



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**DEVULCANIZACIÓN DE RESIDUOS DE CAUCHO POR
REACCIONES DE TRANSFERENCIA DE HIDRÓGENO
MEDIADAS POR ESPECIES DE NÍQUEL**

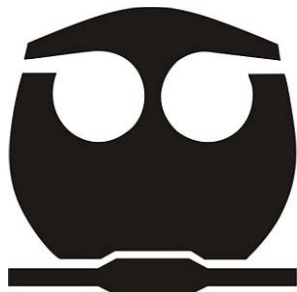
TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

QUÍMICO

PRESENTA

RAYMUNDO ESQUER RODRÍGUEZ



MÉXICO, CDMX.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: M. en C. José Manuel Méndez Stivalet

VOCAL: Dr. José Federico del Río Portilla

SECRETARIO: Dr. Juventino José García Alejandre

1er. SUPLENTE: Dr. José Alfredo Vázquez Martínez

2º SUPLENTE: Dr. Héctor García Ortega

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio 304 del Departamento de Química Inorgánica y Nuclear, Edificio B de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, bajo la asesoría del Dr. Juventino J. García.

Asesor:

Dr. Juventino J. García Alejandre

Sustentante:

Raymundo Esquer Rodríguez

Abreviaturas

Ar	Aromático	NFU	Neumático Fuera de Uso
BD	1,4-butanodiol	o-tol	orto-tolil
BnNH ₂	Bencilamina	O=PPh ₃	Óxido de la trifenilfosfina
BnOH	Alcohol bencílico	O=PEt ₃	Óxido de la trietilfosfina
BP	Benzofenona	O=P(OPh) ₃	Fosfato de trifenilo
CDCl ₃	Cloroformo deuterado	PA	Polímero de Alto peso molecular
COD	1,5-ciclooctadieno		
d	doblete	PB	Polímero de Bajo peso molecular
DBT	Dibenzotiofeno		
DH	Donador de hidrógeno	PPh ₃	Trifenilfosfina
dppe	1,2-Bis(difenilfosfino)etano	PEt ₃	Trietilfosfina
dppeO	Monóxido de dppe	P(OPh) ₃	Trifenilfosfito
dppeO ₂	Dióxido de dppe	ppm	Parte por millón
dppeS	Sulfuro de dppe	RMN- ¹ H	Resonancia Magnética Nuclear de protón
dppeS ₂	Disulfuro de dppe		
EtOH	Etanol	RMN- ¹³ C{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de carbono
GPC	Cromatografía de Permeación en Gel	RMN- ³¹ P{ ¹ H}	Resonancia Magnética Nuclear de fósforo
h	hora		
HDS	Hidrodesulfuración	SBR	Copolímero estireno-butadieno
I _p	Índice de polidispersidad		
iPrOH	2-propanol	SDS	Dodecilsulfato sódico
<i>J</i>	Constante de acoplamiento	S=PPh ₃	Sulfuro de la trifenilfosfina
m	multiplete	S=PEt ₃	Sulfuro de la trietilfosfina
M _n	Peso molecular promedio numérico	S=P(OPh) ₃	Sulfuro del trifenilfosfito
M _w	Peso molecular promedio en peso	TH	Transferencia de hidrógeno
		THF	Tetrahidrofurano
Me	Metil	TMEDA	Tetrametiletilendiamina

ÍNDICE

1. Introducción	6
2. Antecedentes	11
2.1. Características de neumáticos	12
2.1.1. Composición.....	13
2.1.2. Proceso de vulcanización.....	15
2.1.3. Caucho	17
2.1.4. Caracterización de caucho.....	18
2.2. Devulcanización de caucho	21
2.2.1. Devulcanización por métodos biológicos.	22
2.2.2. Devulcanización por métodos químicos.....	23
2.3. Activación de enlaces C-S mediada por metales de transición	26
2.3.1. Hidrodesulfuración de componentes organosulfurados en petróleo y derivados.....	27
2.3.2. Devulcanización mediada por compuestos organometálicos	28
2.4. Reducción Catalítica por Transferencia de Hidrógeno	31
2.4.1. Características de las reacciones de TH en sistemas homogéneos.....	32
2.4.2. Hidrogenación catalítica por transferencia utilizando alcoholes.....	34
2.4.3. Hidrogenación catalítica por transferencia utilizando aminas	36
3. Objetivos	38
3.1. Generales	38
3.2. Particulares	38
4. Hipótesis	39
5. Resultados y discusión	40
5.1. Análisis elemental de muestra de NFU	41
5.2. Hidrogenación por transferencia mediada por [Ni(COD)₂]	41
5.2.1. Alcoholes como DH.....	41
5.2.2. Aminas como DH	45
5.2.3. Hidrogenación por transferencia con iPrOH.....	47
5.2.4. Hidrogenación por transferencia con pirrolidina.....	59

5.3. Uso de ligantes auxiliares con [Ni(COD)₂]	60
5.3.1. iPrOH como DH.....	61
5.3.2. Pirrolidina como DH	65
5.4. Estudios adicionales de reactividad	69
5.4.1. Hidrogenación por transferencia mediada por [NiCl(o-tol)(TMEDA)].....	69
5.4.2. Ensayos de repolimerización vía radicales libres.....	72
5.4.3. Uso de surfactantes	74
5.4.4. Prueba de homogeneidad	75
5.5. Propuestas mecanísticas para la devulcanización por TH	77
6. Conclusiones.....	81
7. Sección Experimental.	85
7.1. Consideraciones generales	86
7.2. Procedimiento para la obtención de virutas de NFU	86
7.3. Procedimiento para la hidrogenación por transferencia mediada por [Ni(COD) ₂], [Ni(COD) ₂]/PR ₃ o [NiCl(o-tol)(TMEDA)]	87
7.4. Procedimiento para repolimerización vía radicales libres.....	87
7.5. Procedimiento para la preparación de muestras para GPC	88
7.6. Procedimiento para las pruebas de homogeneidad: uso de surfactantes y gota de Hg	88
8. Anexos	89
8.1. Resultados de RMN- ¹ H.....	90
8.2. Resultados de RMN- ¹³ C{ ¹ H}	110
8.3. Caracterización de [NiCl(o-tol)TMEDA]	113
8.4. Resultados de RMN- ³¹ P{ ¹ H}	114
8.5. Resultados de GPC	119
8.6. Resultados de Análisis elemental	139
9. Referencias	148

1. Introducción

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo a información incluida en el Plan de Manejo de Neumáticos Usados de Desecho de la Cámara Nacional de la Industria Hulera (CNIH) en el 2013, anualmente en México se consumen casi 34 millones de neumáticos, de los cuales, se puede estimar que se desechan aproximadamente 28,900,000 de NFU, una gran cantidad que termina siendo un problema de contaminación ambiental.

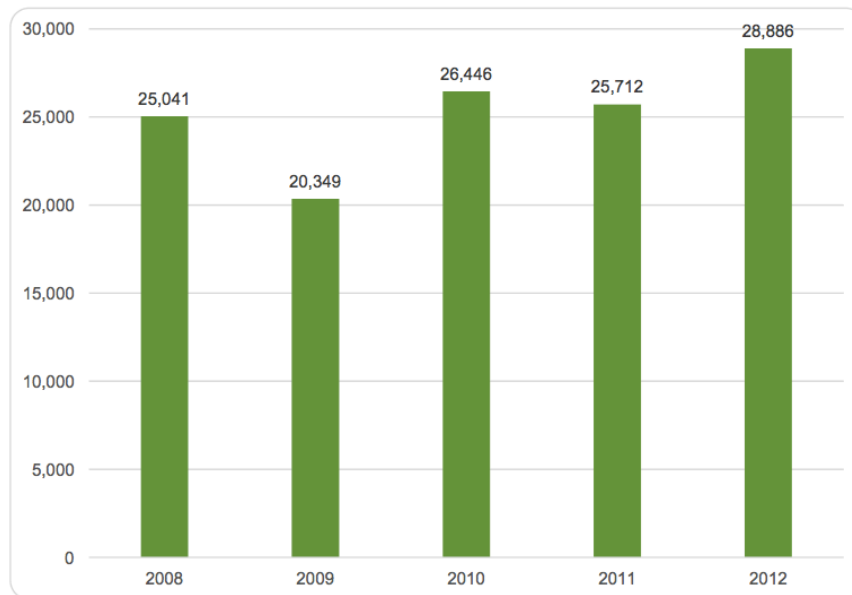


Figura 1. Consumo estimado de neumáticos nuevos x10³ (promedio anual) en el periodo 2008-2012^[1a]

Las principales problemáticas asociadas al mal manejo de neumáticos son:^[1a]

- Elevado tiempo de descomposición
- Disposición inadecuada que favorece las condiciones de propagación de enfermedades
- Incendios provocados por una fuente de ignición y potenciados por su alto poder calorífico
- Volumen en rellenos sanitarios
- Contaminación visual

Las medidas que se han considerado en el mundo para resolver este problema buscan y promueven el reuso, reciclado y la reducción de neumáticos fuera de uso (NFU), con la finalidad de dar nuevo uso a estos residuos y procesarlos para obtener materias primas, así como extender su vida útil.

En México, la Industria del Hule y sus agremiados, así como el Gobierno Federal han trabajado desde hace años implementando programas en conjunto para buscar soluciones a los problemas que representan los NFU.

En el 2005 se firmó un Convenio de Concertación con el objetivo de fomentar la disposición adecuada de NFU, participando la Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT) y la CNIH, incluyendo empresas como Goodyear, Bridgestone, Firestone, Pirelli y Michelin.^[1b]

En el 2007 en la Ciudad de México se elaboró un plan de manejo de NFU a través de un convenio cuyo objetivo es establecer, coordinar y concertar acciones que ayuden a instrumentar y alcanzar un manejo ambientalmente adecuado, mediante la valorización del residuo de manejo especial, desarrollo de mercados ambientales, promoción, divulgación y apoyo técnico.^[1b]

Con estos convenios, empresas fabricantes de neumáticos en el país y la Red de Distribución de Neumáticos han asumido el compromiso de buscar alternativas para el reuso de neumáticos, entre las cuales se encuentra el enviar sus residuos a la Industria Cementera para aprovechar el alto poder calorífico que tienen las llantas, comparado con otro tipo de residuos industriales comunes (Tabla 1).

En la actualidad, la Industria Cementera aprovecha los NFU como combustible alterno, siendo esta opción tecnológica la más utilizada en el mundo y representando el 2.6% del consumo de energía en la industria del cemento en nuestro país.^[1a]

No obstante, a pesar de que los hornos cementeros disponen de alta tecnología para controlar las emisiones a la atmósfera y reducir la contaminación, siguen siendo una fuente considerable de partículas de emisión y gases de tipo invernadero que no es posible ignorar y de ser posible evitar en otras circunstancias.

Tabla 1. Poder calorífico de residuos industriales sólidos comunes^[1a]

Tipos de residuos	Presentación	Poder calorífico (Kcal/Kg)
Productos de madera	Paneles, fibras, partículas y pedeceria	4,500 – 4,600
Cartón	Ordinario, empaques y envases	3,400 – 3,500
Papeles	Ordinario, kraft, papel	3,900 – 4,100
Textiles	Algodón	4,000
	Lana y seda	4,600 – 4,900
	Fielto y linóleo	5,000 – 6,100
Caucho	Hule viejo	3,200
	Llantas	6,000 – 7,000
Plásticos	PVC	4,500 – 5,300
	Neopreno	6,000
	ABS	8,300
	Poliestireno	10,000

Por otro lado, CEMEX ha desarrollado e implementado el uso de concreto ahulado, una mezcla de neumático triturado e incorporado directamente al cemento hidráulico, resultando en una de las propuestas menos contaminantes para el reuso de llantas. El EcoAsfalto es otra propuesta que usa los residuos de llanta directamente mediante una única transformación física, incorporándolos a asfalto para ser utilizadas de distintas formas, como en la construcción de carreteras y autopistas.^[1b]

Estas opciones representan alternativas viables para la reducción de los NFU. Sin embargo, consisten únicamente en transformaciones físicas o la combustión de los mismos que genera contaminantes al medio ambiente.

La idea del reciclado de llantas es una materia que sigue pendiente, y tiene como principal reto poder reutilizar los polímeros presentes en neumáticos para la fabricación de nuevos neumáticos con un alto grado de recuperación.

En este trabajo se estudia la posibilidad de obtención de materias primas de NFU a través de un proceso de devulcanización, cuyas características podrían aprovecharse para diferentes aplicaciones, entre ellas, la posibilidad de recuperar los componentes implicados en los NFU para la fabricación de neumáticos.

2. Antecedentes

2. ANTECEDENTES

2.1. Características de neumáticos

La mezcla del caucho de un neumático incluye hasta 30 ingredientes, cuyas proporciones dependerán de las características del producto y tendrán un papel importante durante su fabricación. El proceso de fabricación de un neumático consiste en 5 etapas:^[2]

1. *Mezcla.* Diversos tipos de caucho, rellenos y otros aditivos se combinan en máquinas mezcladoras, formando un compuesto denso de color negro.
2. *Triturado.* Una vez enfriado, se transfiere a una trituradora en la que se corta en las tiras que formarán la estructura básica del neumático.
3. *Construcción.* Los elementos textiles, las lonas con cables y las demás partes del neumático se integran en una máquina de construcción de neumáticos. Las partes del neumático son:^[2]

Lona. Capa textil que conforma el esqueleto del neumático (nylon ó polyester)

Lona con cable de acero. Láminas de cable de acero trenzado recubiertas de caucho que se colocan alrededor del neumático para reforzar su estructura.

Hombro. Borde biselado situado entre la banda de rodadura y el flanco, que ayuda en la forma en la que el neumático toma las curvas.

Banda de rodadura. Zona blanda que constituye la superficie de contacto entre el caucho y la carretera.

Entalladura y surco. Hendiduras o surcos que permiten dispersar agua, nieve y barro.

Flanco. Zona de caucho extra grueso que discurre desde el talón hasta la banda de rodadura, aportando estabilidad lateral al neumático.

Talones. Fabricados con acero trenzado de alta resistencia recubierto de caucho, crean un sello al aire entre el neumático y la llanta.

4. *Vulcanización.* El neumático se vulcaniza con moldes calientes en una máquina de curado que comprime todas sus partes y le confiere su forma final.
5. *Inspección.* Se asegura que cumpla con los estándares respectivos de calidad.

Es importante mencionar aspectos como la composición, características del caucho y las transformaciones químicas durante la fabricación de neumáticos para relacionarlas con sus características y la función de sus partes indispensables.

2.1.1. Composición

Además de lo antes mencionado, se añaden otras sustancias al neumático para mejorar sus propiedades, tales como suavizantes y plastificantes, compuestos aromáticos y nafténicos utilizados para controlar la viscosidad y reducir la fricción interna durante el procesado; óxidos de zinc o magnesio como aceleradores del proceso de vulcanización; antioxidantes para aumentar la vida útil del caucho; negro de humo, un relleno reforzante de partículas finas de carbono, que aumentan la tenacidad y la resistencia a la tracción, abrasión, torsión y desgaste; entre otros aditivos. Las proporciones de estos materiales varían de acuerdo a los diferentes tipos y marcas de neumáticos.^[3] En forma general, se puede resumir que el neumático está compuesto por los siguientes componentes:

Tabla 2. Composición de neumáticos de pasajeros (automóviles y camionetas de carga) y camiones.^[4]

Componente	Pasajeros (% masa)	Camiones (% masa)
Caucho natural	14	27
Caucho sintético	27	14
Negro de humo	28	28
Acero	14 - 15	14 - 15
Fibra textil, suavizantes, óxidos, antioxidantes	16 - 17	16 - 17

Típicamente, el contenido de azufre en el caucho de neumáticos es alrededor del 1.6 % en masa. Sin embargo, algunos estudios han reflejado que durante la pirólisis de este material, la distribución del azufre tanto en los productos de combustión así como en los residuos sólidos no es homogénea y depende de distintos parámetros como la temperatura y tiempo, por lo que su determinación puede resultar un tanto incierta.^[5] Pese a ello, se han reportado los resultados de varios experimentos con la finalidad de estimar el contenido de azufre inicial en neumáticos y tener una referencia cuantificable del mismo. Los resultados de análisis elemental de varios trabajos reportados en la literatura se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Análisis elemental de muestras de NFU

Fuente	Composición (% masa)			
	C	H	N	S
[5]	80.4	7.4	0.4	1.6
[6]	78.1	7.3	2.8	2.6
[7]	68.8	5.9	0.9	2.1
[8]	---	---	---	2.08
[9]	---	---	---	0.89
[10]	---	---	---	1.17

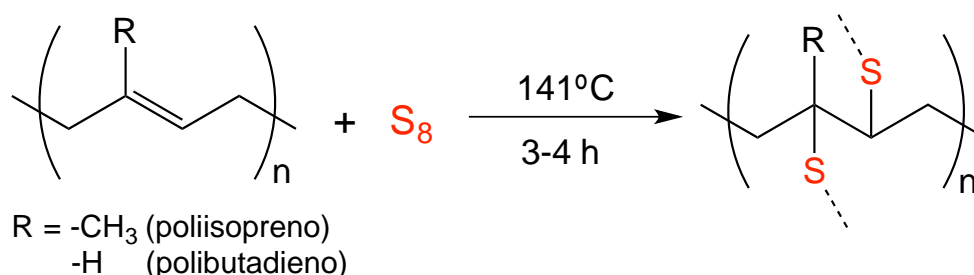
El contenido de azufre en diversas fuentes se encuentra dentro de un intervalo de 0.8 a 2.6%, un rango grande de porcentaje pero congruente con el hecho de que existen varias empresas en esta industria y diversos tipos de neumáticos según su aplicación. Es posible clasificar los neumáticos con base en la cantidad de azufre en el caucho, teniendo las de contenido alto (H) alrededor de 2.2 %, de contenido medio (M) 1.4 % y contenido bajo (L) de 0.6 % o menor.^[11]

2.1.2. Proceso de vulcanización

El caucho crudo utilizado en la industria del neumático a principios del siglo XIX modificaba sus propiedades notoriamente con la temperatura, además de que se deterioraban rápidamente, volviéndose impráctica.^[12]

En 1839, Charles Goodyear^[13] descubrió el proceso de vulcanización de manera accidental, salvando a la industria del neumático y ofreciendo un producto que tenía características muy útiles. Con un procedimiento relativamente simple, pudo mejorar las propiedades físicas y mecánicas del caucho, ajustándose a las necesidades de la industria automotriz. La vulcanización puede definirse como la combinación de azufre con caucho bajo la influencia de calentamiento, y trae consigo varios cambios químicos y físicos.

A nivel estructural, el azufre forma enlaces entrecruzados entre las distintas cadenas de polímeros que conforman el caucho a través de las insaturaciones presentes, volviendo el material más rígido. Es un proceso que disminuye la plasticidad del caucho mientras que mantiene o aumenta la elasticidad. Otras consecuencias son el descenso de la solubilidad y en la tendencia al hinchamiento por disolventes, una mejora de la resistencia a la tracción y al calor y un aumento de la capacidad de mantener la flexibilidad a temperaturas muy bajas.



Esquema 1. Reacción general de vulcanización del caucho natural^[12]

La vulcanización se puede llevar a cabo mezclando entre 5-8 partes en peso de azufre elemental con 100 partes de caucho, calentando la mezcla por 3-4 horas a 141°C (Esquema 1).^[12] Los métodos modernos utilizan aceleradores orgánicos u óxidos metálicos para disminuir el tiempo de vulcanización y conceder propiedades valiosas; con pequeñas cantidades de un buen acelerador, la vulcanización puede llevarse a cabo en tan solo minutos, incluso a temperatura ambiente. Cuando la proporción de azufre incrementa entre 14-18 partes, el caucho vulcanizado obtenido presenta menor resistencia a la tracción, convirtiéndose en un producto de menor importancia comercial. Por otro lado, si la cantidad de azufre incrementa entre 30-50 partes, el producto se vuelve muy duro, presenta un alargamiento casi nulo y la resistencia a la tracción aumenta considerablemente.^[13]

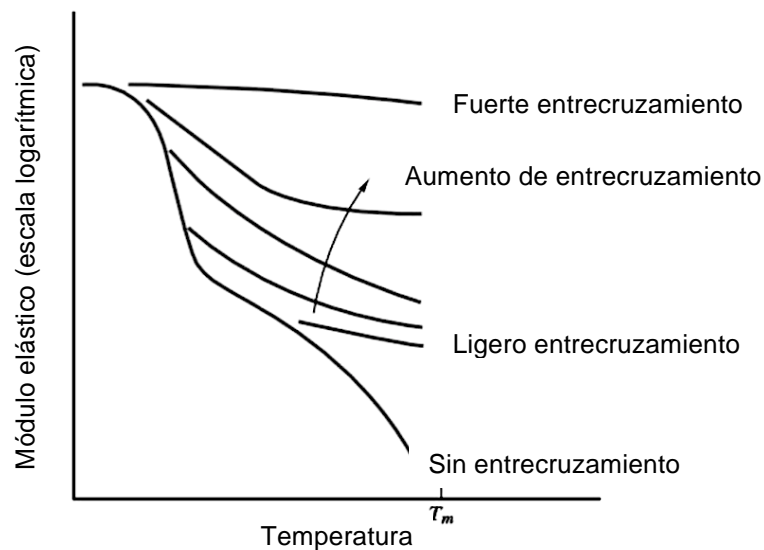


Figura 2. Al aumentar el grado de entrecruzamiento de un elastómero (caucho), aumenta la rigidez del material^[15]

A pesar de que existen otros agentes vulcanizantes alternos al azufre, en su mayoría peróxidos, el método de Goodyear sigue siendo el más empleado en la actualidad. Además, dicho proceso es muy tolerante a la adición de diversos materiales para propósitos específicos y flexible a grandes rangos de temperatura y cantidades de azufre, abriendo múltiples posibilidades en cuanto a la selección de las propiedades del caucho.^[14]

2.1.3. Caucho

El caucho natural es un hidrocarburo polimérico que se obtiene por coagulación del látex de ciertos arboles de zona tropical como el *Hevea Brasiliensis*.^[4] El caucho natural es una mezcla de los diferentes isómeros del isopreno (Fig. 3) junto con otras pequeñas cantidades de proteínas y lípidos. El caucho natural posee un alto grado de elasticidad, lo que lo convierte en un elastómero; puede ser deformado considerablemente gracias a que presenta enlace intermoleculares ocasionales que no privan a las cadenas de flexibilidad, pero al eliminar la fuerza de estiramiento sobre las moléculas, vuelve a su estado original debido a que las fuerzas intermoleculares entre sus cadenas son débiles y no son suficientes para mantenerlas alineadas y extendidas.^[16] En la industria se ha obtenido de forma sintética el cis-1,4-poli(isopreno) con la finalidad de sustituir parcialmente al caucho natural teniéndose una mayor producción con menos impurezas e isómeros no deseados.

Para la fabricación de neumáticos se combinan los cauchos naturales y sintéticos, de tal forma que los primeros proporcionen elasticidad y los sintéticos estabilidad térmica, favoreciendo la durabilidad.

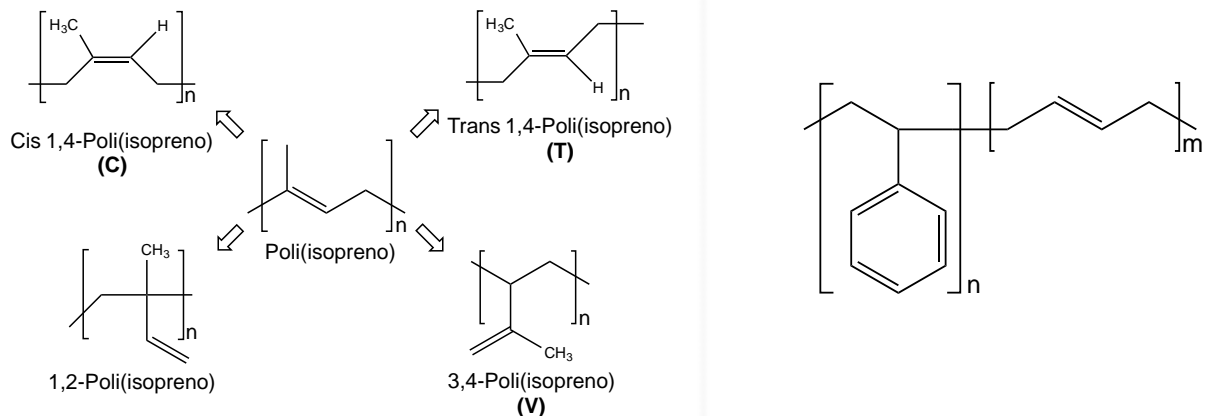
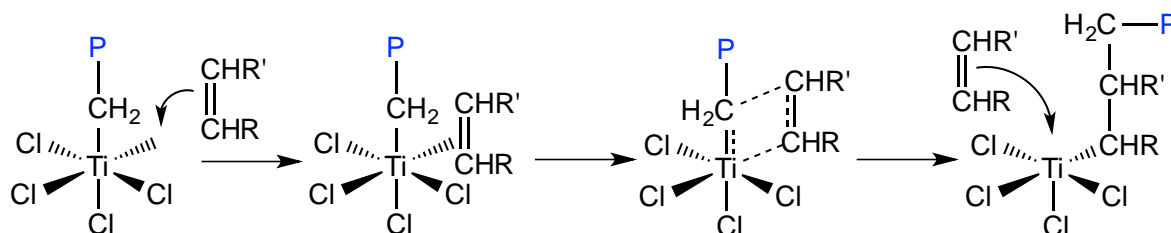


Figura 3. Estructuras del caucho natural (izquierda) y SBR (derecha)

Entre los diversos cauchos sintéticos, el más utilizado es el de tipo estireno-butadieno (SBR), un copolímero de 75% butadieno y 25% estireno. La presencia del butadieno en el copolímero SBR permite el entrecruzamiento con el azufre, puesto que el poliestireno no presenta insaturaciones susceptibles a este proceso. El SBR es más económico que el caucho natural, por lo que su uso ha incrementado desde hace tiempo.

En la industria, el poli(butadieno) y el poli(isopreno) se sintetizan por medio de una polimerización Ziegler-Natta debido a que ofrece una alta selectividad hacia los isómeros cis, los cuales presentan menor impedimento estérico al momento de formar los puentes sulfuro y favorecen el proceso de vulcanización.^[17]



P = Cadena de polímero previamente formada
 CHR=CHR' = 1,3-butadieno ó 2-metil-1,3-butadieno

Esquema 2. Mecanismo clásico de la polimerización de Ziegler-Natta con un catalizador de Titanio.^[18]

2.1.4. Caracterización de caucho.

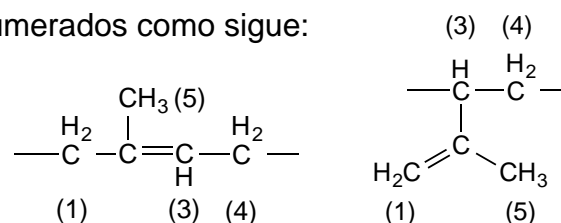
La caracterización del caucho se ha realizado satisfactoriamente mediante métodos de análisis por espectroscopía de infrarrojo^[19] y resonancia magnética nuclear.^[20,21] Sin embargo, muchas veces no es posible realizar una asignación detallada de los espectros de resonancia debido a las proporciones de las unidades de isopreno cuyas señales de diferentes tipos de protón en cada unidad isomérica pueden superponerse en la región alifática. En particular, la caracterización de las unidades 3,4 y 1,2 de isoprenos ha sido muy complicada debido a que no se han sintetizado poli(isoprenos) que se conformen principalmente o exclusivamente de estos isómeros, y sus señales se superponen

con las de otras unidades.^[21] Por otro lado, la distribución y secuencia de las unidades de isopreno a lo largo de la cadena polimérica influye en el desplazamiento químico de las señales en RMN-¹H y RMN-¹³C{¹H}.^[22] Sato y Tanaka ^[21] usaron diversos tipos de poli(isoprenos) parcialmente deuterados, como compuestos modelo para analizar a detalle los espectros de RMN-¹H. Sus resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Asignaciones de RMN-¹H^[21]

Protón ^a	Unidad isomérica	Desplazamiento químico δ (ppm) en CDCl ₃
=CH- (3)	cis-1,4 y trans-1,4	5.10
=CH ₂ (1)	3,4	4.75
>CH ₂ - (3)	3,4	2.00
-CH ₂ - (1)	cis-1,4 y trans-1,4	2.03
-CH ₂ - (1)	1,4-cis-1,4	2.01
	1,4-trans-1,4	1.96
	3,4-cis/trans-1,4	1.88
-CH ₃ (5)	cis-1,4	1.68
-CH ₃ (5)	3,4	1.64
-CH ₃ (5)	trans-1,4	1.61
-CH ₂ - (4)	3,4	1.36

^aLos protones están enumerados como sigue:



Ricci^[20] realizó la caracterización de poli(isoprenos) preparados usando BuLi como iniciador y haluros alílicos como grupo terminal, ejemplificando la asignación de señales propuesta por Tanaka (Figura 4).

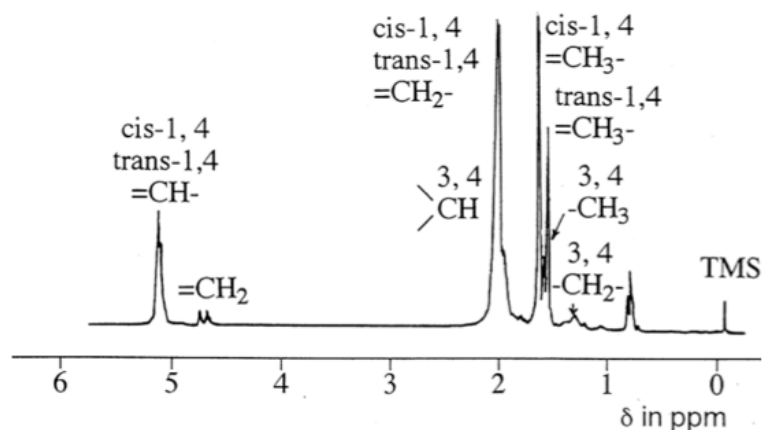


Figura 4. RMN-¹H de un poli(isopreno) preparado usando BuLi como iniciador y haluros alílicos como grupo terminal^[20]

La caracterización del poli(estireno) y polibutadieno también se ha llevado a cabo por RMN-¹H. Sato y Tanaka ^[23] de nueva cuenta, usando oligómeros de estireno para modelar el caucho SBR, concluyeron que las señales de los protones en posiciones *meta* y *para* aparecen a 7.0 ppm y en posición *orto* a 6.5 ppm; mientras que los protones alifáticos de las unidades de butadieno aparecen alrededor de 2 ppm, superponiéndose con los metilenos de las unidades de estireno. La Figura 5 muestra la asignación de señales en RMN-¹H del SBR.

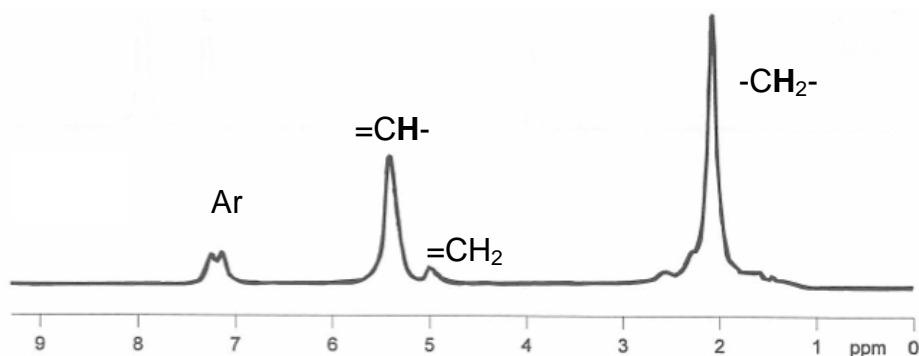


Figura 5. RMN-¹H en CDCl₃ de un copolímero estireno-butadieno^[24]

Un problema de particular interés ha sido la caracterización del caucho vulcanizado porque es insoluble en disolventes orgánicos a temperatura ambiente. Para ello, la resonancia magnética nuclear en estado sólido ha sido la herramienta más común para identificar las señales correspondientes a los puntos de

entrecruzamiento con azufre. Kawahara *et al*^[25] y Ukawa *et al*^[26] lograron la caracterización del caucho vulcanizado empleando RMN-¹H y RMN-¹³C{¹H} en estado sólido, disolución y *neat* respectivamente, para estudiar las diferencias entre el caucho vulcanizado y el poli(isopreno) sintético. Debido a las múltiples posibilidades de entrecruzamiento con azufre (Fig. 6) que existen, no es posible asignar las señales a una específica forma del caucho vulcanizado, pero sí a un particular tipo de carbono en el punto de entrecruzamiento.

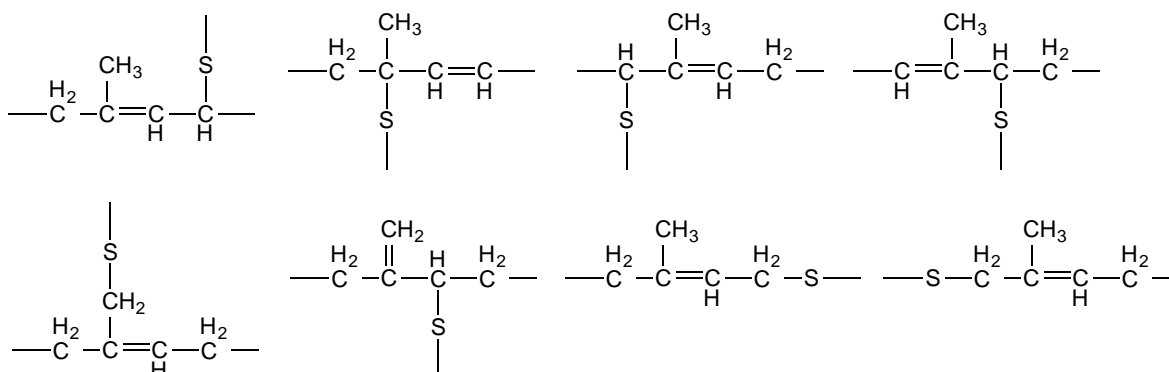


Figura 6. Diferentes puntos de entrecruzamiento en el caucho vulcanizado^[26]

Al observar las diferencias entre los espectros de RMN-¹³C{¹H} del caucho natural y caucho vulcanizado encontraron señales nuevas que pudieron correlacionar con señales en 3.4 ppm y 4.2 ppm en los espectros de RMN-¹H, las cuales fueron asignadas a protones del tipo -C-CH-S_x y =C-CH-S_x.^[25,26]

2.2. Devulcanización de caucho

Los neumáticos se componen principalmente de caucho natural y sintético, los cuáles han sido tratados previamente por un proceso de vulcanización con la finalidad de proporcionar al material mayor rigidez y mejores propiedades mecánicas. Sin embargo, la formación de enlaces cruzados de azufre entre las distintas cadenas de polímeros que conforman el caucho (Figura 7), producto de la vulcanización, no permite recuperar materias primas que puedan ser aprovechadas para otros usos después de desecharse.

Dicha limitante se ha convertido en un tema de gran interés, puesto que la fabricación de neumáticos requiere de una gran cantidad de materias primas, además de un elevado gasto de energía, por lo que la recuperación selectiva de los componentes que lo integran y el aprovechamiento de los materiales obtenidos por el reciclaje para múltiples aplicaciones, podría evitar la acumulación de millones de toneladas de residuos en vertederos y su impacto ambiental, además de representar un considerable ahorro energético.

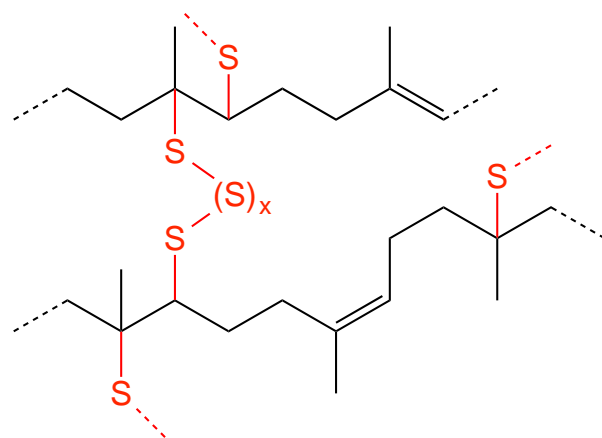


Figura 7. Estructura general del caucho vulcanizado

Existen diversas patentes y estudios en el tema de devulcanización que utilizan tratamiento de microondas, tratamiento ultrasónico, uso de agentes devulcanizantes, procesos biotecnológicos y altas presiones de hidrógeno, entre otros, los cuales tienen inconvenientes que limitan su uso a gran escala.

Poco a poco trabajos se han ido complementando para reducir los obstáculos que debilitan esta posibilidad pero aún resta mucho camino para considerarse una alternativa viable y positiva para el tratamiento de NFU.

2.2.1. Devulcanización por métodos biológicos

La bioingeniería ha hecho contribuciones importantes en esta rama de estudio. El uso de microorganismos, generalmente quimiolitótrofos y tiofílicos, o enzimas que puedan escindir los enlaces C-S y S-S por medio de diferentes rutas de reacción

sin duda no pueden pasar desapercibidos. Por ejemplo, la patente de Georg Bohm y Gregory Stephanopoulos^[27] describe un método genérico para la devulcanización microbiológica y/o enzimática empleando un disolvente de hinchamiento e introduciendo un microorganismo o una enzima.

