posición *cis* y *trans* respectivamente; y las señales **D** y **E** a  $\delta$  0.92 y  $\delta$  5.30 ppm corresponden a los protones **H1** y **H3** del isómero 1,2 (figura 30). Por otro lado, Sato et al.<sup>[62] [63] [64] [65]</sup>; argumentan que el poli(isopreno) muestra tres señales características en la resonancia magnética nuclear de protón, alrededor de  $\delta$  5.1, 2.1 y 1.6 ppm, dichas señales aparecen en el espectro correspondiente a  $M_7$ ; por lo tanto, podemos asegurar que el compuesto que se obtiene como producto de la desvulcanización catalítica con  $Ni[COD]_2$  corresponde al poli(isopreno). Las

señales anteriormente mencionadas corresponden a los protones olefínicos (**H3**), protones del metileno (**H1** y **H4**) y al protón del metil (**H5**) respectivamente de los isómeros *cis* y *trans* 1,4 y la estructura 3,4.

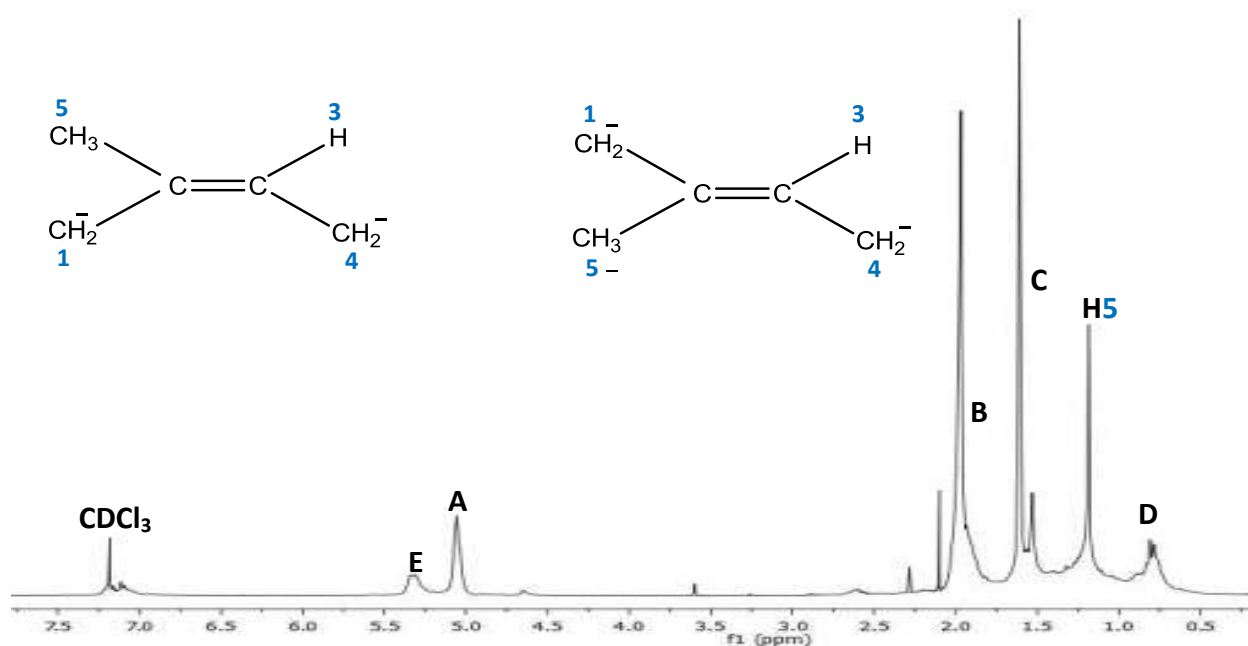


Figura 30.  $^1\text{HRMN}$  correspondiente de Muestra  $\text{M}_7$

Sin embargo como podemos observar, estas se encuentran ligeramente desplazadas a campo alto, esto se puede deber a diversos factores, que van desde la síntesis del material polimérico, el equipo que se utiliza para el análisis y la temperatura a la que se realiza el análisis. De acuerdo las referencias y al análisis realizado por Sato et al., las señales correspondientes al metil de los isómeros que se encuentran presentes en la cadena polimérica, aparecen conforme aumenta el campo magnético, el cual se relaciona con la proporción de los isómeros presentes.

En la figura 30, se observa la primer señal característica, corresponde al metil del isómero *cis* 1,4, después aparece la señal correspondiente al isómero 3,4 y finalmente para el isómero *trans* 1,4; la aparición de singuletes muy anchos conforme aumenta el campo está relacionado con el

orden y el desplazamiento de las señales, esto se debe al traslape de los diferentes protones de cada una de los isómeros y grupos que se encuentran presentes dentro de la cadena polimérica. Respecto a la polimerización que ellos realizan no es controlada, por lo tanto no se puede saber con precisión el tipo de cadenas que tienen en el material resultante, sino solo un promedio. Esto lo demuestra Sato et al. ya que utiliza tres metodologías diferentes para identificar que tipos de isómero se ve favorecido durante la obtención de poli(Isopreno), sin embargo, al igual que los demás autores, sus espectros coinciden con las cuatro señales características de las dos estructuras que se encuentran presentes en mayor proporción, es decir, los isómeros 1,4 *cis*, y 1,4 *trans*, además de las estructuras 3,4 y 1,2.

Sin embargo Tanaka et al. propone un análisis cuantitativo en base a la relación de proporcionalidad que existe entre el número de protones que originan las señales y el área bajo la curva con las señales que aparecen en **B**, debido a que las señales se traslapan no se puede realizar tal análisis para el espectro de la muestra M<sub>7</sub>.

A continuación en la figura 31, se identifican diez señales para la identificación de los isómeros. De acuerdo con Tanaka et al.,<sup>[63]</sup> al determinar la proporción de los isómeros presentes en la muestra es importante identificar las señales características para estos, es decir cuando predomina el isómero *cis* 1,4 se observa un triplete en  $\delta$  5.37, 5.30 y 5.23 ppm y una doble señal a  $\delta$  2.25 - 2.18 ppm o bien un singulete muy ancho a  $\delta$  2.30 - 2.18 ppm. La primera señal se identifica en el espectro con la letra **J**, la cual corresponde al protón H3 mientras que para el protón H4 corresponde la señal **H**, se identifica un doblete entre las cuales corresponden a las señales los respectivamente, esto se debe a que casi todos los metilenos (CH<sub>2</sub>-) tienen un cambio muy pequeño, casi imperceptible, de spin por lo tanto al desacoplarlos para analizarlos

de manera individual dan señales muy similares, ocasionando un traslape, sobre todo en el área alifática, en el campo donde se identifican los picos correspondientes a los protones de la cadena principal del polímero.<sup>[46]</sup> Por lo anteriormente dicho, respecto a la proporción de los picos **E** y **F** (figura 31) podemos deducir que el isómero que está en mayor proporción es *cis*, ya que la señal característica para este isómero se encuentra a  $\delta$  2.024 ppm mientras que la señal característica para el *trans* se encuentra a  $\delta$  1.992 ppm respectivamente; sin embargo, esta señal muestra un pequeño pico del lado derecho el cual se le atribuye a la proporción *trans* que se encuentra a  $\delta$  1.992 ppm.

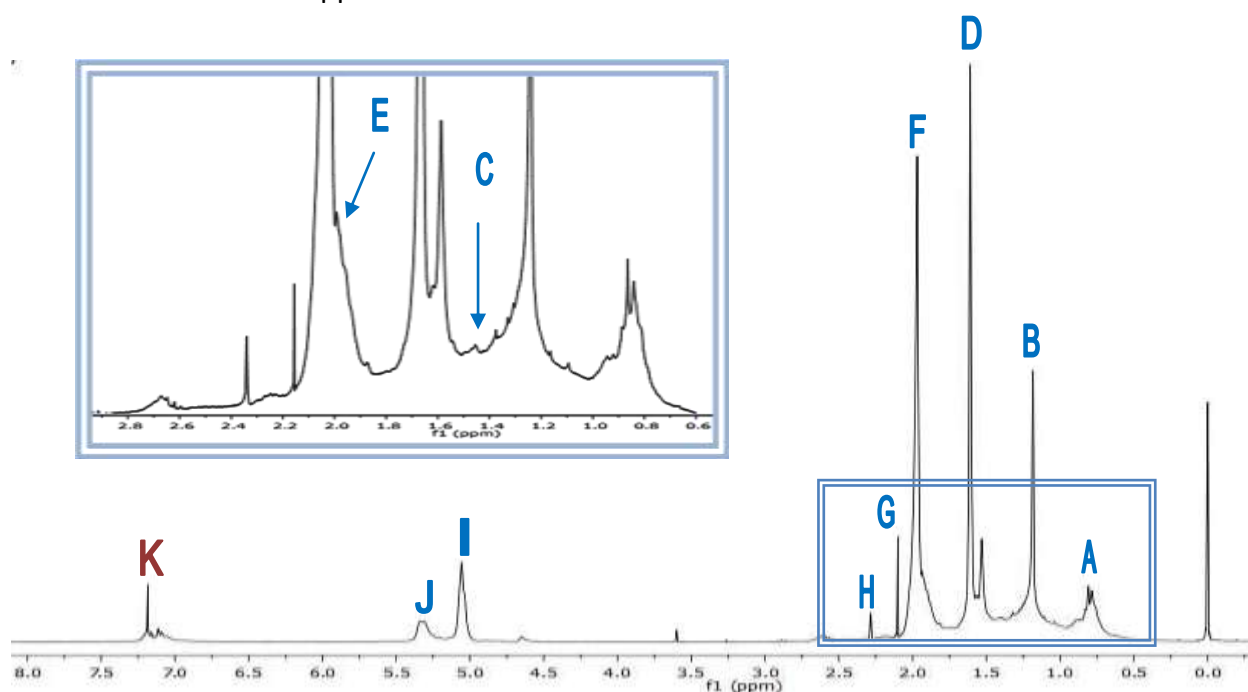


Figura 31. <sup>1</sup>HRMN identificación de señales para Muestra M<sub>7</sub>

Realizar un análisis bajo la curva con respecto a los picos **E** y **D**, es una de las propuestas que realiza Tanaka et al. para deducir el isómero que prevalece en la muestra de manera cualitativa, obteniendo un porcentaje de proporción de estos. Sin embargo Sato et al., sugiere que los protones **H4** correspondientes al isómero *cis* 1,4 y el protón **H3** del grupo 3,4 resuenan en el

mismo campo bajo, alrededor de  $\delta$  2.1 ppm (señal **E** y **F**), esto por los cambio tan imperceptibles de spin que hay al desacoplarlos, es importante tener presente que como solo esperamos observar un solo pico y muy ancho que engloba los protones que están presentes del isómero *cis* y del grupo 3,4, estos últimos pueden estar presentes en mayor proporción a lo largo de la cadena polimérica y no precisamente el isómero *cis* 1,4 como se espera, a esto se le llama una contaminación con los metilos del grupo 3,4.

En la tabla 12 se muestran los desplazamientos químicos obtenidos de las señales de  $H^1$ RMN (300 MHz) correspondientes a los monómeros de las cadenas poliméricas del poli(Isopreno).

Tabla 12. Señales de  $M_7$  para  $^1$ HMNR

| Señale   | Enlace                                   | $\delta H^1$ ppm |
|----------|--|------------------|
| <b>A</b> | <b>H1 1,2</b>                            | 0.92 (brs)       |
| <b>B</b> | <b>H5 1,4 cis</b>                        | 1.240 (S)        |
| <b>C</b> | <b>H4 3,4</b>                            | 1.4 (S)          |
| <b>D</b> | <b>H5 3,4</b>                            | 1.58 (S)         |
| <b>E</b> | <b>H5 1,4 trans</b>                      | 1.65 (S)         |
| <b>F</b> | <b>H1 1,4</b><br><b>H1 cis-trans</b>     | 2.024 (S)        |
| <b>G</b> | <b>H1 1,4 cis</b><br><b>H4 1,4 cis</b>   | 2.15 (S)         |
| <b>H</b> | <b>H3 1,4 trans</b><br><b>H4 1,4 cis</b> | 2.34 (S)         |
| <b>I</b> | <b>H4 3,4</b><br><b>H4 1,2</b>           | 4.7-5.6 (s)      |
| <b>J</b> | <b>H3 1,4 cis</b>                        | 5.4-5.36 (brs)   |
| <b>K</b> | <b>CDCl<sub>3</sub></b>                  | 7.24 (s)         |

La señal **Z** la cual se encuentra a  $\delta$  0.84 - 0.86 ppm, es asignada a los protones de los **H1** y **H4** del isómero *cis* 1,4 y *trans* 1,4 a los cuales se les atribuyen mal formaciones de estos isómeros.