Se ha reportado el uso de microorganismos como la *Saccharomyces cerevisiae*^[28], *Streptomyces coelicolor*, *Pseudomonas citronellolis* y *Nocardia*^[29], así como el hongo *Ceriporiopsis subvermispota*^[30], para la degradación oxidativa de cis 1,4-poli(isopreno) y caucho natural vulcanizado formando eventualmente enlaces S-O. Estas opciones permiten romper los puentes sulfuro, pero disminuyen el contenido de azufre de forma parcial (alrededor de 29%), en un tiempo excesivamente largo. Estudios con agentes de transferencia de fase han ayudado un poco a disminuir el tiempo de degradación.^[42] También el uso de enzimas como la Manganese Peroxidasa^[31] pueden inducir de forma indirecta la escisión de enlaces sulfuro mediada por radicales libres.

Todo estos procesos suponen buenos resultados; sin embargo, en todos ellos, el azufre únicamente es removido de la superficie, problema que es parcialmente resuelto por agentes de transferencia de fase que permiten adentrarse al seno de la matriz.

2.2.2. Devulcanización por métodos químicos.

Un gran número de agentes químicos se han utilizado para explorar variables que puedan inducir de distintas formas el proceso de devulcanización, aportando herramientas valiosas sobre cómo atacar este problema. Esta información ha sido reportada en múltiples invenciones en las que hay varios elementos comunes. Dos factores son considerados de manera general: 1) el uso de agentes devulcanizantes, es decir, sustancias que producen la escisión de los enlaces C-S; y 2) agentes o factores que asisten y favorecen la devulcanización.

Se ha reportado el uso de ácidos que promueven la ruptura selectiva de los enlaces sulfuro a altas temperaturas como agentes devulcanizantes, para eliminar el azufre en forma de H_2S , como ácido benzoico^[32], esteárico^[32], clorhídrico^[33] y ácidos grasos o derivados^[34], y así devulcanizar el caucho sustancialmente. También se ha informado el uso de óxidos metálicos como ZnO, MgO, CaO y FeO^[32]; mercaptobenzotiazolato de zinc, 2-mercaptobenzotiazol, N-terbutil-2-benzotiazol y sulfonamida^[35]; metales alcalinos como Na^[36], además de aminas tales como octilamina, hexadecilamina, dioctilamina, trioctilamina y bencilamina^[37]. Un agente devulcanizante particular bastante efectivo, y que permite recuperar caucho sin un cambio significativo de la microestructura del polímero es el 2-butanol^[38] y cuya cantidad requerida para el proceso puede disminuir hasta en un 50% añadiendo dióxido de carbono.^[39]

Por otro lado, la eficiencia de los agentes antes mencionados puede potenciarse con ayuda de otros factores o incluso, su actividad depende de ellos. Un fenómeno común aprovechado para favorecer la devulcanización es el hinchamiento del caucho. El hinchamiento del caucho es la variación del volumen que experimenta después de un contacto prolongado con diversos fluidos, y se relaciona con la cantidad de puentes de azufre.^[40] Los enlaces entrecruzados de azufre se extienden con el hinchamiento del caucho, por lo tanto, se debilitan los enlaces C-S y S-S. Para ello se han utilizado disolventes orgánicos como ciclohexano^[36], tolueno^[36], etanol, propanol, butanol, heptano^[35], terpenos líquidos^[32,35] e incluso dióxido de carbono en condiciones supercríticas.^[41]

La presencia de sales de tipo amonio o fosfonio disueltas en el disolvente ayudar al transporte de algunos agentes devulcanizantes^[42], como iones hidroxilo OH^- , entre las partículas de caucho vulcanizado para romper selectivamente los enlaces polisulfuro sin degradación considerable de las cadenas poliméricas. Se han utilizado otros aditivos como hidroquinona y polifenoles,^[32] como inhibidores de la formación radicalaria de nuevos enlaces que vuelvan a unir la estructura de los polímeros durante el proceso.

Usualmente, estas metodologías requieren de una trituración previa del caucho para aumentar área superficial^[32,33,35], altas presiones^[35,36,37,38,39] o por lo menos igual a la presión de vapor saturada del disolvente^[43] y de temperaturas entre 180-350°C^[32-41,43], con pocas excepciones a temperaturas relativamente bajas menores a 100°C.^[42] No todas las invenciones informan un estudio sobre las características de los productos obtenidos, pero se han reportado algunos intervalos de pesos moleculares, los cuales se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5. Pesos moleculares de polímeros obtenidos por devulcanización de varias patentes

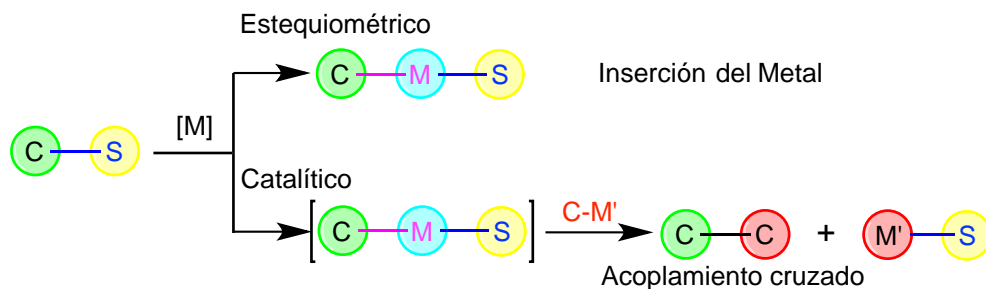
Patente	Peso molecular (g/mol)
[54]	21, 647
[53]	37, 830 – 51, 351
[43]	11, 900 – 102, 000
[39]	177, 000 – 293, 000

Muchos de estos procesos presentan inconvenientes que limitan su uso a gran escala. Algunos procesos químicos y biológicos aparentemente son capaces de devulcanizar el caucho de manera superficial; sin embargo, resultan ineficientes al momento de utilizarse grandes cantidades de caucho. Esta ineficiencia podría relacionarse con las limitaciones en cuanto a transferencia de masa durante la reacción, puesto que ocurre en la superficie del caucho o porque los reactivos deben ser transferidos continuamente desde la disolución hasta el caucho sólido.

2.3. Activación de enlaces C-S mediada por metales de transición

La activación del enlace C-S mediante el uso de compuestos de metales de transición ha sido ampliamente estudiada durante las últimas décadas debido a su importancia en la industria petroquímica, particularmente por el interés que existe en la hidrodesulfuración (HDS) de los principales constituyentes organosulfurados presentes en el petróleo y destilados, como los derivados de tiofenos, benzo- y dibenzotiofenos.^[44]

Por otro lado, la búsqueda de nuevas estrategias que permitan convertir moléculas con grupos poco reactivos o inertes como los sulfuros de arilo del tipo Ar-SMe en moléculas con alto valor agregado ha incrementado gracias al desarrollo de sistemas catalíticos que abren la posibilidad de utilizar éste tipo de grupos como directores en síntesis de química orgánica.^[45] Además, los compuestos orgánicos de azufre como tioésteres, cloruros de sulfonilo^[46], sulfuros de arilo^[47], entre otros, han mostrado cada vez más importancia como agentes de acoplamiento cruzado o bloques de construcción, gracias a que la activación selectiva y funcionalización del enlace C-S es relativamente más fácil comparado con enlaces C-N ó C-O por su menor energía de enlace.^[47] El Esquema 3 resume la actividad de compuestos organosulfurados frente a especies de metales de transición para la escisión del enlace C-S.



Esquema 3. Actividad de compuestos organosulfurados con especies de metales de transición.^[46]

2.3.1. Hidrodesulfuración de componentes organosulfurados en petróleo y derivados.

La Hidrodesulfuración es uno de los pasos más importantes durante el refinado del petróleo, donde el azufre es removido de los hidrocarburos durante el refinamiento del petróleo, con condiciones de operación que van de 200 a 450°C y 250 atm de hidrógeno gas.^[48] La remoción ineficiente del azufre durante este proceso propicia la producción de óxidos de azufre nocivos después de la combustión del combustible, considerada una causa significativa de la contaminación del aire. A pesar de que catalizadores heterogéneos basados de sulfuros de molibdeno dopados con níquel o cobalto son efectivos para la remoción de la mayoría de los compuestos organosulfurados, la remoción de tiofenos, benzotiofenos y dibenzotiofenos sustituidos y derivados continúa siendo un reto.^[46]

A diferencia de otros compuestos azufrados, los sistemas heterocíclicos aromáticos de azufre, como los derivados de tiofenos, poseen una alta estabilidad, por lo que la HDS requiere mayor gasto energético; aunado a ello, los sustituyentes alquílicos, esencialmente los vecinos al átomo de azufre proporcionan impedimento estérico en la superficie del catalizador heterogéneo e incluso en el homogéneo, volviéndolos menos reactivos.^[48] El uso de sistemas homogéneos de compuestos de metales de transición en este tipo de compuestos organosulfurados han proveído información importante sobre la activación C-S (Figura 8), lo que ha permitido modelar pasos fundamentales en la ruta global de la HDS^[46] y que pudieran adaptarse a otros procesos termolíticos similares como en la remoción del azufre en NFU.

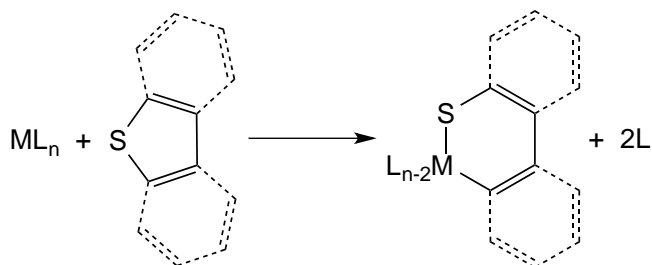


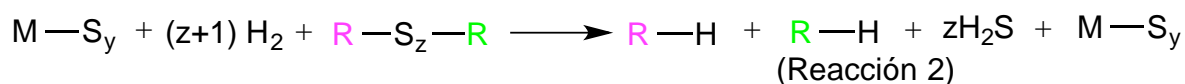
Figura 8. Obtención de tiometalaciclos a partir de tiofenos y derivados

2.3.2. Devulcanización mediada por compuestos organometálicos

En 2008, McFarlane^[49] patentó la primera metodología que incluye el uso de compuestos organometálicos para la devulcanización del caucho, la cual consiste en un proceso de HDS del caucho utilizando un disolvente capaz de hinchar el mismo y en el que se encuentra disuelto un precursor catalítico activado con azufre, una fuente de hidrógeno gas y altas temperaturas, obteniendo resultados prometedores.

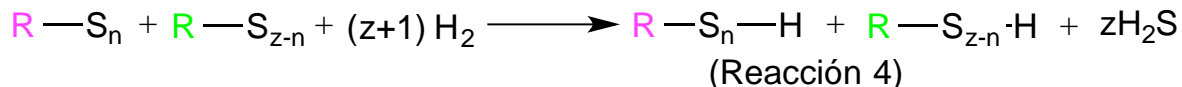
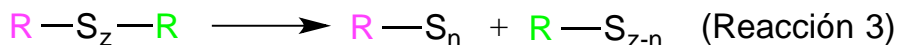
El estudio realizado por McFarlane es un antecedente importante, no sólo proporcionando información sobre la reacción, sino también sobre la materia prima. Los resultados de Análisis Termogravimétrico (TGA) mostraron que a partir de 325°C comienza una pérdida significativa de masa, llegando hasta un mínimo del 35% en masa a 475°C. Por lo anterior, se asume que el 65% del caucho proveniente de NFU es caucho vulcanizado, mientras que la masa remanente corresponde a aditivos inorgánicos. La degradación térmica a temperaturas menores podría ocurrir a una velocidad relativamente lenta, por lo que recomienda que la reacción de devulcanización, de acuerdo a su presente invención, se debe realizar a una temperatura máxima de 250°C.

El precursor catalítico utilizado es un compuesto organometálico M-R_x, como el Metilhexanoato de Molibdeno, el cual requiere de una fuente de azufre, como azufre elemental (inmerso en el caucho de forma heterogénea) o Dimetil disulfido (DMDS) para activarse (Esquema 4, Reacción 1). Después de calentar la mezcla en el disolvente de hinchamiento, se forma la especie activa M-S_y que promoverá la reacción con el hidrógeno gas (Esquema 4, Reacción 2).



Esquema 4. Mecanismo de devulcanización propuesto por McFarlane.

Otras rutas de reacción alternativas que se inician térmicamente se representan en el Esquema 5.



Esquema 5. Reacciones alternativas iniciadas térmicamente.

La ruptura de los puentes de azufre entre las cadenas poliméricas, con calentamiento a altas temperaturas (Esquema 5, Reacción 3) produce especies sulfuro altamente reactivas que pueden seguir un gran número de posibles reacciones, entre ellas, la reacción con hidrógeno gas para formar especies sulfuro de tipo tiol (Esquema 5, Reacción 4).

El análisis informado de los productos obtenidos por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) demostró dos señales importantes, una señal que corresponde a una masa molar de 420 g/mol, la cual se atribuye a aditivos orgánicos; otra señal se atribuye al caucho devulcanizado, con pesos moleculares entre 37, 830 – 51, 351 g/mol.

En 2014, García^[50] propuso un proceso similar en el cual se utiliza $[Ni(COD)_2]$ como catalizador y tolueno como disolvente de hinchamiento, calentando en presencia de una fuente de hidrógeno gas y obteniendo un rendimiento aislado del 73%. El mecanismo de reacción se desconoce; sin embargo, por medio de un Detector de Energía Dispersiva acoplado a un Microscópio Electrónico de Barrido, se identificó la presencia de azufre en los residuos sólidos remanentes, por lo que se infiere que el azufre se pierden en forma elemental (S_x). Dicha metodología permite obtener polímeros de tamaño y peso homogéneo con un peso molecular promedio $M_n = 21,647$ g/mol. El uso de $[Ni(COD)_2]$ evita el uso de compuestos altamente tóxicos como los propuestos por McFarlane, además de que no requiere de una fuente de azufre como DMDS para activarse ni de aditivos de altos puntos de ebullición.

En la Tabla 6 se resumen las características principales de las metodologías propuestas por McFarlane y García de manera comparativa.

Tabla 6. Comparación entre las metodologías propuestas por García y McFarlane.

Característica	García^[50]	McFarlane^[49]
Tamaño de virutas de NFU	100 mm	1400-1700 μm
Disolvente	Tolueno	Tolueno
Catalizador	[Ni(COD) ₂]	Metilhexanoato de Molibdeno
Cantidad de catalizador	Aprox. 1% masa	200 ppm
Fuente de azufre	No requiere	Dimetil disulfito (DMDS) o azufre elemental en NFU
Presión de H ₂	350 psi	342 psi
Temperatura de reacción	250°C	250°C
Tiempo de reacción	20 h	90 min
Rendimiento	73%	63.8%
Peso molecular promedio del producto	21,647 g/mol	37, 830 – 51, 351 g/mol

Sin embargo, a pesar de que ambos procesos logran recuperar un alto rendimiento de caucho devulcanizado, no se pueden llevar a cabo a gran escala debido a que requieren de catalizadores que fácilmente se descomponen al exponerse al aire, altas temperaturas y altas presiones de H₂. La solución a éste último problema podría encontrarse en las reacciones de transferencia de hidrógeno (TH).

2.4. Reducción Catalítica por Transferencia de Hidrógeno

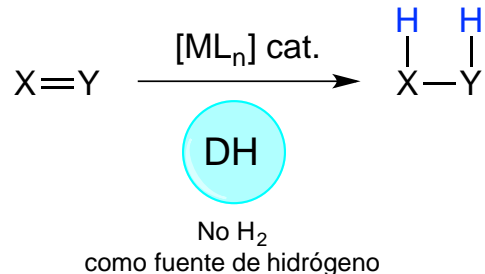


Figura 9. Reacciones de Transferencia de Hidrógeno

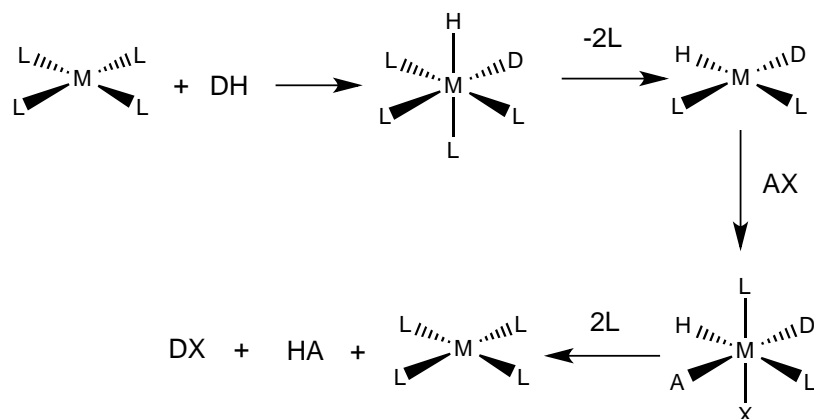
Las reacciones de hidrogenación son transformaciones fundamentales a nivel industrial en síntesis de productos químicos y fármacos. El uso directo de hidrógeno gas y las reacciones de transferencia de hidrógeno (TH) son las dos estrategias más empleadas para la reducción de compuestos orgánicos para la adición de hidrógeno a grupos insaturados (alquenos, cetonas, nitrilos). Sin embargo, con el auge de la *química verde* y sustentable a nivel mundial ha aumentado el interés por buscar opciones que provean de condiciones más seguras, provocando una caída considerable del uso de H₂ en diversas líneas de investigación. Ante esta situación, las reacciones de TH presentan varias ventajas y potenciales aplicaciones.^[51]

Las reacciones de TH son aquellas en las que ocurre adición de hidrógeno a una molécula a partir de otro sustrato que funge como fuente o donador de hidrógeno (DH). Esta alternativa resulta ser muy atractiva y prometedora, puesto que las sustancias donadoras de hidrógeno se encuentran a fácil acceso, son económicas y fáciles de manejar.^[51]

En esta sección abordaremos específicamente las reacciones de TH en sistemas homogéneos. Los mecanismos de reacción de sistemas de TH homogéneos son generalmente mejor comprendidos que los sistemas heterogéneos, y en algunos casos, el conocimiento del sistema homogéneo proporciona información valiosa para comprender los heterogéneos, dado que la naturaleza de los mismos no permite interpretar con seguridad los resultados experimentales.

2.4.1. Características de las reacciones de TH en sistemas homogéneos

La actividad catalítica de compuestos de metales de transición es el resultado de un balance entre estados de oxidación y energías de enlace; un enlace muy fuerte entre el DH y el centro metálico da a lugar a compuestos muy estables sin actividad catalítica. No sólo es necesario que el DH se adicione al centro metálico, también el sustrato orgánico deberá ser capaz de hacerlo para que la transferencia de hidrógeno ocurra. Así, la actividad catalítica depende del equilibrio de energías que consideran la unión del sustrato al metal y la desorción del sustrato reducido resultante. Lo anterior se presenta en el Esquema 6, donde AX es el sustrato orgánico a hidrogenar; el mecanismo de reacción es esencialmente una sucesión de adiciones oxidativas y eliminaciones reductivas que dan lugar a la formación del sustrato hidrogenado y a la regeneración del catalizador.^[52]



Esquema 6. Mecanismo general de TH por catálisis homogénea^[52]

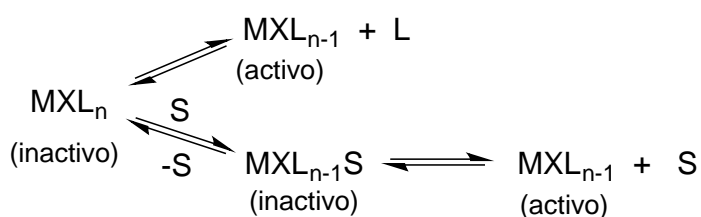
La actividad del catalizador depende de las siguientes características:^[52]

- Existencia de sitios de coordinación vacantes en el centro metálico o la posibilidad de producir vacantes por pérdida de ligandos; permitirá la posibilidad de adiciones oxidativas.

- El número de coordinación del complejo metálico; debe ser menor al máximo posible o en todo caso, la fuerza del enlace M-Ligante debe ser lo suficientemente débil para que la disociación sea posible o pueda ser reemplazado por el disolvente, el DH o el sustrato orgánico.
- Estado de oxidación del metal bajo; serán centros ricos en densidad electrónica que favorecerán los pasos de adición oxidativa.

Las temperaturas de operación de las reacciones de TH utilizando catalizadores homogéneos usualmente son moderadas o altas en el intervalo 100-200°C. Otro problema asociado con catalizadores homogéneos ha sido la dificultad de su recuperación del producto de reacción. En un sentido práctico, un incremento de la temperatura generalmente dará lugar a una hidrogenación más rápida, pero en el equilibrio, el cambio en la posición de equilibrio no es fácil de predecir sin datos experimentales. Aún así, existen casos reportados donde la rapidez de reacción aumenta linealmente con la temperatura.^[53]

La mayoría de los catalizadores solubles pueden coordinarse con moléculas de disolvente. A menudo un ligante puede ser desplazado por una molécula de disolvente S para formar nuevos complejos, los cuales pueden cambiar su actividad al alterar la densidad electrónica en el centro metálico. Por otro lado, algunos catalizadores son activos en disolución únicamente después de sufrir la disociación de uno o más ligantes (Esquema 7).

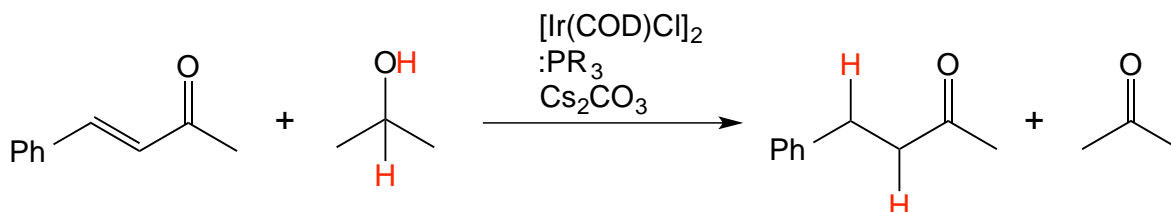


Esquema 7. Influencia del disolvente en la actividad del catalizador^[52]

2.4.2. Hidrogenación catalítica por transferencia utilizando alcoholes

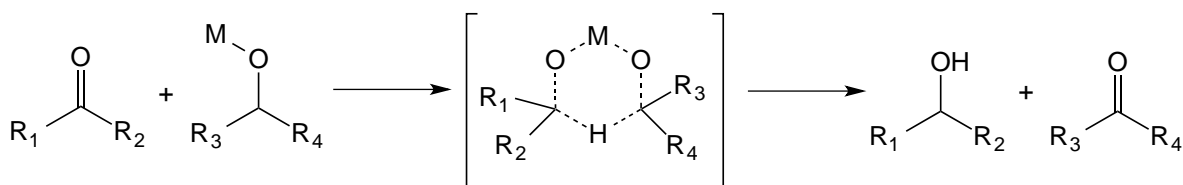
Los DH más empleados en la hidrogenación homogénea por TH son los alcoholes, siendo los secundarios los que han resultado más activos y el 2-propanol el más utilizado. Regularmente, los sistemas homogéneos que utilizan alcoholes como DH requieren de una base para facilitar la transferencia de hidrógeno, como KOH o Cs₂CO₃.^[51] Ejemplos notables del uso de alcoholes como DH, se encuentran en la hidrogenación de compuestos carbonílicos α, β -insaturados. Ishii^[54] reportó una metodología por TH para reducir cetonas α, β -insaturadas usando iPrOH y [Ir(COD)Cl]₂ en cantidades catalíticas, logrando los mejores resultados con PPh₃ y fosfinas bidentadas; en ambos casos con Cs₂CO₃ como base (Tabla 7).

Tabla 7. TH de 4-fenil-3-buten-2-ona a 4-fenilbutan-2-ona con [Ir(COD)Cl]₂^[54]



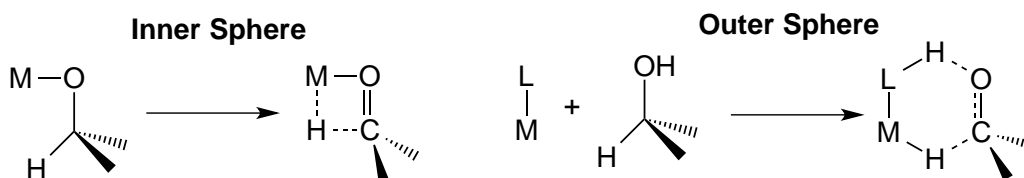
Entrada	:PR ₃	Base	Conversión (%)	Rendimiento (%)
1	PPh ₃	Cs ₂ CO ₃	99	37
2	dppe	Cs ₂ CO ₃	89	88
3	dppp	Cs ₂ CO ₃	93	93
4	dppp	Na ₂ CO ₃	58	52
5	dppp	Et ₃ N	25	20

La hidrogenación por transferencia con alcoholes, ha sido extensamente estudiada y se conoce bien que para el uso de metales de transición generalmente implica la formación de un hidruro que está involucrado en la TH, conocido como la ruta del hidruro. El primer reporte de una hidrogenación por TH fue la reducción de Meerwein-Ponndorf-Verley (MVP)^[55], en el que un alcóxido de aluminio actuaba como catalizador en la reducción de cetonas en presencia de un alcohol secundario, involucrando un estado de transición cíclico de 6 miembros (Esquema 8).



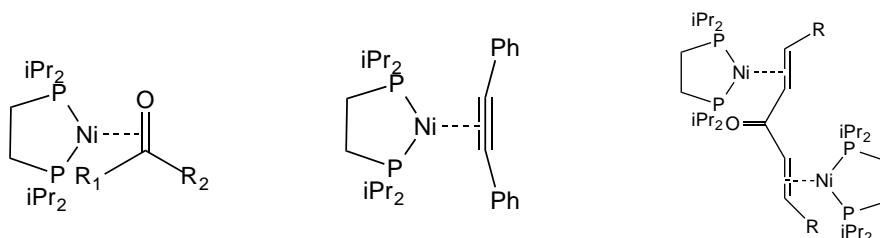
Esquema 8. Transferencia de hidrógeno en la reducción MPV

Bäckvall y colaboradores^[55,56] informaron que la ruta del hidruro puede dividirse en monohidruro y de dihidruro. En el mecanismo del monohidruro, el hidruro surge exclusivamente del carbono α -CH del DH, mientras que en del dihidruro, el hidruro surge tanto del α -CH como del OH. Además, el mecanismo del monohidruro puede operar de dos formas según el catalizador. La formación del hidruro metálico a partir del DH puede implicar la formación de un complejo metal-alcóxido seguido de una β -eliminación (*Inner Sphere*). Alternativamente, puede haber una transferencia de un protón y de un hidruro del alcohol a un sitio del ligante y al metal, respectivamente, sin la coordinación del alcohol (*Outer Sphere*).^[57]



Esquema 9. *Inner Sphere* y *Outer Sphere*

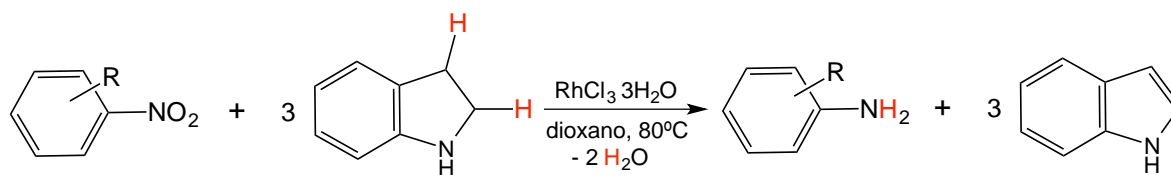
Estos mecanismos se conocen bien con especies de rutenio; algunos compuestos de níquel han mostrado una reactividad diferente. Se han reportado complejos de níquel *side-on* con dobles enlaces C=C en cetonas α, β -insaturadas, con carbonilos C=O, alquinos y nitrilos en estudios de TH con alcoholes (Esquema 10), lo que sugiere que en dichos sistemas la TH inicia con la activación del enlace C=X (X=carbono o heteroátomo) con modo de coordinación η^2 .



Esquema 10. Compuestos de níquel η^2 coordinados con cetonas^[68], alquinos^[69] y cetonas α, β -insaturadas^[66]

2.4.3. Hidrogenación catalítica por transferencia utilizando aminas

A pesar de que la reducción de aminas es un tema bastante estudiado, su uso como agente de transferencia en sistemas homogéneos es escaso comparado con el de los alcoholes. La abstracción del hidrógeno puede ser alcanzado por el extremo amino o por deshidrogenación alifática según la sustitución de la amina, dando lugar a la formación de iminas o enaminas que resultan difícil de separar del crudo de reacción o son muy reactivas, dando lugar a subproductos no deseados, además de que en varios casos se encuentra en competencia con reacciones de hidroaminación. Se han realizado estudios para conducir a una mejor comprensión de su potencial uso como DH. Entre los primeros reportes se encuentra la reducción homogénea por TH de nitrobenzenos a anilinas por Imai,^[58] usando indolina como DH y un precursor de rodio (Esquema 11).

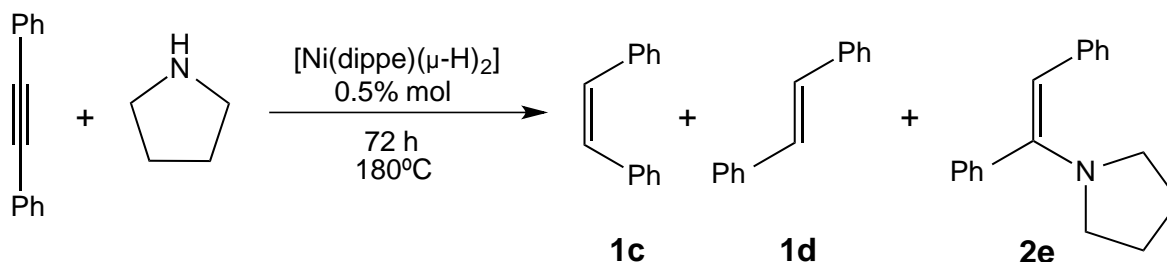


Esquema 11. Reducción por TH de nitrobenzenos usando indolina como DH^[58]

García^[59] exploró el uso de una variedad de aminas como DH para la reducción de difenilacetilenos empleando el complejo [(dippe)Ni(μ -H)] en cantidades catalíticas (Tabla 8). Encontraron que la TH bajo las condiciones estudiadas es sensible al uso de diaminas, N-heterociclos y de disolventes coordinantes como THF ya que están ligadas a la formación de especies estables con el catalizador, un ejemplo claro de la influencia del DH y el disolvente como se mencionó en la sección 2.4.1.

Asímismo, sus resultados mostraron que el uso de aminas nucleofílicas en exceso como pirrolidina promueve la hidroaminación de difenilacetileno en altos rendimientos. Esto es un proceso de interés dado a la relativa disponibilidad de los reactivos y la ocurrencia de los derivados de los compuestos productos de la hidroaminación en la industria farmacéutica y agroquímica.

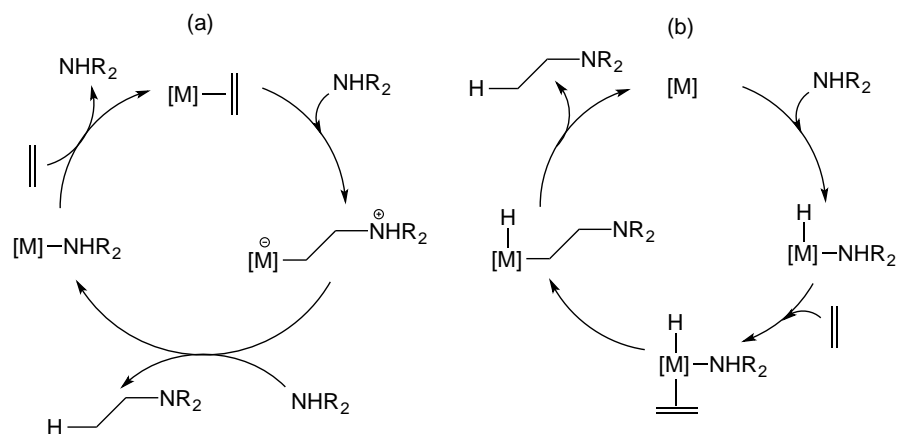
Tabla 8. Hidrogenación de difenilacetileno usando pirrolidina como DH^[59]



Entrada	Disolvente	Conversión(%)	1c (%)	1d (%)	2e (%)
1	THF	46	28	16	2
2	Tolueno	91	51	37	3
3	Dioxano	100	26	71	3
4	Pirrolidina	59	16	6	37

Existen dos principales vías mecanísticas que explican la hidroaminación:^[60] (a) vía activación N-H de la amina y; (b) vía activación C=C del alqueno (Esquema 12). La hidroaminación catalítica vía activación C=C ha sido ampliamente estudiada, concluyendo que especies cargadas de los metales del grupo 10, comparado con los del grupo 9, tienen mayor potencial para llevar a cabo dicho proceso, gracias a que el ataque nucleofílico se ve favorecido termodinámica y cinéticamente.^[64] Por otro lado, la hidroaminación vía activación N-H de la amina se ha reportado con complejos de Pt y Pd. También se ha reportado que el uso de ligantes con fuerte carácter aceptor π y complejos iónicos favorecen la conversión hacia el producto de hidroaminación.^[61]

Esquema 12. Principales vías mecanísticas para la hidroaminación catalizada por un complejo metálico [M]: (a) Activación C=C; (b) Activación N-H.^[60]



3. Objetivos

3.1. Generales

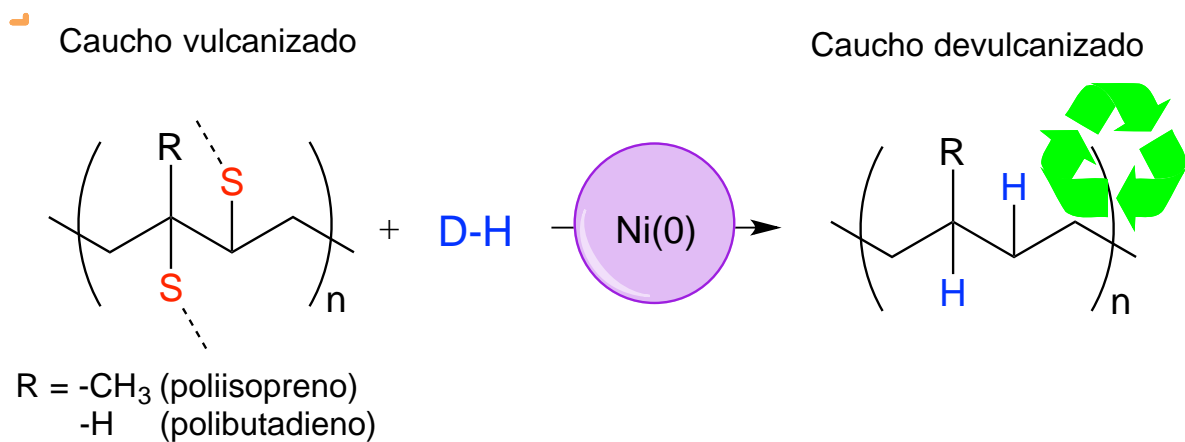
Efectuar la devulcanización del caucho proveniente de NFU con especies de Ni(0) o Ni(II) precursoras de Ni(0) por medio de reacciones de transferencia de hidrógeno.

3.2. Particulares

- Utilizar diferentes alcoholes y aminas para evaluar su viabilidad como DH en la devulcanización del caucho proveniente de NFU, empleando $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ como precursor catalítico.
- Establecer las condiciones óptimas de reacción para la devulcanización del caucho proveniente de NFU utilizando $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ y estudiar la influencia de ligantes tipo fosfina.
- Utilizar $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{TMEDA})]$, una fuente de Ni(0) estable al aire, para estudiar su viabilidad como agente devulcanizante.

4. Hipótesis

Mediante el uso de especies de Ni(0) o Ni(II) precursoras de Ni(0) se espera reemplazar el uso de H₂ en el proceso de devulcanización del caucho por metodologías de transferencia de hidrógeno ya conocidas.



5. Resultados y discusión

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1. Análisis elemental de muestra de NFU

Con la finalidad de estimar el contenido de azufre inicial en las muestras de NFU empleadas como materia prima, se realizó un análisis elemental de C,H,N y S.

Tabla 9. Análisis elemental de muestra de NFU

Entrada	% C	% H	% N	% S
1	71.01	6.00	-0.24	2.25
2	70.09	5.95	-0.26	1.88
3	66.18	6.52	-0.17	1.20
4	69.64	6.79	-0.15	1.45
Promedio	69.230	6.315	-0.205	1.695

^aPorcentajes en masa/masa. ^bDetalles completos en el anexo 91.

Los resultados reflejan que el azufre se encuentra de forma heterogénea en el caucho proveniente de NFU, dentro del intervalo de 1.2-2.25% en peso, posiblemente en forma elemental y formando puentes de azufre en el caucho vulcanizado.

5.2. Hidrogenación por transferencia mediada por [Ni(COD)₂]

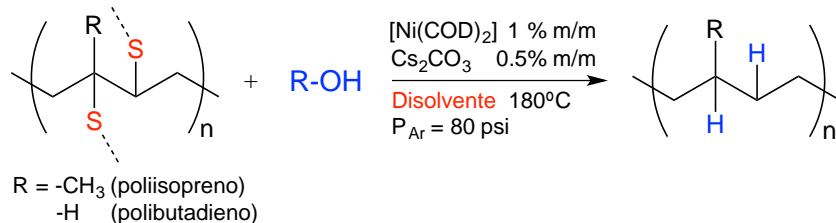
El [Ni(COD)₂] (**1**) tiene muy pocos antecedentes en reacciones de desulfuración; sin embargo tiene la principal ventaja de utilizarse en condiciones de reacción “libre de otros ligantes”, hecho que resulta muy atractivo.^[45] En este trabajo se propuso el uso de **1** en reacciones de transferencia de hidrógeno.

5.2.1. Alcoholes como DH

Se utilizaron 2-propanol (iPrOH), etanol (EtOH), alcohol bencílico (BnOH) y 1,4-butanodiol (BD) como DH a 180°C y 80 psi de argón, variando la temperatura. El producto obtenido es un aceite viscoso color ambar oscuro, generalmente compuesto por una mezcla de polímeros de alto (PA) y bajo (PB) peso molecular.