Continuando con el análisis de las señales en el espectro de la figura 33, los picos correspondientes a **A**, **B** y **C**, que aparece a  $\delta$  2.024, 1.587 y 1.239 ppm, corresponden a los protones del metil (**H5**) del isómero *cis* 1,4, 3,4 y *trans* 1,4 respectivamente.

Por otro lado, la señal **H** es característica del protón **H4** correspondiente al metileno del grupo 3,4, cuyo pico se encuentra a  $\delta$  1.455 ppm, este al igual que **D** son casi imperceptibles debido a que el cambio generado al desacoplar el spin es casi imperceptible.

#### *Discusión de M-metOH ( $H^1$ RMN)*

La espectroscopia para los alcoholes, por lo general se observa el pico característico de estos a  $\delta$  5.35 ppm del etanol puro, sin embargo este valor puede ser modificado dependiendo de la concentración, solvente o la temperatura. Para el metanol (figura 32) se estima que el protón del grupo orgánico este a  $\delta$  3.65 ppm mientras que para el  $CH_3$  se encuentra a  $\delta$  3.39 ppm.

El enlace de hidrógeno disminuye la densidad electrónica alrededor del protón y consecuentemente mueve la absorción protónica hacia un campo más bajo. El grado de acoplamiento del enlace de hidrógeno intermolecular se disminuye por la dilución con un solvente no polar y con el aumento de la temperatura.

Por otro lado, con un solvente polar los enlaces de hidrógeno intramoleculares son menos afectados por su medio que por los intermoleculares. La posición relativa de cada pico depende del grado de enlazamiento de hidrógeno de cada protón hidroxílico; el impedimento estérico al enlazamiento de hidrógeno frecuentemente explica la absorción a campo relativamente alto.

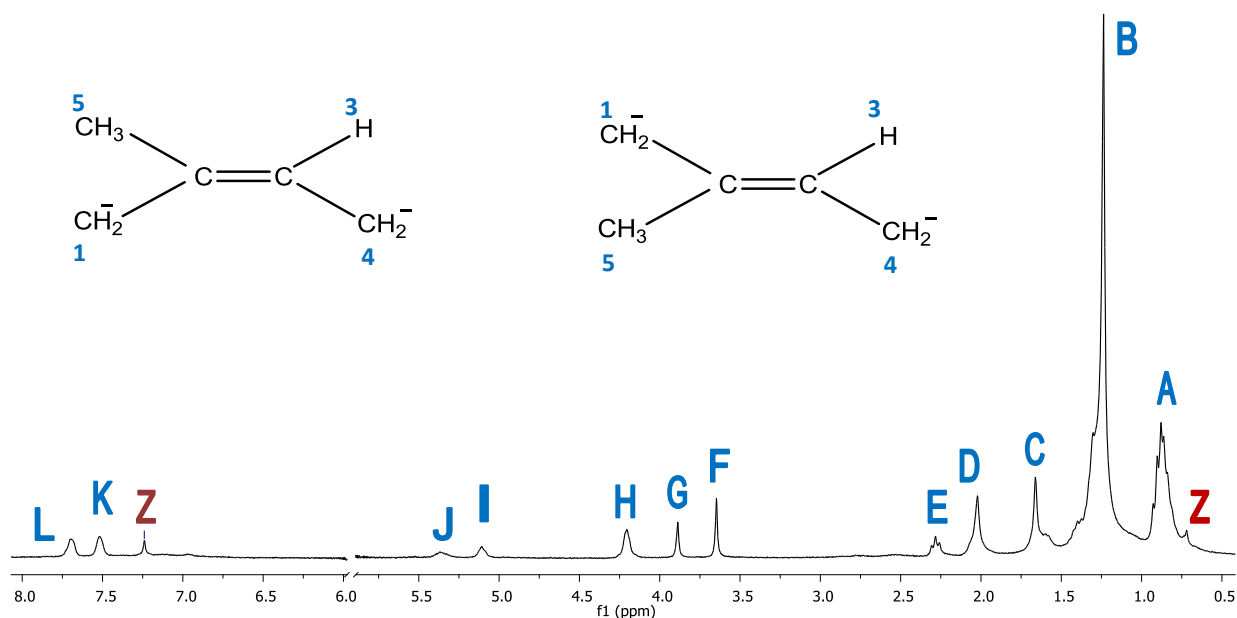


Figura 32.  $^1\text{HRMN}$  identificación de señales para M-metOH.

El espectro de la figura 32, también se realizó con  $\text{CDCl}_3$ , tiene dos desplazamientos identificados como **Z**: el primero a  $\delta$  7.24 ppm y un segundo a  $\delta$  1 ppm. En general las señales para este espectro, son muy anchas y a diferencia de la muestra anterior, habrá un mayor traslape. La señal **A** que se encuentra a  $\delta$  0.879 ppm corresponde los protones **H5** de los grupos del isomero *cis* y *trans* como producto de malformaciones de la cadena polimérica originado por una mala polimerización, aun cuando el proceso que se realizó es una desvulcanización, es de esperarse el incremento de este pico por que este experimento es que obtuvo el menor rendimiento, además, como parte de la reacción se esperaba una gran liberación de protones provenientes del metanol, no obstante la reacción se llevo a cabo pero con una presión muy por debajo de lo esperado. Por lo tanto, se esperan señales muy anchas y desplazadas a campo bajo, además de la aparición de trazas residuales del metanol y tolueno.

Las señales **F** y **G** ubicadas a  $\delta$  3.647 y 3.877 ppm respectivamente corresponden al metanol, mientras que para el tolueno se ubican dos singuletes muy anchos a  $\delta$  7.512 y 7.702 ppm respectivamente (figura 35) asignados como **K** y **L** en el espectro de la figura 32 y 33.

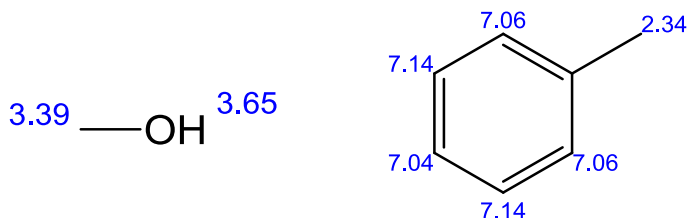


Figura 33. Señal de  $^1\text{H}$ NMR para metanol y tolueno respectivamente.

La señal **B** se asigna al protón **H1** que corresponde a la estructura 1,2 que se encuentra a  $\delta$  1.237 ppm. Es un singulete muy ancho en el cual seguramente se traslapan los protones **H1** provenientes de la cadena mal formada y de la estructura 1,2.

Otra estructura importante en la cadena polimérica es el grupo 3,4 que se encuentra normalmente en mayor proporción al grupo 1,2. Ambos son subproductos de la reacción de polimerización y aparecen como grupos intermedios entre las cadenas *cis* y *trans* 1,4 del polímero. La presencia de ambas estructuras es asignada a la señal **I** ubicada a  $\delta$  5.101 ppm para el protón **H4**.

La señal **C** y **D** son asignadas a los protones **H5** del isómero *cis* y *trans* 1,4 a  $\delta$  1.661 y 2.022 ppm respectivamente, ambas son muy anchas pero **C** presenta un ligero hombro que probablemente sea originado por el traslape de los protones de isómero *trans* 1,4 con el mismo protón **H5** pero de la estructura 3,4. En la tabla 13 se muestran los desplazamientos químicos obtenidos de las señales de  $^1\text{H}$ RMN (300 MHz) correspondientes a los monómeros de las cadenas poliméricas del poli(Isopreno).

Para **E** son asignados dos protones **H1** y **H4** del isómero *cis* y *trans* 1,4 a  $\delta$  2.282 ppm, esta señal es más ancha y con respecto a **B** en menor proporción, es decir con esto se confirma que la reacción realizada con metanol como solvente para hinchar al caucho y como fuente de protón no es la más adecuada para la obtención de cadenas mas uniformes y estructuralmente similares al poli(isopreno).

Tabla 13. Señales de Muestra metOH para H<sup>1</sup>MNR.

| Señal | Enlace   | $\delta$ H1 ppm |
|-------|--|-----------------|
| A     | H5 <i>cis-trans</i> *                              | 0.879 (brs)     |
| B     | H1 1,2   | 1.237 (brs)     |
| C     | H5 <i>cis</i> 1,4                                  | 1.661 (brs)     |
| D     | H5 <i>trans</i> 1,4<br>H5 3,5                      | 2.022 (brs)     |
| E     | H1 <i>cis-trans</i> 1,4<br>H4 <i>cis-trans</i> 1,4 | 2.282(brs)      |
| F     | H1 metanol   | 3.647 (S)       |
| G     | OH metanol   | 3.887 (S)       |
| H     | H3 <i>cis-trans</i> 1,4<br>H4 <i>cis-trans</i> 1,4 | 4.206 (brs)     |
| I     | H4 3,4<br>H4 1,2                                   | 5.101 (brs)     |
| J     | H3 <i>cis</i>                                      | 5.368           |
| K     | Tolueno  | 7.512           |
| L     |  | 7.702           |

\*Debido a las malformaciones en la cadena originadas por la alteración de las condiciones óptimas de reacción (presión) suelen aparecer metilos pero en cadena.

Para los protones **H3** y **H4** se asigna la señal **H** que se encuentra a  $\delta$  4.206 ppm y corresponde a isómero *cis* y *trans* 1,4 ya que presentan un mismo ambiente químico y aunque la diferencia

está en la posición *cis* o *trans* de la otra parte de la estructura, se esperaría una primera señal para el isómero *cis*. Con la aparición de la señal **J** a  $\delta$  5.368 ppm que corresponde al protón **H3** del isómero *cis* 1,4 podemos concluir que aunque la reacción favorece a malformaciones de la cadena polimérica, la gran mayoría de las cadenas que se forman son del tipo *cis*. Consecuentemente, una óptima desvulcanización será reflejada con señales más definidas, es decir, singuletes perfectamente definidos o bien tripletes, dobles tripletes, definidos y no señales anchas con dos o tres picos adicionales al principal

#### *Discusión de M.Isopropanol*

Para el experimento M-Isopropanol, en la figura 35, se asigna la señal **Z** al disolvente utilizado en la preparación de la muestra para el análisis,  $\text{CDCl}_3$ , el cual se localiza a  $\delta$  7.24 ppm. En general las señales para este espectro, son muy similares a la muestra anterior, es decir son muy anchas como resultado del traslape de los protones. La señal **A** que se encuentra a  $\delta$  0.877 ppm corresponde los protones **H5** de los grupos del isómero *cis* y *trans* como producto de malformaciones de la cadena polimérica originado por una mala polimerización, aun cuando el proceso que se realizó es una desvulcanización. A pesar de la presencia notoria de **A**, observamos que en comparación con el espectro del metanol la intensidad es menor, esto es que en este experimento se obtuvo un rendimiento mucho más alto ya que bajo las condiciones establecidas (presión y temperatura) con este alcohol si fué posible alcanzar la presión requerida para la desvulcanización. Por lo tanto, se esperan señales muy anchas y ligeramente desplazadas a campo alto, además de la aparición de trazas residuales del isopropanol y tolueno.