El caucho vulcanizado comienza a degradarse térmicamente a 375°C^[49]; los estudios de pirólisis reportan temperaturas de entre 700-900°C^[5-7], por lo que se propone que los polímeros obtenidos provienen de una fracción de caucho devulcanizado. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 10.

Tabla 10. Hidrogenación por transferencia de caucho utilizando alcoholes como DH.



E	DH	Disolvente	t (h)	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p	% S (%m/m)
1	iPrOH		20	19	17,033	29,540	18	1.7	1.223
					218	893	82	4.1	
2	iPrOH		4	21	19,166	22,220	1	1.2	1.153
					238	756	99	3.2	
3	EtOH		20	21	18,020	18,445	0.1	1.0	1.340
					226	758	99.9	3.4	
4	EtOH		4	11	21,786	24,135	0.1	1.1	1.485
					279	614	99.9	2.2	
5	BnOH	Tolueno	20	21	11,408	23,468	44	2.1	---
					407	878	56	2.2	
6	BnOH	THF	20	14	16,050	28,726	11	1.8	---
					151	735	89	4.9	
7	BD	THF	20	6	51,607	86,359	3	1.7	---
					353	552	97	1.6	

^aRelación DH/Disolvente es 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^bPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 51-57). ^ePorcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexos 92-95).

*Recup.: recuperación = $\frac{\text{masa producto final}}{\text{masa caucho inicial}} \times 100\%$

**M_n: peso molecular promedio numérico = $M_n = \frac{\sum n_i \cdot PM_i}{n_i}$

***M_p: peso molecular promedio en peso = $M_p = \frac{\sum n_i \cdot PM_i^2}{n_i \cdot PM_i}$

****I_p: índice de polidispersidad = $\frac{M_p}{M_n}$

Al comparar las entradas 1 y 2 la recuperación no cambió significativamente al variar el tiempo de 4 a 20 horas usando iPrOH, pero sí el porcentaje de polímero PA, de 1 a 18% debido al avance de la reacción de devulcanización. El porcentaje de azufre en ambos productos es menor al presente en las virutas de NFU iniciales (Tabla 9), corroborando la pérdida de azufre de forma parcial.

De manera análoga, las entradas 3 y 4 muestran que la recuperación incrementó de 11% a 21% en peso al aumentar el tiempo de reacción de 4 a 20 horas usando EtOH, aunque únicamente se obtiene 0.1% de polímero devulcanizado de alto peso molecular en ambos casos. La diferencia sutil en el valor de M_n podría relacionarse al porcentaje de azufre; el menor porcentaje de azufre a 20 horas de reacción (entrada 3) comparado con el producto a 4 horas de reacción (entrada 4) implica que el primero tuvo mayor grado de devulcanización, obteniéndose así un menor peso molecular.

Al comparar las entradas 5 y 6 se observó que utilizando BnOH como DH, se obtiene mayor recuperación con tolueno como disolvente, comparado con THF, una evidente influencia del disolvente. Además, en la entrada 5 se obtiene un producto con una composición del 44% en peso de un polímero de M_n igual a 11,408 g/mol, lo que indica una gran recuperación de caucho devulcanizado de alto peso molecular. En la entrada 7 la recuperación únicamente es del 6% de un producto con una composición del 3% de un polímero de M_n igual a 51,607 g/mol; el alto peso molecular y la baja recuperación sugieren que el BD no fue un DH apropiado.

Al emplear BnOH y BD, el crudo de reacción fue complicado de separar comparado con los relativamente sencillos al usar iPrOH y EtOH, debido a la gran viscosidad de los alcoholes, altos puntos de ebullición y miscibilidad tanto en agua como en disolventes no polares. Los porcentajes de recuperación, así como las fracciones de cada polímero obtenidos con BnOH y BD están referidos a los resultados de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) por la presencia de alcohol remanente, razón por la cual no se consideraron para análisis elemental.

La prueba de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ saturado realizada a la fase gaseosa para la detección de H_2S fue negativa en todos los casos, por lo que podemos concluir que el azufre no se pierde en forma de H_2S y debe encontrarse en otra forma en los residuos de reacción, posiblemente como azufre elemental y/o como sal. Para ello, se hizo la prueba de adición de HCl concentrado a los residuos sólidos para la detección de sulfuros en forma de sal, resultando positiva en todos los casos, concluyendo que parte del azufre removido puede encontrarse como NiS y/o Cs_2S .

Los espectros de $\text{RMN-}^1\text{H}$ (Figura 10) muestran las señales correspondientes a las insaturaciones de los isómeros 1,4-cis/trans y 3,4-poli(isoprenos) a 5.3 ppm para el grupo $=\text{CH-}$ y 5.0 ppm para grupos vinílicos $=\text{CH}_2$. Como se mencionó anteriormente, los productos obtenidos con BnOH y BD presentan alcohol remanente. El alcohol remanente fue identificado en cada caso: el BnOH presenta un singulete a 4.5 ppm correspondiente al grupo $-\text{CH}_2-$ y multipletes a 7.2 ppm; el BD presenta dos tripletes a 3.5 ppm y 1.5 ppm correspondientes al grupo $-\text{CH}_2-\text{OH}$ y $-\text{CH}_2-$, además de una señal ancha a 3.0 ppm asignada al grupo $-\text{OH}$. Además, con excepción del producto obtenido con iPrOH a 20 h, se obtuvieron multipletes a 3.9-4.2 ppm que podrían corresponder a señales de tipo $=\text{C-CH-S}_x$ en fragmentos tiolados, lo cual confirma, junto con los porcentajes de azufre, la devulcanización parcial de los productos.

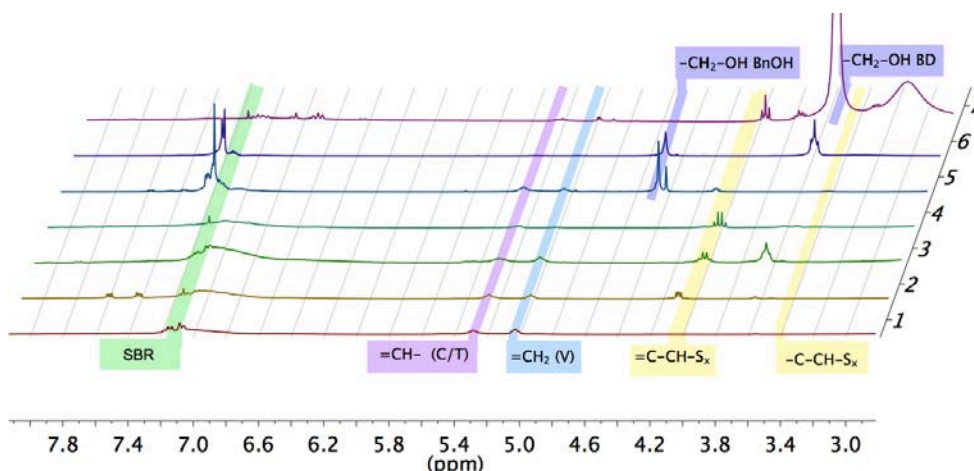


Figura 10. $\text{RMN-}^1\text{H}$ en CDCl_3 de caucho obtenido, utilizando alcoholes como DH. 1) iPrOH , 20h; 2) iPrOH , 4h; 3) EtOH , 20h; 4) EtOH , 4h; 5) BnOH/Tolueno , 20h; 6) BnOH/THF , 20h; 7) BD/THF , 20h.

Estos resultados sugieren que el iPrOH es el alcohol con mayor potencial para ser empleado como DH en las condiciones de reacción a optimizar.

5.2.2. Aminas como DH

Se utilizó bencilamina (BnNH₂), pirrolidina (CH₂)₄NH y dietanolamina (HOEt)₂NH a 180°C, 80 psi de argón y 20 h de reacción. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Hidrogenación por transferencia de caucho utilizando aminas como DH.



E	DH	Disolvente	t (h)	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p	% S (%m/m)
1	(HOEt) ₂ NH	THF	20	2	18,123	35,464	7	2.0	---
					153	584	93	3.8	
2	(HOEt) ₂ NH	iPrOH	20	5	14,622	15,271	0.02	1.0	---
					158	461	99.98	2.9	
3	BnNH ₂	THF	20	23	14,668	36,235	19	2.5	---
					110	310	81	2.8	
4	(CH ₂) ₄ NH	THF	20	33	17,547	36,991	40	2.1	0.780
					155	818	60	5.3	

^aRelación DH/Disolvente es 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^bPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 58-61). ^ePorcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexo 101).

Las entradas 1 y 2 muestran que los rendimientos obtenidos con dietanolamina son muy bajos, contrario a lo esperado por su estructura, lo cual se explica por la gran viscosidad de la amina que resultó en un sistema que no favoreció la solubilidad del caucho ni la solubilidad del precursor de níquel 1.

El uso de bencilamina (entrada 3) permite obtener un resultado similar al utilizar iPrOH en términos de ser un DH, con la diferencia de que se utiliza THF como disolvente. Sin embargo, la bencilamina es un líquido muy viscoso con un alto punto de ebullición al igual que la dietanolamina, BnOH y BD, por lo que su remoción completa también fue complicada.

La pirrolidina (entrada 4) resultó una opción bastante interesante, debido a que se obtiene no sólo una mayor recuperación de producto comparado con bencilamina sino también de porcentaje de caucho devulcanizado. La remoción del azufre en el caucho vulcanizado con pirrolidina como DH fue bastante efectiva, obteniéndose un producto con únicamente el 0.78% de azufre.

La prueba de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ saturado para la detección de H_2S fue negativa en todos los casos, mientras que la adición de HCl concentrado a los residuos sólidos desprendió H_2S , por lo que podemos concluir de nueva cuenta que parte del azufre se elimina en forma de sulfuro de níquel o cesio.

Los espectros de RMN^{-1}H (Figura 11) muestran las señales correspondientes a las insaturaciones de los isómeros 1,4-cis/trans y 3,4-poli(isoprenos) a 5.3 ppm para el grupo $=\text{CH}-$ y 5.0 ppm el grupo alqueno terminal $=\text{CH}_2$.

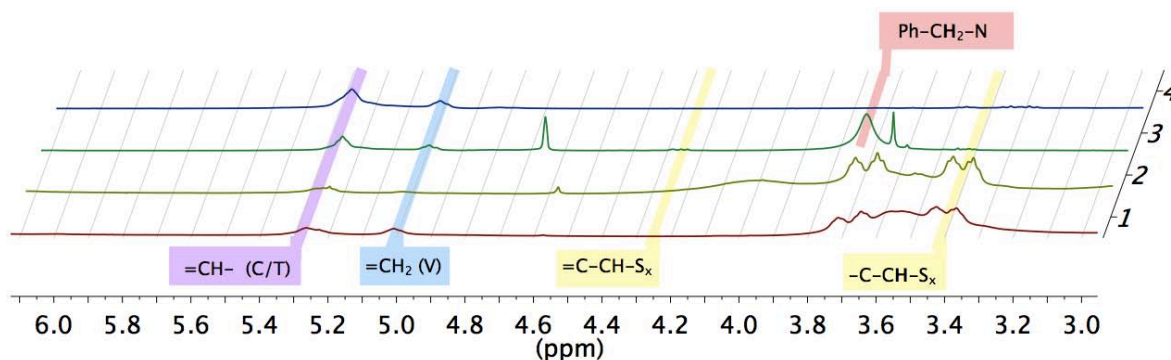


Figura 11. RMN^{-1}H en CDCl_3 de caucho obtenido, utilizando aminas como DH a 20 h. 1) $(\text{HOEt})_2\text{NH}/\text{THF}$; 2) $(\text{HOEt})_2\text{NH}/\text{iPrOH}$; 3) BnNH_2/THF ; 4) Pirrolidina

Con dietanolamina, una señal ancha producto de la combinación de las señales de los protones O-H, N-H y $-\text{CH}_2-$, confirma la presencia de amina remanente.

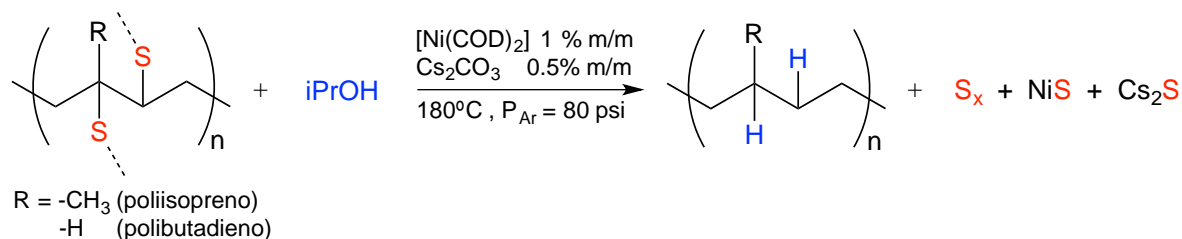
Al utilizar BnNH₂, se confirmó la presencia de amina remanente con una señal en 3.7 ppm correspondiente al grupo metileno de la bencilamina; dos multipletes a 4.3 ppm y 3.4 ppm son asignados a grupos =C-CH-S y -C-CH-S productos de la devulcanización parcial del caucho. Por otro lado, con pirrolidina se obtuvo un producto libre de amina, debido a que era un sistema fácil de separar. Estos resultados sugieren que la pirrolidina es la amina con mayor potencial para ser empleado como DH en las condiciones de reacción a optimizar.

5.2.3. Hidrogenación por transferencia con iPrOH

Influencia del tiempo en la TH con iPrOH

Primeramente, se estudió la influencia del tiempo de reacción en la TH con iPrOH, variando el tiempo en el intervalo 4-40 h y manteniendo una temperatura de 180°C. Los resultados se muestran en la Tabla 12.

Tabla 12. Influencia del tiempo de reacción en la TH con iPrOH.



E	Disolvente	t (h)	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p	% S (%m/m)
1	iPrOH	4	21	19,166	22,220	1	1.2	1.153
				238	756	99	3.2	
2	iPrOH	20	19	17,033	29,540	18	1.7	1.223
				218	893	82	4.1	
3	iPrOH	40	23	194	836	100	4.3	1.370

^aPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^bMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 51,52 y 62). ^dPorcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexos 92,93 y 97).

El porcentaje de recuperación prácticamente no varió en el intervalo de tiempo estudiado, pero sí notoriamente la composición del producto. Las entradas 1 y 2 muestran que al aumentar el tiempo de reacción de 4 a 20 h el porcentaje de PA aumenta de 1 a 18%, sin un cambio importante en el peso molecular, lo que indica que se produce mayor devulcanización; no obstante, al extender el tiempo de reacción a 40 horas (entrada 3), únicamente se obtiene un producto de 194 g/mol, por lo que para dicho tiempo, el caucho devulcanizado previamente formado se degrada térmicamente hasta PB.

Los espectros de RMN-¹H (Figura 12) muestran que a 40 h de reacción aparece un nuevo multiplete a 4.9 ppm debido a la degradación térmica del caucho devulcanizado que genera nuevos enlaces C=C; se observan además las señales asignadas a los grupos =C-CH-S a 4.3 ppm y -C-CH-S_x a 3.4 ppm.

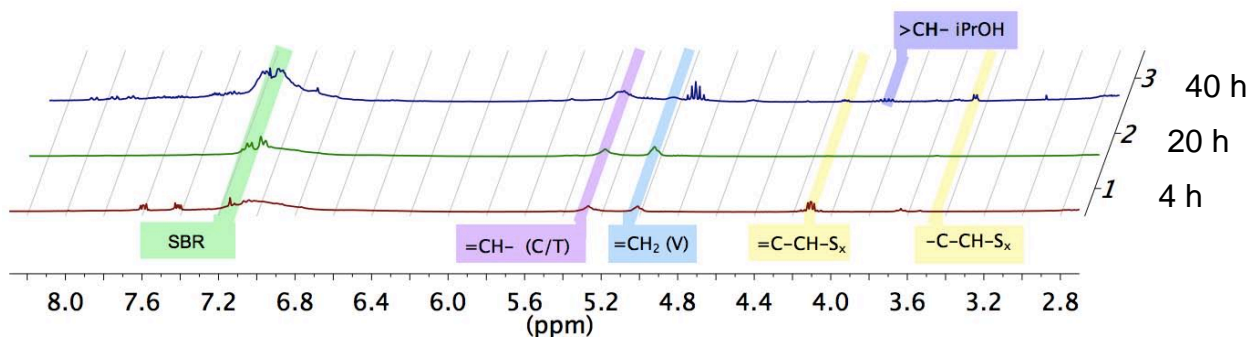


Figura 12. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido, usando iPrOH a 180°C de reacción. 1) 4 h ; 2) 20 h ; 3) 40 h

Estos resultados indican que durante la reacción ocurren tanto la devulcanización del caucho por transferencia de hidrógeno así como la degradación térmica del caucho devulcanizado.

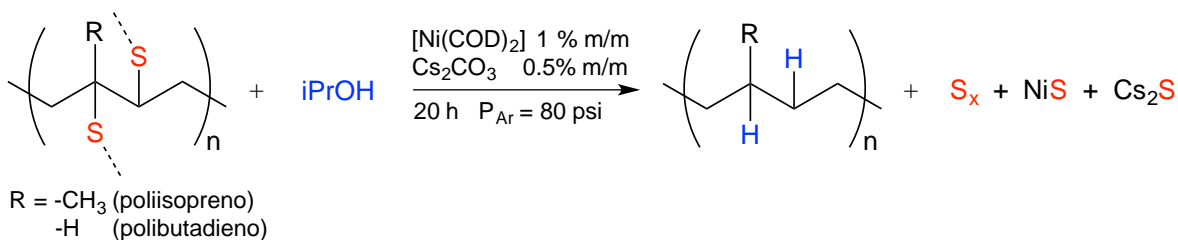
Al comparar las entradas 1-3, el porcentaje de azufre aumentó conforme incrementó el tiempo, posiblemente debido a que la degradación térmica a tiempos largos fracciona el caucho parcialmente devulcanizado en forma de tioles, quedando inmersos en el producto y eliminando parte del azufre únicamente, como se propuso por McFarlane en el Esquema 5 de la sección 2.2.2.

Influencia de la temperatura en la TH con iPrOH

Se repitió la reacción con iPrOH a 20 h de reacción variando la temperatura entre 180-250°C. Los resultados se muestran en la Tabla 13.

Se observó que al incrementar la temperatura de reacción a 200°C (entrada 2), la recuperación aumentó. Sin embargo, únicamente se obtuvo un producto de peso molecular bajo, menor al obtenido a 180°C (entrada 1) y con menor índice de polidispersidad (I_p).

Tabla 13. Efecto de la temperatura en TH con iPrOH.



E	Disolvente	T (°C)	Recup. (%/m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%/m/m)	I _p	% S (%/m/m)
1	iPrOH	180	19	17,033	29,540	18	1.7	1.223
				218	893	82	4.1	
2	iPrOH	200	38	130	359	100	2.8	1.053
3	iPrOH	250	13	182	520	100	2.9	1.307

^aPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^bMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 51,63 y 64). ^dPorcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexos 92, 96 y 98).

Al repetir la reacción a 250°C (entrada 3), la recuperación solamente fue del 13% de un producto de peso molecular M_n de 182 g/mol con un I_p similar al obtenido a 200°C, por lo que ambos productos podrían provenir de una misma ruta de degradación térmica del caucho devulcanizado favorecida a temperaturas mayores a 180°C e indicaría que el catalizador se inhibe a 250°C.

Al comparar las entradas 1-3, el porcentaje de azufre disminuyó de 1.223% a 1.053% al aumentar la temperatura de 180°C (entrada 1) a 200°C (entrada 2), lo cual es congruente al comparar los porcentajes de recuperación, debido a que a 200°C se logró mayor recuperación y mayor devulcanización, lo que conlleva a un producto con menor porcentaje de azufre. Al aumentar la temperatura de 200°C (entrada 2) a 250°C (entrada 3), el porcentaje de azufre aumentó hasta 1.307% debido a la inhibición del catalizador, reflejado al disminuir notablemente la recuperación.

Los espectros de RMN-¹H (Figura 13) muestran que a 180°C y 250°C aparecen las señales a 5.3 ppm y 5.0 ppm correspondientes a las insaturaciones del caucho. Sin embargo, estas señales no se aprecian a 200°C, probablemente debido a una hidrogenación por transferencia de los enlaces C=C, proceso que se discutirá más adelante. A 250°C aparece de nuevo un multiplete a 4.9 ppm correspondiente a nuevos enlaces C=C productos de la degradación térmica del caucho devulcanizado; se observan además las señales asignadas a los grupos =C-CH-S a 4.3 ppm y -C-CH-S_x a 3.4 ppm.

Estos resultados sugieren que mientras a 180°C ocurre el proceso de devulcanización, a 200°C aumenta el grado de devulcanización y ocurre la hidrogenación de las dobles ligaduras; a 250°C el catalizador se inhibe y hay mayor degradación térmica. Por tanto, utilizando iPrOH en condiciones *neat* es necesario trabajar a temperatura y tiempo menores a 250°C y 40 h.

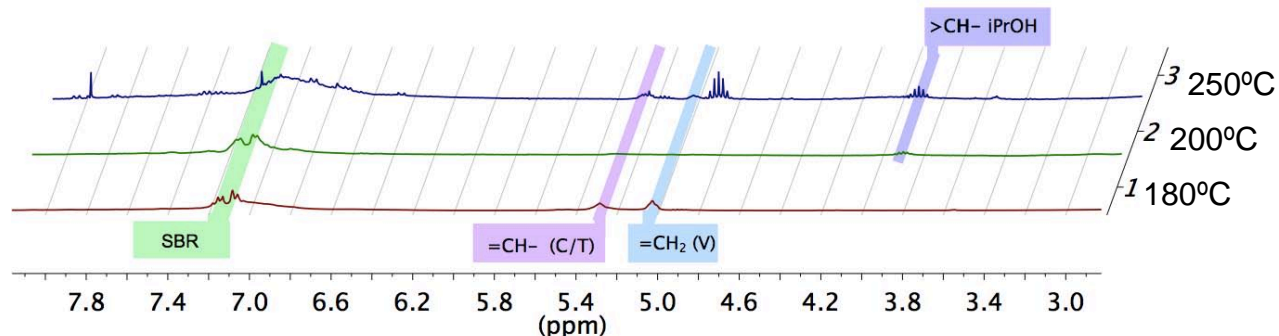
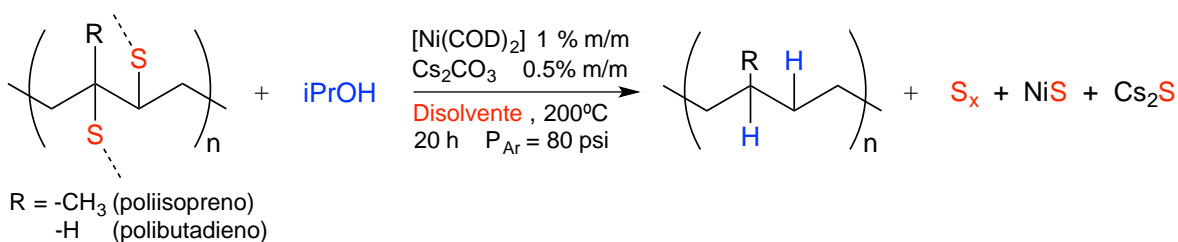


Figura 13. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido, usando iPrOH a 20 h de reacción. 1) 180°C ; 2) 200°C h ; 3) 250°C

Influencia del disolvente en la TH con iPrOH

Considerando que a 200°C se logra la mejor recuperación, se estudió el efecto del disolvente a esta temperatura durante 20 h de reacción. Además del iPrOH, se utilizó THF y Tolueno como disolventes ya que son capaces de hinchar el caucho incluso más que alcoholes. Estos resultados se muestran en la Tabla 14.

Tabla 14. Influencia del disolvente en la TH con iPrOH



E	Disolvente	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p	% S (%m/m)
1	iPrOH	38	130	359	100	2.8	1.053
2	Tolueno	22	539	2001	100	3.7	1.173
3	THF	44	23,393	26,623	0.1	1.1	0.970
			111	345	99.9	3.1	

^aRelación DH/Disolvente es 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^bPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 63,65 y 66). ^ePorcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexos 96, 99 y 107).

Al utilizar THF como disolvente (entrada 3), la recuperación es mayor que la que se consigue con únicamente iPrOH (entrada 1), mientras que con tolueno disminuye (entrada 2). A pesar de que ambos producen el hinchamiento del caucho, la polaridad resultó también ser un factor importante. El iPrOH y THF son disolventes polares con constantes dieléctricas ϵ_r de 18 y 7.5, respectivamente, mientras que para el tolueno es 2.4, por lo que la mezcla iPrOH/THF es más polar que iPrOH/Tolueno. Estos resultados indican que es importante mantener una polaridad alta en el medio de reacción, para favorecer la devulcanización.

La comparación de los espectros de RMN-¹H (Figura 14) resultan de interés, las señales obtenidas con tolueno como disolvente correspondientes a las insaturaciones de los isómeros 1,4-cis/trans de poli(isoprenos) y poli(butadienos) a 5.3 ppm y 3,4-poli(isopreno) a 5.0 ppm, no se aprecian en los espectros obtenidos utilizando iPrOH y THF. Además, las señales a 1.94 y 1.58 ppm correspondientes a los protones -CH₂- y -CH₃ de los isómeros cis y trans únicamente se observan al utilizar tolueno, mientras que para iPrOH y THF sobresalen solamente las señales a 1.16 y 0.79 ppm de -CH₂- y -CH₃ de cadenas saturadas, lo que sugiere que ocurre una hidrogenación de las dobles ligaduras presentes en el caucho devulcanizado al utilizar iPrOH y THF como disolventes.

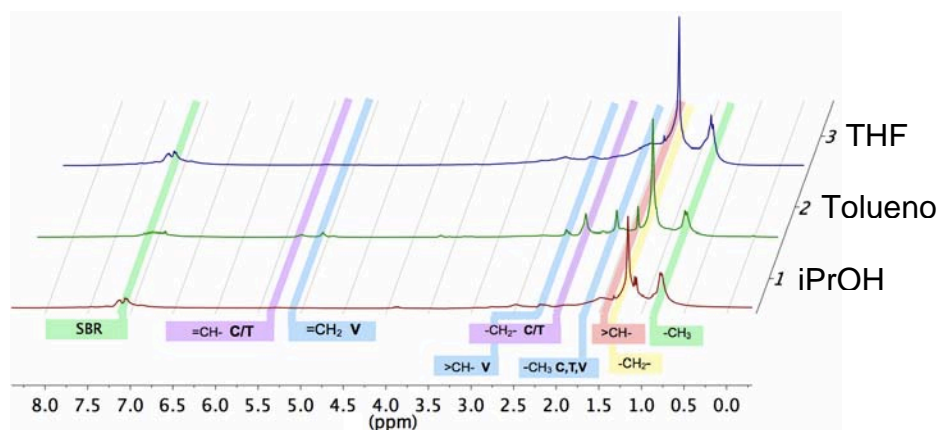


Figura 14. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido, utilizando iPrOH a 200°C y 20 horas de reacción utilizando como disolvente: 1) iPrOH ; 2) Tolueno ; 3) THF.

Como se mencionó anteriormente, al utilizar tolueno como disolvente, condición en la cual no ocurrió la hidrogenación de las dobles ligaduras C=C, la polaridad de la mezcla es menor respecto a la mezcla iPrOH/THF, por lo que se concluye que la TH también se favorece en disolventes polares.

Adicionalmente, se realizó una reacción donde se invirtió la proporción de iPrOH y THF (Tabla 15), asumiendo que los polímeros serían más solubles en THF, lo que podría aumentar el porcentaje de devulcanización.

Tabla 15. Relación DH/Disolvente

E	iPrOH / THF	Recup. (%m/m)	M_n (g/mol)	M_p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I_p
1	2 : 1	44	23,393	26,623	0.1	1.1
			111	345	99.9	3.1
2	1 : 2	27	846	43,665	100	51.6

^aPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^bMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^cComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 66 y 73).

Al disminuir la cantidad de iPrOH y aumentar la de THF (entrada 2), contrario a lo esperado, la recuperación disminuyó, posiblemente debido a que el exceso de DH es una fuerza motriz de reacción. En la entrada 2 se obtuvo un polímero de M_n igual a 846 g/mol con una muy alta polidispersidad debido a una pequeña fracción remanente de polímero devulcanizado con una degradación parcial, lo que aumenta el valor de M_n y M_p.

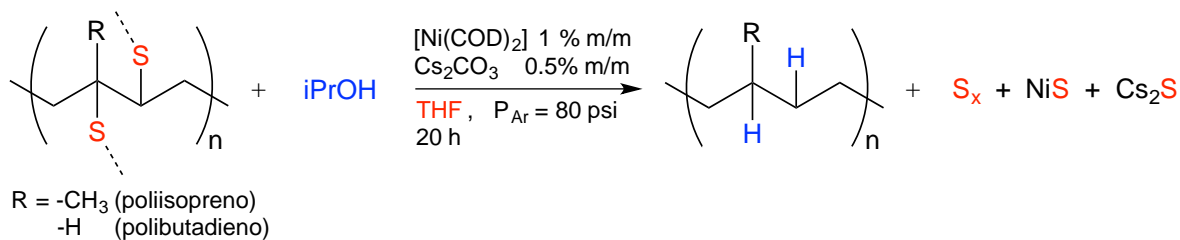
Influencia de la temperatura en la TH con iPrOH y THF

Se estudió la influencia de la temperatura en la hidrogenación por TH con iPrOH y THF como disolvente. Se repitió la reacción con iPrOH y THF a 20 horas de reacción variando la temperatura. Los resultados se muestran en la Tabla 16.

En general, los porcentajes de recuperación en el intervalo 180-250°C son ligeramente mayores utilizando THF como disolvente respecto a usar únicamente iPrOH, debido probablemente al hinchamiento del caucho.

A 180°C (entrada 1) se recuperó el 25% de caucho, con una composición del 28% de PA con M_n igual a 31,119 g/mol. A 200°C la recuperación aumentó a 44% pero se obtuvo un producto con sólo 0.1% de PA con M_n igual a 23,393 g/mol. Por otro lado, al incrementar la temperatura 250°C (entrada 3) disminuyó la recuperación a 22%; sin embargo, se obtuvo un producto con 28% de PA con M_n igual a 16,746 g/mol.

Tabla 16. Influencia de la temperatura en la TH con iPrOH como DH y THF como disolvente de hinchamiento a 20 horas de reacción



E	Disolvente	T (°C)	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p	% S (%m/m)
1	THF	180	25	31,119	54,750	28	1.8	---
				374	772	72	2.1	
2	THF	200	44	23,393	26,623	0.1	1.1	0.940
				111	345	99.9	3.1	
3	THF	250	22	16,746	34,742	28	2.1	1.335
				239	918	72	3.8	

^aRelación DH/Disolvente es 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^bPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 66-68). ^ePorcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexos 99-100).

Al comparar las entradas 1-3, el valor de M_n para los polímeros PA disminuyó con la temperatura, probablemente debido a diferentes grados de devulcanización. La mayor recuperación se logró a 200°C (entrada 2); sin embargo, el producto se compone prácticamente de oligómeros. Al comparar las entradas 2-3, el porcentaje de azufre en el producto es mayor a 250°C (1.335%) que a 200°C (0.94%), lo cual sugiere nuevamente que el catalizador podría disminuir su actividad a altas temperaturas, explicando así el bajo rendimiento a 250°C.

En la Figura 15 se muestran los espectros de RMN-¹H en CDCl₃. Se observó que únicamente a 180°C y 250°C aparecen las señales a 5.29 ppm y 5.04 ppm correspondientes a los grupos =CH- de los isómeros 1,4-cis/trans y 3,4-poli(isopreno), respectivamente; 2.18 ppm, 1.96 ppm y 1.59 ppm, correspondientes a los grupos >CH- del 3,4-poli(isopreno), -CH₂- de los isómeros 1,4-cis/trans y -CH₃ de los isómeros 1,4-cis/trans y 3,4-poli(isoprenos).

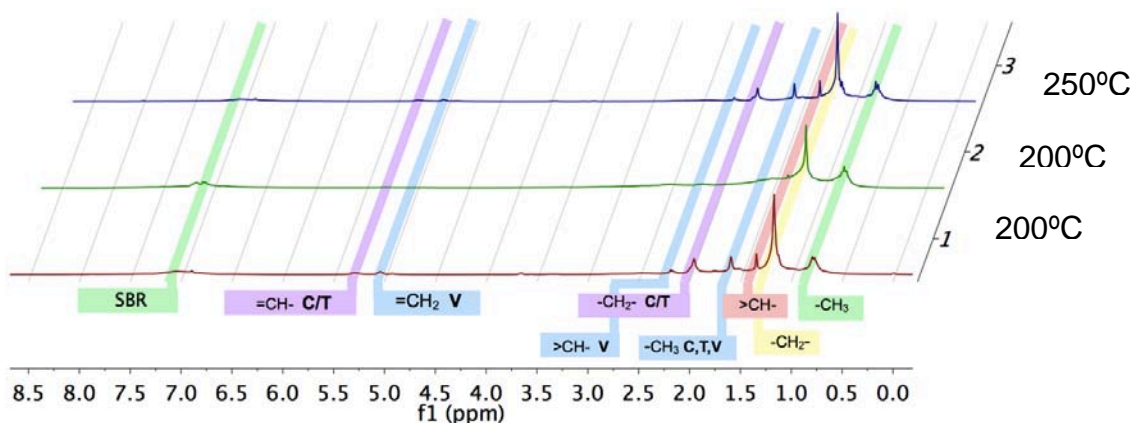


Figura 15. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido, utilizando iPrOH y THF a 20 h de reacción. 1) 180°C ; 2) 200°C ; 3) 250°C.

Con esta evidencia se concluyó que a 200°C se favorece la hidrogenación por transferencia de las insaturaciones del caucho devulcanizado.

La hidrogenación de las insaturaciones también se evidencia al comparar los resultados de RMN-¹³C{¹H} (Figura 16) a 180°C y 200°C. Las señales a 135.4, 125.2, 27.6, 26.6 y 23.7 ppm, correspondientes a los carbonos C2, C3, C1, C4 y C5 del 1,4-cis-poli(isoprenos) se observan a 180°C, mientras que a 200°C no aparecen, corroborando la hidrogenación de las dobles ligaduras C=C.

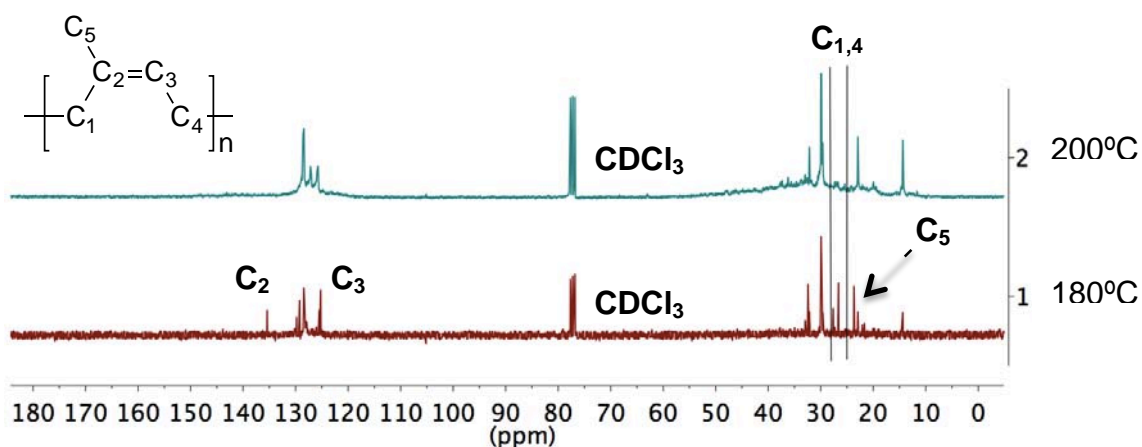
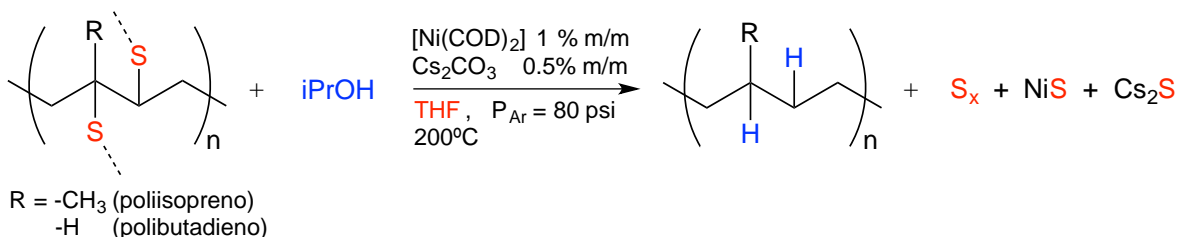


Figura 16. Espectros de RMN-¹³C{¹H} en CDCl₃ de caucho obtenido, utilizando iPrOH y THF a 20 h de reacción. 1) 180°C ; 2) 200°C.

Influencia del tiempo en la TH con *i*PrOH y THF

Se estudió la influencia del tiempo de reacción en la TH con *i*PrOH y THF variando el tiempo en el intervalo 4-20 h y manteniendo una temperatura de 200°C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 17 y los espectros de RMN-¹H respectivos en la Figura 17.

Tabla 17. Influencia del tiempo de reacción en la TH con *i*PrOH como DH y THF como disolvente a 200°C



E	Disolvente	t (h)	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p
1	THF	4	27	725	8,079	100	11.1
2	THF	10	21	603	4,570	100	7.6
3	THF	20	44	23,393	26,623	0.1	1.1
				111	345	99.9	3.1

^aRelación DH/Disolvente igual a 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^bPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 66,69-70).

En estas condiciones, el mayor grado de devulcanización se logró a 20 horas de reacción, siendo el único caso donde se detectó un polímero de peso molecular alto. Conforme avanzó el tiempo, el peso molecular promedio del polímero, así como I_p disminuyeron, por lo que estos resultados reflejan que conforme avanza la reacción, también ocurre una mayor degradación.

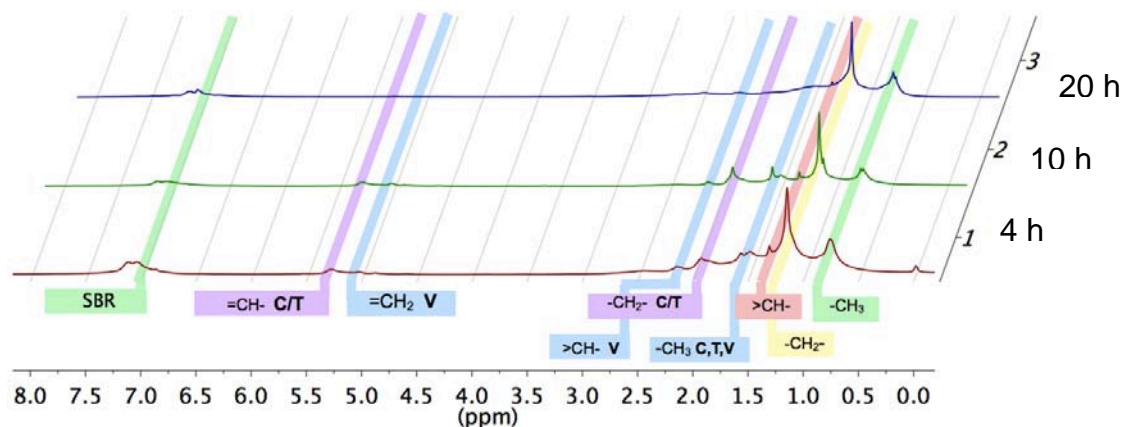


Figura 17. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido, usando iPrOH y THF a 200°C de reacción. 1) 4 h ; 2) 10 h ; 3) 20 h

Los resultados de RMN-¹H (Figura 17) muestran que a 4 y 10 h de reacción aparecen las señales que corresponden a las insaturaciones del caucho a 5.2 ppm y 5.0 ppm, además de las señales en la zona alifática a 2.16, 1.92 y 1.56 ppm de los isómeros 1,4-cis/trans y 3,4-poli(isoprenos), por lo que la hidrogenación por TH de las insaturaciones ocurre hasta un tiempo de 20 horas de reacción

Con la finalidad de intentar prevenir la degradación térmica del caucho devulcanizado se hicieron 2 reacciones reduciendo los tiempos de reacción a únicamente 1 hora, a temperaturas de 180°C y 200°C. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 18.

Tabla 18. Devulcanización a 1 hora de reacción.

E	DH / Disolvente	T (°C)	t (h)	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p
1	iPrOH /	180	1	27	23,004	35,816	15	1.6
	THF				374	933	85	2.5
2	iPrOH / THF	200	1	15	500	3,658	100	7.3

^aRelación DH/Disolvente igual a 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^bPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 71-72)

A 180°C (entrada 1), la recuperación es comparable a la obtenida a 20 h de reacción (Tabla 16, entrada 1), obteniéndose un producto con 15% de un polímero de M_n igual a 23,004 g/mol. Este resultado indica que a 180°C es posible reducir el tiempo de reacción hasta en un 95% manteniendo la masa de producto y sus características.

A 200°C (entrada 2) se obtuvo una baja recuperación de una mezcla de oligómeros con alta dispersidad, confirmando la presencia de un pequeño remanente de caucho devulcanizado.

Estos resultados, junto con los antes mencionados, confirman que la rapidez de devulcanización disminuye al incrementar la temperatura debido a que la recuperación es menor a 200°C que a 180°C. Por esta razón, a 200°C se han obtenido los mejores rendimientos a tiempos largos.

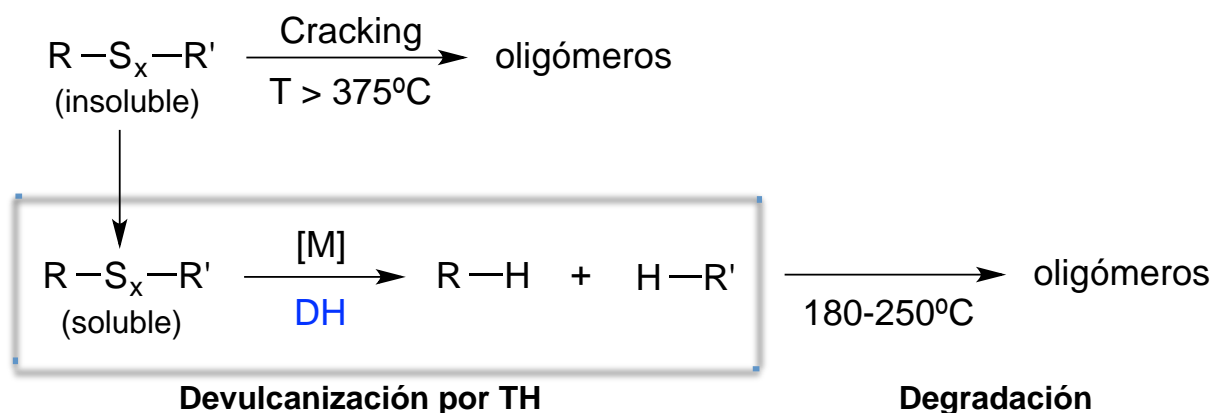
Descripción general del proceso de devulcanización con iPrOH

Durante la hidrogenación por transferencia de caucho vulcanizado con iPrOH pueden ocurrir 3 procesos simultáneamente:

- I. Devulcanización del caucho por transferencia de hidrógeno
- II. Degradación térmica del caucho devulcanizado
- III. Hidrogenación por transferencia de C=C del caucho devulcanizado

El mayor grado de devulcanización, con la metodología propuesta, se logró a 200°C y 20 h de reacción usando iPrOH como DH y THF como disolvente, con una recuperación del 44% en peso (Tabla 16, entrada 2) y un 68% del caucho presente según McFarlane.^[49] Por otro lado, a 180°C y 1 hora de reacción se logró una recuperación del 27% en peso (Tabla 17, entrada 1) y un 42% del caucho presente^[49], resultando en una propuesta competitiva con las mejores condiciones óptimas de temperatura y reacción.

La devulcanización se favoreció en disolventes polares, y la rapidez de dicho proceso disminuye con la temperatura. El polímero de alto peso molecular promedio PA es producto de diferentes grados de devulcanización, mientras que el polímero de bajo peso molecular PB es producto de la degradación térmica de PA junto con otros aditivos presentes en el caucho (Esquema 13). Por otro lado, la hidrogenación por transferencia de las insaturaciones presentes en el caucho devulcanizado también se favoreció bajo las mismas condiciones.



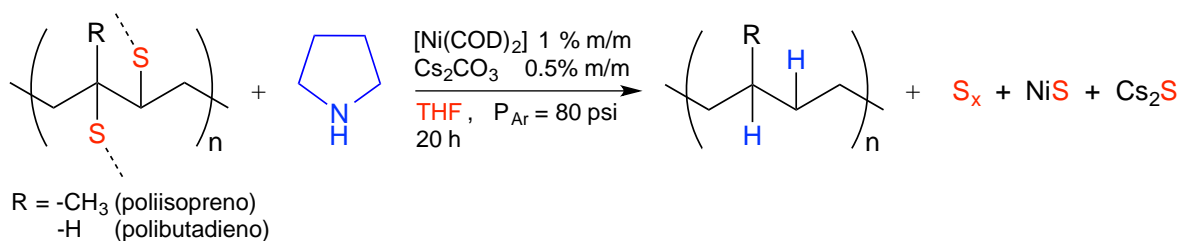
Esquema 13. Proceso general de devulcanización para la metodología propuesta

5.2.4. Hidrogenación por transferencia con pirrolidina

De manera análoga a los alcoholes, se estudió el efecto de la temperatura en la devulcanización por TH usando pirrolidina como DH y THF como disolvente de hinchamiento. Los resultados se muestran en la Tabla 19.

Al incrementar la temperatura de 180°C a 200°C, el porcentaje de recuperación incrementó de 33% a 64%. Sin embargo, los resultados de RMN-¹H (Figura 18) muestran la ausencia de pirrolidina libre y la aparición de dos señales intensas a 2.3 ppm y 1.6 ppm asignadas a la adición de pirrolidina al caucho, producto de una reacción de hidroaminación, explicando así la alta recuperación en peso.

Tabla 19. Influencia de la temperatura en la TH con pirrolidina



E	Disolvente	T (°C)	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p
1	THF	180	33	17,547	36,991	40	2.1
				155	818	60	5.3
2	THF	200	64	17,645	46,193	63	2.6
				317	769	37	2.4

^aRelación DH/Disolvente es 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^bPrueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 61 y 74).

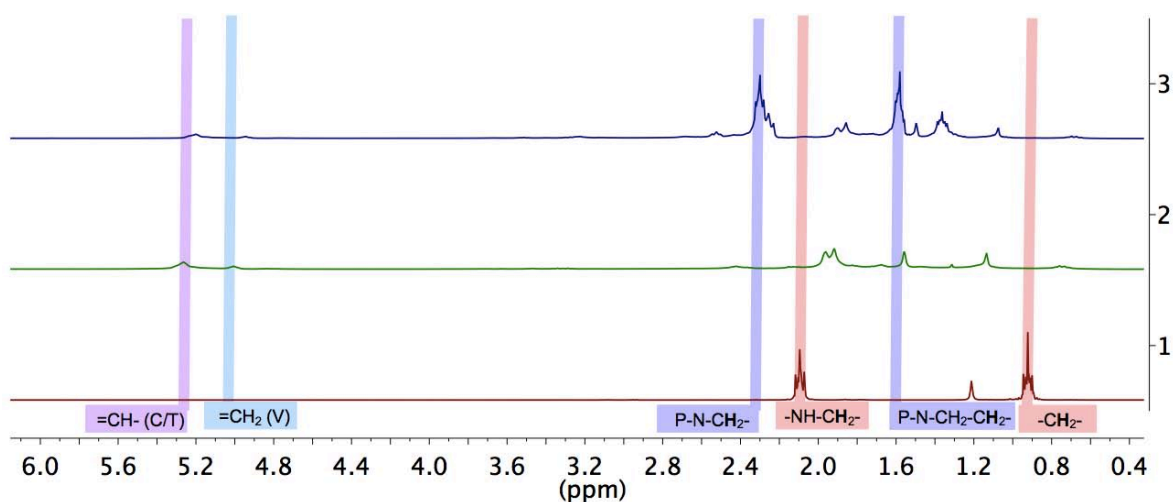


Figura 18. Comparación de RMN-¹H en CDCl₃ de pirrolidina y caucho obtenido con pirrolidina como DH a 20 h de reacción. 1) pirrolidina ; 2) 180°C ; 3) 200°C.

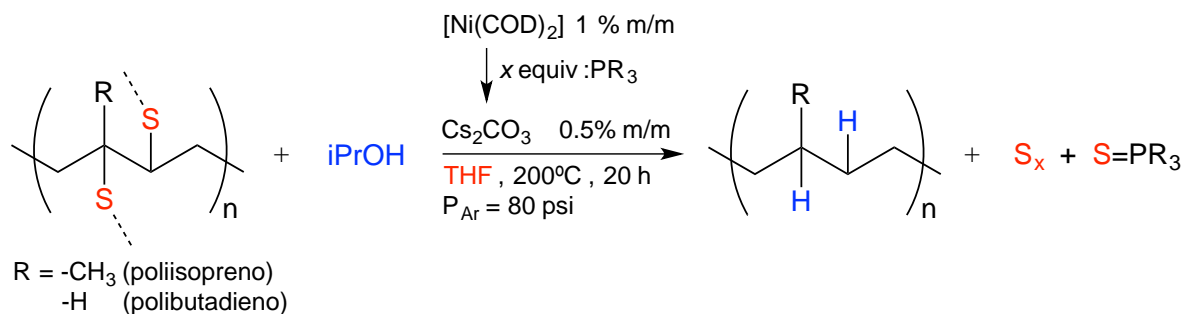
5.3. Uso de ligantes auxiliares con [Ni(COD)₂]

Con la finalidad de lograr una mayor devulcanización del caucho se exploró el uso de ligantes fosfina y fosfito, variando el carácter aceptor π para modificar las características electrónicas del centro metálico.

5.3.1. iPrOH como DH

Los resultados se muestran en la Tabla 20. Se observó que el uso de fosfinas como ligantes auxiliares en condiciones óptimas de reacción utilizando iPrOH como DH disminuyeron la recuperación.

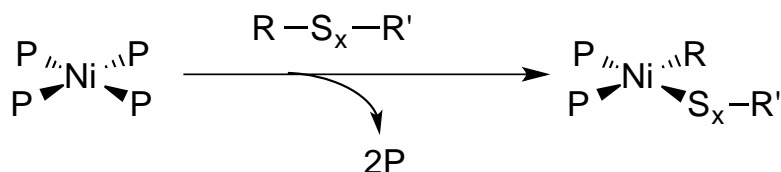
Tabla 20. Hidrogenación por TH de caucho con iPrOH usando fosfinas



E	: PR ₃	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p	% S (%m/m)
1 ^a	PPh ₃	29	355	943	100	2.7	1.390
2 ^a	PEt ₃	18	545	2,423	100	4.4	1.990
3 ^a	P(OPh) ₃	16	419	1,969	100	4.7	1.663
4 ^b	ddpe	18	16,970	23,341	13	1.4	---
			322	727	87	2.3	

^a 4 equiv. fosfina. ^b 2 equiv. fosfina. ^c Relación DH/Disolvente igual a 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^d Prueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^e Masa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^f Composición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 75,77-79). ^g Porcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexos 102-103, 106).

Comparando el uso de fosfinas y fosfitos como ligante auxiliar, la conversión disminuyó al aumentar la acidez π del ligante. Esta disminución sutil del porcentaje de devulcanización, podría explicarse en términos de la activación C-S por adición oxidativa al centro metálico. Los ligantes con mayor carácter aceptor π generan centros más deficientes en densidad electrónica, haciéndolos menos susceptibles a sufrir adición oxidativa, lo que en este caso sería la adición oxidativa del caucho vulcanizado para activar el enlace C-S (Esquema 14), análogo a la activación de DBT.^[49]



Esquema 14. Propuesta para la adición oxidativa de caucho vulcanizado

Por otro lado, al utilizar la 1,2-bis(difenilfosfino)etano (dppe), una fosfina bidentada (entrada 4), se obtuvo un porcentaje de conversión del 18% de un producto con una composición del 13% de un polímero de M_n igual a 16, 970 g/mol.

Los espectros de RMN- ^1H (Figura 19) muestran que al utilizar ligantes auxiliares en las condiciones óptimas de reacción no se lleva a cabo la hidrogenación de dobles ligaduras de la misma forma que en ausencia de ellas, debido a que se aprecian las señales a 5.3 ppm y 5.0 ppm correspondientes a los isómeros 1,4-cis/trans y 3,4-poli(isoprenos)

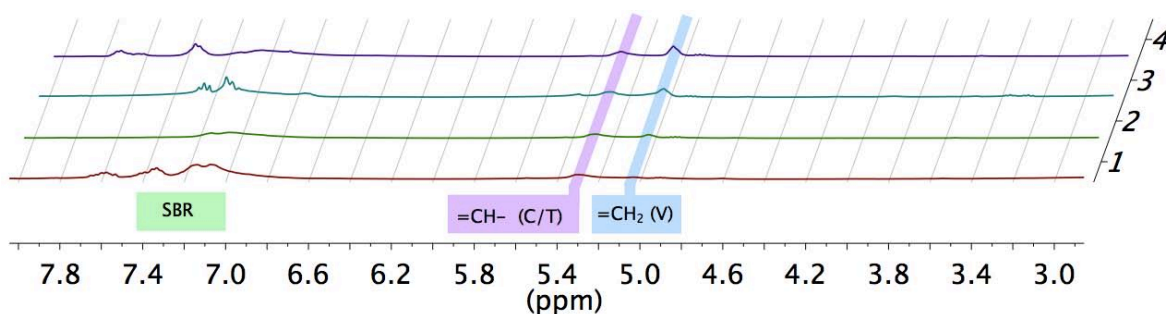


Figura 19. RMN- ^1H en CDCl_3 de caucho obtenido, utilizando iPrOH, THF y fosfinas a 200°C y 20 h. 1) PPh_3 ; 2) PEt_3 ; 3) P(OPh)_3 ; 4) dppe

Adicionalmente, los resultados de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 20) son evidencia de la obtención de los correspondientes óxidos y sulfuros de fosfina y fosfito, lo que indica que los ligantes tienen un papel importante como especiesceptoras de azufre, una característica fundamental para desarrollar sistemas catalíticos homogéneos con compuestos de níquel^[62] y prueba de la inhibición del catalizador por formación de sulfuros del ligante.

Al utilizar PPh_3 se obtuvieron el sulfuro y óxido de trifenilfosfina caracterizados por dos singuletes a 43.4 y 29.5 ppm, respectivamente. Al utilizar PEt_3 se obtuvieron el sulfuro y óxido de trietilfosfina caracterizados por dos singuletes a 54.8 y 53.9 ppm, respectivamente. Al utilizar P(OPh)_3 se obtuvo únicamente el sulfuro de trifenilfosfito caracterizado por una señal a 53.2 ppm. Al utilizar dppe se obtuvieron el disulfuro y dióxido de 1,2-bis(difenilfosfino)etano, caracterizados por un singulete a 44.3 ppm y 33.2 ppm, respectivamente; además, un par de dobletes con una constante de acoplamiento $^3J_{PP}=58$ Hz a 45 y 33 ppm correspondiente al acoplamiento a 3 enlaces de distancia del monosulfuro dppeS (ver Anexo 46 para más detalles).

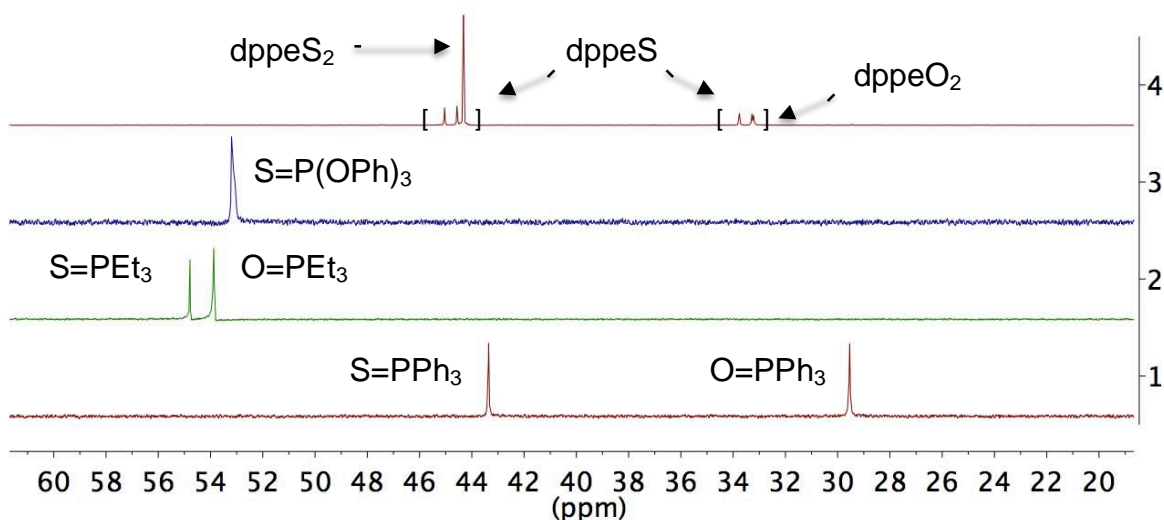


Figura 20. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de caucho obtenido, utilizando iPrOH, THF y fosfinas a 200°C y 20 h. 1) PPh_3 ; 2) PEt_3 ; 3) P(OPh)_3 ; 4) dppe

Los porcentajes de azufre en las entradas 1-3 (Tabla 20) no reflejan tendencia alguna posiblemente debido a que los ligantes, siendo aceptores de azufre, no fueron removidos efectivamente del producto de reacción.

La reacción con dppe se repitió a una temperatura de 250°C para tratar de aumentar el rendimiento, en caso de que las fosfinas proporcionaran estabilidad a más altas temperaturas. El resultado se muestra en la Tabla 21.

Al comparar las entradas 1-2, a 250°C (entrada 2) la recuperación disminuyó y el porcentaje de azufre aumentó significativamente de 1.390% (entrada 1) a 2.127% (entrada 2), indicando que a 250°C el catalizador se inhibe, por lo que el polímero recuperado es producto de la devulcanización a temperaturas menores durante la rampa de calentamiento.

Tabla 21. Hidrogenación por transferencia con iPrOH y PPh₃

E	: PR ₃	T (°C)	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p	% S (%m/m)
1 ^a	PPh ₃	200	29	355	943	100	2.7	1.390
2 ^a	PPh ₃	250	14	804	1,185	100	1.5	2.127

^a 4 equiv. fosfina. ^b Relación DH/Disolvente igual a 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^c Prueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^d Masa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^e Composición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 75-76). ^f Porcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexos 102, 104).

La degradación incompleta del caucho devulcanizado también se observó en ausencia de fosfina, mientras que utilizando únicamente iPrOH tanto como DH como disolvente, la degradación fue completa, lo que sugiere que manteniendo un medio altamente polar aumenta la rapidez de degradación.

Los resultados de RMN-³¹P{¹H} (Figura 21) muestran las mismas señales obtenidas para el óxido y sulfuro de la trifenilfosfina a 200°C y 250°C.

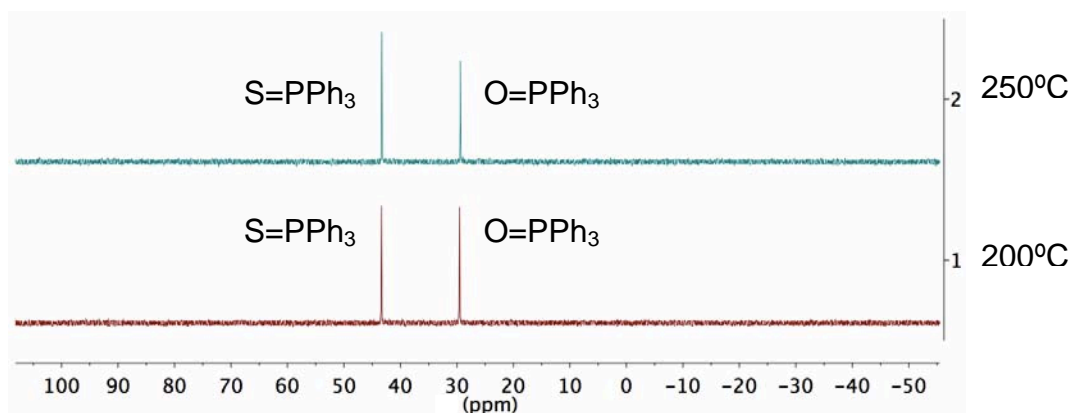
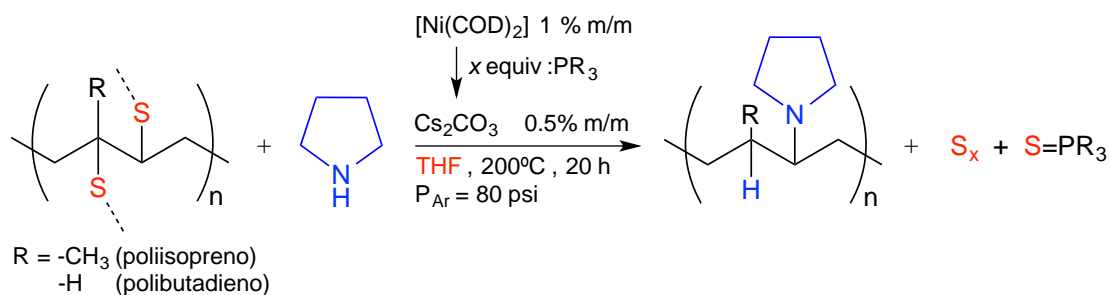


Figura 21. RMN-³¹P{¹H} en CDCl₃ de caucho obtenido, utilizando iPrOH, THF y PPh₃ durante 20 h. 1) 200°C; 2) 250°C.

5.3.2. Pirrolidina como DH

Los resultados se muestran en la Tabla 22. Los porcentajes de recuperación son muy altos comparados con los logrados con iPrOH y con composiciones variadas. Comparando el uso de ligantes auxiliares, la recuperación aumentó al tener mayor carácter aceptor π .

Tabla 22. Hidrogenación por TH de caucho con Pirrolidina usando fosfinas



E	: PR₃	Recup. (%m/m)	M_n (g/mol)	M_p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I_p
1^a	PPh ₃	66	> 10 ⁶		22	
			987,581	1,252,293	1	1.3
			10,393	13,638	26	1.3
			312	462	51	1.5
2^a	P(OPh) ₃	134	10,891	13,058	16	1.2
			252	525	84	2.1
3^b	ddpe	76	16,970	23,341	42	1.4
			322	727	58	2.3

^a 4 equiv. fosfina. ^b 2 equiv. fosfina. ^c Relación DH/Disolvente igual a 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^d Prueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^e Masa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^f Composición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 80-82).

Usando PPh₃ (entrada 1) se obtuvo una gran variedad de polímeros provenientes de diferentes rutas de devulcanización o degradación. El 22% corresponde a un polímero cuyo peso molecular no fue determinado en el rango de la columna; sin embargo, por el tiempo de retención se infiere que es mayor que 10⁶ g/mol (límite superior de la columna para GPC, anexo 80), el cual podría corresponder al

caucho devulcanizado con un pequeño grado de devulcanización o al obtenido después de la primera etapa de devulcanización, mientras que la otra fracción producida en este paso podría ser el polímero de M_n igual a 987,581 g/mol, del cual se obtiene 1%. Se obtiene además, 26% de un polímero de M_n igual a 10,383 g/mol que presenta muy baja dispersidad.

Con dppe (entrada 3) la recuperación mejoró respecto a PPh_3 , aunque la composición ahora fue de 42% de un polímero de M_n igual a 16,970 g/mol. Sorprendentemente, al utilizar $P(OPh)_3$ (entrada 2), un fosfito con fuerte acidez π , el porcentaje de recuperación es del 134%, lo que indica que gran parte de la pirrolidina debió incorporarse al producto, dando lugar al producto de hidroaminación.

Los resultados de RMN- 1H (Figura 22) muestran que en los productos no hay pirrolidina libre, hecho que corrobora los resultados de GPC donde no se detectó señal a tiempos de retención correspondientes al peso molecular de la pirrolidina. Sin embargo, nuevamente la aparición de dos nuevas señales intensas a 2.3 ppm y 1.6 ppm, particularmente al usar $P(OPh)_3$ donde estas señales sobresalen respecto a las demás señales alifáticas, podrían indicar de nueva cuenta la adición de pirrolidina a insaturaciones de las cadenas poliméricas.

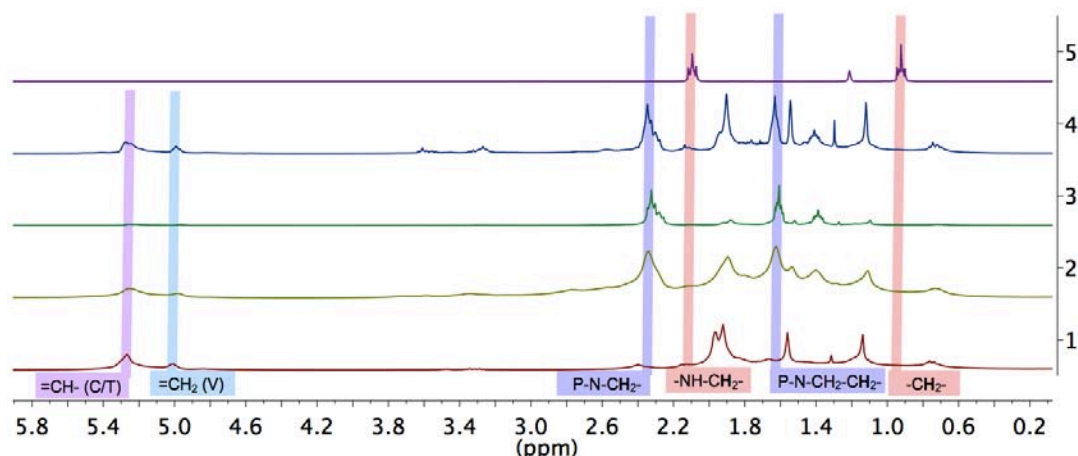


Figura 22. Comparación de RMN- 1H en $CDCl_3$ de pirrolidina y caucho obtenido, utilizando Pirrolidina, THF y fosfinas y 20 h. 1) 180°C, sin fosfina ; 2) PPh_3 ; 3) $P(OPh)_3$; 4) dppe; 5) Pirrolidina

Los resultados de análisis elemental para los productos obtenidos con PPh_3 a 200°C y sin PPh_3 a 180°C , se muestran en la Tabla 23.

Tabla 23. Análisis elemental de productos de devulcanización usando pirrolidina.

Entrada	DH / Disolvente	: PR_3	T ($^\circ\text{C}$)	Recup. (%m/m)	% S (%m/m)	% N (%m/m)
1	Pirrolidina / THF	---	180	33	0.780	2.185
2 ^a	Pirrolidina / THF	PPh_3	200	66	0.617	4.957

^a 4 equiv. fosfina. ^bRelación DH/Disolvente igual a 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^cPrueba de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ negativa en todos los casos. ^dMasa inicial de caucho igual a 1.2624g. ^ePorcentaje de azufre promedio obtenido por análisis elemental de muestras selectas (anexos 101, 105).

El caucho proveniente de NFU puede tener hasta un 2.8% de nitrógeno debido a la presencia de diversos aditivos (Tabla 3).^[6] En la entrada 1, el producto obtenido es caucho devulcanizado sin hidroaminación con 2.185% de nitrógeno, porcentaje que se encuentra dentro del rango esperado para una muestra proveniente de NFU. Al comparar las entradas 1 y 2, se observa que no sólo el porcentaje de azufre disminuyó al utilizar PPh_3 a 200°C (entrada 2) comparado con únicamente pirrolidina a 180°C (entrada 1), también el porcentaje de nitrógeno incrementó considerablemente de 2.185% a 4.957%, confirmando la hidroaminación del caucho devulcanizado.

Los espectros de RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ (Figura 23) son evidencia de la obtención de los correspondientes óxidos y sulfuros de fosfina y fosfito, lo que indica nuevamente que los ligantes tienen un papel importante como especiesceptoras de azufre.

Al utilizar PPh_3 se obtuvo trifenilfosfina libre, además del sulfuro y óxido de trifenilfosfina caracterizados por singuletes a -5.5, 43.3 y 29.2 ppm, respectivamente. Al utilizar $\text{P}(\text{OPh})_3$ se obtuvo únicamente el sulfuro de trifenilfosfito caracterizado por una señal a 53.0 ppm.

Al utilizar dppe se obtuvo el dióxido de 1,2-bis(difenilfosfino)etano, confirmado por un singlete a 32.6 ppm y el monosulfuro, confirmado por un par de dobletes a 44 y 33 ppm con una constante de acoplamiento de $^3J_{PP}=58$ Hz (ver anexo 50 para más detalles)

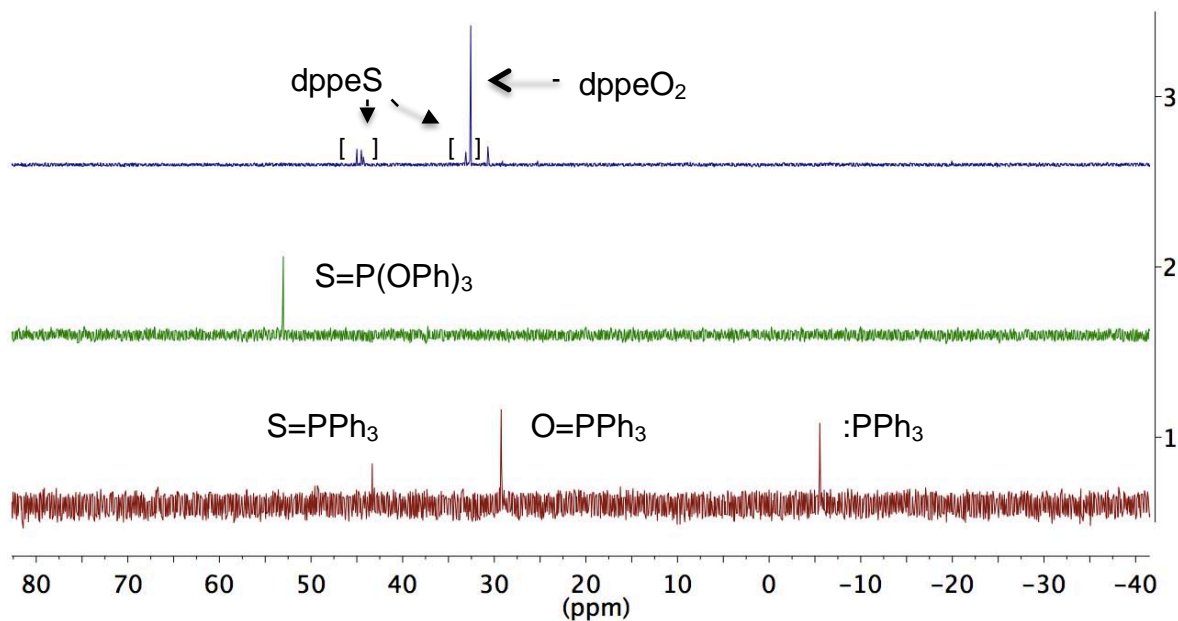


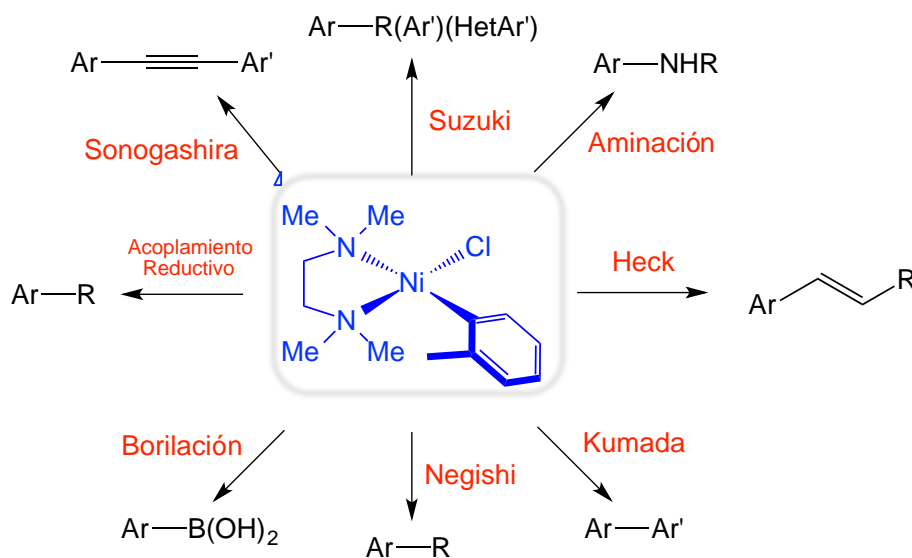
Figura 23. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de caucho obtenido, utilizando Pirrolidina, THF y fosfinas a 200°C y 20 h. 1) PPh_3 ; 2) P(OPh)_3 ; 3) dppe

Por lo anterior, el uso de pirrolidina no solamente permite llevar a cabo la devulcanización del caucho, también una posterior hidroaminación utilizando la misma fuente de hidrógeno como agente de hidroaminación, además del mismo precursor catalítico, proceso que se favorece con el uso de ligantes auxiliares. Esta metodología resulta bastante atractiva puesto que la alta economía atómica del proceso, aunado al buen porcentaje de devulcanización, permite obtener gran cantidad en masa de polímeros. Estructuras similares con copolímeros de estireno-divinilbenceno, funcionalizadas con grupos amino, han sido utilizadas como soportes en resinas aniónicas de base débil,^[63] por lo que el producto de este proceso podría tener potencial aplicación en dicha área, entre otras.

5.4. Estudios adicionales de reactividad

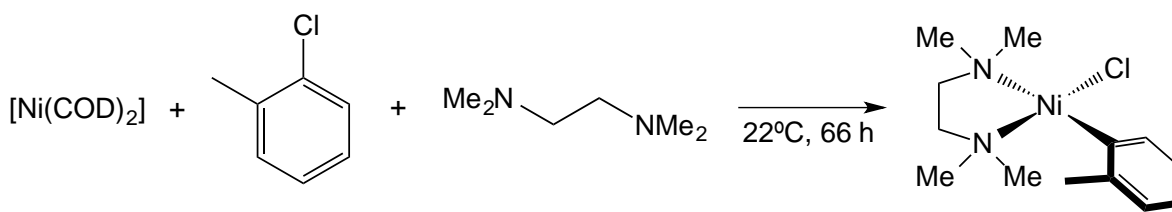
5.4.1. Hidrogenación por transferencia mediada por [NiCl(o-tol)(TMEDA)]

El [Ni(COD)₂] es utilizado con frecuencia como precursor catalítico en reacciones de acoplamiento cruzado, entre otras, pero su inestabilidad al aire y sensibilidad térmica son inconvenientes significativos que limitan su uso fuera de un ambiente inerte.^[64] Con el objetivo de facilitar la incorporación de catalizadores de níquel en la industria, Monfette^[64] reportó la síntesis del compuesto [NiCl(o-tol)(TMEDA)] (**2**), el cual es una fuente de Ni(0) estable al aire, fácil de manipular, con alta solubilidad y económico, que puede ser empleado en una gran variedad de transformaciones como Suzuki, aminación, Kumada, Negishi, Heck, entre otros, con rendimientos similares a los obtenidos con **1**.