Las señales **F** y **G** ubicadas a  $\delta$  3.646 y 3.888 ppm respectivamente corresponden al isopropanol, mientras que para el tolueno se ubican dos singuletes muy anchos a  $\delta$  7.517 y 7.696 ppm respectivamente (figura 36) asignados como **K** y **L** en el espectro de la figura 35.

La señal **B** se asigna al protón **H1** que corresponde a la estructura 1,2 que se encuentra a  $\delta$  1.241 ppm. Es un singulete muy ancho en el cual seguramente se traslapan los protones **H1** provenientes de la cadena mal formada y de la estructura 1,2 y con los dos metilos del isopropanol.

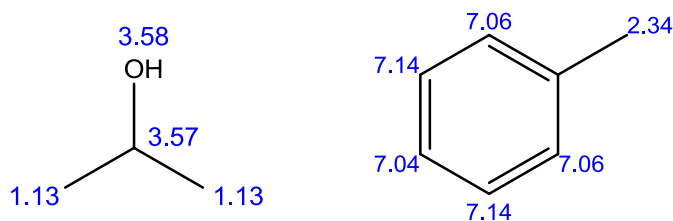


Figura 34. Señales correspondientes a Isopropanol y Tolueno para  $^1\text{H NMR}$

En la figura 34, se observan los desplazamientos asignados a isopropanol y tolueno. Otra estructura importante en la cadena polimérica es el grupo 3,4 que se encuentra normalmente en mayor proporción al grupo 1,2. Ambos son subproductos de la reacción de polimerización y aparecen como grupos intermedios entre las cadenas *cis* y *trans* 1,4 del polímero. La presencia de ambas estructuras (3,4 y 1,2) es asignada a la señal **I** ubicada a  $\delta$  5.111 ppm para el protón **H4**. La señal **C** y **D** son asignadas a los protones **H5** del isómero *cis* y *trans* 1,4 a  $\delta$  1.663 y 2.027 ppm respectivamente, ambas son muy anchas pero **C** presenta un ligero hombro que probablemente sea originado por el traslape de los protones de isómero *trans* 1,4 con el mismo protón **H5** pero de la estructura 3,4. En la tabla 14 se muestran los desplazamientos químicos

obtenidos de las señales de  $H^1$ RMN (300 MHz) correspondientes a los monómeros de las cadenas poliméricas del poli(Isopreno).

Tabla 14. Señales de Muestra M-Isopropanol

| Señal | Enlace                                 | $\delta$ H1 ppm |
|-------|--|-----------------|
| A     | H5 cis-trans*                          | 0.877 (brs)     |
| B     | H1 1,2                                 | 1.241 (brs)     |
| C     | H5 cis 1,4                             | 1.663 (brs)     |
| D     | H5 trans 1,4<br>H5 3,4                 | 2.027 (brs)     |
| E     | H1 cis- trans 1,4<br>H4 cis- trans 1,4 | 2.282(brs)      |
| F     | H1 isopropanol                         | 3.646 (S)       |
| G     | OH isopropanol                         | 3.888 (S)       |
| H     | H3 cis-trans 1,4<br>H4 cis-trans 1,4   | 4.210 (brs)     |
| J     | H4 3,4<br>H4 1,2                       | 5.111 (brs)     |
| K     | H3 cis                                 | 5.367           |
| L     | Tolueno                                | 7.517           |
| M     |  | 7.696           |

Para **E** son asignados dos protones **H1** y **H4** del isómero *cis* y *trans* 1,4 a  $\delta$  2.282 ppm, esta señal es más ancha y con respecto a **B** en menor proporción, es decir con esto se confirma que la reacción realizada con isopropanol como solvente para hinchar al caucho y como fuente de protón es más efectiva que metanol para la obtención de cadenas mas uniformes y estructuralmente similares al poli(isopreno) bajo condiciones “neat”.

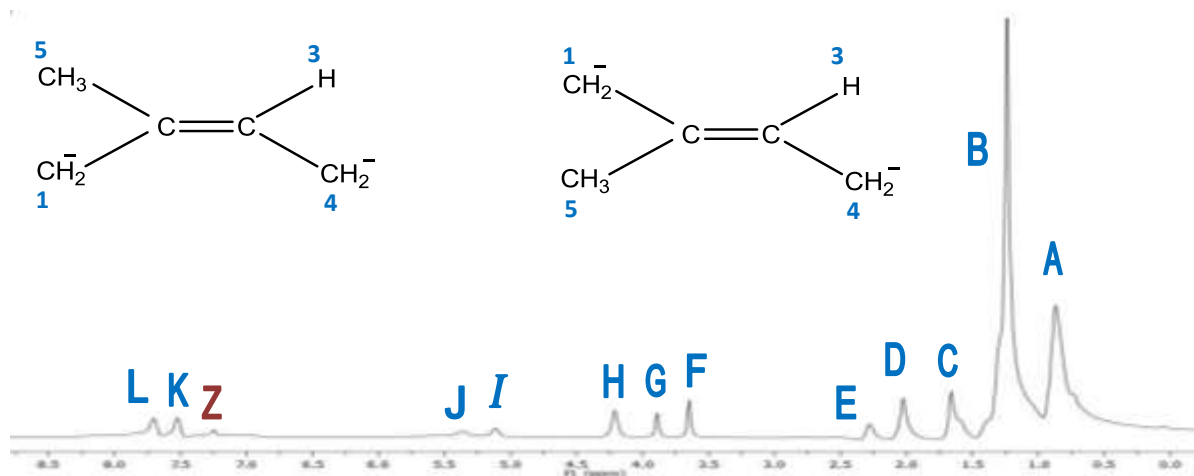


Figura 35.  $^1\text{HRMN}$  identificación de señales para Muestra M-Isopropanol

Para los protones **H3** y **H4** se asigna la señal **H** que se encuentra a  $\delta$  4.210 ppm y corresponde a isómero *cis* y *trans* 1,4 ya que presentan un mismo ambiente químico y aunque la diferencia está en la posición *cis* o *trans* de la otra parte de la estructura, se esperaría una primera señal para el isómero *cis*. Con la aparición de la señal **J** a  $\delta$  5.367 ppm que corresponde al protón **H3** del isómero *cis* 1,4 podemos concluir que aunque la reacción favorece a malformaciones de la cadena polimérica, la gran mayoría de las cadenas que se forman son del tipo *cis*. No obstante, caber resaltar que el uso de técnicas en las cuales implica el menor o uso de mezcla de solventes en reacciones de desulfuración es una contribución importante que impacta con el medio ambiente además simplifica pasos durante la reacción. Cabe mencionar que es importante mejorar la técnica de purificación o extracción de los solventes para obtener espectros en los cuales el proceso de desulfuración, será reflejado con señales más definidas, es decir, singuletes perfectamente definidos o bien tripletes, dobles tripletes, definidos y no señales anchas con dos o tres picos adicionales al principal.

### Discusión de M.Trietilsilano

Respecto al espectro correspondiente al experimento M-Trietilsilano, podemos observar ocho señales características, dentro de las cuales, aún se pueden apreciar las señales traslapadas, entre el trietilsilano y el isómero *cis* y *trans* 1,4. No obstante, ha disminuido la intensidad del ruido, además la aparición de nuevos picos procedentes del trietilsilano que son asignados como **A** y **B** ubicados a  $\delta$  0.526 y 0.928 ppm (figura 36). Respecto al disolvente utilizado en la preparación de la muestra para el análisis,  $\text{CDCl}_3$ , el cual se localiza a  $\delta$  7.24 ppm se asigna la señal con la formula de este. Para tolueno, encontramos señales asignadas como **J** y **K** a  $\delta$  7.078 y 7.197 ppm respectivamente.

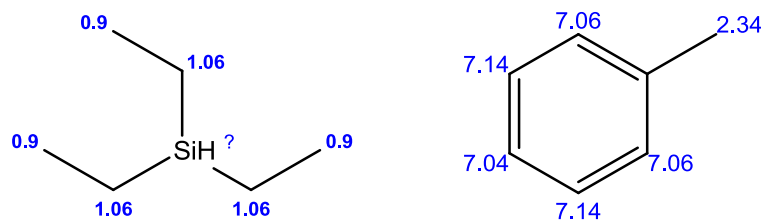


Figura 36. Señales correspondientes a Trietilsilano y Tolueno para  $^1\text{H}$ NMR

Las señales para este espectro, no son similares a las muestras anterior ya que se encuentran desplazadas a campo bajo, son muy anchas como resultado del traslape de los protones pero están en una proporción menor con respecto a las señales para el trietilsilano, esto significa que el lavado exhaustivo y las extracciones realizadas no fueron suficientes para eliminar los residuos de silanos presentes en la muestra. La señal **A** que se encuentra a  $\delta$  0.928 ppm traslapa con los protones **H5** de los grupos del isómero *cis* y *trans* como producto de malformaciones de la cadena polimérica originado por una mala polimerización, aun cuando el proceso que se realizó es una desvulcanización. No se puede realizar una comparación con los

espectros anteriores, porque se encuentran en mayor proporción los silanos provocando una disminución en la intensidad de las señales principales del poli(isopreno). Ver figura 37. Sin embargo aparecen algunas de las principales señales desplazadas a capo bajo por efecto de la presencia de los silanos. Cabe destacar que en este experimento se obtuvo el mejor rendimiento pero esto es por el exceso de silanos presentes en la muestra final.

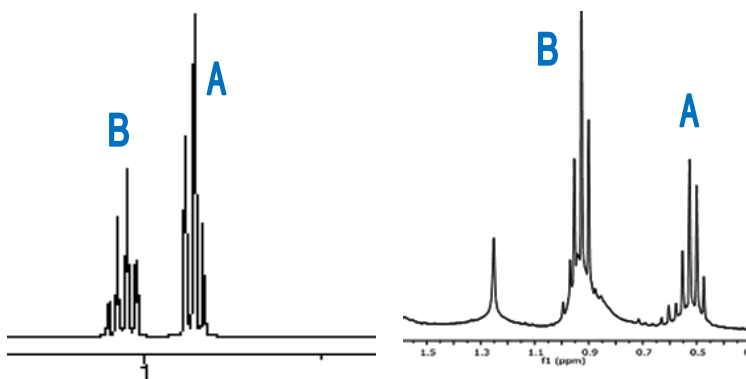


Figura 37. <sup>1</sup>HRMN comparación de señales para Trietilsilano y Muestra M-Trietilsilano.

En la figura 38, se observa la señal **C** se asigna al protón **H1** que corresponde a la estructura 1,2 que se encuentra a  $\delta$  1.252 ppm. Es un singlete muy ancho en el cual seguramente se traslapan los protones **H1** provenientes de la cadena mal formada y de la estructura 1,2 y con los dos metilos del isopropanol.

Otra estructura importante en la cadena polimérica es el grupo 3,4 que se encuentra normalmente en mayor proporción al grupo 1,2. Ambos son subproductos de la reacción de polimerización y aparecen como grupos intermedios entre las cadenas *cis* y *trans* 1,4 del polímero. La presencia de ambas estructuras (3,4 y 1,2) es asignada a la señal **G** ubicada a  $\delta$  4.699 ppm para el protón **H4**.

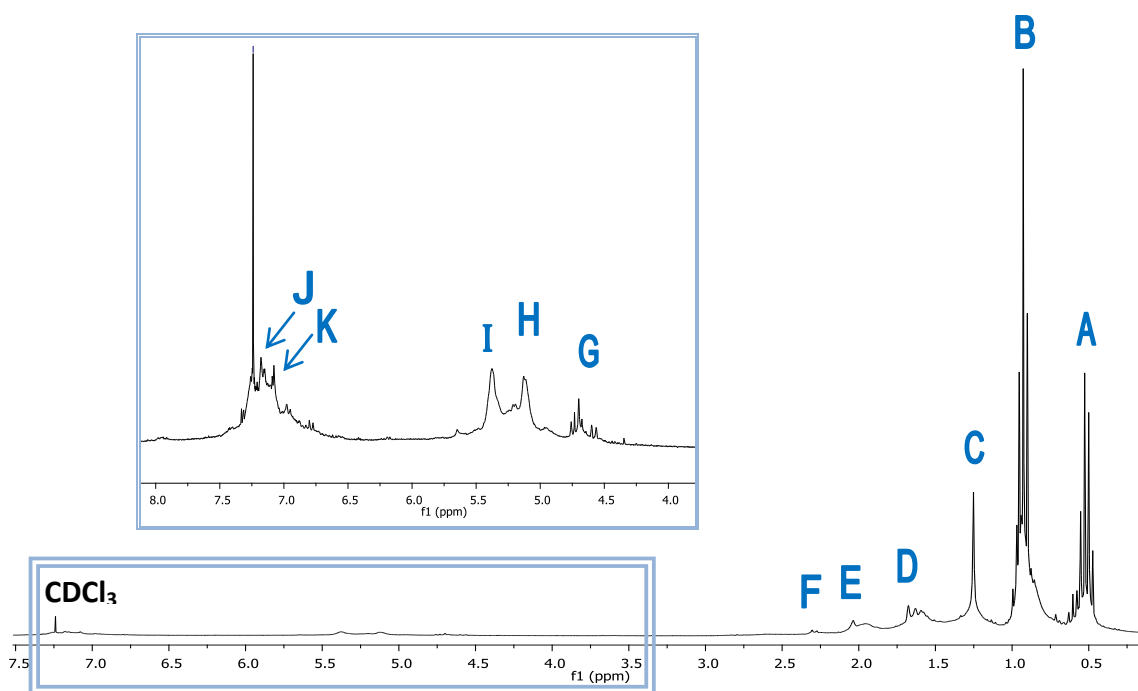


Figura 38.  $^1\text{H}$ RMN identificación de señales para Muestra M-Trietilsilano.

La señal **D** es asignada a los protones **H5** del isómero *cis* 1,4, el grupo 3,4 y *trans* 1,4 a  $\delta$  1.254 - 1.677 ppm, son tres singuletes diminutos y anchos en los cuales probablemente hay traslape de los protones de isómero *trans* 1,4 con el mismo protón **H5** pero de la estructura 3,4, además del desplazamiento provocado por la abundante presencia de los silanos. En la tabla 15 se muestran los desplazamientos químicos obtenidos de las señales de  $^1\text{H}$ RMN (300 MHz) correspondientes a los monómeros de las cadenas poliméricas del poli(Isopreno).

Para **E** y **F** se asignan dos protones **H1** y **H4** del isómero *trans* y *cis* 1,4 a  $\delta$  2.036 y 2.304 ppm respectivamente. Ambas señales son diminutas y anchas.

Las señales asignadas a protones **H3** se encuentran ligeramente desplazadas a campo alto, por efecto de la presencia de los silanos, esta señal es asignada como **H**, se encuentra a  $\delta$  5.112 ppm y corresponde a los isómeros *cis* y *trans* 1,4 ya que presentan un mismo ambiente químico

y la diferencia es casi nula. El protón **H3** del isómero *cis* 1,2 es asignado como **I** a  $\delta$  5.380 ppm en esta señal hay un traslape de con el mismo protón pero de los isómeros *cis* y *trans* 1,4.

Tabla 15. Señales de Muestra M-Trietilsilano

| Señal | Enlace   | $\delta$ H1 ppm       |
|-------|--|-----------------------|
| A     | H3 trietilsilano<br>H5 <i>cis-trans</i> *          | 0.526 (brs)           |
| B     | H2 trietilsilano                                   | 0.928 (brs)           |
| C     | H1 1,2   | 1.252 (brs)           |
| D     | H5 <i>cis</i> 1,4<br>H5 <i>cis</i> 1,4<br>H5 3,4   | 1.254- 1.677<br>(brs) |
| E     | H1 <i>cis</i> 1,4<br>H4 <i>cis</i> 1,4             | 2.036(brs)            |
| F     | H1 <i>trans</i> 1,4<br>H4 <i>trans</i> 1,4         | 2.304 (S)             |
| G     | H4 3,4   | 4.699 (S)             |
| H     | H3 <i>cis-trans</i> 1,4<br>H4 <i>cis-trans</i> 1,4 | 5.112 (brs)           |
| I     | H3 1,2 3,4<br>H4 1,2 3,4                           | 5.380 (s)             |
| J     | Tolueno  | 7.078 (brs)           |
| K     |  | 7.197 (brs)           |

Podemos concluir que aunque la reacción favorece a malformaciones de la cadena polimérica, la gran mayoría de las cadenas que se forman son del tipo *trans*. No obstante, cabe resaltar que el uso de técnicas en las cuales implica el menor o uso de mezcla de solventes en reacciones de desulfuración es una contribución importante que impacta con el medio ambiente además simplifica pasos durante la reacción. También es importante mejorar la técnica de purificación o extracción de los solventes para obtener espectros en los cuales el proceso de desvulcanización, será reflejado con señales más definidas, es decir, singuletes perfectamente

definidos o bien tripletes, dobles tripletes, definidos y no señales anchas con dos o tres picos adicionales al principal.

*Discusión de  $M_7$  ( $^{13}\text{CRMN}$ )*

Para fines prácticos, en las discusiones se utilizara la siguiente nomenclatura para los espectros de RMN: para la identificación de carbono se utilizara **C1**, **C2**, **C3**, **C4** y **C5**, ver figura 39 y 40.

Para las señales en los espectros de protón se identificarán con letras minúsculas (**a,b,c,d**).

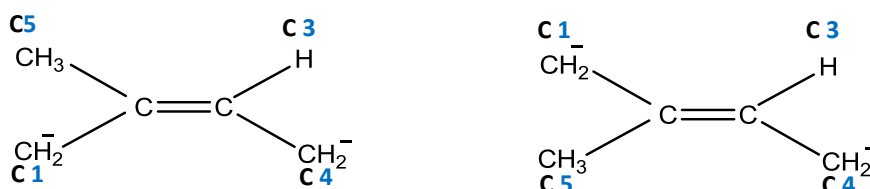


Figura 39. Estructura *cis-1-4* y *trans-1-4* del Isopreno<sup>[43]</sup>

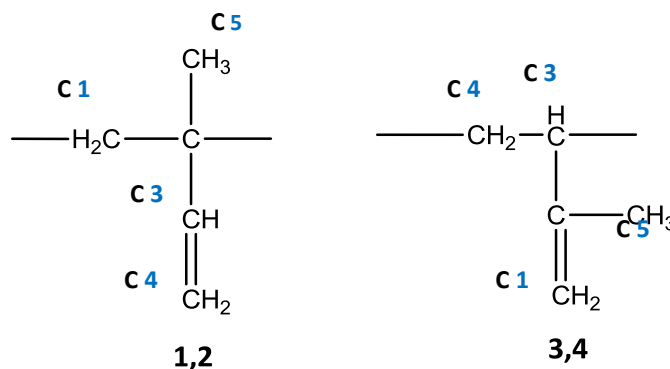


Figura 40. Estructuras de los agrupamientos 1-2 y 3-4 del Isopreno<sup>[43]</sup>

Respecto al espectro de  $^{13}\text{CRMN}$ , en la figura 42, podemos apreciar a 77. 24 ppm el triplete para el cloroformo deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) en el cual fue disuelta la muestra. Adicional señal intensa para Tolueno a 22.928 ppm no se pueden discernir por que el ruido traslapa la intensidad de las

señales, pero se propone que dentro del ruido se encuentra una señal faltante de Tolueno, para asegurar la presencia de estos, puesto que existen dos señales muy intensas características.

(Ver figura 41)

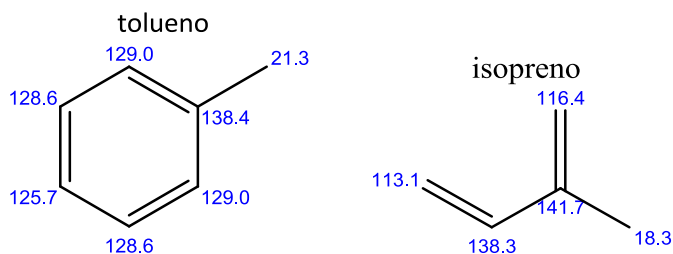


Figura 41. Señales de carbono para tolueno, isopreno, Chem Bio.

En la figura 42, las señales ubicadas en la zona alifática; la señal **a** que está ubicada a  $\delta$  1.247 ppm es asignada al **C5** del grupo 1,2. <sup>[61]</sup><sup>[62]</sup> Hay una serie de señales entre 14.300 y 14.800 ppm pero la que destaca es la señal **b**, que se encuentra a  $\delta$  14.356 ppm y corresponde al **C5** del isómero *cis* 1,4, la señal **c** que está a  $\delta$  16.76 ppm corresponde al **C5** del isómero *trans* 1,4 y la señal **d** ubicada en  $\delta$  19.62 ppm se asigna a **C5** del grupo 3,4.

La señal **e** ubicada a  $\delta$  23.66 ppa, esta asignada a dos señales: **C1** y **C4** de los isómeros *cis* 1,4 y *trans* 1,4 ya que sus desplazamientos químicos son mínimos por lo tanto generan un solo pico. A  $\delta$  26.621 ppm la señal **f** corresponde al **C4** del isómero *cis* 1,4, la señal **j** ubicada en  $\delta$  32.425 ppm es para el **C1** del mismo isómero. Mientras que, para el isómero *trans*, la señal **i** a  $\delta$  32.202 ppm corresponde a **C1**, la señal **g** a  $\delta$  27.628 ppm corresponde al **C4** del mismo isómero y la señal **h** ubicada a  $\delta$  29.929 ppm esta asignada al **C4** del grupo 3,4.

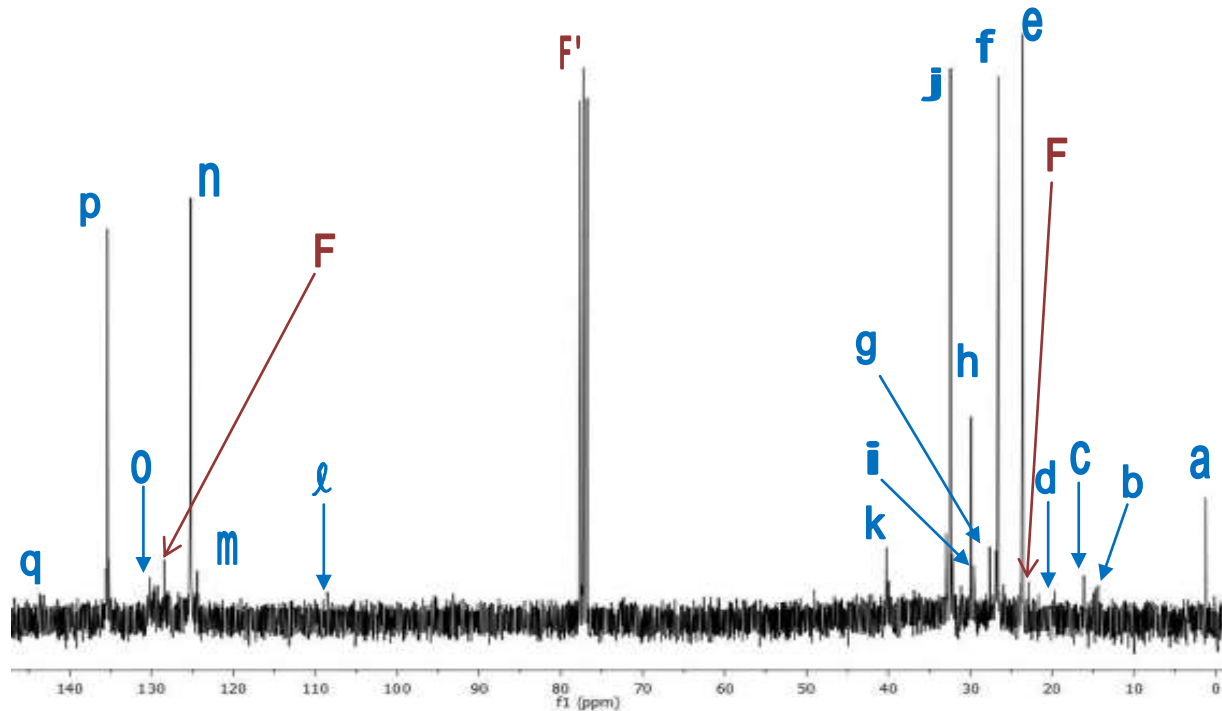


Figura 42.  $^{13}\text{C}$ RMN correspondiente de Muestra M<sub>7</sub>

La señal **k** para **C2** ubicada a  $\delta$  40.266 ppm corresponde al grupo 3,4 y para **C4** del mismo grupo, se asigna la señal **l** a  $\delta$  108.52 ppm la cual traslapa con el **C4** del grupo 1,2. A continuación en la tabla 16 podemos observar la tabla con las señales y los desplazamientos de cada una de las señales registradas en la figura 42. Las señales **n** y **m** las cuales están asignadas a  $\delta$  125.241 y 124.423 ppm respectivamente, corresponden a **C3** del isómero *cis* 1,4. La señal **o** es asignada al **C2** la cual está ubicada a  $\delta$  130.250 ppm, de igual manera, para **p** esta para  $\delta$  135.420 ppm y corresponde a **C2** del *trans* 1,4 y la señal **q** corresponde al **C3** de los grupos 3,4 y 1,2 a  $\delta$  146.775 ppm, **q** corresponde al proton C3 del isomer *trans* 1,4 y traslapa con el proton C3 del grupo 3,4.