Esquema 15. Reactividad de [NiCl(o-tol)(TMEDA)]^[68]

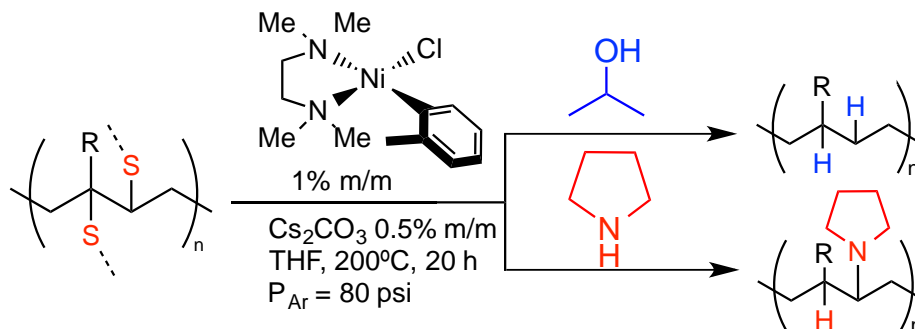
Con la finalidad de incorporar al proceso de devulcanización un precursor catalítico de níquel estable al aire, se realizó la síntesis del compuesto **2** de acuerdo a la metodología propuesta por Monfette^[64] (Esquema 16). El producto obtenido **2** se caracterizó por RMN-¹H (Anexo 42).



Esquema 16. Síntesis de $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{TMEDA})]$

Se evaluó la actividad del compuesto **2** en la devulcanización por TH usando tanto 2-propanol como pirrolidina en las condiciones óptimas de reacción encontradas para $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$. Los resultados se muestran en la Tabla 24. Cuando se utilizó iPrOH como DH (entrada 1) se obtuvo un alto porcentaje de un polímero de $M_n=15,603$ g/mol (38%) con poca degradación del polímero devulcanizado. Por otro lado, al utilizar pirrolidina (entrada 2), la recuperación fue del 196% debido a la incorporación de pirrolidina al caucho devulcanizado, donde prácticamente la mitad en masa corresponde a un polímero de $M_n=15,422$ g/mol.

Tabla 24. Hidrogenación del caucho por $[\text{NiCl}(\text{o-tol})(\text{TMEDA})]$



Entrada	DH	Recup. (%/m/m)	M_n (g/mol)	M_p (g/mol)	Comp. (%/m/m)	I_p
1	iPrOH	20	15,603	40,421	38	2.6
			213	880	62	4.1
2	$(\text{CH}_2)_4\text{NH}$	196	15,422	34,532	48	2.2
			285	837	52	2.9

^aRelación DH/Disolvente es 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^bPrueba de $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624 g aprox. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 86-87).

Los espectros de RMN-¹H (Figura 24) muestran las dos señales intensas a 2.38 ppm y 1.66 ppm que sobresalen respecto a las señales alifáticas del caucho. Comparando el espectro obtenido con el de pirrolidina pura y con el polímero obtenido usando el sistema [Ni(COD)₂]/P(OPh)₃ (Figura 25) no existe pirrolidina libre y se observan señales similares a las obtenidas con **1** y ligantes auxiliares que corresponden a la amina adicionada al caucho, lo que nos lleva a concluir que el compuesto **2** también media la hidroaminación con pirrolidina del caucho devulcanizado, explicando así la elevada recuperación en masa.

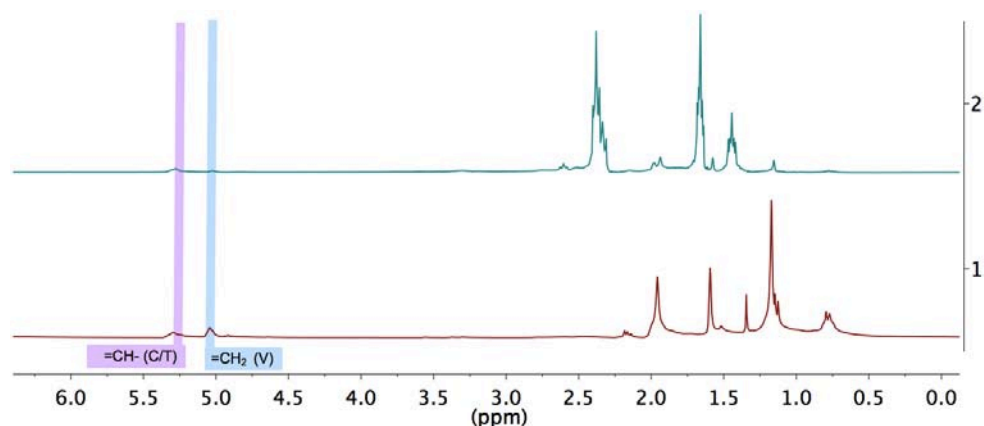


Figura 24. RMN-¹H en CDCl₃ del producto obtenido con **2** usando como DH: 1) iPrOH; 2) Pirrolidina.

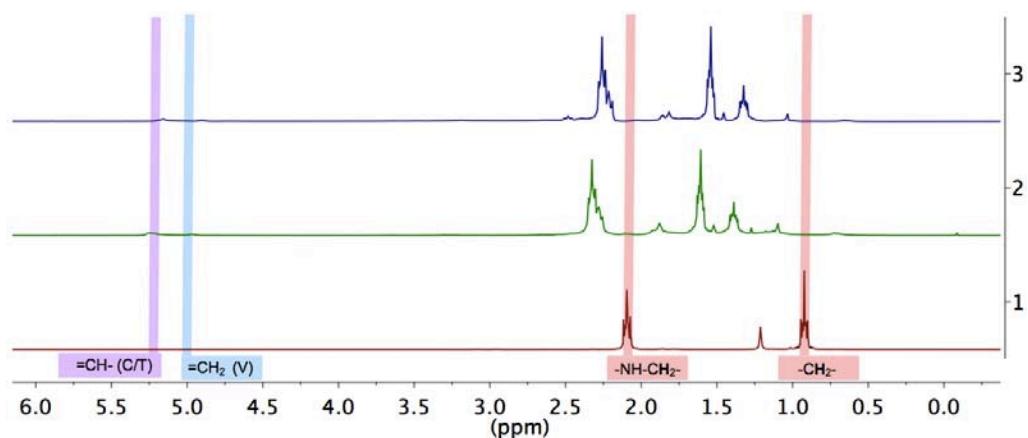
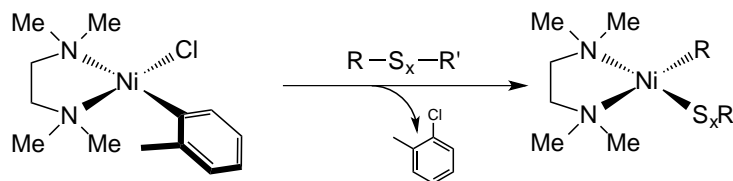


Figura 25. Comparación de los resultados de RMN-¹H en CDCl₃ entre: 1) Pirrolidina; 2) Producto obtenido con [Ni(COD)₂]/P(OPh)₃/Pirrolidina; 3) Producto obtenido con **2** usando Pirrolidina como DH

Estos resultados muestran que el compuesto **2** es una opción potenciabile viable para mediar la devulcanización del caucho por TH con iPrOH sin una significativa degradación del polímero comparado con los sistemas que utilizan $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, teniendo la ventaja de ser un compuesto estable al aire por meses. Además, el uso de pirrolidina permite obtener casi un 200% en masa de polímeros respecto al caucho inicial debido a la hidroaminación del producto, donde el 48% corresponde al polímero de alto peso molecular, superando los resultados obtenidos con $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ y con una mayor economía atómica.

La activación C-S del caucho vulcanizado podría llevarse a cabo de manera análoga a las especies de níquel con fosfina; sin embargo, requiere de una previa eliminación reductiva de o-clorotolueno para generar la especie de Ni(0) que daría lugar a la adición oxidativa del caucho (Esquema 17).



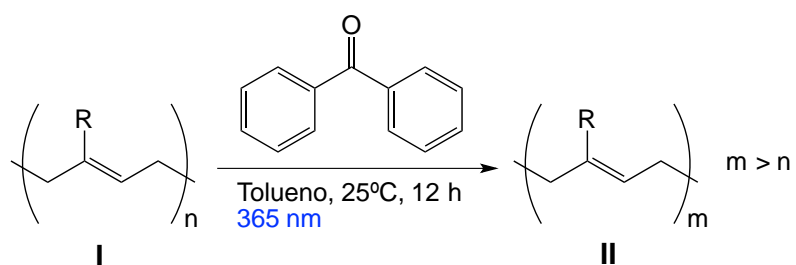
Esquema 17. Propuesta para la activación C-S con **2**

5.4.2. Ensayos de repolimerización vía radicales libres

Diversas reacciones antes presentadas permiten recuperar oligómeros a partir de NFU los cuales podrían reutilizarse para obtener materiales con diversas aplicaciones. Esto consiste en no sólo recuperar el caucho devulcanizado, sino obtener materias primas para procesos de polimerización optimizados que puedan dar lugar a otros polímeros con las características necesarias para la aplicación requerida, una propuesta atractiva a nivel industrial puesto que los NFU se encuentran a fácil disposición. Con el objetivo de explorar esta posibilidad, se realizaron tres ensayos de polimerización vía radicales libres, empleando benzofenona como iniciador.

Los oligómeros a utilizar se seleccionaron con base en el porcentaje de recuperación de polímeros de bajo peso molecular, pues en el caso de utilizarse como materias primas para otros procesos, estas serían las mejores opciones, puesto que se recuperarían más materia prima potencialmente polimerizable a partir de NFU. Los resultados se muestran en la Tabla 25. Los ensayos se realizaron con una relación molar 1:1 de benzofenona (BP) respecto a los oligómeros.

Tabla 25. Ensayos de repolimerización vía radicales libres



Entrada	I	II	II	II
	M_n inicial (g/mol)	Comp. (%m/m)	M_n Final (g/mol)	Comp. (%m/m)
1^a	111	~100	16,279	1
			571	99
2^b	130	100	384	100
3^c	194	100	532	100

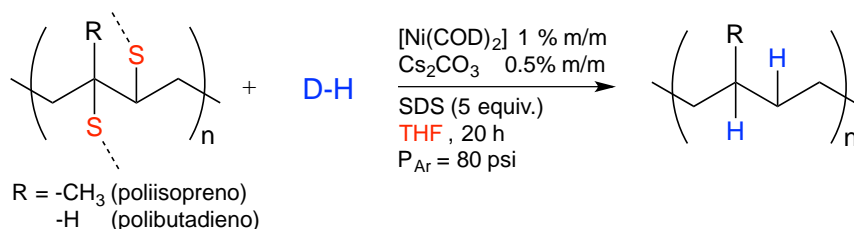
^aProducto obtenido con el sistema [Ni(COD)₂]/iPrOH/THF a 200°C/20 h. ^bProducto obtenido con el sistema [Ni(COD)₂]/iPrOH a 200°C/20 h. ^cProducto obtenido con el sistema [Ni(COD)₂]/iPrOH a 200°C/40 h. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 83-85).

En general los pesos moleculares después del ensayo son mayores, pero no lo suficiente para hablar de un producto de polimerización, mas bien, de la formación de oligómeros de mayor peso molecular. En la primera entrada, la formación de al menos 1% de un polímero de M_n de 16,279 g/mol sugiere que es potencialmente polimerizable, tal vez porque esa muestra en específico, por su menor valor de M_n pudo tener mayor cantidad de monómeros potencialmente polimerizable. Aún así, el concepto de recuperación y repolimerización es potencialmente posible.

5.4.3. Uso de surfactantes

Se ha reportado el uso de surfactantes para la estabilización de nanopartículas que presentan actividad en sistemas de paladio para desulfuración^[65]. Considerando la posibilidad de que exista una descomposición del precursor que genere nanopartículas de níquel (NiNPs) activas a la hidrogenación por transferencia, se planteó el uso de dodecilsulfato sódico (SDS), un surfactante común. Los resultados se muestran en la Tabla 26.

Tabla 26. Uso de surfactantes



Entrada	DH	T (°C)	Recup. (% m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	Comp. (%m/m)	I _p
1	iPrOH	180	19	18,739	35,816	24	1.9
				362	933	76	2.6
2	(CH ₂) ₄ NH	200	37	466	4,705	100	10.1

^aRelación DH/Disolvente es 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^b Prueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624 g aprox. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 88-89).

La recuperación obtenida con iPrOH no cambió significativamente al utilizar surfactante (entrada 1) comparado con la lograda en ausencia de SDS.

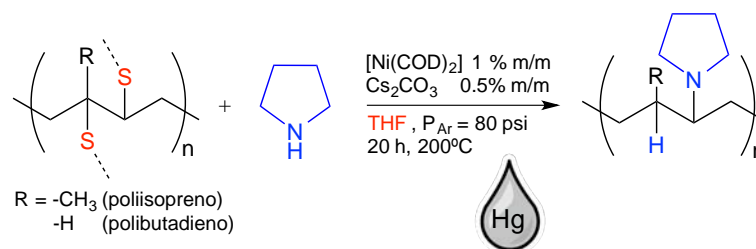
Por otro lado, en la reacción con pirrolidina (entrada 2) la recuperación disminuyó desde 64% a 37%, además de que únicamente se obtuvo una mezcla de oligómeros de peso molecular promedio M_n igual a 466 g/mol con una polidispersidad muy grande, por lo que existe una influencia evidente del surfactante.

Si el proceso de devulcanización fuese mediado por nanopartículas de níquel, el tamaño nominal de nanopartículas estabilizado por el SDS podría no ser el adecuado para la catálisis. Para ello, es necesario corroborar estos resultados con pruebas de homogeneidad.

5.4.4. Prueba de homogeneidad

Con el objetivo de investigar la eventual participación de nanopartículas de níquel en el medio de reacción usando pirrolidina como DH, se realizó la prueba de la gota de mercurio, adicionando una gota de mercurio elemental a la mezcla de reacción, la cual, en caso de que ocurra la formación de nanopartículas que medien la reacción formará una amalgama sobre ellas, inhibiendo los sitios activos y por lo tanto, la catálisis.^[66] Los resultados se muestran en la Tabla 27.

Tabla 27. Prueba de homogeneidad: gota de mercurio



E	Disolvente	Gota Hg	Recup. (%m/m)	M _n (g/mol)	M _p (g/mol)	I _p	Comp. (%m/m)
1	THF	1	40	25,304	50,155	2.0	57
				251	489	1.9	43
2	THF	0	64	17,645	46,193	2.6	63
				317	769	2.4	37

^aRelación DH/Disolvente es 2:1 en volumen (Total 15 mL). ^b Prueba de Pb(OAc)₂ negativa en todos los casos. ^cMasa inicial de caucho igual a 1.2624 g aprox. ^dComposición y pesos moleculares obtenidos por GPC (anexos 74 y 90).

Al añadir una gota de mercurio a la mezcla de reacción, la recuperación disminuyó un 24%, mientras que la composición se mantuvo similar a la obtenida sin Hg.

Comparando los espectros de RMN-¹H (Figura 26) podemos confirmar la ausencia de pirrolidina libre y que, al agregar la gota de mercurio, no hay señales correspondientes al producto de hidroaminación a 2.3 ppm y 1.6 ppm, lo que podría explicar la disminución en peso.

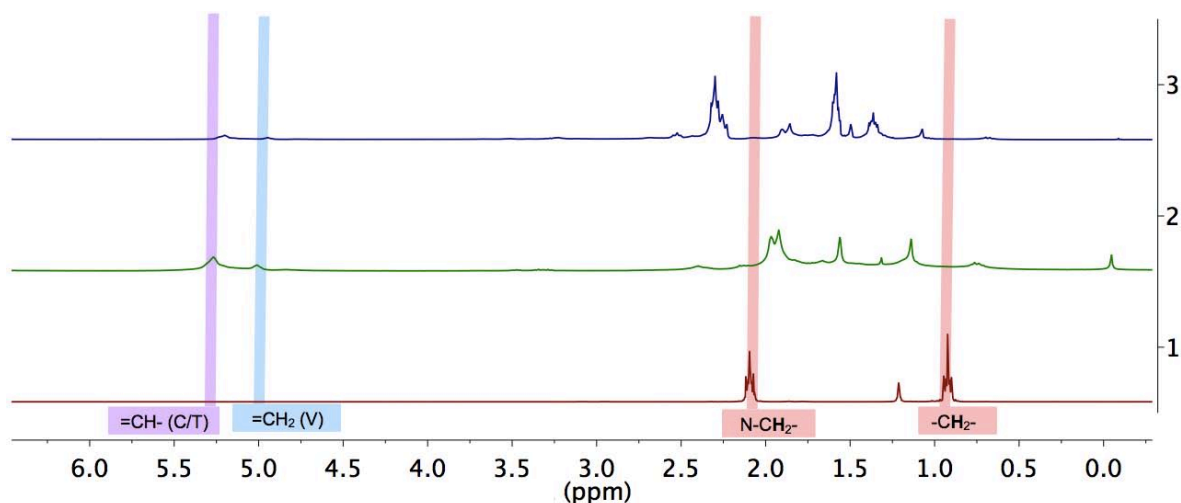
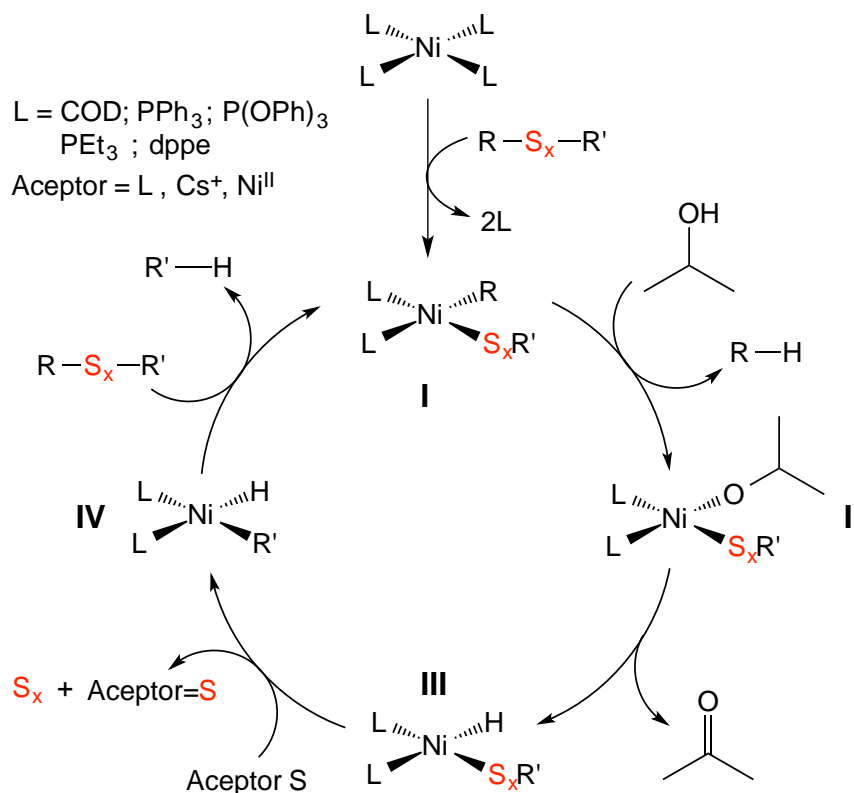


Figura 26. Comparación de los resultados de RMN-¹H en CDCl₃ entre:
1) Pirrolidina; 2) Producto obtenido con [Ni(COD)₂]/Pirrolidina/THF/Hg a 200°C y 20 h; 3) Producto obtenido con Ni(COD)₂/Pirrolidina/THF a 200°C y 20 h.

Estos resultados indican que la adición de una gota de mercurio inhibió el proceso de hidroaminación, lo cual, junto con el resultado al usar surfactantes, indicaría que tanto la devulcanización por TH, así como la hidroaminación, podrían ser mediados por nanopartículas de níquel formadas por la descomposición de [Ni(COD)₂]. En este caso, el efecto no pudo ser notable posiblemente porque una gota de Hg no fue suficiente para inhibir el proceso en su totalidad; además, el mercurio podría actuar abatiendo el rendimiento por obstrucción de los poros del material a devulcanizar.

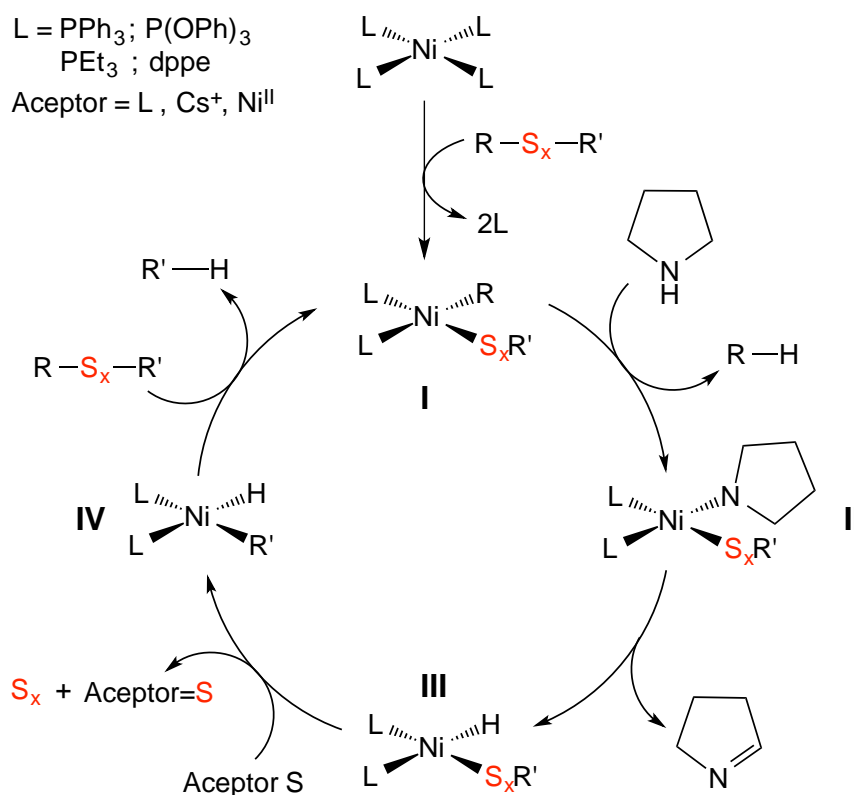
5.5. Propuestas mecanísticas para la devulcanización por TH

El esquema 18 contiene una propuesta mecanística para la devulcanización del caucho con 2-propanol como DH y $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$, así como con ligantes auxiliares de tipo fosfina y fosfito. El mecanismo propuesto inicia con la adición oxidativa del caucho vulcanizado mediante una inserción C-S al centro metálico generando la especie **I**. En presencia de 2-propanol se lleva a cabo la adición oxidativa y subsiguiente eliminación reductiva de una fracción del polímero hidrogenado con el hidrógeno proveniente de la activación O-H del alcohol, generando la especie **II**. La β -eliminación del alcohol genera un hidruro y acetona, dando lugar a la especie **III**. Las fosfinas y fosfitos en el medio reaccionan con la especie **III** liberando los sulfuros correspondientes para generar **IV**, fungiendo como aceptores de azufre. El azufre también puede ser removido en forma elemental o en sales. Por último, la eliminación reductiva de la fracción hidrocarbonada de polímero restante y la adición oxidativa de caucho vulcanizado generará nuevamente la especie **I**.



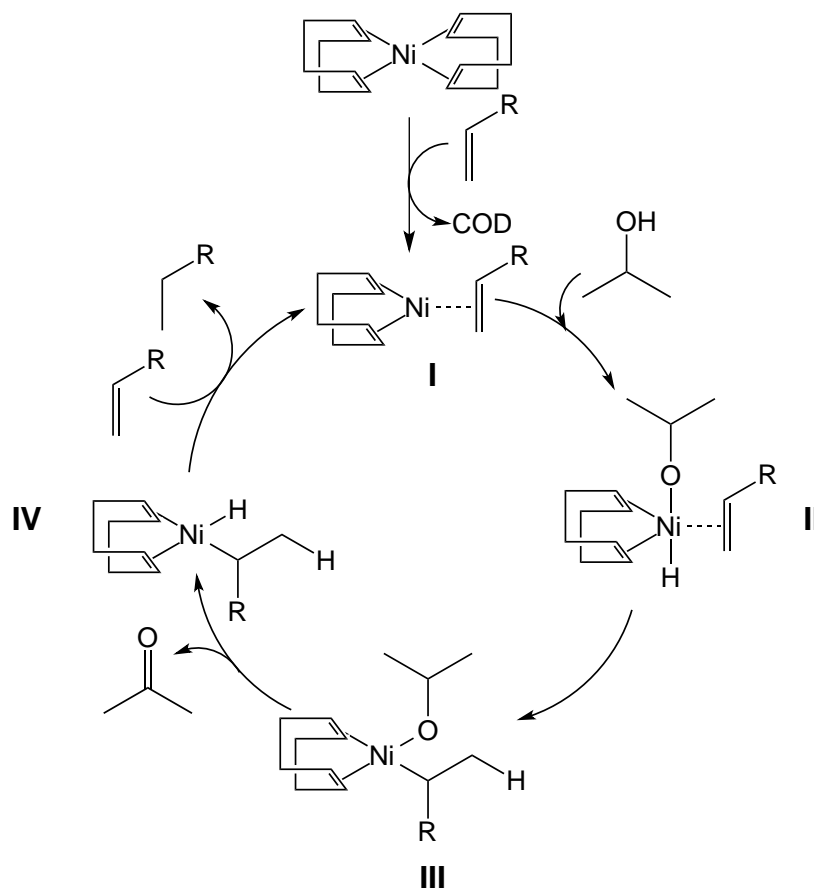
Esquema 18. Mecanismo propuesto para la devulcanización del caucho con iPrOH, $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ y ligantes auxiliares

El esquema 19 contiene una propuesta mecanística para la devulcanización del caucho con pirrolidina como DH y el uso de fosfinas como ligantes auxiliares en el complejo de Ni(0) y como especiesceptoras de azufre. El mecanismo propuesto inicia con la adición oxidativa del caucho vulcanizado mediante una inserción C-S al centro metálico generando la especie I. En presencia de pirrolidina se lleva a cabo la adición oxidativa y subsiguiente eliminación reductiva de una fracción del polímero hidrogenado con el hidrógeno proveniente de la activación N-H de la amina, generando la especie II. La deshidrogenación alifática de la amina, la cual genera un hidruro y libera la imina correspondiente^[59], da lugar a la especie III. Las fosfinas y fosfitos en el medio reaccionan con la especie III liberando los sulfuros de las fosfinas correspondientes para generar IV. El azufre también puede ser removido en forma elemental o en sales. Por último, la eliminación reductiva de la fracción hidrocarbonada de polímero restante y la adición oxidativa de caucho vulcanizado generará nuevamente la especie I.



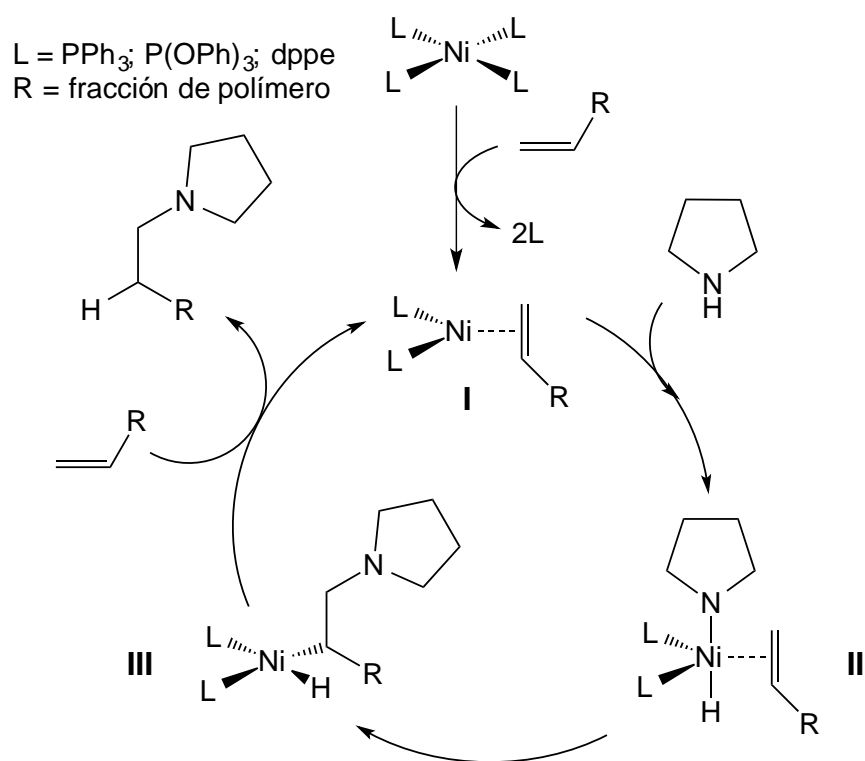
Esquema 19. Mecanismo propuesto para la devulcanización del caucho con pirrolidina y ligantes auxiliares

El esquema 20 contiene una propuesta mecanística para la hidrogenación de caucho devulcanizado con *i*PrOH y $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$. Considerando que el ligante COD es lábil, y los antecedentes del uso de complejos de níquel en reacciones de TH, se propone que la hidrogenación de las insaturaciones del caucho procede vía activación C=C en fase homogénea. La coordinación del caucho al centro de níquel con un modo de coordinación η^2 vía C=C forma la especie I. La adición oxidativa del *i*PrOH produce la especie II. La inserción del hidruro a la doble ligadura forma la especie III, la cual por β -eliminación del alcóxido produce un hidruro y libera acetona, formando IV. Por último, la eliminación reductiva del caucho hidrogenado y la coordinación de otro fragmento de caucho regenera la especie I.



Esquema 20. Mecanismo propuesto para la hidrogenación por transferencia de las insaturaciones presentes en caucho devulcanizado

El proceso de hidroaminación se confirmó por evidencia espectroscópica, cromatográfica y análisis elemental en la sección 5.2.2. El esquema 21 contiene una propuesta mecanística para la hidroaminación de caucho devulcanizado con pirrolidina. El mecanismo propuesto procede vía activación de los enlaces C=C presentes en el caucho devulcanizado por coordinación al centro metálico para generar la especie I. Una posterior adición oxidativa de la pirrolidina genera la especie II de Ni(II). La especie III se obtiene por la inserción de la amina a la doble ligadura para generar el enlace de tipo C-N; este paso es favorecido por el uso de ligantes con fuerte acidez π , como el $P(OPh)_3$, que hacen más ácido al centro metálico y por lo tanto, más reactiva la doble ligadura, explicando así la alta recuperación obtenida con $P(OPh)_3$. La eliminación reductiva del caucho hidroaminado y una posterior coordinación de otra doble ligadura en el caucho regenerará la especie I.

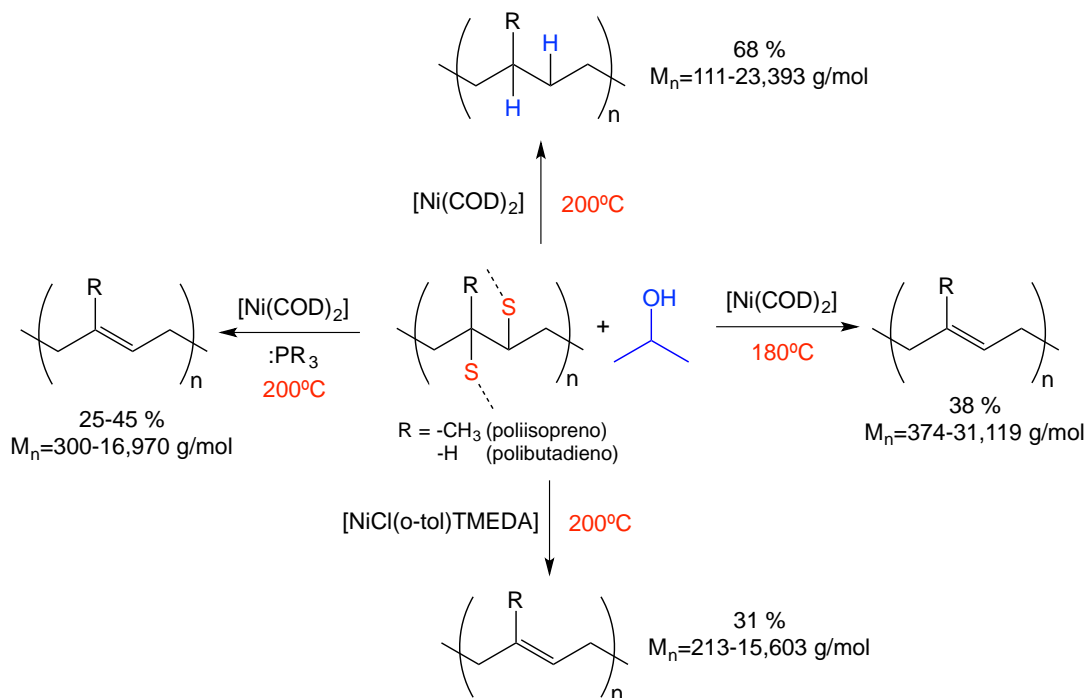


Esquema 21. Mecanismo propuesto para la hidroaminación del caucho devulcanizado con pirrolidina.

6. Conclusiones

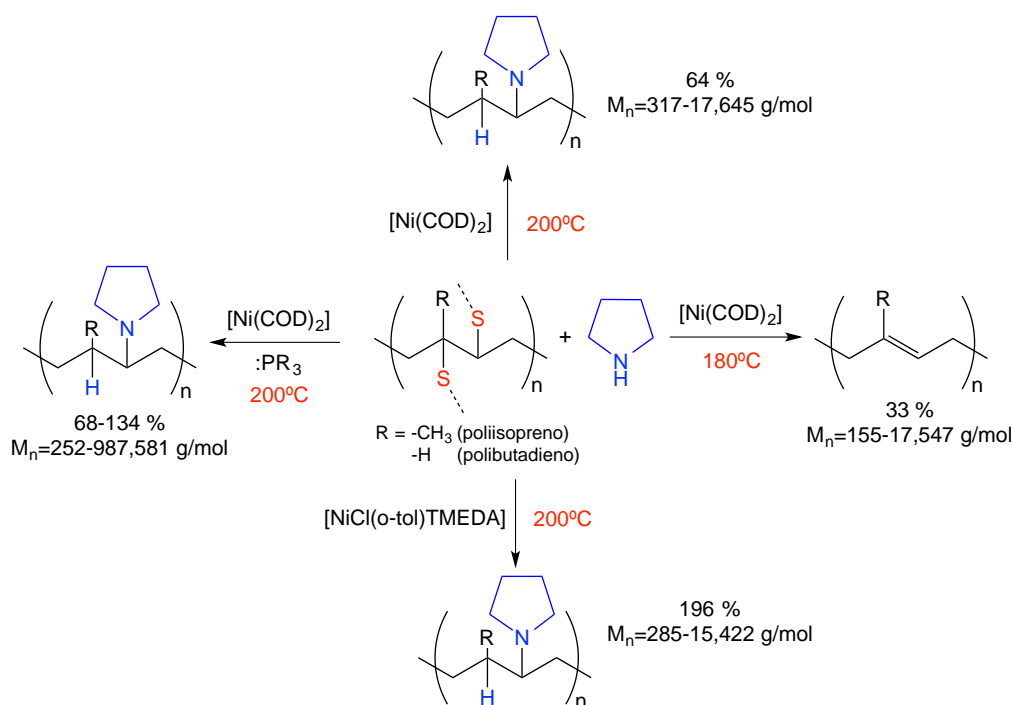
6. CONCLUSIONES

- Fue posible llevar a cabo la devulcanización del caucho por metodologías de transferencia de hidrógeno mediante el uso de especies de níquel, siendo una propuesta competitiva frente a las metodologías que involucran altas presiones de hidrógeno gas, eliminando el uso de H₂ y reduciendo las temperaturas de reacción. El 2-propanol y la pirrolidina fueron los mejores agentes donadores de hidrógeno.
- La metodología propuesta para la devulcanización utilizando iPrOH involucra 3 reacciones simultáneas: la devulcanización por transferencia de hidrógeno del caucho, la degradación térmica del caucho devulcanizado y la hidrogenación por transferencia de las insaturaciones presentes en el caucho devulcanizado. El resumen de la metodología propuesta para la devulcanización con iPrOH se muestra en el Esquema 22. Los porcentajes de rendimiento ponderados (según McFarlane) se indican en cada caso.



Esquema 22. Resumen de la metodología propuesta para la devulcanización del caucho por TH con iPrOH y THF como disolvente

- La metodología propuesta para la devulcanización utilizando pirrolidina involucra 3 reacciones simultáneas: la devulcanización por transferencia de hidrógeno del caucho, la degradación térmica del caucho devulcanizado y la hidroaminación del caucho devulcanizado. El resumen de la metodología propuesta para la devulcanización con pirrolidina se muestra en el Esquema 23. Los porcentajes de rendimiento ponderados (según McFarlane) se indican en cada caso.



Esquema 23. Resumen de la metodología propuesta para la devulcanización del caucho por TH con pirrolidina y THF como disolvente

- El uso de pirrolidina como DH a 200°C permite recuperar el producto de hidroaminación del caucho devulcanizado en un proceso con alta economía atómica lo que permite recuperar una gran cantidad de materia prima; dicho proceso puede favorecerse con el uso de ligantes aceptores π .

- El compuesto [NiCl(o-tol)TMEDA] es una opción potencialmente viable para mediar la devulcanización del caucho con iPrOH sin una significativa degradación del polímero, comparado con [Ni(COD)₂] y teniendo la ventaja de ser un compuesto estable al aire.
- El compuesto [NiCl(o-tol)TMEDA] favorece la hidroaminación del caucho devulcanizado, logrando mayor recuperación en masa de producto comparado con los sistemas que emplean [Ni(COD)₂] y teniendo la ventaja de ser un compuesto estable al aire.