Tabla 16. Señales de M<sub>7</sub> para C<sup>13</sup>MNR

| Enlace | Enlace $\delta$            | C <sup>13</sup> ppm |
|--------|----------------------------|---------------------|
| a      | C5 1,2                     | 1.247               |
| b      | C5 cis 1,4                 | 14.356              |
| c      | C5 trans 1,4               | 16.121              |
| d      | C5 3,4                     | 19.620              |
| e      | C1 cis - trans<br>C4 trans | 23.660              |
| f      | C4 cis                     | 26.621              |
| g      | C4 trans                   | 27.628              |
| h      | C4 3,4                     | 29.929              |
| i      | C1 cis 1,4                 | 32.202              |
| j      | C1 cis                     | 32.425              |
| k      | C2 3,4                     | 40.266              |
| l      | C4 3,4<br>C4 1,2           | 108.520             |
| m      | C3 cis                     | 124.423             |
| n      | C3 trans                   | 125.241             |
| o      | C2 3,4                     | 130.258             |
| p      | C2 trans                   | 135.420             |
| q      | C3 3,4 -1,2                | 146.775             |

#### Discusión de M<sub>-metOH</sub> (<sup>13</sup>CRMN)

Para el espectro de la muestra M-metOH, en la figura 43, podemos apreciar el triplete a  $\delta$  77. 24 ppm el triplete para el cloroformo deuterado (CDCl<sub>3</sub>) en el cual fue disuelta la muestra. El espectro de resonancia contiene ruido, por lo que no es posible identificar las señales encontradas en el espectro anterior, esto puede ser debido a la contaminación del solvente o

del mismo caucho además del tiempo total de corrida en el equipo, en este caso un factor importante es la preparación de la muestra ya que esta se encuentra a menor proporción las señales de la muestra con respecto al  $\text{CDCl}_3$ .

En la figura 45 se observa la asignación de las principales señales. Los primeros dos singuletes son asignados como: **a** para el **C5** del isómero *cis* 1,4 a  $\delta$  14.209 ppm y para el *cis* 1,4 la señal **b** corresponde al **C4** a  $\delta$  29.846 ppm, sin embargo, se aprecian una serie de señales no tan intensas las cuales se presumen son para **C2** y **C4** de isómero *trans* 1,4, el grupo 3,4 y 1,2, como anteriormente se explicó, debido a los desplazamientos químicos imperceptibles que estas estructuras presentan ya que el ambiente químico que están presentando son muy similares generan un traslape entre estas.

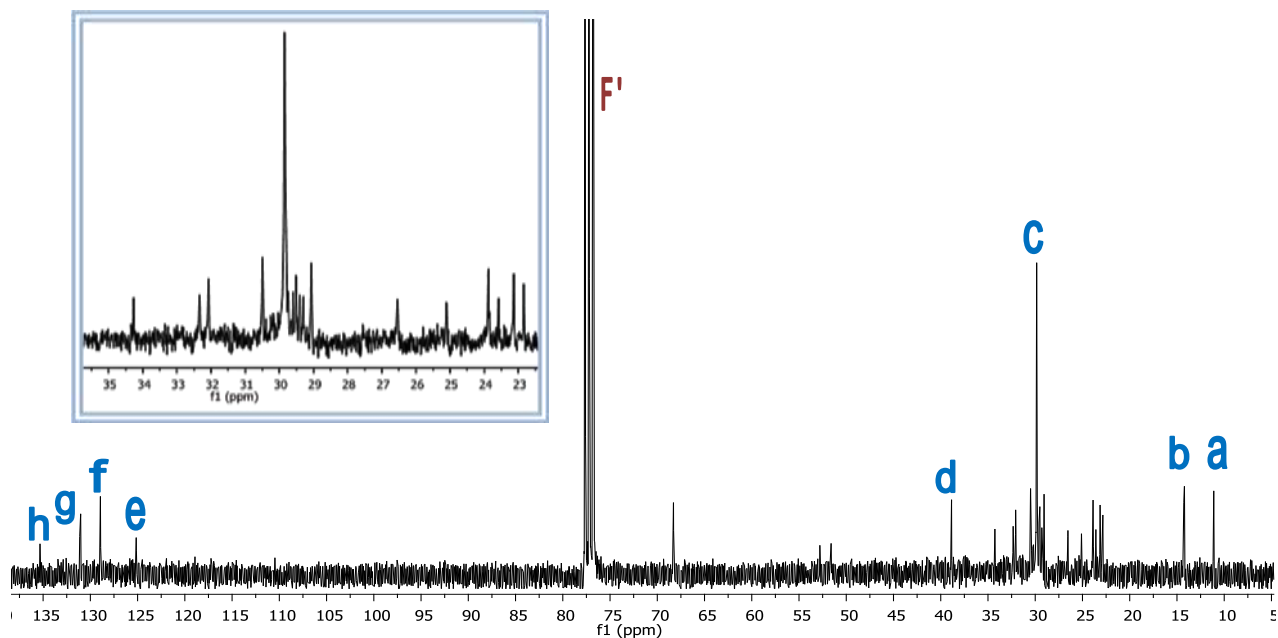


Figura 43.  $^{13}\text{C}$ RMN correspondiente de Muestra M-metOH

A continuación en la tabla 17 podemos observar la tabla con las señales y los desplazamientos de cada una de las señales registradas en la figura 43.

Tabla 17. Señales  $C^{13}$ RMN de M-metOH

| Señal | Enlace              | $\delta^{13}C$ ppm |
|-------|---------------------|--------------------|
| a     | C5 trans            | 11.122             |
| b     | C5 cis              | 14.292             |
| c     | C4 cis<br>C4 ttrans | 29.860             |
| d     | C1 cis              | 38.818             |
| e     | C3 cis              | 125.161            |
| f     | C3 trans            | 128.936            |
| g     | C2 3,4              | 131.142            |
| h     | C2 cis- trans       | 135.539            |
| F'    | CDCl <sub>3</sub>   | 77.23              |

Para **c** se ubican dos señales para **C4** del isómero *cis* y *trans* 1,4 a  $\delta$  29.860 ppm. La señal **d** se encuentra a  $\delta$  38.818 ppm es el pico más intenso. La señal **e** ubicada a  $\delta$  125.161 ppm corresponde al **C3** del isómero *cis* 1,4 y para el isómero *trans* 1,4 se asigna **f** a  $\delta$  128.936 ppm. Para los carbonos **C2** del isómero *cis* y *trans*, se encuentran traslapados en la señal **h** a  $\delta$  135.539 ppm, para el carbono **C2** correspondiente al grupo 3,4 se encuentra a  $\delta$  131.142 ppm y se le asigna la señal **g**.

#### Discusión de M.Isopropanol ( $^{13}C$ RMN)

De acuerdo con el espectro de la figura 46, se asignan las señales **d** para **C7** de tolueno a  $\delta$  22.815 ppm y para los carbonos **C2** y **C1** de isopropanol **l** a  $\delta$  26.510 ppm y **g** a  $\delta$  38.834 ppm, el resto de la señales de los metilenos en el anillo aromático se encuentran en **o** y **n** a  $\delta$  125.131 ppm y  $\delta$  128.990 ppm. Ver figura 44. Las asignaciones de acuerdo a la estructura del

isopropanol y tolueno, se muestran en la figura 45, dichas asignaciones también aparecen en el espectro de la figura 44.

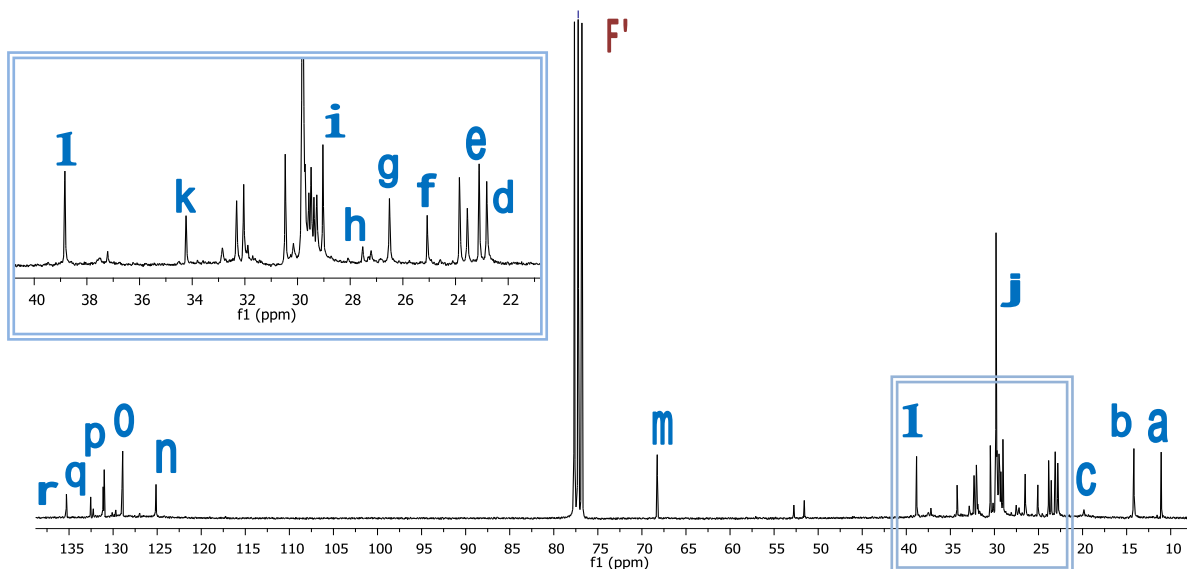


Figura 44.  $C^{13}$ RMN correspondiente de Muestra M-Isopropanol

En la figura 44, se asignan: **a**, **b**, **c** y **e** para el carbono **C5** de los isómeros *trans* 1,4 a  $\delta$  11.080 ppm, *cis* 1,4 a 14.177 ppm, la estructura 3,4 a  $\delta$  19.936 ppm y 1,2 a  $\delta$  23.102 ppm respectivamente. En relación a los carbonos **C4** de los isómeros *trans* y *cis* 1,4 se asigna la señal **f** a  $\delta$  25.011 y **h** a  $\delta$  27.510 ppm y para **C1** de estos mismos isómeros se asigna **i** a 29.035 ppm y **j** a 29.818 ppm. Las asignaciones para el espectro M-isopropanol, se observan en la tabla 18.

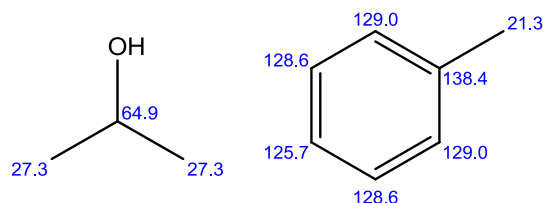


Figura 45. Señales de  $^{13}C$ NMR para el isopropanol y tolueno.

En la región de 125 a 135 ppm, se asignan la señal **p** en la cual traslapan dos picos para carbono **C3** de los isómeros *cis* y *trans*, estos aparecen en la zona de  $\delta$  131.128 ppm, sin embargo también se aprecian en menor proporción un pico para **C3** pero de las estructuras 3,4 y 1,2. La señal **q** y **r** son asignadas para **C2** de los isómeros *cis* y *trans*, y para la estructura 3,4 a  $\delta$  132.545 ppm y  $\delta$  135.297 ppm.

Tabla 18.  $C^{13}$ RMN de M- Isopropanol

| Señal    | Enlace                | $\delta C^{13}$ ppm |
|----------|-----------------------|---------------------|
| <b>a</b> | <b>C5 trans</b>       | 11.080              |
| <b>b</b> | <b>C5 cis</b>         | 14.177              |
| <b>c</b> | <b>C5 3,4</b>         | 19.936              |
| <b>d</b> | <b>Tolueno C7</b>     | 22.815              |
| <b>e</b> | <b>C5 1,2</b>         | 23.102              |
| <b>f</b> | <b>C4 trans</b>       | 25.011              |
| <b>g</b> | <b>C2 isopropanol</b> | 26.510              |
| <b>h</b> | <b>C4 cis</b>         | 27.510              |
| <b>i</b> | <b>C1 cis</b>         | 29.035              |
| <b>j</b> | <b>C1 trans</b>       | 29.818              |
| <b>k</b> | <b>C1 cis</b>         | 34.234              |
| <b>l</b> | <b>C1 trans</b>       | 38.834              |
| <b>m</b> | <b>C1 isopropanol</b> | 68.259              |
| <b>n</b> | <b>tolueno</b>        | 125.131             |
| <b>o</b> | <b>tolueno</b>        | 128.990             |
| <b>p</b> | <b>C3 cis – trans</b> | 131.128             |

|          |                         |         |
|----------|-------------------------|---------|
| <b>q</b> | <b>C2 cis - trans</b>   | 132.545 |
| <b>r</b> | <b>C2 3,4</b>           | 135.297 |
| <b>F</b> | <b>CDCl<sub>3</sub></b> | 77.23   |

Para las reacciones realizadas con metano e isopropanol de acuerdo con los espectros de CNMR muestran que no solamente se lleva a cabo la desvulcanización, si no que debido a su atmosfera altamente reactiva, por la alta donación de protones de los alcoholes, el producto obtenido como resultado de la reacción tiende a tener un incremento de malformaciones en la cadena polimérica, esto porque no se tiene un control sobre la cantidad de protones que se puedan donar y por lo tanto la presión dentro del reactor disminuye y se mantiene inestable provocando que la gran mayoría de las cadenas que se mantengan de manera uniforme. Cabe mencionar que es importante mejorar la técnica de purificación o extracción de los solventes para obtener espectros con señales más definidas, a fin de poder identificarlas del resto. Es importante resaltar que el uso de técnicas en las cuales implica el menor o uso de mezcla de solventes en reacciones de desulfuración es una contribución importante que impacta con el medio ambiente además simplifica pasos durante la reacción. También

#### *Discusión de M.Trietilsilano (<sup>13</sup>CRMN)*

En la figura 47, destacan dos señales características para los **C1** y **C2** del trietilsilano asignados a  $\delta$  6.522 ppm como **a** y  $\delta$  6.815 ppm para **b** respectivamente. Como anteriormente se explicó, debido a los desplazamientos químicos imperceptibles que estas estructuras presentan ya que el ambiente químico que están presentan son muy similares generan un traslape entre estas.

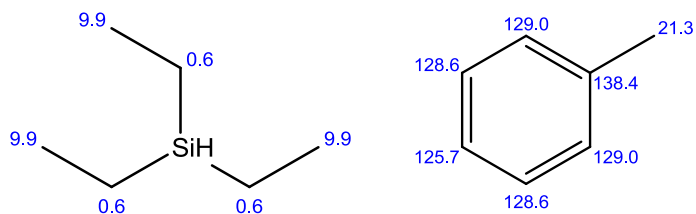


Figura 46. Señales de  $^{13}\text{C}$ NMR para el alcohol trietilsilano y tolueno

En la figura 46 se puede observar las señales para carbono del trietilsilano y tolueno. La asignación para **C5** es el caso, ya que estas aparecen a  $\delta$  14.355 ppm para las estructuras *cis* 1,4, *trans* 1,4 y los grupos 3,4 y 1,2 son asignadas en **c**. Para la señal corresponde al **C4** del isómero *cis* 1,4, a  $\delta$  23.703 ppm se asigna la señal **e**, mientras que para *trans* 1,4 corresponde **d**  $\delta$  22.944 ppm. Para identificar **C1** de las estructuras *cis* 1,4, *trans* 1,4, se asigna a  $\delta$  29.555 ppm **f** y a  $\delta$  32.179 ppm **g**.

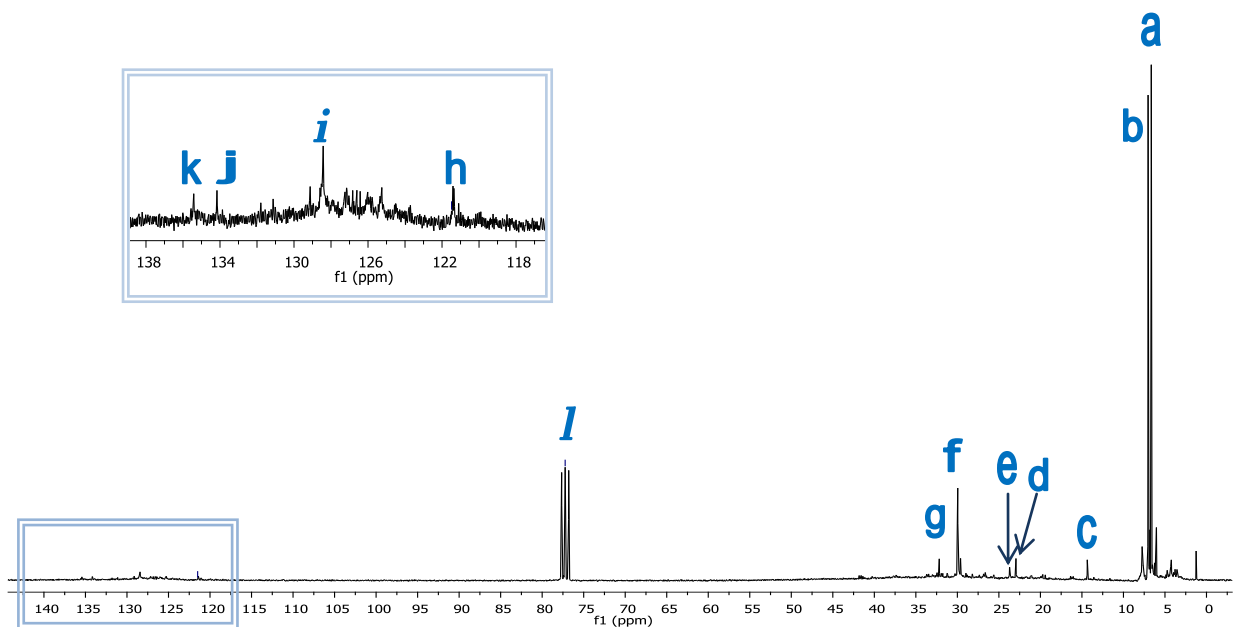


Figura 47.  $^{13}\text{C}$ CRMN correspondiente de Muestra  $\text{M}_{\text{Et}_3\text{SiH}}$

En la tabla 19 podemos observar la tabla con las señales y los desplazamientos de cada una de las señales asignadas en la figura 47. Las señales para **C3** que se encuentran de 120 a 140 ppm corresponden a las estructuras *cis* 1,4, *trans* 1,4 y los grupos 3,4 y 1,2; estas señales son muy diminutas por el excedente de trietilsilano en la muestra. Como se observan en los espectros de RMN de carbono y protón para este experimento, la gran mayoría de las cadenas que prevalecen son del tipo *trans*. Sin embargo, es muy importante mejorar la técnica de purificación o extracción de los solventes para obtener espectros en los cuales el proceso de desulcanización, será reflejado con señales más definidas, es decir, singuletes perfectamente definidos o bien tripletes, dobles tripletes, definidos y no señales anchas con dos o tres picos adicionales al principal.

Tabla 19.  $C^{13}$ RMN de M- Trietilsilano

| Señal | Enlace                                       | $\delta^{13}C$ ppm |
|-------|--|--------------------|
| a     | C1 trietilsilano                             | 6.575              |
| b     | C2 trietilsilano                             | 6.815              |
| c     | C5 <i>cis</i> - <i>trans</i><br>C5 3,4 – 1,2 | 14.355             |
| d     | C4 <i>trans</i>                              | 22.944             |
| e     | C4 <i>cis</i>                                | 23.703             |
| f     | C1 <i>cis</i>                                | 29.555 – 29.916    |
| g     | C1 <i>trans</i>                              | 32.179             |
| h     | C3 <i>cis</i> - <i>trans</i>                 | 121.359            |
| i     | tolueno                                      | 128.409            |
| j     | C2 <i>cis</i> - <i>trans</i>                 | 134.177            |
| k     | C3 3,4<br>C3 1,2                             | 135.386            |
| l     | CDCl <sub>3</sub>                            | 77.23              |

### Subproducto, Residuo Solido

Como parte de los diferentes tratamientos aplicados a la muestra se obtuvieron dos productos, el principal que se encontraba en disolución acuosa y el segundo en forma de precipitado negro e insoluble. En este apartado se plantean la discusión de las micrografías realizadas a estos residuos comparándolos con la micrografía correspondiente a la muestra sin tratamiento alguno. (ver figura 48). Se aprecia que la superficie para los residuos es totalmente diferente con respecto a la muestra inicial, no hay presencia de cavidades, ni apariencia de capas sobrepuestas como se muestra en la micrografía e). De manera general, el resto de las micrografías presentan una superficie uniforme, además que la textura del material solido es más fina y uniforme que la muestra inicial.

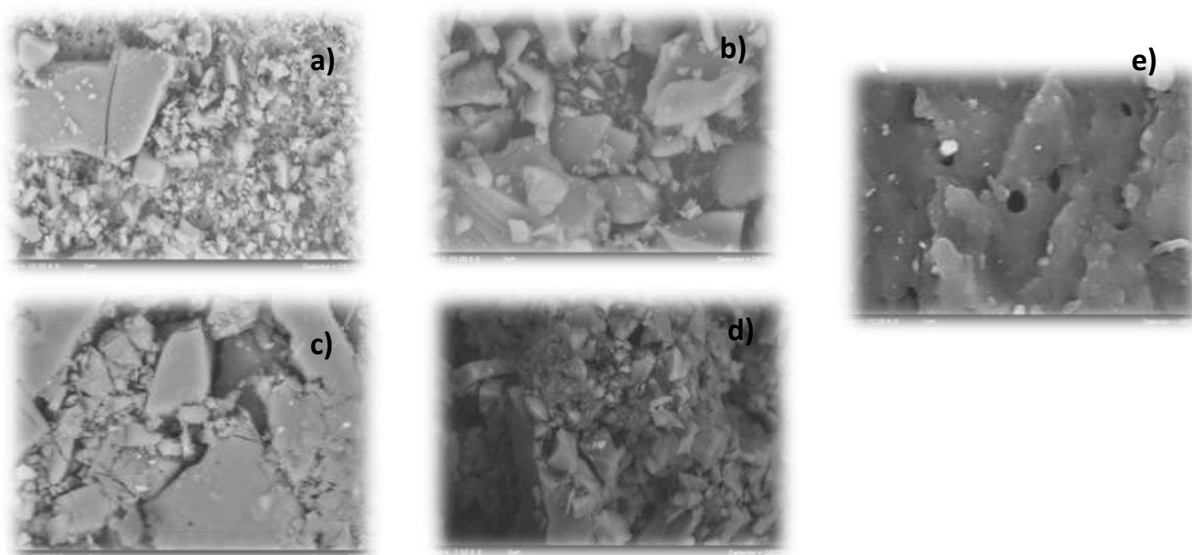


Figura 48. **Micrografías de residuos:** a) Pertenece al residuo del ensayo M<sub>7</sub>, b) Corresponde al residuo del ensayo M-MetOH, c) Corresponde al residuo del ensayo M-Isopropanol, d) Corresponde al residuo del ensayo M-Et3Si y e) Corresponde a la astillas sin tratamiento alguno.