7. Sección Experimental

7. SECCIÓN EXPERIMENTAL

7.1. Consideraciones generales

A menos que se indique lo contrario, todas las manipulaciones se realizaron bajo una atmósfera de argón dentro de una caja de guantes MBraun, con condiciones de H₂O y O₂ menores a 1 ppm. Se usaron técnicas convencionales de manejo de matraz Schlenk en una línea doble de vacío/gas para la evaporación de disolventes y secado de productos. Todos los líquidos fueron adquiridos comercialmente con una pureza grado analítico y se desgasificaron con argón, almacenándose bajo tamices moleculares durante al menos 24 horas antes de su uso. El [Ni(COD)₂] fue purificado en una columna de celita 545, utilizando THF o hexano como eluyente. Los disolventes se secaron usando técnicas estándar y se almacenaron en la caja de guantes. Los espectros de RMN se obtuvieron en CDCl₃ a temperatura ambiente en un equipo Varian Unity Spectrometer de 300 MHz. La caracterización de los compuestos oligómeros y polímeros se realizó por Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Los resultados de análisis elemental se obtuvieron con un equipo Analizador Elemental Perkin Elmer 2400 para CHNS usando cistina como compuesto de calibración.

7.2. Procedimiento para la obtención de virutas de NFU

El caucho proveniente de NFU se cortó manualmente hasta obtener trozos de un tamaño aproximado de 0.4cm x 0.4cm x 0.4cm. Posteriormente, se trituró utilizando un molino manual de tipo MCH-1 hasta obtener un tamaño de partícula nominal de 100 mm. Las virutas de caucho obtenidas se sumergieron en una disolución de HCl de pH igual a 4 (aprox. 10g caucho/300 mL) y se dejó reposar durante 24 horas. La fase sólida flotante (superior) se decantó, filtró y secó en la línea doble de vacío/gas durante 8 horas a 100°C. La llanta utilizada fue proveniente de una sola fuente, marca Pirelli, modelo Pzero Rosso Asimétrico 255/40 ZR17 94Y.

7.3. Procedimiento para la hidrogenación por transferencia mediada por [Ni(COD)₂], [Ni(COD)₂]/PR₃ o [NiCl(o-tol)(TMEDA)]

En una caja de guantes MBraun, se introdujo dentro de un reactor tipo Parr 4843 de 25 mL, una cantidad de 1.2624 g de virutas de caucho, 0.0126 g (0.046 mmol) de precursor catalítico, 6 mg (0.018 mmol) de Cs₂CO₃, disueltos en el disolvente. En caso de utilizar fosfinas como ligantes auxiliares, se añadió la cantidad equivalente de fosfinas respecto al [Ni(COD)₂], disolviendo la fosfina en THF previamente y añadiendo la fosfina disuelta al precursor, respetando este orden de adición en cada caso. A menos que se indique lo contrario, la relación de volumen DH/Disolvente es 2:1, con un volumen total de 15 mL. El reactor se presurizó a 80 psi y se programó una rampa en la cual alcance la temperatura de reacción a una velocidad de 5°C/min y se mantenga durante el tiempo de reacción deseado, con agitación vigorosa y constante. Concluida la reacción, el reactor se abrió en una campana bien ventilada. El gas se libera sobre una disolución saturada de Pb(OAc)₂. Las disoluciones obtenidas son de color amarillo/naranja o ámbar. El crudo de reacción se transfirió a 4 tubos de ensaye, realizando lavados con 5 mL de hexano, y se centrifugó por 4 horas. El producto se obtiene de la fase líquida por medio de 4 extracciones líquido-líquido, adicionando en cada caso, la siguiente proporción de líquido en volumen al embudo de decantación: 1 parte de fase líquida del crudo de reacción, 1 parte de una disolución saturada de NaCl y dos partes de hexano. El disolvente se evaporó dentro del matraz Schlenk en la línea doble de vacío/gas y se secó el producto obtenido por al menos 4 horas.

7.4. Procedimiento para repolimerización vía radicales libres

Se pesó la masa equivalente a 0.055 mmol de producto y 0.0014g (0.05 mmol) de BP. Se transfirieron a un matraz Schlenk de 50 mL y se añadió 2 mL de tolueno manteniendo un flujo de argón constante, se cerró y se agitó la mezcla de reacción durante 24 h a temperatura ambiente, dentro de una cámara con lámpara de UV de 365 nm.

7.5. Procedimiento para la preparación de muestras para GPC

Se prepara una disolución del producto a analizar con una concentración de 3-5 mg/mL en THF grado HPLC. La disolución se hace pasar por un filtro poroso y se deposita sobre viales certificados para HPLC. El análisis se realiza en un equipo Waters 2695 ALLIANCE Separación Module, el cual cuenta con un detector de índice de refracción integrado modelo Waters 2414, des-gasificador en línea, horno para columnas y un banco de dos columnas Waters HPLC: Styragel HR 4E con rango M_w de 50 a 1×10^5 y Styragel HR 5E con M_w de 2×10^3 a 4×10^6 . Tetrahidrofurano (THF) es usado como eluyente a una velocidad de flujo de 1.0 mL/min y una temperatura de 35°C. Se realiza una curva de calibración de 18 estándares de poliestireno, con rango de Masa Molecular Pico promedio (M_p) de 3.7×10^2 a 4.3×10^6 . El análisis por GPC se llevó a cabo en el Laboratorio de Cromatografía del Instituto de Investigaciones en Materiales (IIM) de la Universidad Nacional Autónoma de México, a cargo del M. en C. Salvador López Morales.

7.6. Procedimiento para las pruebas de homogeneidad: uso de surfactantes y gota de Hg

Manteniendo el procedimiento mencionado en la sección 7.4 de la Sección Experimental, después de la adición de los reactivos correspondientes, se introduce dentro del reactor aproximadamente 0.0666 g de SDS (0.23 mmol) o 1 gota de Hg elemental, según sea el caso.

8. Anexos

8. ANEXOS

8.1. Resultados de RMN-¹H

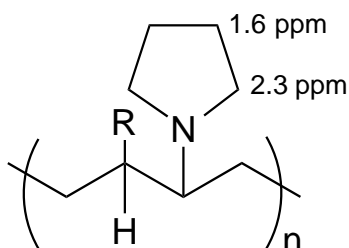
La caracterización de mezclas de polímeros por técnicas espectroscópicas como RMN es complicada. Los anexos 1-39 muestran los espectros de RMN-¹H de los productos obtenidos; en cada caso se indican las condiciones de reacción. En la Tabla 28 se resumen los desplazamientos químicos aproximados de únicamente las señales de caucho devulcanizado que fueron identificadas en los productos de reacción con la finalidad de hacer más práctica su lectura y comprensión.

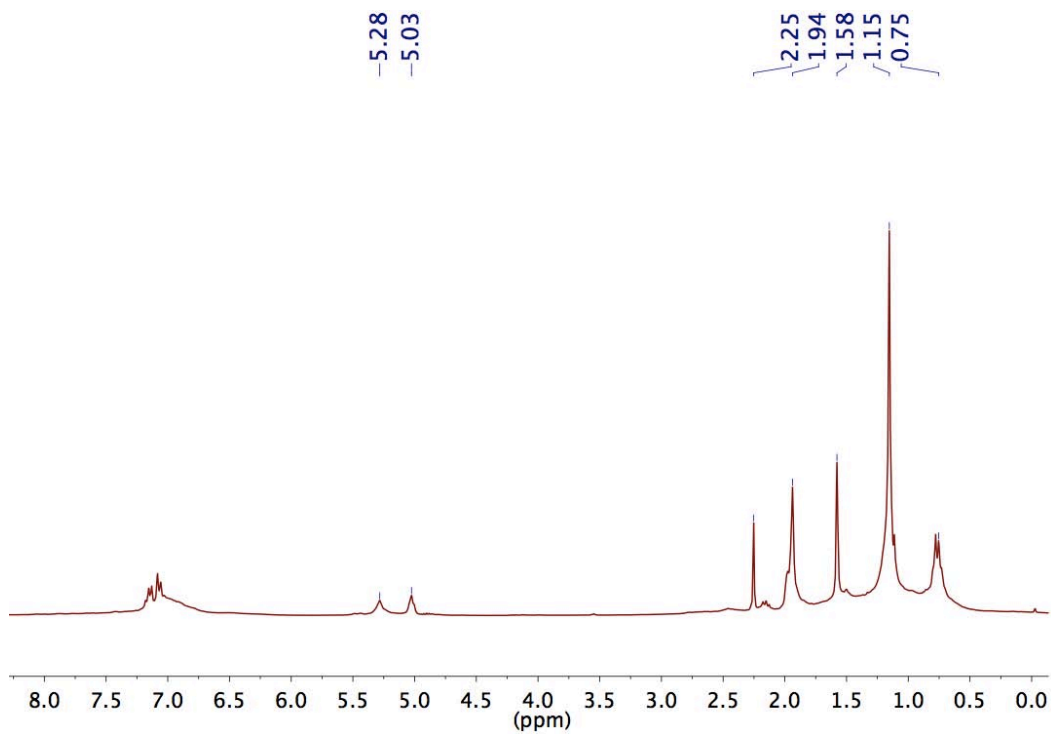
Tabla 28. Resumen de la asignación de señales en RMN-¹H

Señal	δ (ppm)
=CH- cis/trans-1,4 (C/T)	5.20 - 5.30
=CH ₂ 3,4 (V)	4.95 - 5.10
>CH- 3,4 (V)	2.15 - 2.25
-CH ₂ - cis/trans-1,4 (C/T)	1.93 - 2.0
-CH ₃ cis/trans-1,4 (C/T) y 3,4 (V)	1.55 - 1.62
>CH-	1.30 - 1.36
-CH ₂ -	1.13 - 1.20
-CH ₃	0.75 - 0.84

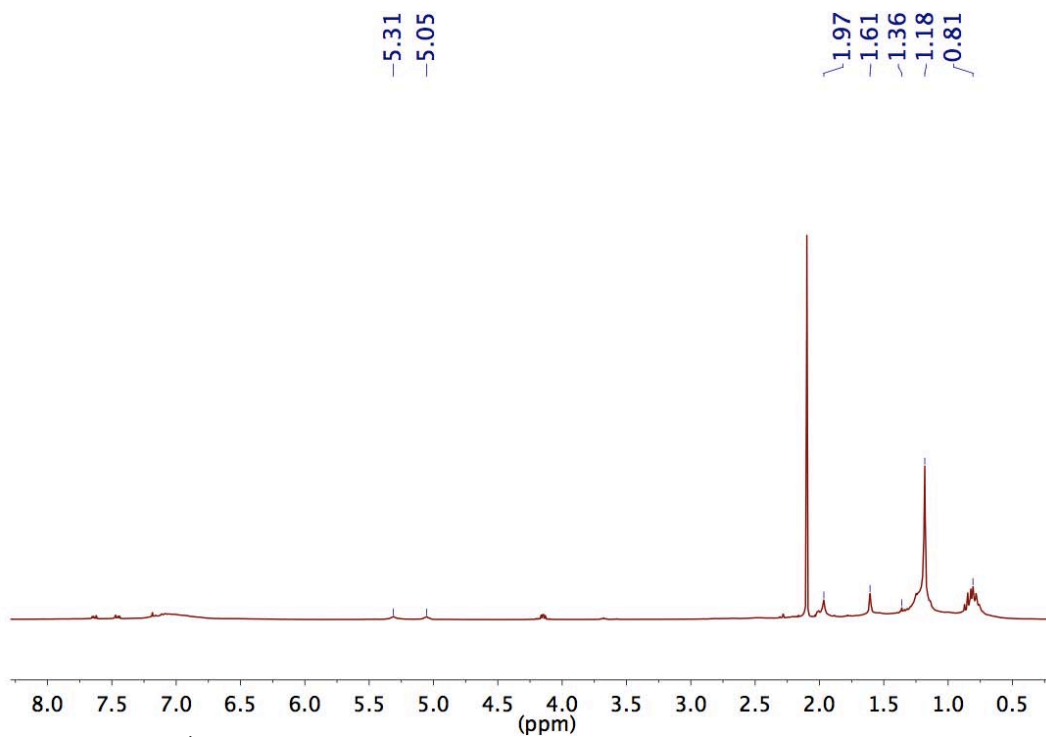
La asignación de señales se realizó con base en los resultados de RMN-¹H para poli(isoprenos), copolímeros estireno-butadieno y polietilenos (para la asignación de señales menores a 1.36 ppm), las cuales pueden consultarse en las referencias 20-24. En los casos donde se obtuvo el producto de hidrogenación, la asignación de las señales se hizo con base en las asignaciones para derivados N-alquilados de la pirrolidina.

Figura 27. Asignación de señales en RMN-¹H para el producto de hidrogenación

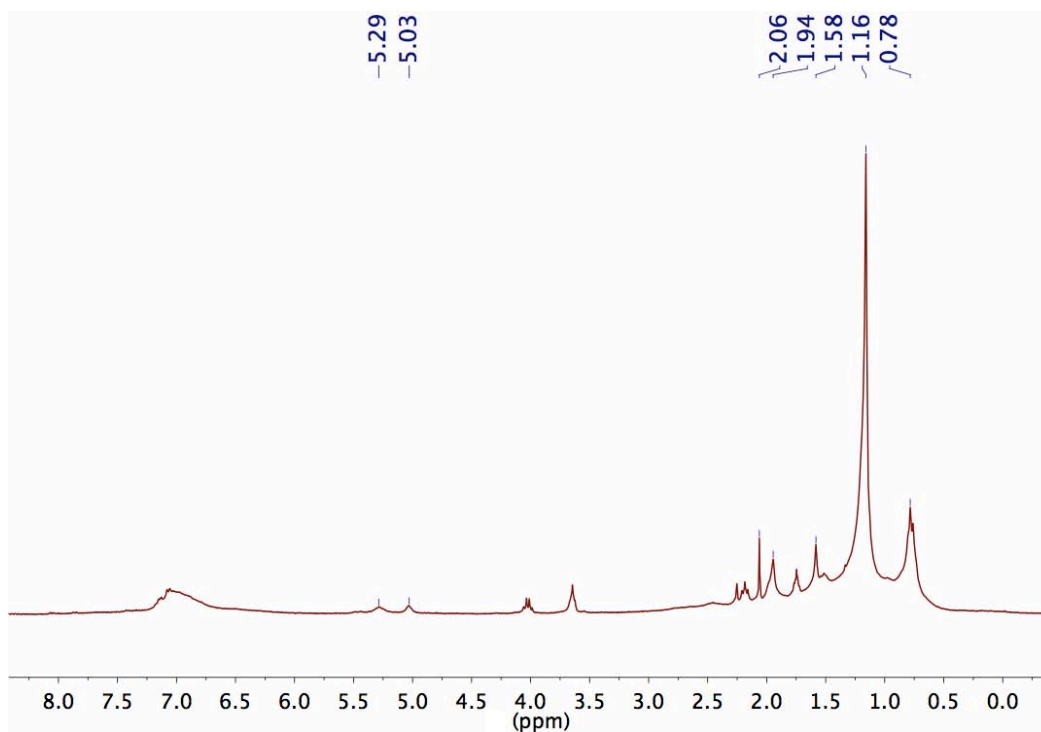




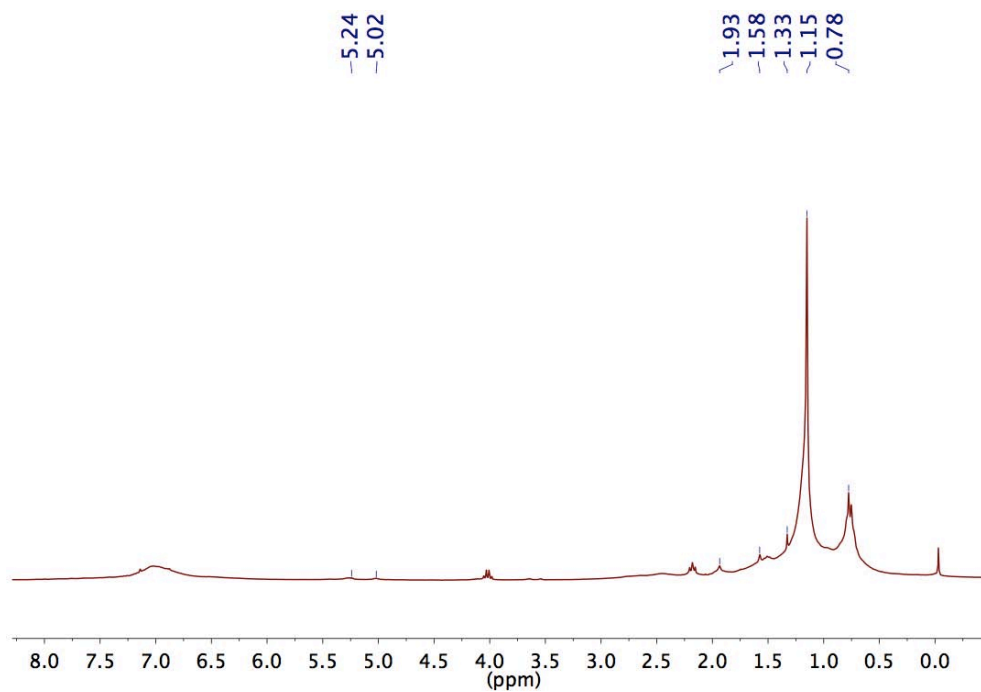
Anexo 1. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH a 180°C y 20 h de reacción



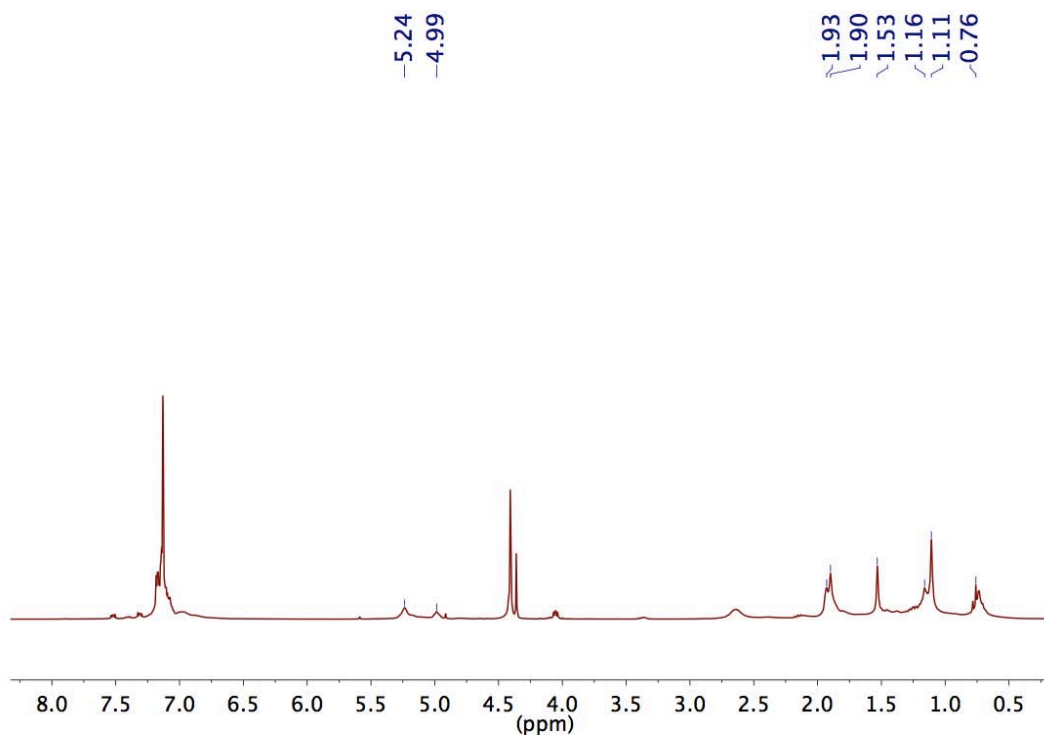
Anexo 2. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH a 180°C y 4 h de reacción



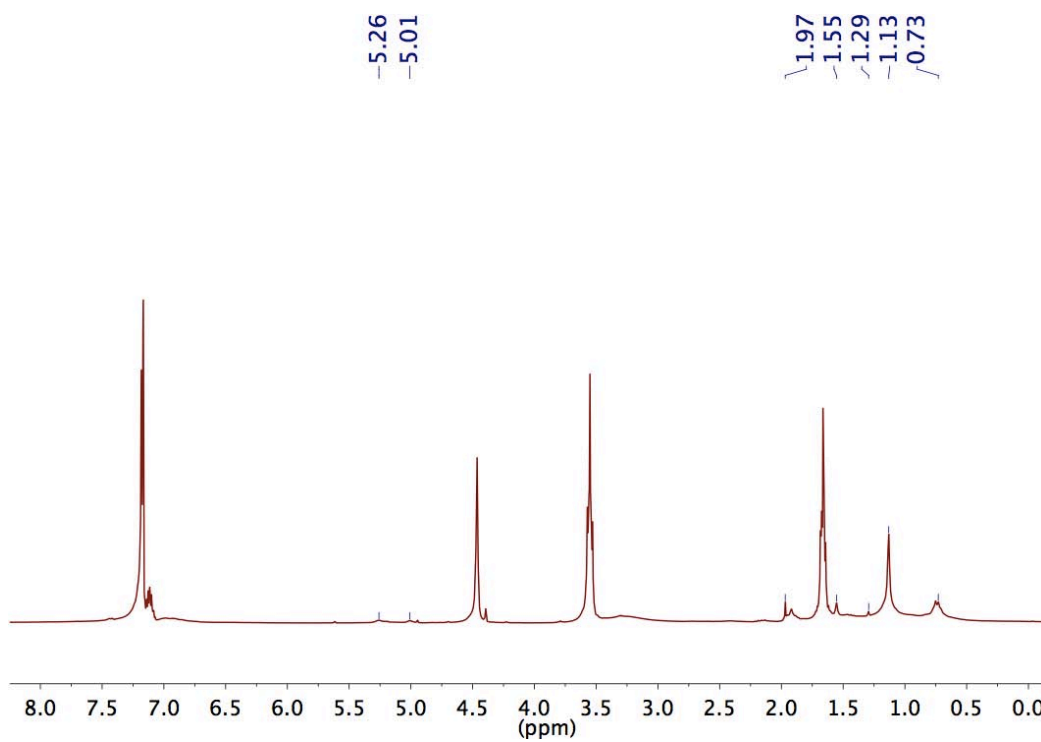
Anexo 3. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con EtOH a 180°C y 20 h de reacción



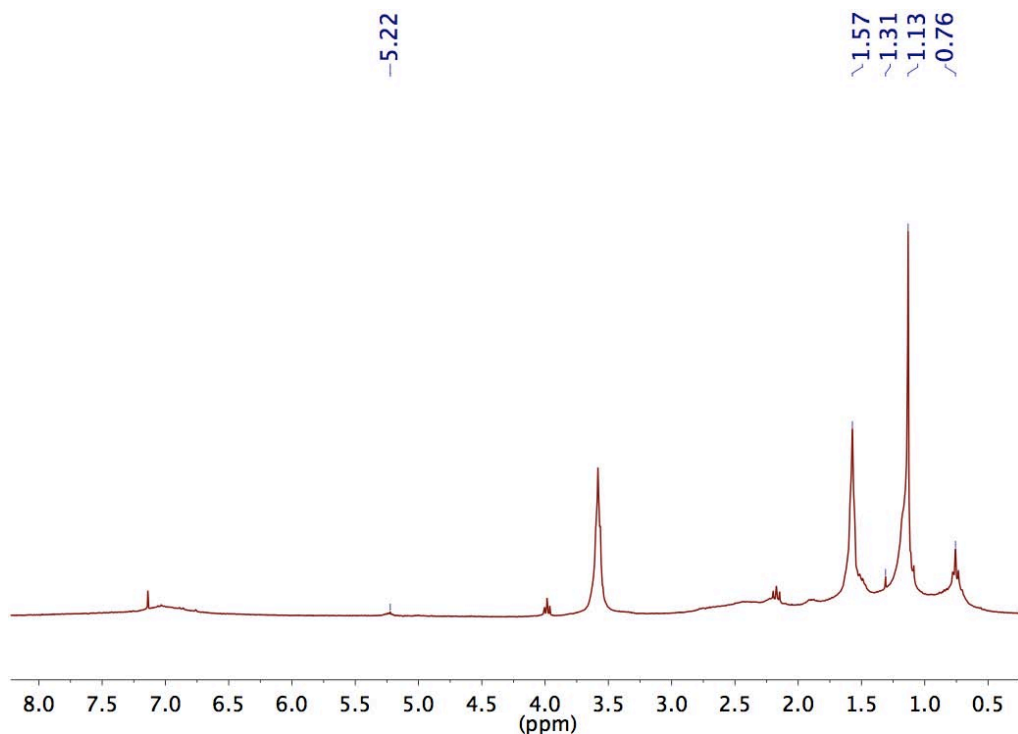
Anexo 4. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con EtOH a 180°C y 4 h de reacción



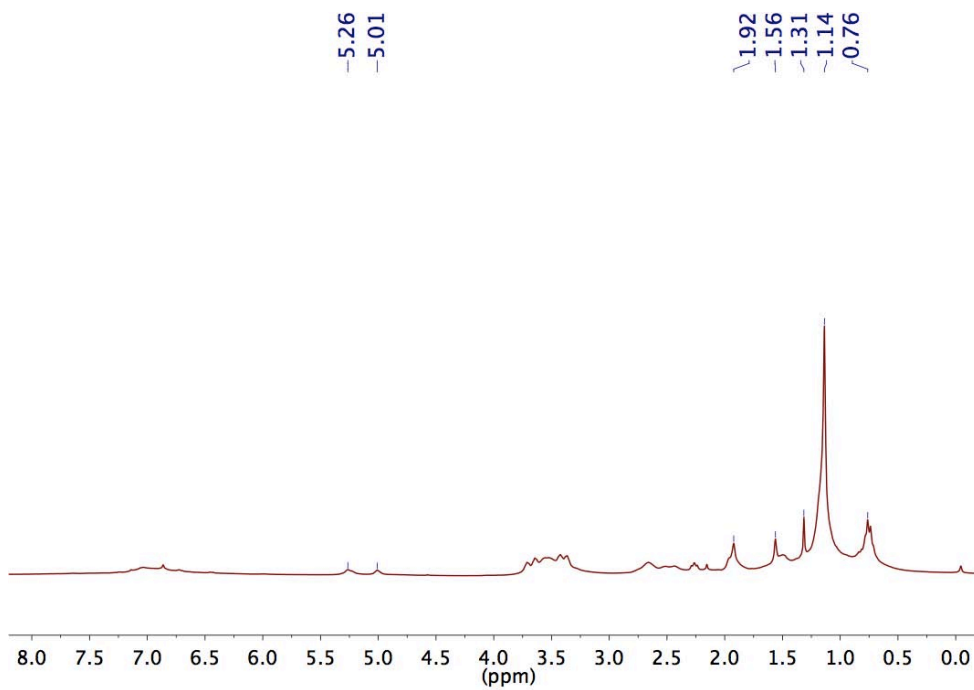
Anexo 5. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con BnOH y tolueno a 180°C y 20 h de reacción



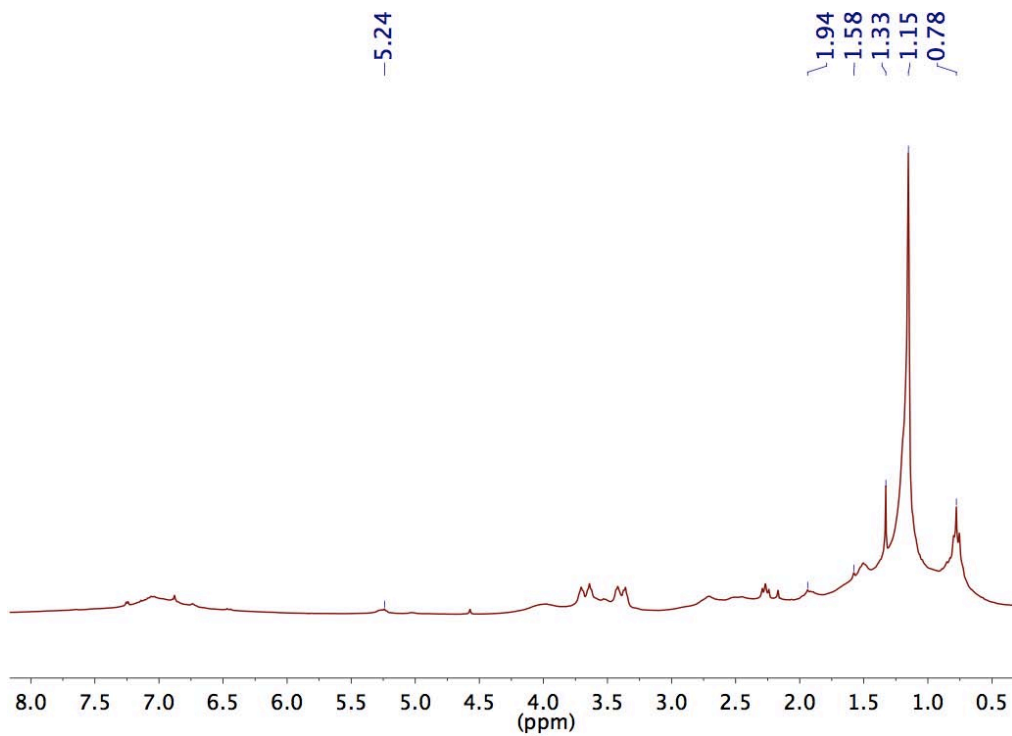
Anexo 6. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con BnOH a 180°C y 20 h de reacción



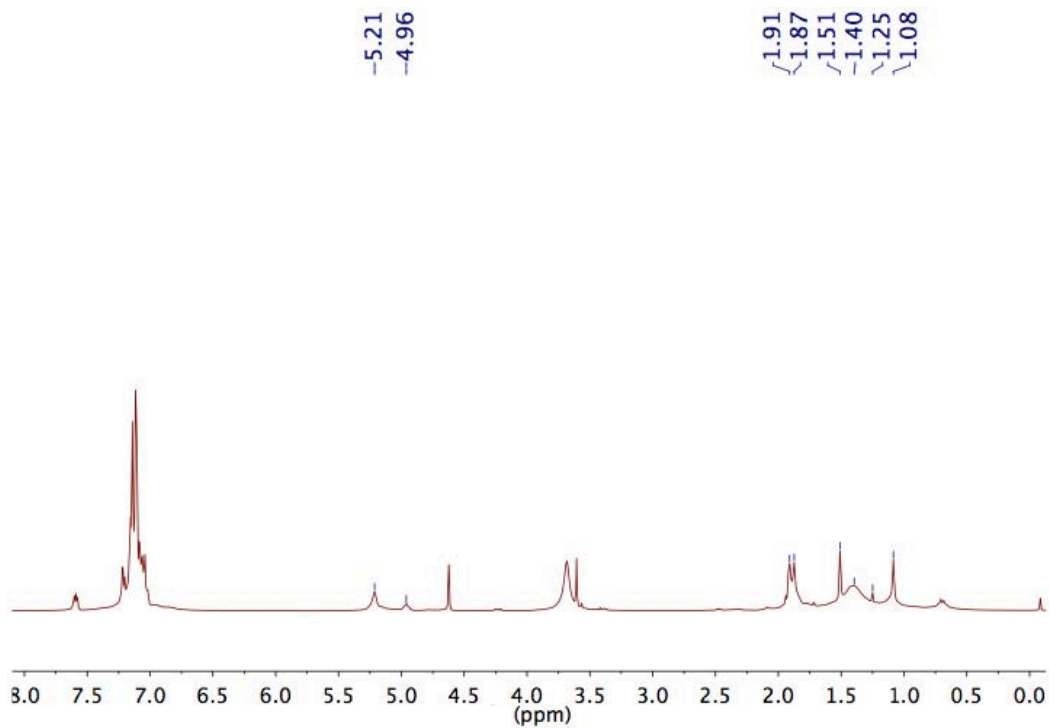
Anexo 7. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con BD y THF a 180°C y 20 h de reacción



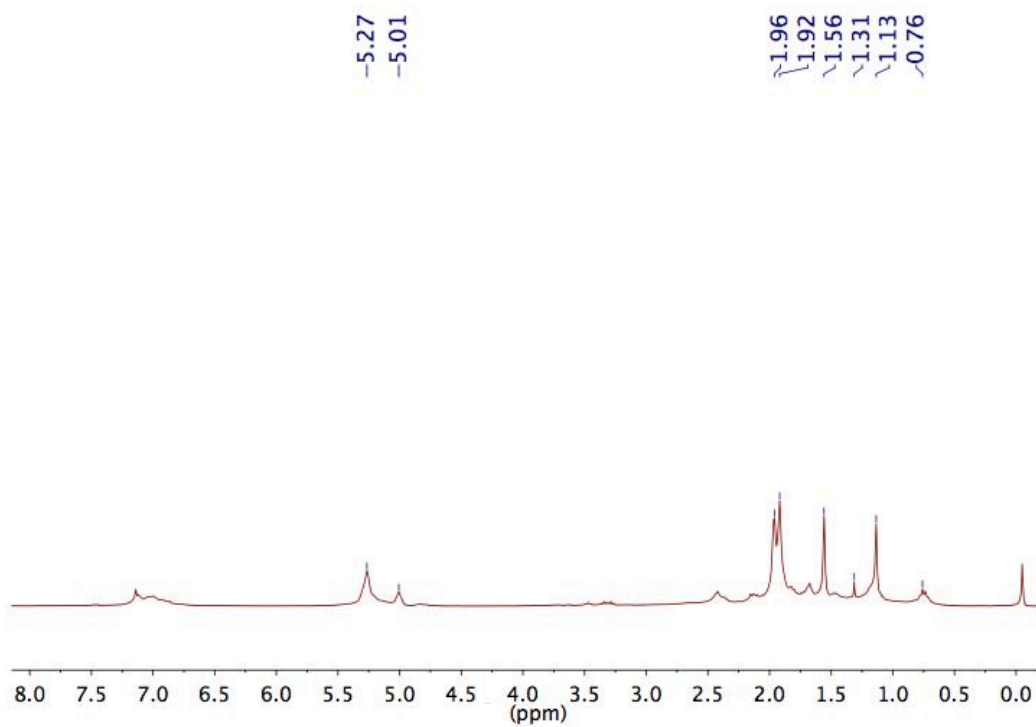
Anexo 8. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con dietanolamina y THF a 180°C y 20 h de reacción



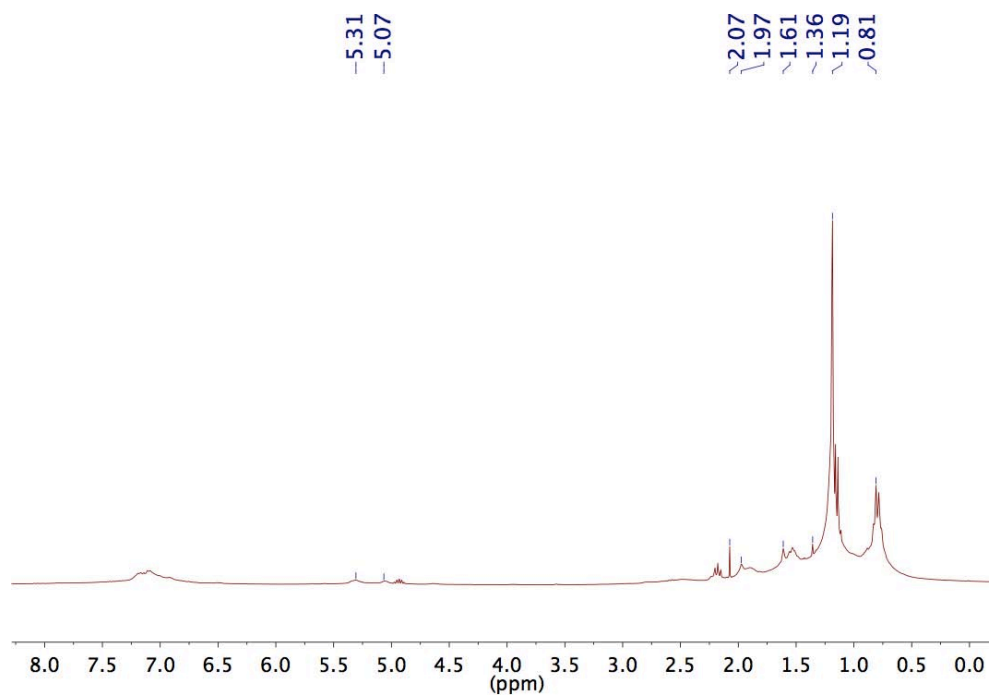
Anexo 9. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con dietanolamina e iPrOH a 180°C y 20 h de reacción