De acuerdo al procedimiento, del total de muestra que se coloca en el reactor un porcentaje no reacciona, este se queda al fondo del vaso del reactor junto con los demás subproductos

provenientes de la desulfuración como son el negro de humo y el azufre. Debido a que la reacción  $M_{\text{metOH}}$  generó rendimientos muy bajos, se esperaba que los residuos fueran en su mayoría caucho sin reaccionar, un poco de negro de humo y otro tanto de azufre. De acuerdo al interés de corroborar la presencia de azufre y negro de humo en el precipitado formado, al realizar el análisis de microscopía electrónica de barrido también se utilizó el detector EDS en el cual se obtuvieron gráficos cuantitativos en los cuales se detecta la presencia de Carbono, Azufre y . Los valores obtenidos se pueden apreciar en la tabla la tabla 20.

Tabla 20. Análisis semicuantitativo EDS

| Muestra                  | Carbono<br>(% atómico) | Silicio<br>(% atómico) | Azufre<br>(% atómico) | Níquel<br>(% atómico) | Zinc<br>(% atómico) |
|--------------------------|------------------------|------------------------|-----------------------|-----------------------|---------------------|
| M <sub>7</sub>           | 97.33                  | 0.63                   | 0.86                  | 0.14                  | 0.93                |
| M <sub>MetOH</sub>       | 480.87                 | 0.65                   | 1.77                  | 0.54                  | 1.112               |
| M <sub>Isopropanol</sub> | 409.42                 | 1.57                   | 2.06                  | 0.14                  | 1.06                |
| M <sub>Et3Si</sub>       | 459.27                 | 4.66                   | 0.87                  | 0.40                  | 0.62                |

## 11. CONCLUSIONES

- ✓ El porcentaje de rendimiento obtenido fue 70%, el cual está por debajo al reportado por la referencia [Mac Farlane et al.] (90%). Es imperante recalcar que en las referencias consultadas no trabajan con virutas de NFU. Además la serie de catalizadores que propone y utiliza son muy selectivos, pues se requiere trabajar en condiciones controladas además de realizar una serie de pasos para purificar o bien disolver el catalizador para hacer efectiva la reacción, en cambio la manipulación del catalizador propuesto:  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ , deberá llevarse a cabo en atmosfera inerte. Por otro lado los ciclos que tiene pueden ser fácilmente liberados por medio del calentamiento superior a los 100 C requeridos por la reacción pues evita la nula interferencia con el producto obtenido.
- ✓ El hidrógeno juega un papel muy importante dentro de la reacción, ya que aporta la energía necesaria para la ruptura de los enlaces azufre. Creando una atmosfera reactiva que permita la sustitución de protones para estabilizar las cadenas poliméricas al dejar expuestos los enlaces azufre los cuales serán atraídos por el níquel, que a su vez liberara los ciclooctadienos que son muy volátiles (Pe 38° C) propiciando la evaporación de estos junto con el H<sub>2</sub> (g) que se encuentra presente en el reactor.
- ✓ De manera general, se puede concluir que la desvulcanización de las virutas de mezclas de NFU con un catalizador económico, es lábil y de fácil de manipulación:  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$  y como solvente el tolueno, es una alternativa para el tratamiento para estos residuos que ocasionan daños al medio ambiente y a la salud humana; el cual evita la asignación y construcción de espacios para su confinamiento final.

- ✓ Respecto a los espectrometría de RMN, la proporción de los isómeros *cis* y *trans* del isopreno, no se realizó el análisis bajo la curva de los picos característicos de estos en los espectros, ya que los protones olefínicos para la estructura *cis* 1,4 y el metileno para el grupo 3,4 resuenan en el mismo campo, a  $\delta$  2.2 ppm por lo tanto, el porcentaje obtenido incluiría una proporción considerable de este grupo, esto ocurre porque los desplazamientos químicos que ocurren para estos protones son tan imperceptibles que al momento de generar la señal para cada protón, ambos protones los generan dentro de la misma escala y como resultado se obtiene una sola señal muy ancha.
- ✓ Se requiere prolongar el tiempo de evaporación del solvente, ya que para determinar la presencia del isómero en el producto obtenido, en el espectro de RMN prevalecen las señales para tolueno, metanol, isopropanol y trietilsilano. Cabe destacar, que para los espectros de trietilsilano es importante repetir el proceso adicional de purificación de la muestra ya que el producto obtenido aun presenta exceso de silanos en los espectros de resonancia obtenidos.
- ✓ Se recomienda que los análisis se realicen bajo el mismo periodo, ya que el prolongar los tiempos de corrida de RMN, generan señales desplazadas que se pudiesen confundir con ruido, solventes, metal pesado u otro elemento presente en el NFU.
- ✓ Puntualmente, los últimos tres ensayos con; metanol, Misopropanol, MEt3SiH, presentaron desplazamientos a campo bajo en la zona alifática, no obstante, se ubican las señales características para los metilos del isómero *cis* y tran 1,4 poli(isopreno), y para los metilenos de este mismo isómero, aun cuando esta señal traslapa para el mismo carbono pero para el grupo 3,4.

- ✓ En base a registros realizados en otras investigaciones a partir de 1970 a la fecha, las señales siempre prevalecen, algunas pueden estar desplazadas o bien traslapadas, todo esto, originado por la técnica seleccionada para la síntesis o bien la polimerización del poli(isopreno) o bien el intervalo de frecuencia en que opera el equipo de RMN. Sin embargo, es pertinente hacer notar que el trabajo experimental realizado no fue una polimerización o una síntesis a partir de monómeros, o bien de materiales utilizados para la construcción o para partes en las cuales necesitan maximizar sus propiedades de soporte a la fricción, desgaste o bien a las constantes deformaciones sin que pierda su firmeza; fue sobre material proveniente de una mezcla de NFU. Conforme a las referencias y los resultados obtenidos por Resonancia Magnética Nuclear <sup>1</sup>HRMN, se puede concluir que el proceso de desvulcanización se ha efectuado satisfactoriamente de la materia prima proveniente de Neumáticos Fuera de Uso (NFU).
- ✓ Referente a la fase residual obtenida de los experimentos, se les realizó un análisis semi-cualitativo por medio de EDS acoplada a un Microscopio Electrónico de Barrido, se identifica la presencia de; azufre, níquel, silicio, carbono y zinc, dentro de los principales componentes, con esto se constata la exitosa la desvulcanización del material.
- ✓ El análisis morfológico del material al ser tratado con una variedad de solventes por Microscopia Electrónica de Barrido permite el concluir que el mejor solvente es el Ciclohexano dado que genera un menor grado de solubilidad que se aprecia por la definición en las fronteras interpartículas y/o aglomerados, ventaja para procesos de desvulcanización, el Clorobenceno y 2-Clorobutano, genera un producto con mayor reacción de solubilidad, que limita la posterior desvulcanización.

## 12. FUTURAS LINEAS DE INVESTIGACION

El presente trabajo de investigación, va encaminado hacia extender y/o aplicar el uso de Neumáticos Fuera de Uso, si bien se utilizan de manera directa en diferentes procesos ya sea como carga, combustible, es pertinente el dar alternativas a fin de generar productos de un mayor valor agregado y el que, apoye de manera directa la disminución de zonas de confinamiento de dichos residuos sólidos.

El presente trabajo es la etapa inicial, se logra aplicar y adaptar una metodología para la síntesis de Isopreno, se obtiene resultados que permiten el considerar una continuidad en la línea de investigación. Las propuestas de usos o aplicaciones del material obtenido es tan variada, sin embargo se requiere el determinar las propiedades físicas y químicas del producto, sin descartar el promover la conformación de materiales compuestos Isopreno-Otro.

Se estima la posible formación como subproducto de tiofenos o benzotiofenos, debido a que el azufre se encuentra unido a los ciclos del catalizador, precipitan con el níquel cuando este es envenenado durante el proceso de apertura de la red tridimensional del caucho, dejando expuestos los enlaces azufres, a la par se abren los ciclos de catalizador, enlazándose con el azufre y precipitando estos en forma de tiofeno o benzotiofenos, por lo cual se sugiere el realizar proceso de caracterización aplicando Espectroscopia Infrarroja para observar las señales de estos anillos, solo que es imperante recordar, que en los residuos, no solo esta azufre y níquel presente, si no que gran cantidad de carbono proveniente del aditivo utilizado para aumentar su capacidad calorífica y resistencia al desgaste además del color, también hay otros metales presentes en este.

### 13. BIBLIOGRAFÍA

1. M. Sc. Ing. Qco. Martínez Javier, Guía para la Gestión Integral de Residuos Peligrosos - Fichas Temáticas tomo II, Centro Coordinador del Convenio de Basilea para América Latina y el Caribe, pág. 23-25, septiembre 2005.
2. Mc Farlene Richard Anthony, Kai Lott Roger, Huang Haibo, Catalytic Devulcanization of rubber, US 7,425,584 B2, septiembre 16, 2008.
3. Acosta Ramírez Alberto, Flores Álamo Marcos, D. Jones William, and García Juventino, P-C Bond scission at the TRIPHOS Ligan and C-CN Bond cleavage in 2-Methyl-3-butenenitrile with  $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ , Organometallics, pages 1834-1840, 2008.
4. Escalona N., Ojedab J., Palacios J.M., Yates M., Fierro J.L.G., Lopez Agudo A., Gil-Llambrias F.J., Promotion of RE/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Re/C catalysts by Ni sulfide in the HDS and HDN of gas oil: effects of Ni loading and support, Catalysis A:General, pages 218-229, 2007.
5. Baeza P., Ureta-Zañartu M.S., Escalona N., Ojeda J., Gil-Llambías F.J., Delmon B., Migration of surface species on supports: a proof of their role on the synergism between CoS<sub>x</sub> or NiS<sub>x</sub> and MoS<sub>2</sub> in HDS, Applied Catalysis A: General, pages303–309, 2004
6. Yu-Run Lin, Hsisheng Teng, Mesoporous carbons from waste tire char and their application in wastewater discoloration Microporous and Mesoporous Materials, pages 54,167–174, 2002
7. Papakonstantinou Christos G. and Tobolski Matthew J., Use of waste tire steel beads in Portland cement concrete, Cement and Concrete Research, Pages 1686-1696, September 2006.
8. N. Segre and I. Joekes, Use of tire rubber particles as addition to cement paste, Cement and Concrete Research, Pages 1421-1425, September 2000.