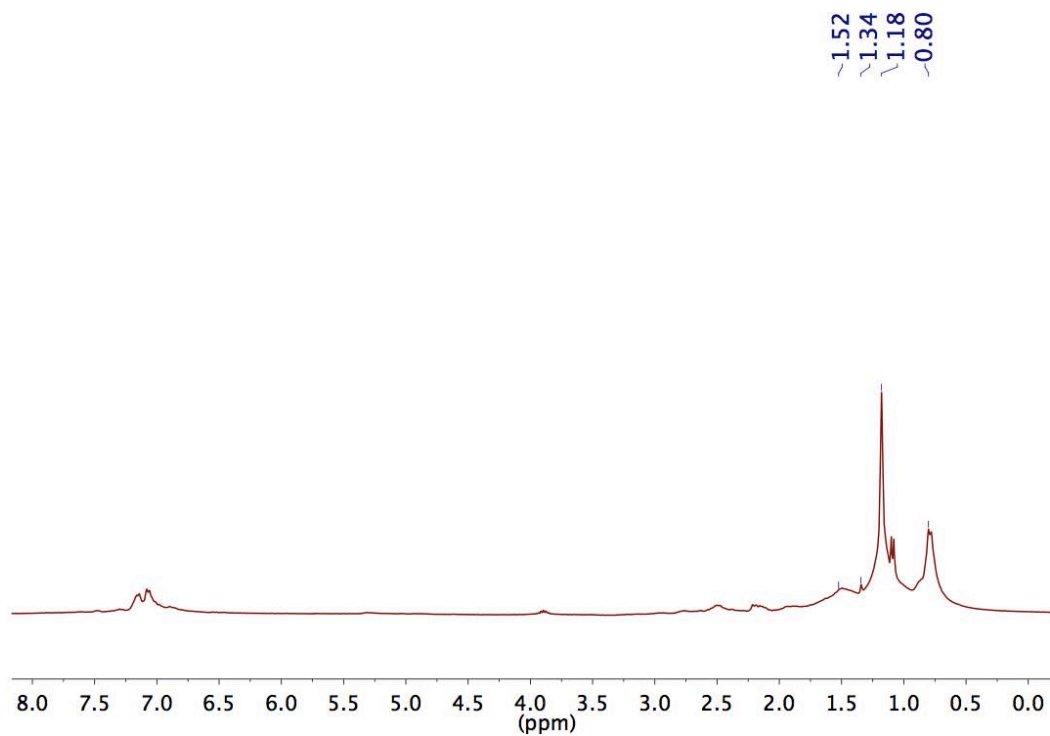
Anexo 10. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con bencilamina y THF a 180°C y 20 h de reacción



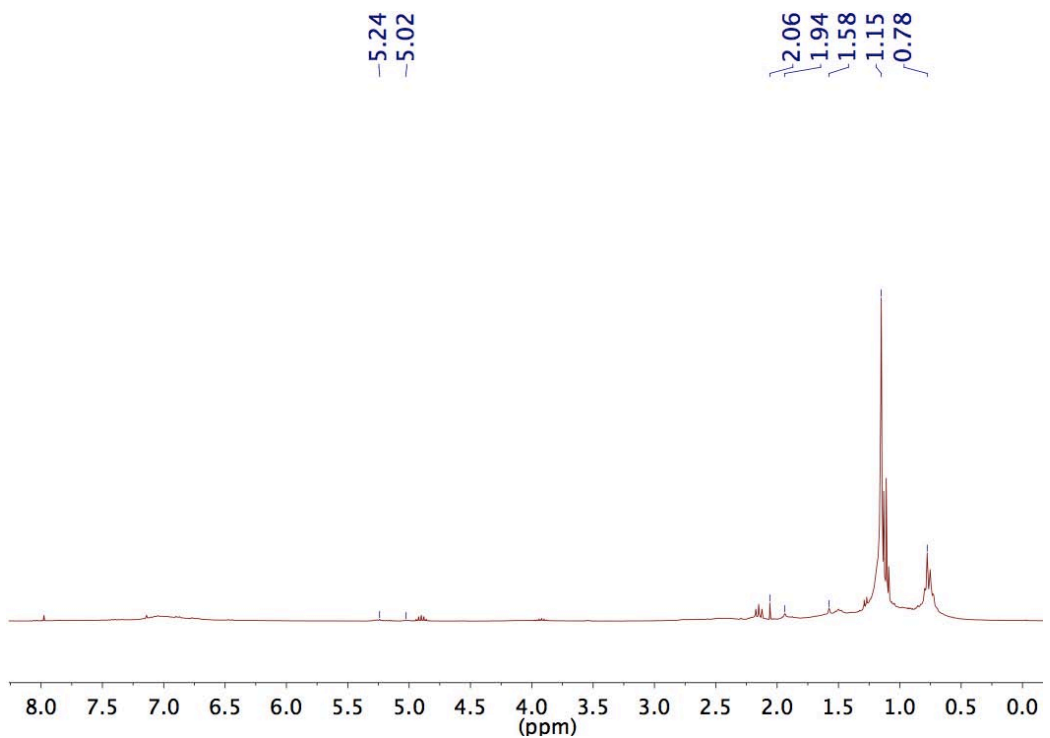
Anexo 11. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 180°C y 20 h de reacción



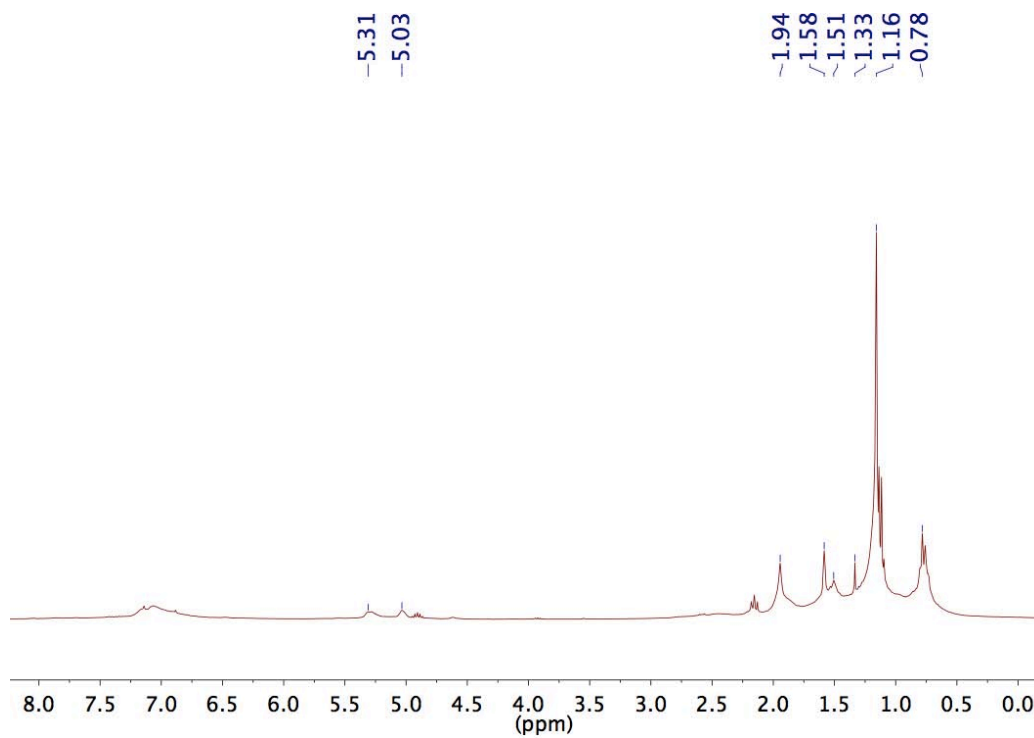
Anexo 12. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 180°C y 40 h de reacción



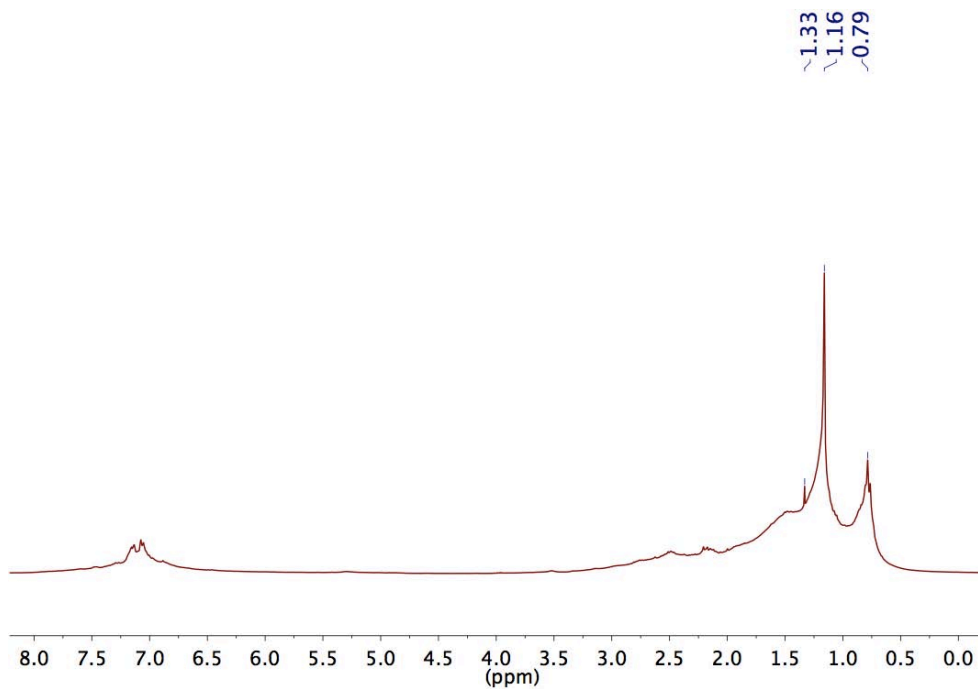
Anexo 13. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH a 200°C y 20 h de reacción



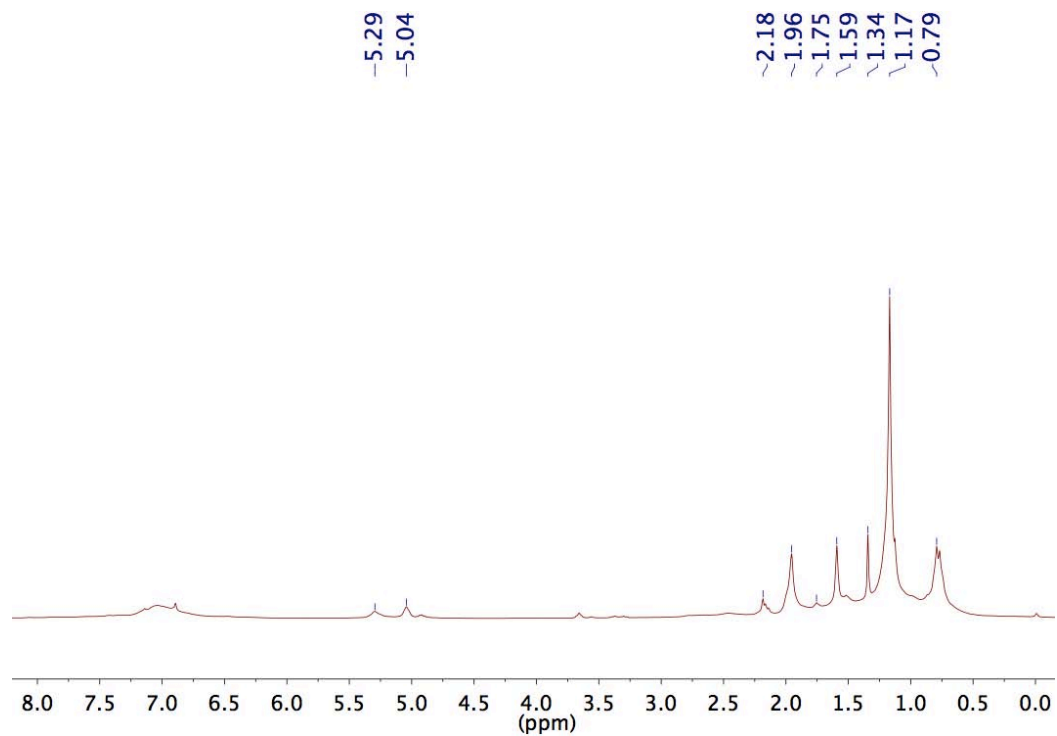
Anexo 14. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH a 250°C y 20 h de reacción



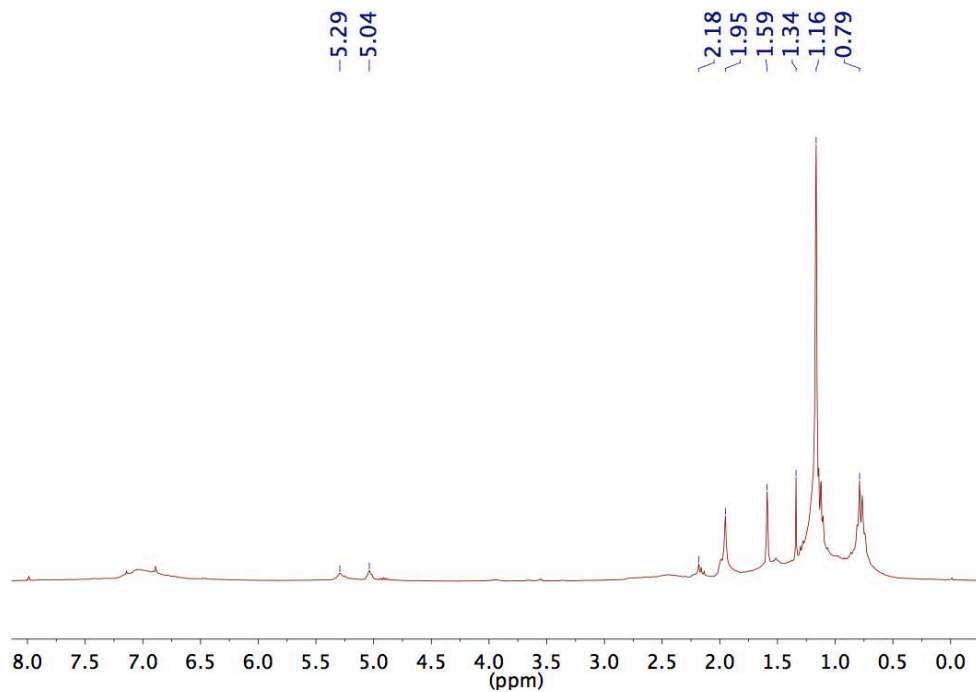
Anexo 15. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y tolueno a 200°C y 20 h de reacción



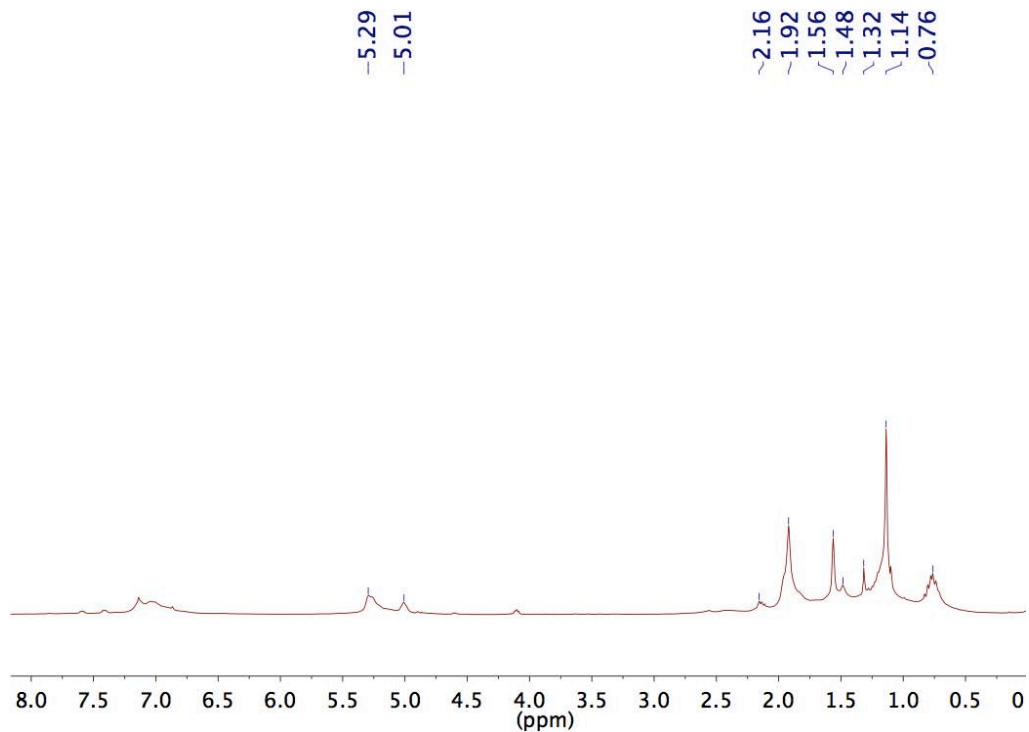
Anexo 16. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción. Relación iPrOH 2:1 THF.



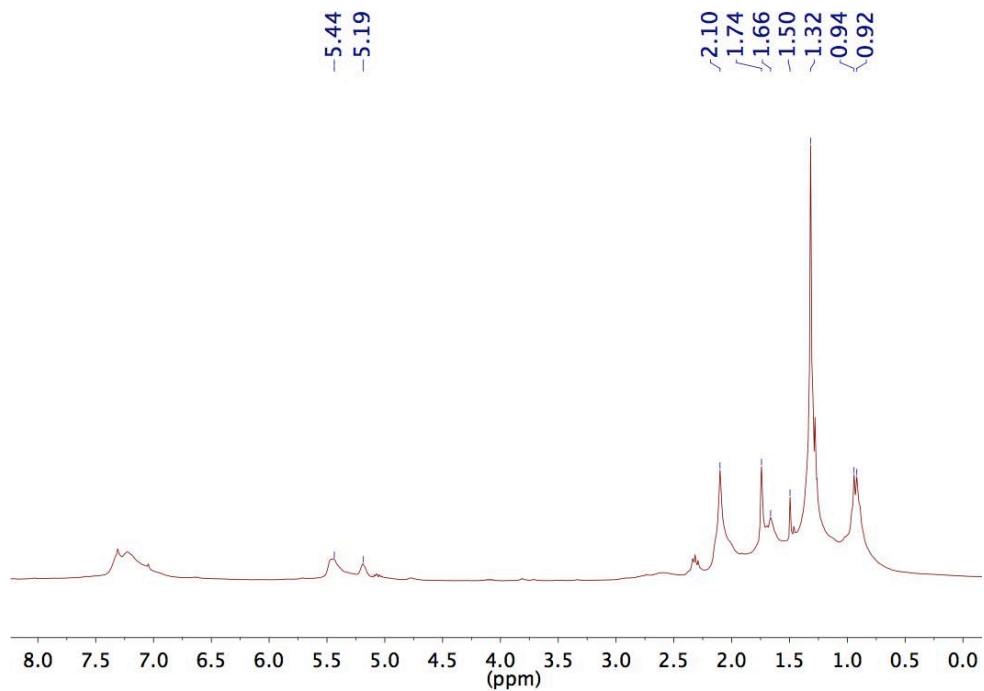
Anexo 17. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 180°C y 20 h de reacción



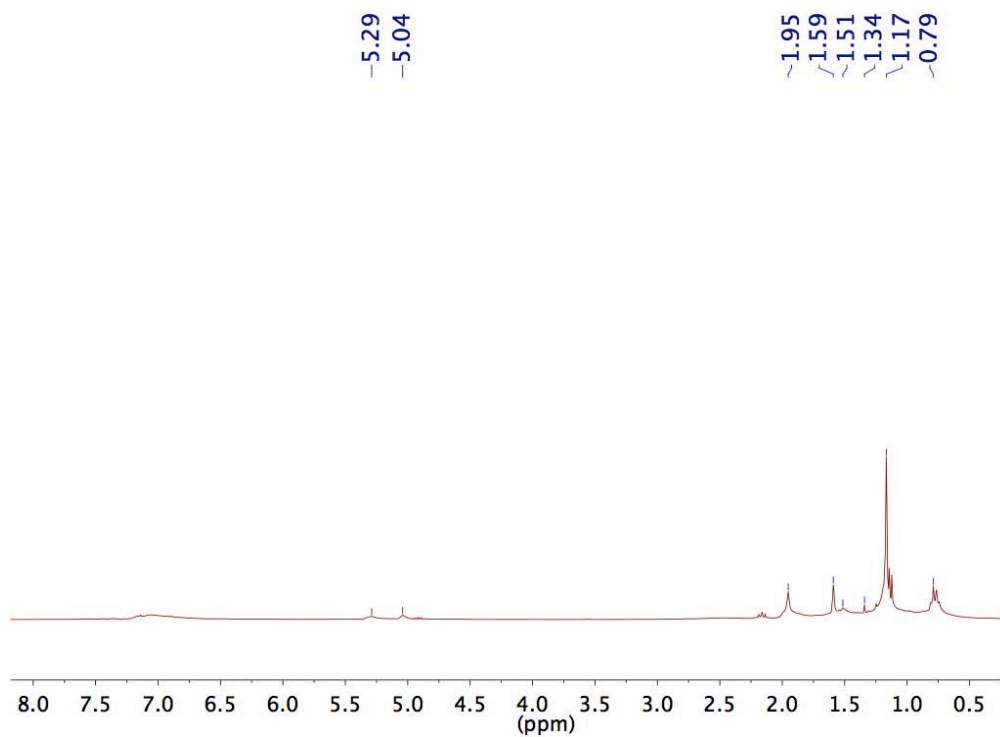
Anexo 18. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 250°C y 20 h de reacción



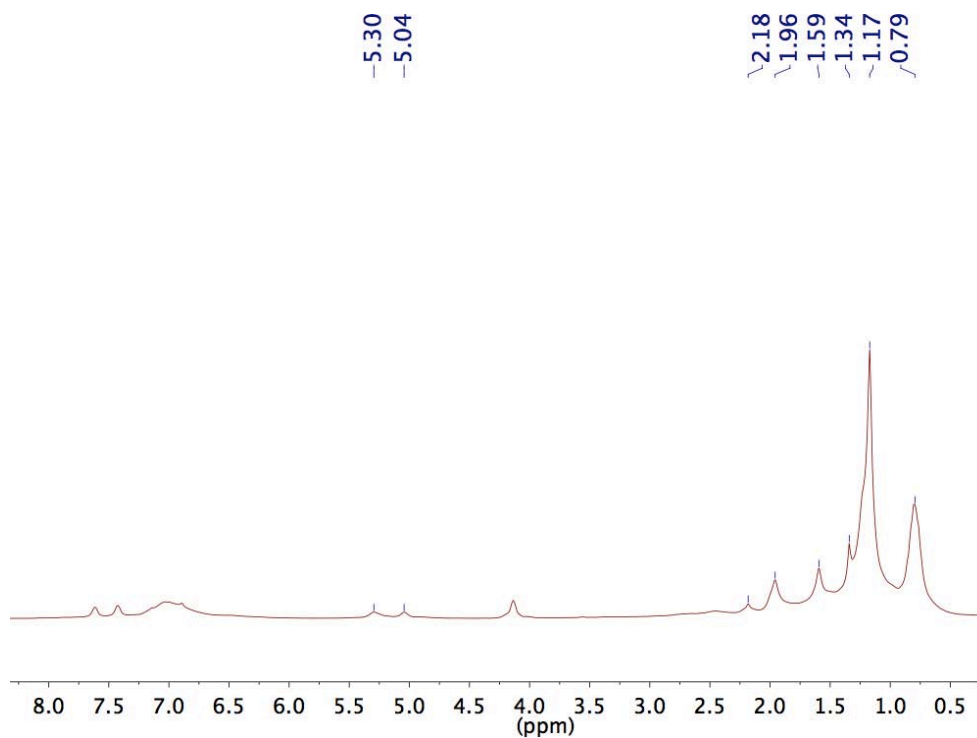
Anexo 19. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 4 h de reacción



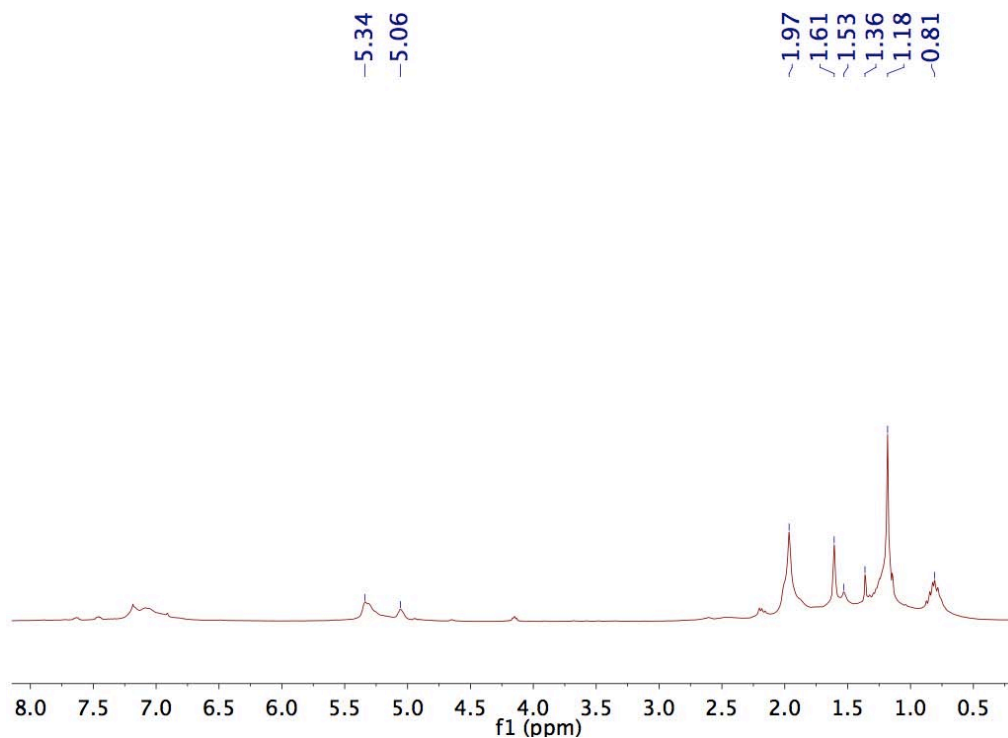
Anexo 20. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 10 h de reacción



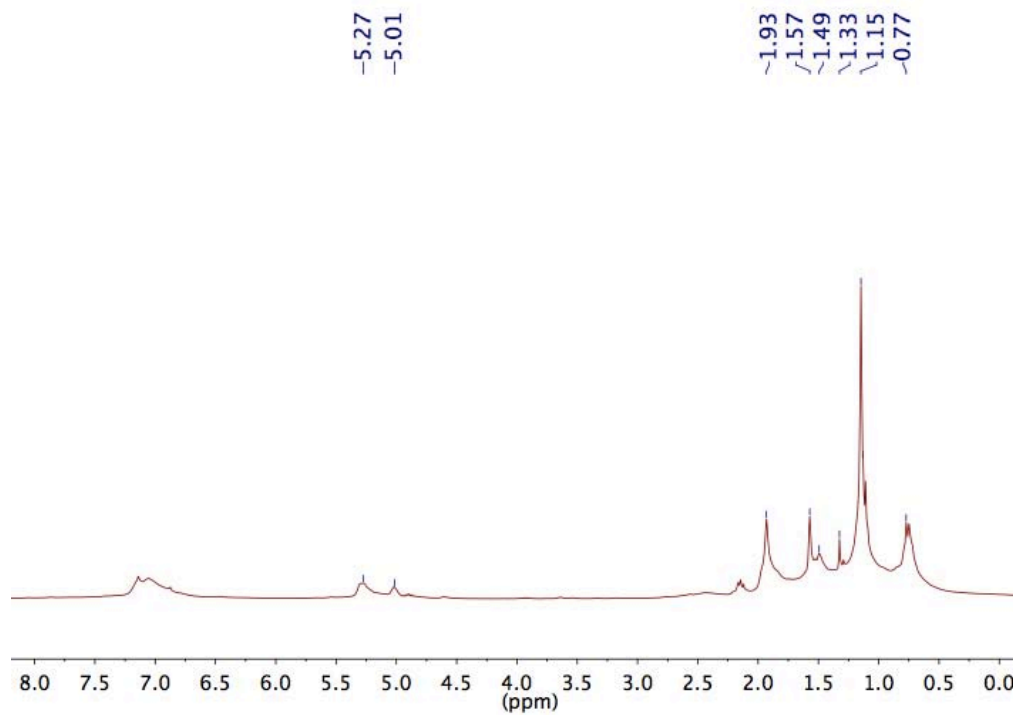
Anexo 21. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 1 h de reacción



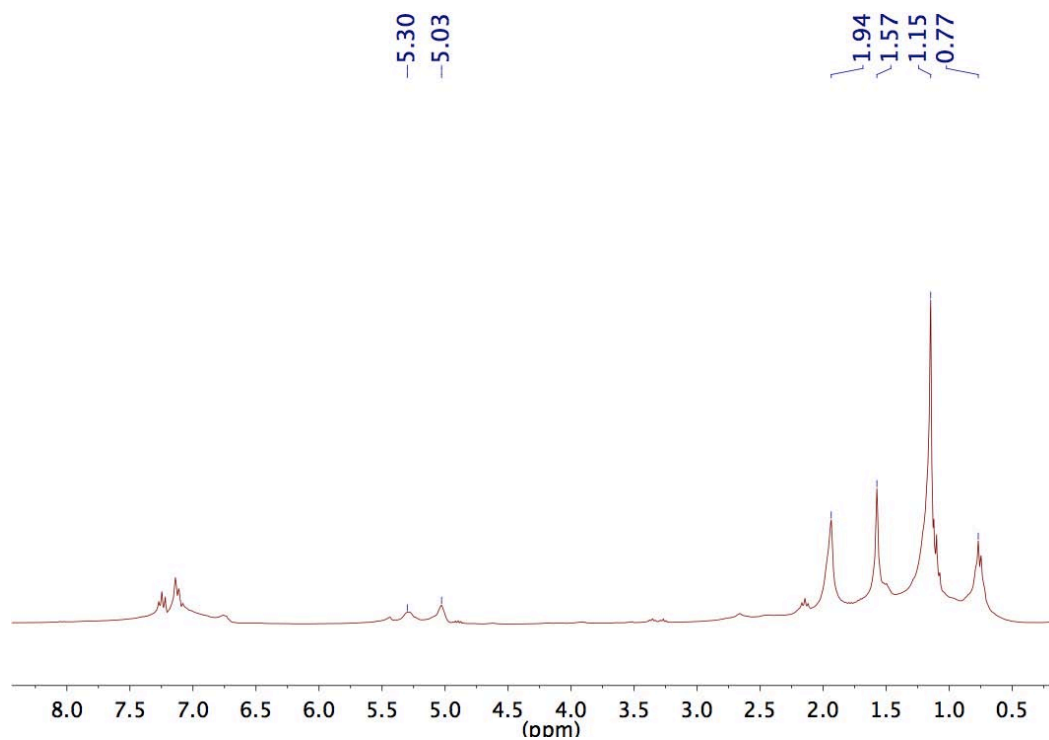
Anexo 22. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 180°C y 1 h de reacción



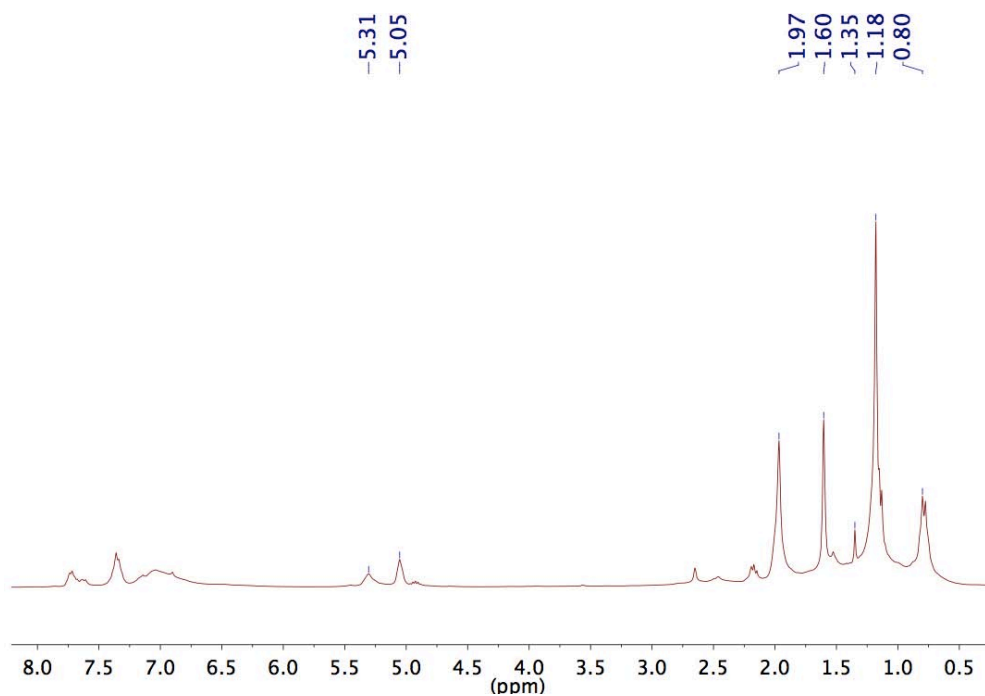
Anexo 23. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción. Relación iPrOH 1:2 THF.



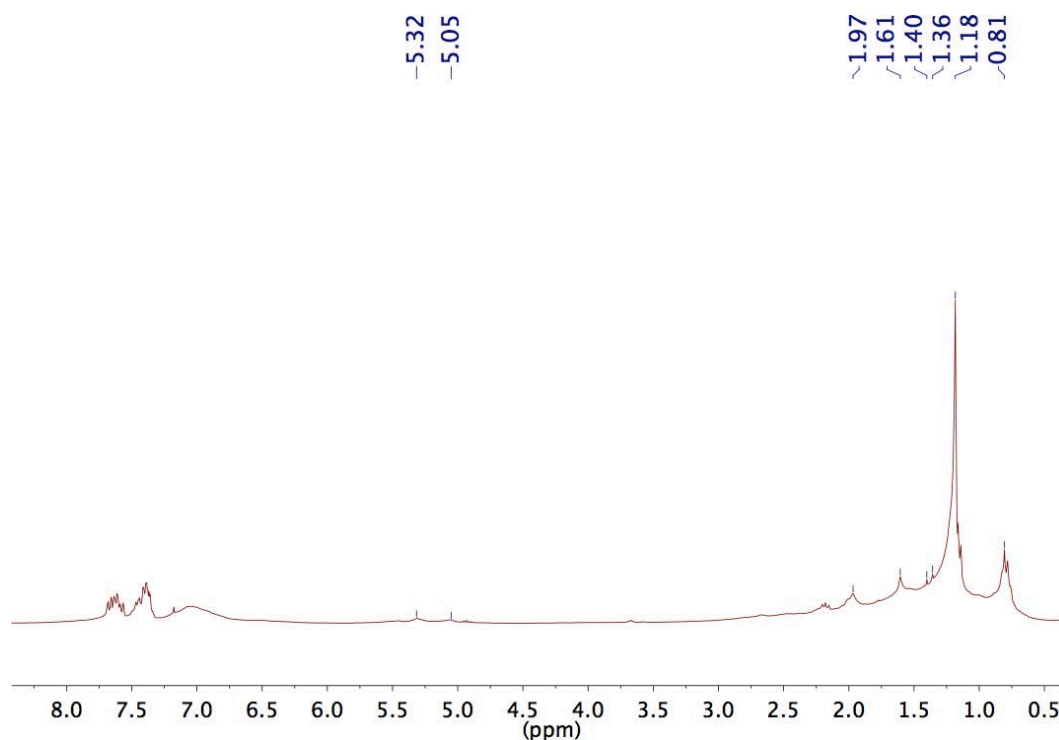
Anexo 24. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción con PPh₃ como ligante auxiliar.



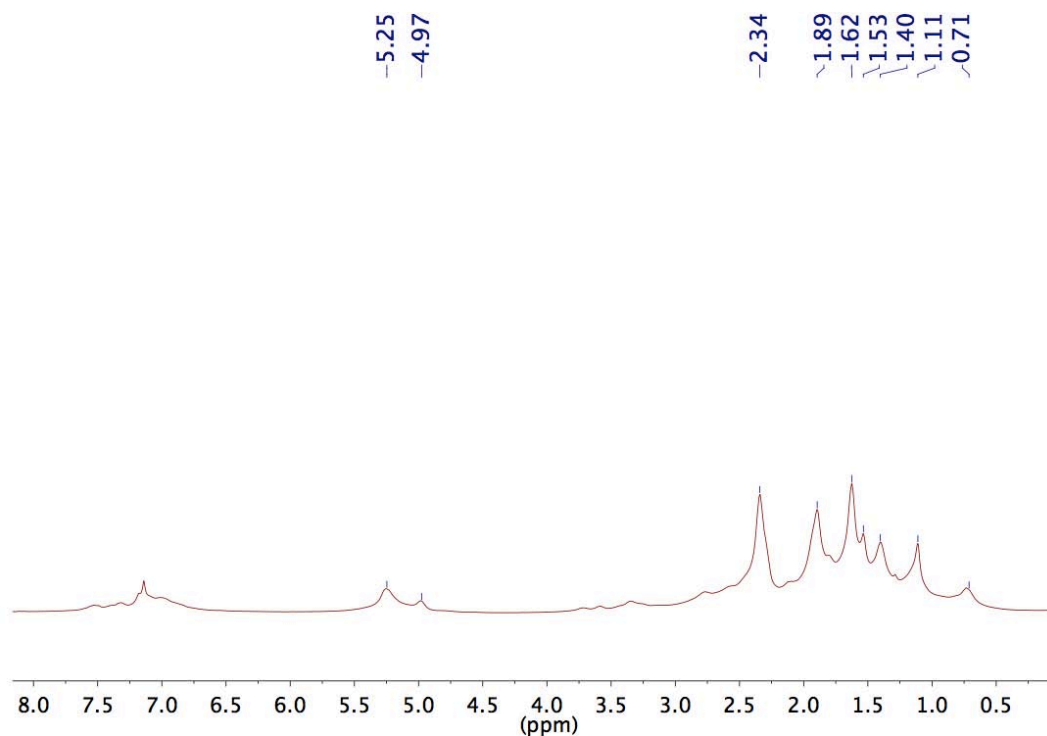
Anexo 25. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción con PEt₃ como ligante auxiliar.