9. Plan Territorial Especial de Ordenación de Residuos de Tenerife, Neumáticos fuera de uso (NFU), Anexo I Estudio nacional e internacional de modelos de gestión de residuos.pdf, página 14, <http://www.tenerife.es/planes/PTEOResiduos/PTEOResiduosindex.htm>, abril 2010.
10. Jiménez Benito-Buscan Quitar Llantas Basura De Frontera, Copyright © Grupo Reforma Servicio Informativo,2004 .
11. Un arrecife artificial constituido por neumáticos está dañando el fondo marino de Florida,<http://www.20minutos.es/noticia/221691/0/arrecife/artificial/neumaticos/>,2010
12. Rafat Siddique and Tarun R. Naik, Properties of concrete containing scrap-tire rubber – an overview, Waste Management, Pages 563-569, February 2004.
13. Lund, Herbert F., Michael H.Blumenthal, Manual McGraw Hill de reciclaje, Capitulo 18 Neumaticos, paginas 18.1 – 18.15, 1996.
14. Chang Nin Bin, Economic and policy instrument analyses in support of the scrap tire recycling program in Taiwan, Envirmental Management, pages 435-450. February 2008.
15. Guoqiang Li, Michael A. Stubblefield, Gregory Garrick, John Eggers, Christopher Abadie and Baoshan Huang, Development of waste tire modified concret, Cement and Concrete Research, pages 2283-2289, December 2004
16. La sociedad Signus Ecovalor gestionara casi 200.000 toneladas de neumáticos al ano, Plan de neumáticos fuera de uso, [www.ideal.es/waste](http://www.ideal.es/waste), enero 2006 Neumáticos, reciclado en Waste Magazine, <http://waste.ideal.es/neumaticos2.htm>, 2010.
17. Programa de Saneamiento de Llantas, Secretaría del Medio Ambiente y Recursos Naturales, <http://www.semarnat.gob.mx/estados/guerrero/delegacion/programasyproyectos/Pcages/Saneamientodellantasdedesecho.aspx>, 15 de octubre de 2009.
18. Llantas, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Delegación Federal en el Estado de Baja California,

- <http://www.semarnat.gob.mx/estados/bajacalifornia/temas/Paginas/Llantas.aspx>, 7 de noviembre de 2008.
19. Programa de Saneamiento de Sitios Contaminados con Llantas de Desecho, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales Delegación Federal en el Estado de Coahuila, Subdelegación de Planeación y Fomento Sectorial, 2009.
20. Ewall Mike y Nicholson Katy, Incineración de residuos peligrosos y llantas en Estados Unidos.ppt, Energy Justice Network: [www.energyjustice.net/tires](http://www.energyjustice.net/tires), diapositiva 27 y 29, 2010.
21. Dra. Maier Marta Silvia, Polímeros, Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales (UBA), <http://www.detextiles.com/files/ESTRUCTURA%20DE%20LOS%20POLIMEROS.pdf>, marzo 2010.
22. Balat Gimeno, Rafael Antonio, Universitat Politècnica de València. Escuela Politécnica Superior de Alcoy - Escola Politècnica Superior d'Alcoi, Ciencia de los Materiales E Ingeniería Metalúrgica, Grado de Polimerización y Peso Molecular de Materiales Poliméricos, <http://hdl.handle.net/10251/5353>, 15 de junio del 2009.
23. Balat Gimeno, Rafael Antonio, Universitat Politècnica de València. Escuela Politécnica Superior de Alcoy - Escola Politècnica Superior d'Alcoi, Ciencia de los Materiales E Ingeniería Metalúrgica, Métodos de determinación del peso Molecular de Materiales Poliméricos, <http://hdl.handle.net/10251/5354>, 15 de junio del 2009.
24. Ciencia de Materiales, Tema 5. Estructura y aplicaciones de los polímeros, [http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc\\_docencia/Tema5\\_CM.pdf](http://webdeptos.uma.es/qicm/Doc_docencia/Tema5_CM.pdf), 2004/2005.
25. Boletín técnico No. 5, [http://www.grupoidesa.com/uploads/boletin\\_tecnico\\_5.pdf](http://www.grupoidesa.com/uploads/boletin_tecnico_5.pdf), 2011.

26. Ronald R. Askeland, Ciencia e ingeniería de los materiales, 3ra. Edición, páginas 449-499, 1998.
27. Uribe Velasco Miguel, Mehrenberger Pierre, Los polímeros, Síntesis, Caracterización, Degradación y Reología, 1ra edición, Instituto Politécnico Nacional, páginas 9-13, 1996.
28. Norma oficial mexicana NOM-040-SEMARNAT-2002-Fabricación de Cemento Hidráulico- Niveles máximos de emisión a la atmósfera.
29. William F. Smith, Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales, 3ra. Edición, páginas 329-399, 1998.
30. Cowie, MacKenzie Grant John, Polymers: chemistry and physics of modern materials / J. M. G. Cowie, CRC Press, London: Blackie Academic & Professional, Capitulo 14 Estado elastomeric páginas 305- 319, 1991.
31. Unnikrishnan G, Thomas Sabu, Interaction of crosslinked natural rubber with chlorinated hydrocarbons, Polymer, pages 3933 – 3938, september 1997.
32. Cano Serrano Encarnación, Cerezo García Lidia, Urbina Fraile Marina, Valorización material y energética de neumáticos fuera de uso VT10, Informe de vigilancia tecnológica, Círculo de Innovación en Materiales, Tecnología Aeroespacial y Nanotecnología (cimtan), [http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/vt/vt10\\_valorizacion-energetica-neumaticos.pdf](http://www.madrimasd.org/informacionidi/biblioteca/publicacion/doc/vt/vt10_valorizacion-energetica-neumaticos.pdf), pág. 9, 2010.
33. Matsunami J., Yoshida S., Yokota O., Nezuka M., Tsuji M. and Tamaura Y., Gasification of waste tyre and plastic (PET) by solar thermochemical process for solar energy utilization, Solar energy, Pages 21-23, 1 January 1999.

34. Hernández-Olivares F., Barlueng G., Bollati M., Witoszek B., Static and dynamic behaviour of recycled tyre rubber-filled concrete, *Cement and Concrete Research*, Pages 1587-1596, October 2002.
35. Hernández-Olivares F., Barlueng G, Fire performance of recycled rubber-filled high-strength concrete, *Cement and Concrete Reserch*, Pages 109-117, January 2004.
36. Güneyisi Erhan, Geso lu Mehmet and Özturan Turan, Properties of rubberized concretes containing silica fume, *Cement and Concrete Reserch*, Pages 2309-2317, December 2004.
37. M.C. Bignozzi, Sandrolini F., Tyre rubber waste recycling in self-compacting concrete, *Cement and Concrete Reserch*, Pages 735-739, April 2006.
38. Medel Monica, Cemex produce pavimento con llantas, <http://www.terra.com.mx/tecnologia/articulo/153936/Cemex+produce+pavimento+con+llantas.htm>, 14 de febrero de 2005.
39. Albano C., Camacho N., Hernández M., Bravo A. J., Guevara H., Estudio de concreto elaborado con caucho de reciclado de diferentes tamaños de partículas, *Rev. Fac. Ing. UCV*, paginas, 67-75, 2008.
40. Khaloo Ali R., Dehestani M., Rahmatabadi P., Mechanical properties of concrete containing a high volume of tire–rubber particles, *Waste Management*, Pages 2472-2482, December 2008.
41. Yang Han-Seung, Kim Dae-Jun, Lee Young-Kyu, Kim Hyun-Joong, Possibility of using waste tire composites reinforced with rice straw as construction materials, *Bioresource*, pages 61-65, October 2004.

42. Wu B., Zhou M.H., Recycling of waste tyre rubber into oil absorbent, *Waste Management*, Pages 355-359, January 2009.
43. Lin Chitsan, Hong Yu-Jue, Hu Allen H., Using a composite material containing waste tire powder and polypropylene fiber cut end to recover spilled oil, *Waste Management*, Pages 263-267, February 2010.
44. Awang M., Ismail H., Hazizan M.A., Processing and properties of polypropylene-latex modified waste tyre dust blends (PP/WTD<sub>ML</sub>), *Polymer Testing*, February 2008, Pages 93-99
45. Awang M., Ismail H., Preparation and characterization of polypropylene/waste tyre dust blends with addition of DCP and HVA-2 (PP/WTDP-HVA2), *Polymer Testing*, Pages 321-329, May 2008.
46. Navarro Francisco Javier, Partal Pedro, Martínez-Boza Francisco J., Gallegos Crispulo, Novel recycled polyethylene ground tire rubber bitumen blends for use in roofing applications: Thermo-mechanical properties, *Polymer Testing*, pages 588-595, 2010.
47. ONO, Tomohiro, NAKANO, Takeshi, YAMASHITA, Taketomo, KUBO, Keiji, SUGOH, Nozomu, WO/2010/095562, Electrolyte membrane and membrane-electrode assembly, 26 de agosto de 2010.
48. Alamo-Nolea Luis, Perales-Pereza Oscar, Roman-Velazquez Felix R., Sorption study of toluene and xylene in aqueous solutions by recycled tires crumb rubber, *Journal of Hazardous Materials*, pages 107–111, 2011.
49. Kabe T., Ishihara A., Qian W., Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation, *chemistry Engineering*, Wiley-VCH, *Catalysis Today*, pages 3-18, 2004.

50. Pinzón C María Helena., Centeno Aristóbulo, Giraldo Sonia A., Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo, Centro de de Investigaciones en Catálisis. Universidad Industrial de Santander, <https://www.estrucplan.com.ar/Producciones/imprimir.asp?IdEntrega=735>, 9 de septiembre del 2009
51. Corporate Strategic Research Labs, ExxonMobil Research and Engineering Co., Annandale, NJ 08801, USA, Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis, Catalysis Today, pages 3–18, September 2004.
52. Babich I.V, Moulijn J.A, Science and technology of novel processes for deep desulfurization of oil refinery streams: a review, Fuel, pages 607- 631, 2003.
53. MageeJohn, Dolbear Geoffrey, Petroleum Catalysis in Non-Technical Language, Pennwell Nontechnical Series, pages 28- 32, 2009.
54. Belen Kii L.I., Horwood Ellis, Chemistry of organosulfur compounds general problems, New York, pages 194-196, 1990
- Nicholas Paul P., Heights Broadview, Desvulcanized Rubber Composition and Process for preparing same, US4'161,464, julio 17, 1979
- Chen Huang-Chuan, Hsing Hung, Process for cracking waste rubber tires, US5286374, febrero 15, 1994.
- Hunt Lawrence Keith, Hudson, Kovalak Ronald Roy, Desvulcanization of cured rubber, US5891926, abril 6, 1999.

Oh Jeong Seok, Isayev A.I., Molecular mobility in ultrasonically devulcanized unfilled butadiene rubber, rubber chemistry and technology, pages 745 -758, 2004.

55. Yacaman Miguel Jose, Reyes José, Microscopia Electrónica, Una visión del microcosmos, México 1995.

56. Ceaușescu Elena, Ríos Castillo Tirso, La polimerización estereoespecífica del isopreno, primera edición en español, UNAM, páginas 253-259, 1984.

57. Silverstein Robert M, Bassler Clayton G, Morrill Terence C. y Moreno Oliverro, Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos, dianna, 353 páginas, 1980.

58. Hisaya Sato y Yasuyuki Tanaka, <sup>1</sup>H-NMR Study of Polyisoprenes, Journal of polymer science, pages 3551-3558, 1976.

59. Yasuyuki Tanaka, Hisaya Sato, Jhon Wilwy & Sons, Inc., Determination of Sequence distribution in Polyisoprene by HNMR Spectroscopy, Journal of polymer science, pages 473-476, 1978.

60. Endo Kiyoshi, Senoo Kazunobu, Takakura Yutaka, Synthesis of polyisoprene macromonomer having terminal vinyl group and copolymerization of the macromonomer with ethylene and propylene, European polymer journal, pages 1413-1417, 1999.

61. Rozentsvet V.A., Khachaturov A.S. y Ivanova V.P., Microestructure of polyisoprene produced by cationic polymerization: NMR Spectroscopic Study, polymer science, pages 880-876, January 2009.

62. Oldfield, John Chung, Hong-Bio Le, Bowers Timothy, Patterson Jessica, Differential Line Broadening in coupled carbon-13 Magic-angle sample-spinning Nuclear Magnetic Resonance of solid polymers, macromoleculas, pages 3027-3030, 1992.