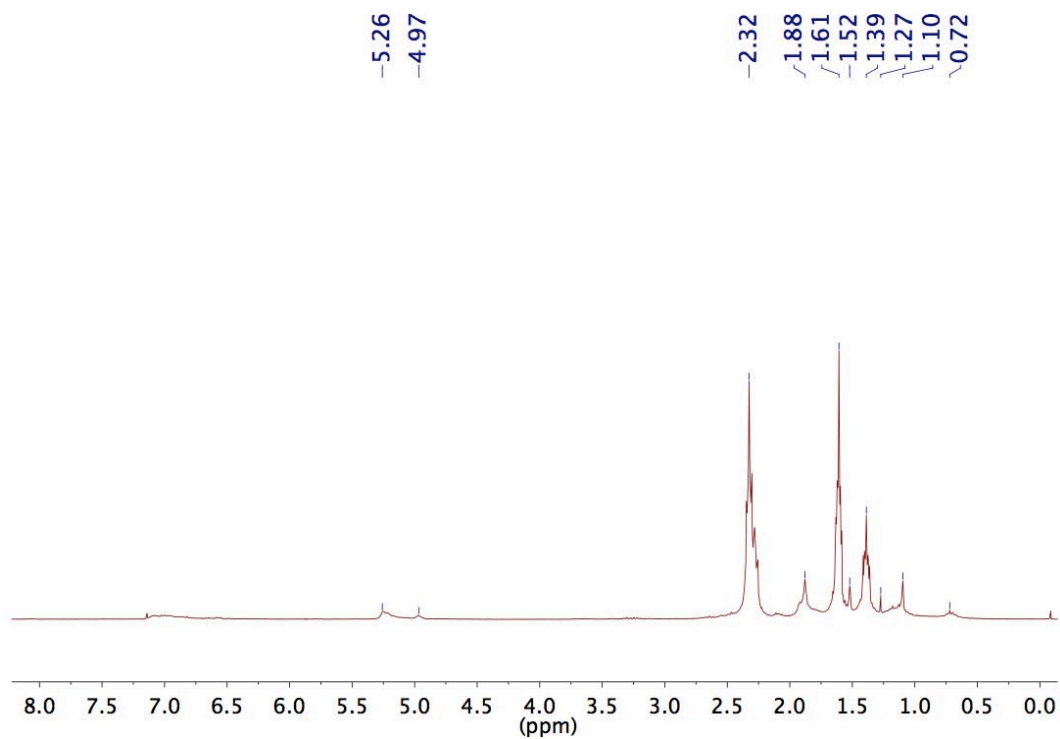
Anexo 26. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción con P(OPh)₃ como ligante auxiliar.



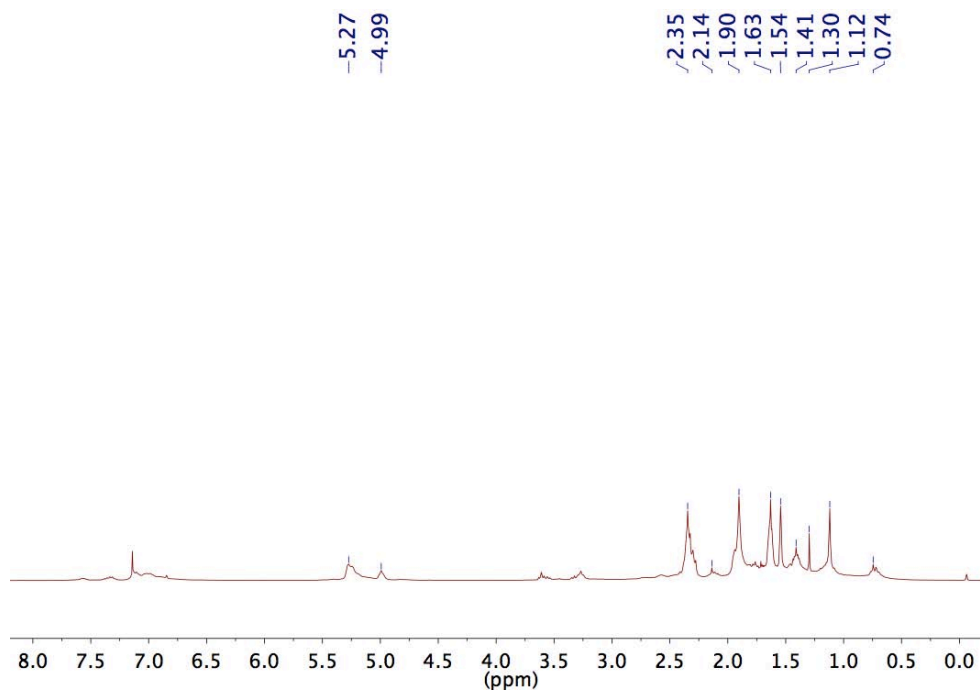
Anexo 27. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción con P(OPh)₃ como ligante auxiliar.



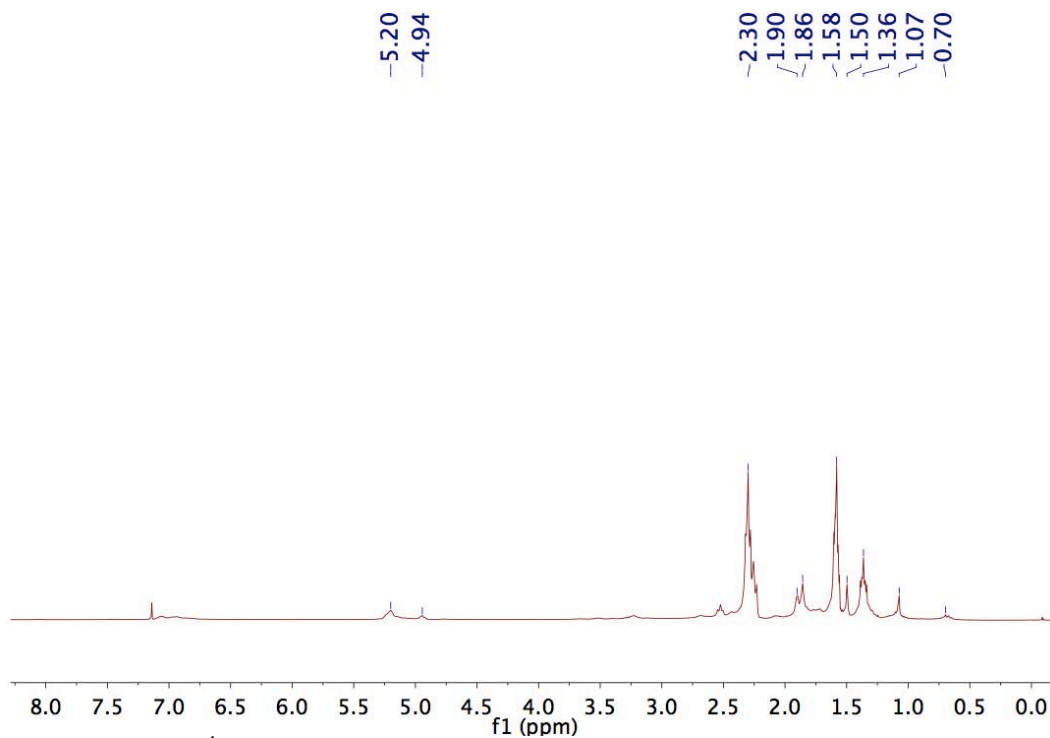
Anexo 28. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción con PPh₃ como ligante auxiliar.



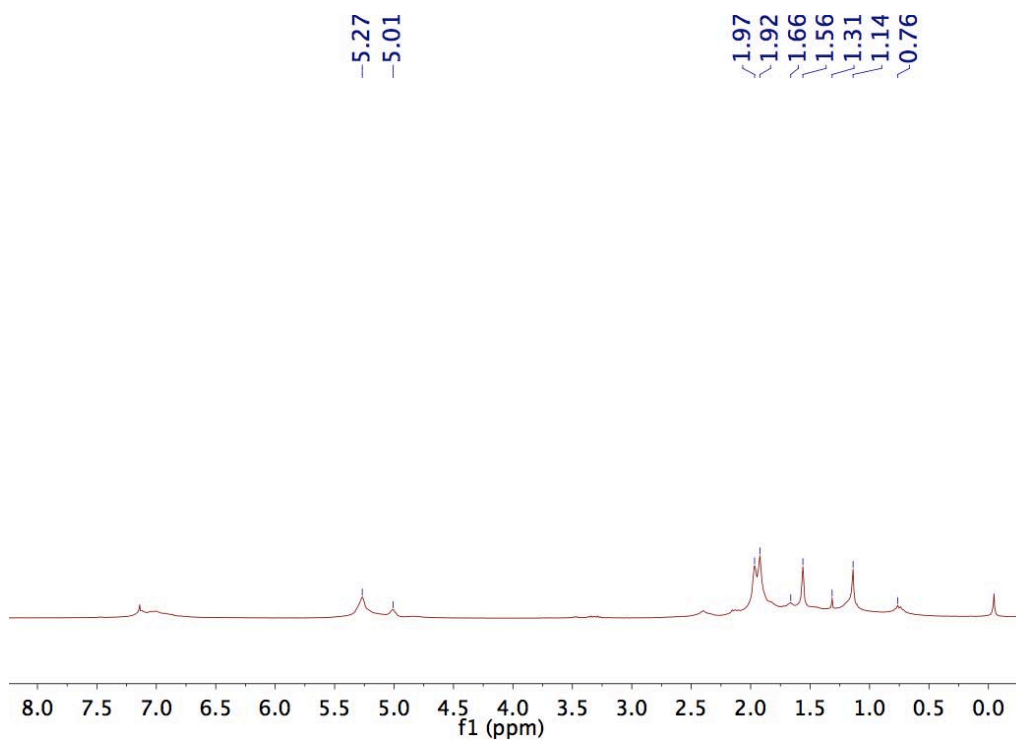
Anexo 29. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción con P(OPh)₃ como ligante auxiliar.



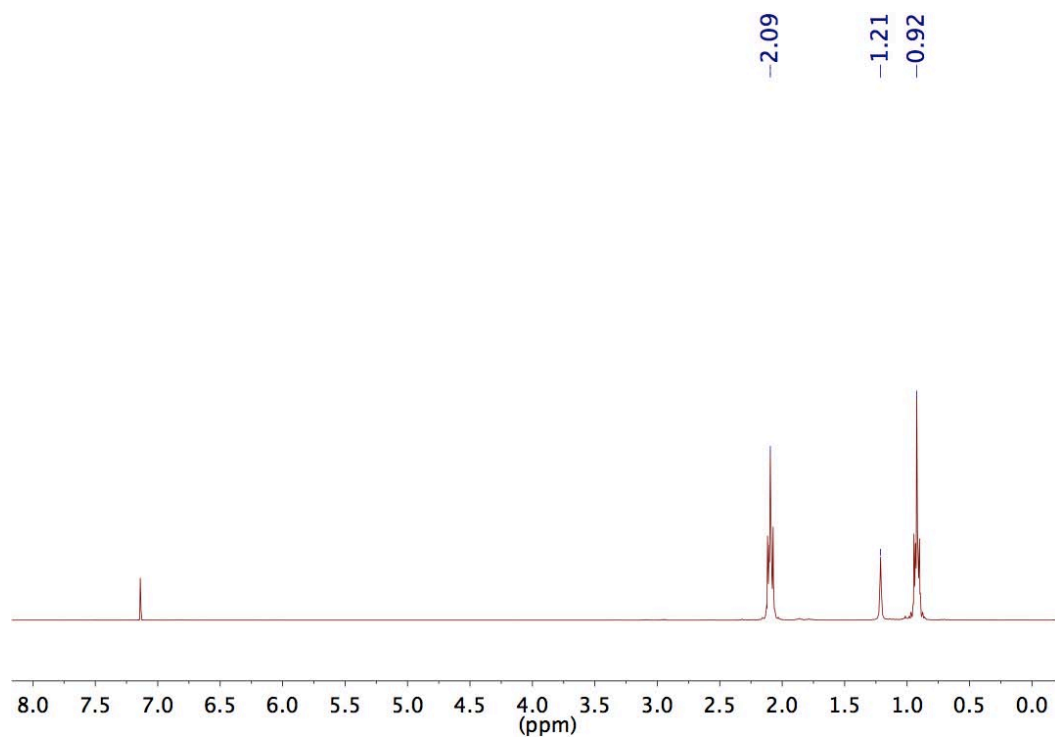
Anexo 30. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción con dppe como ligante auxiliar.



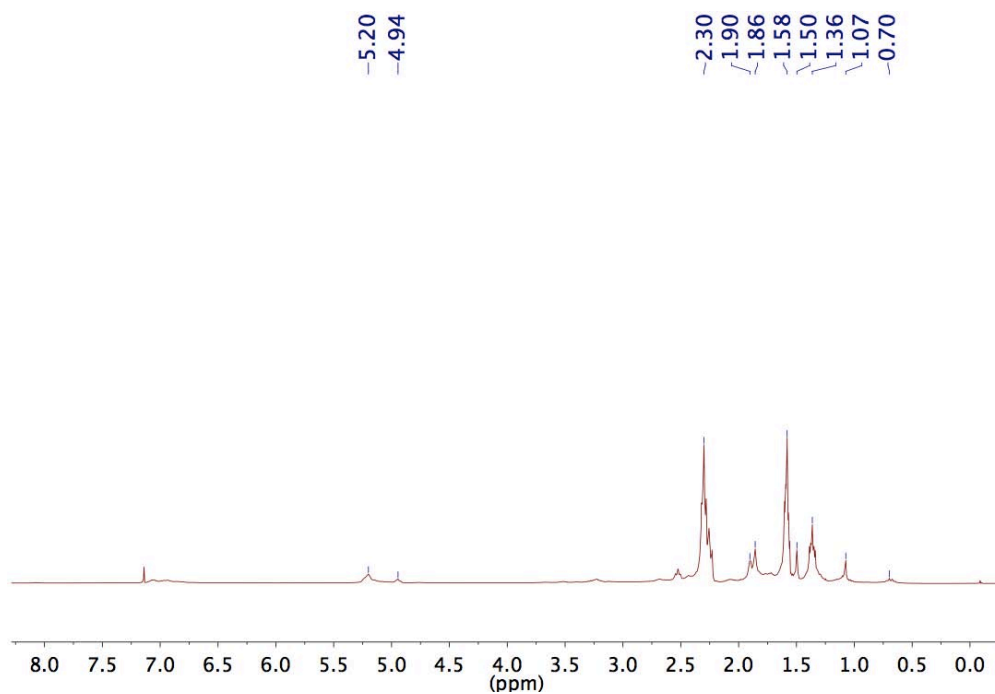
Anexo 31. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción



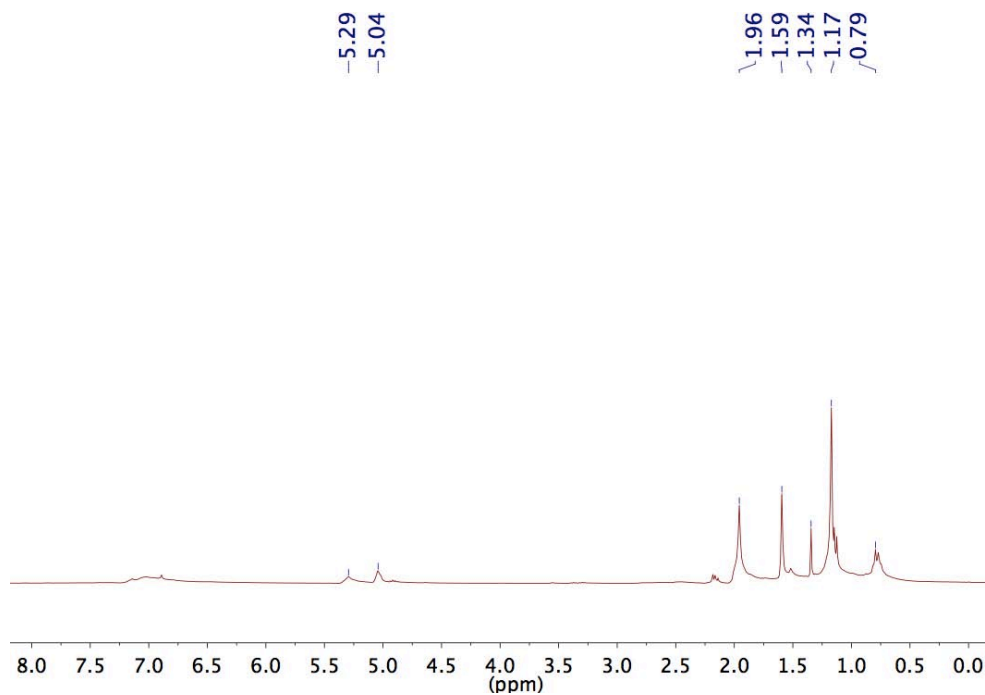
Anexo 32. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción con dppe como ligante auxiliar.



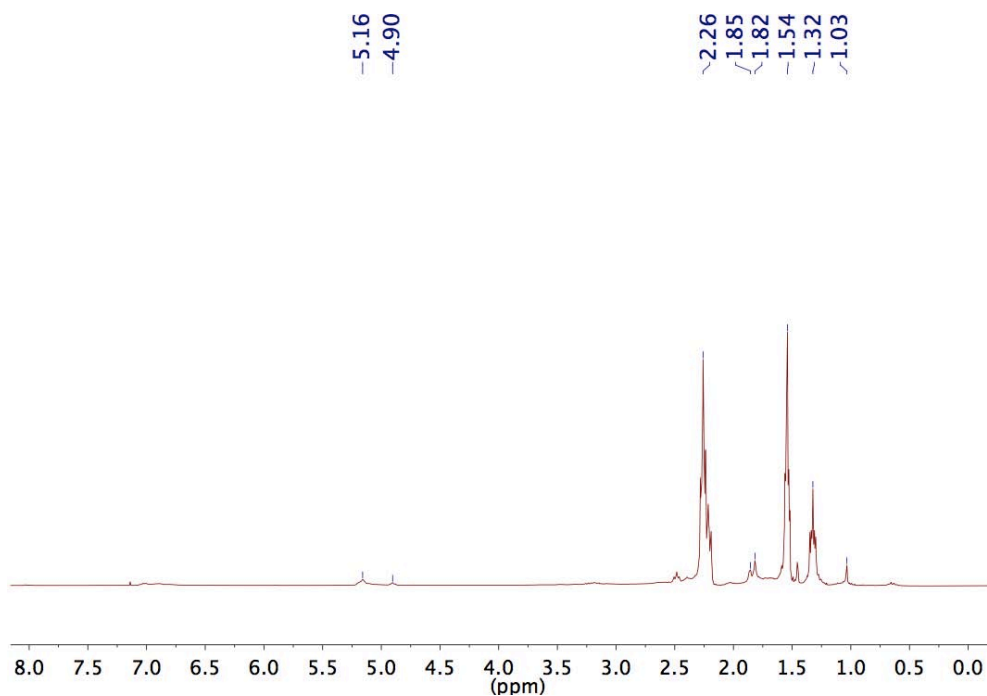
Anexo 33. RMN-¹H en CDCl₃ de pirrolidina.



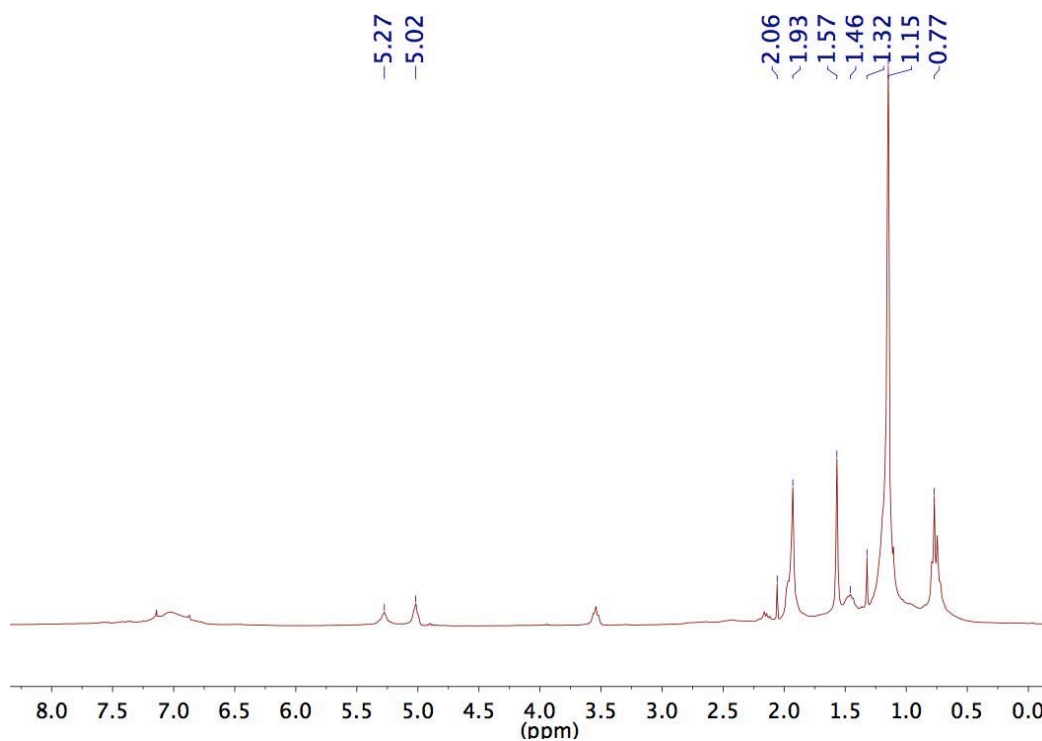
Anexo 34. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción.



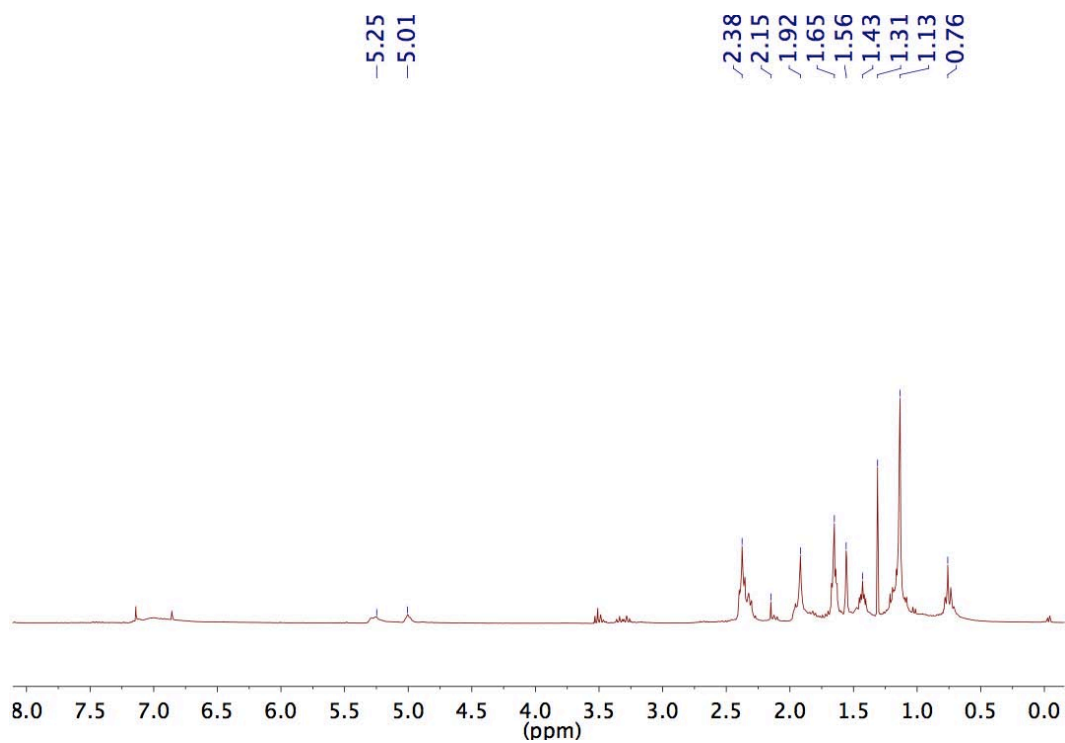
Anexo 35. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción.



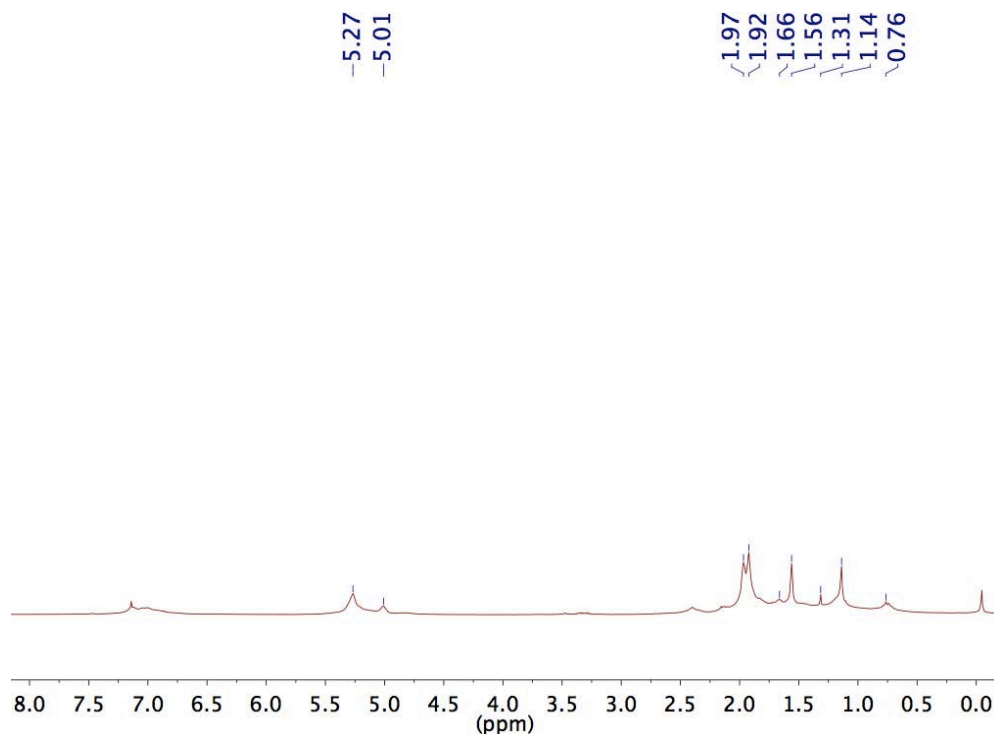
Anexo 36. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción.



Anexo 37. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción adicionando SDS.



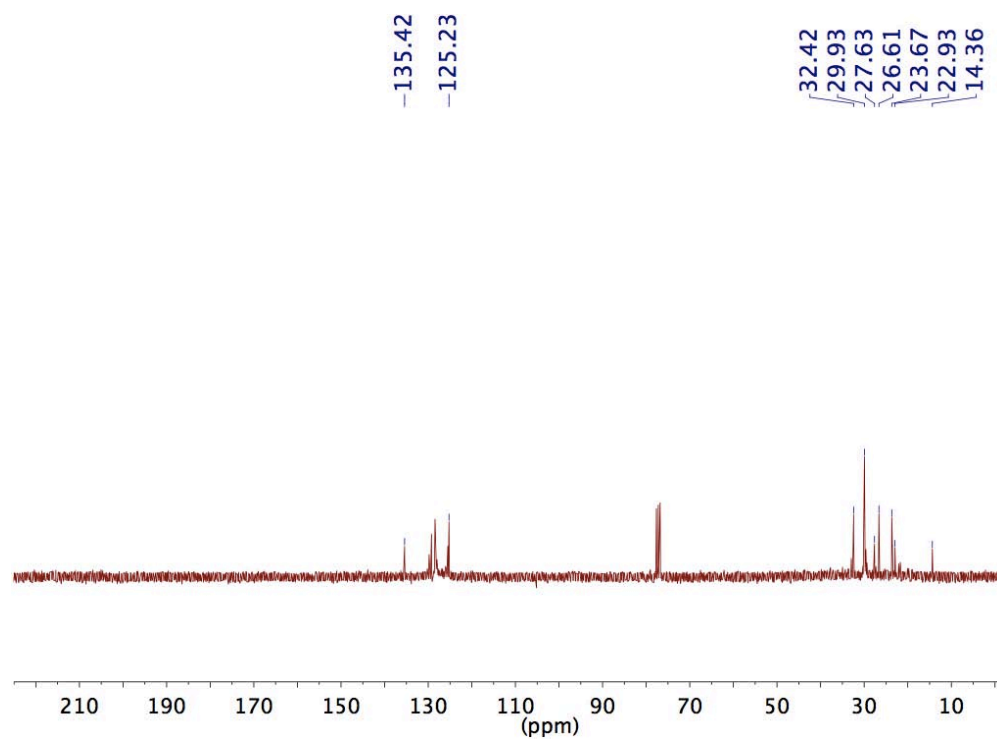
Anexo 38. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción adicionando SDS.



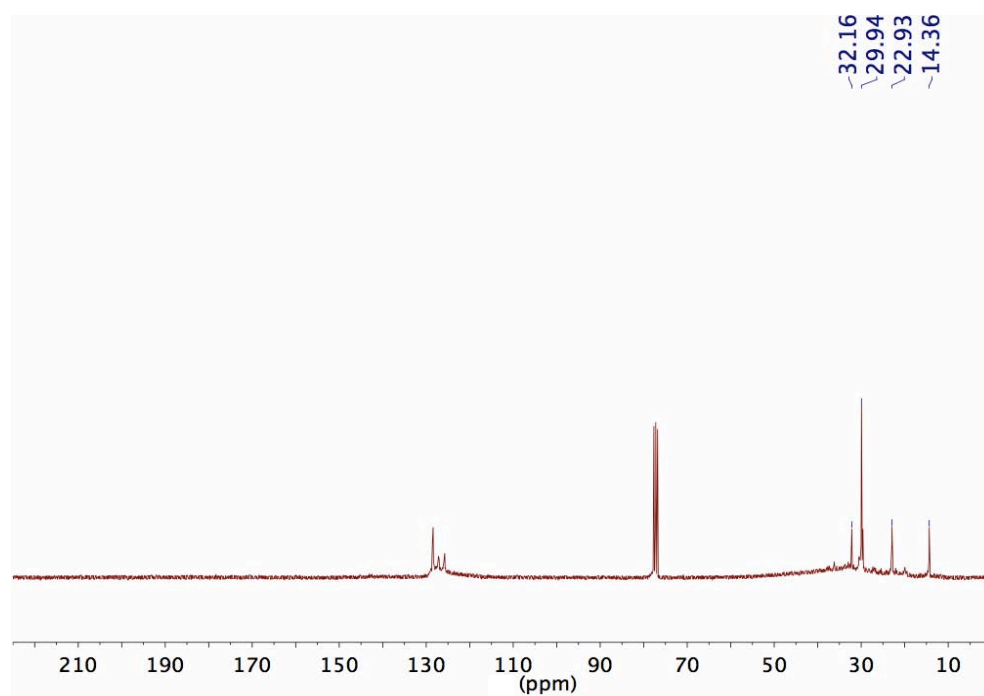
Anexo 39. RMN-¹H en CDCl₃ de caucho obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción y una gota de mercurio.

8.2. Resultados de RMN-¹³C{¹H}

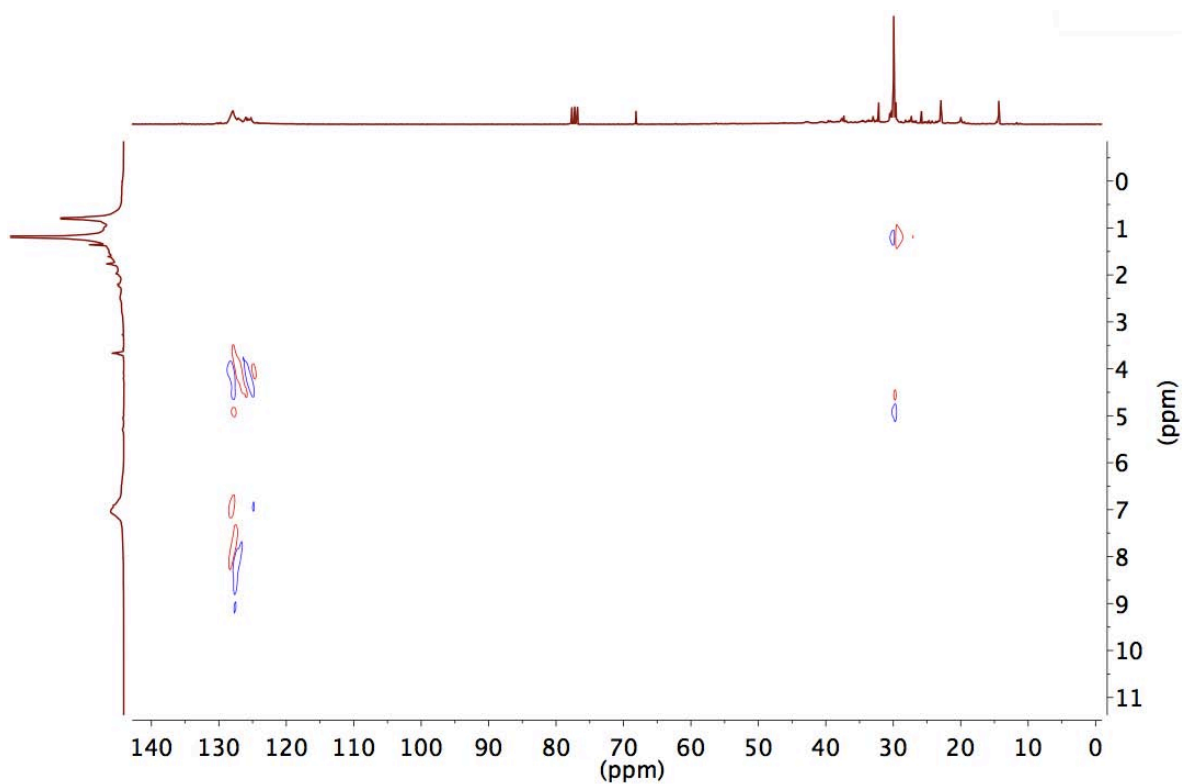
Los anexos 38-40 muestran selectos espectros de RMN-¹³C{¹H} de los productos obtenidos; en cada caso se indican las condiciones de reacción. La asignación de señales se realizó con base en los resultados de Ricci *et al*^[20]. Además, se presenta el experimento en 2D HETCOR (¹H-¹³C) en CDCl₃ de aditivos y fracciones de caucho sin vulcanizar extraídos de NFU con THF a temperatura ambiente.



Anexo 40. RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de caucho obtenido con iPrOH y THF a 180°C y 20 h de reacción.



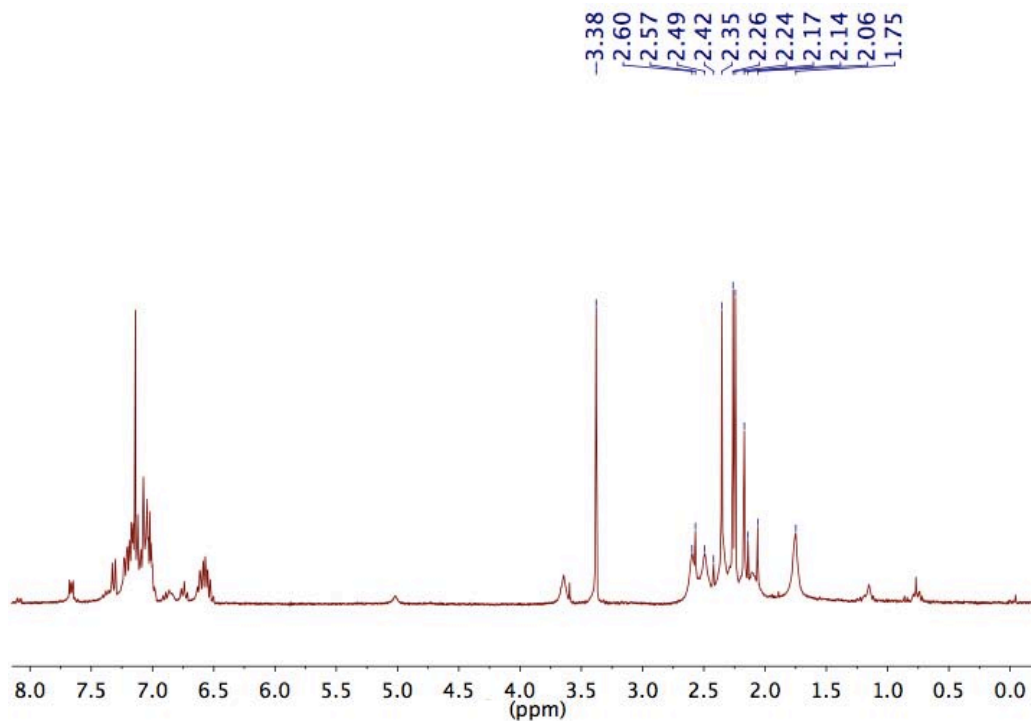
Anexo 40. RMN- $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 de caucho obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción.



Anexo 41. HETCOR (^1H - ^{13}C) en CDCl_3 de aditivos y fracciones de caucho sin vulcanizar extraídos de NFU con THF

8.3. Caracterización de [NiCl(o-tol)TMEDA]

El compuesto [NiCl(o-tol)TMEDA] se caracterizó por RMN-¹H y punto de fusión. Los resultados se muestran a continuación.



Anexo 42. RMN-¹H en CDCl₃ de [NiCl(o-tol)TMEDA]

RMN-¹H (CDCl₃, 300.1 MHz): δ 7.28-7.00 (Ar CH), 6.70-6.50 (m, Ar CH), 3.38 (s, Ar CH₃), 2.60, 2.49 y 2.35 (3 s, N-CH₃ y CH₂-N), 2.14 (s, CH₂-N), 1.75 (br s, N-CH₃).

Punto de fusión experimental: 140°C

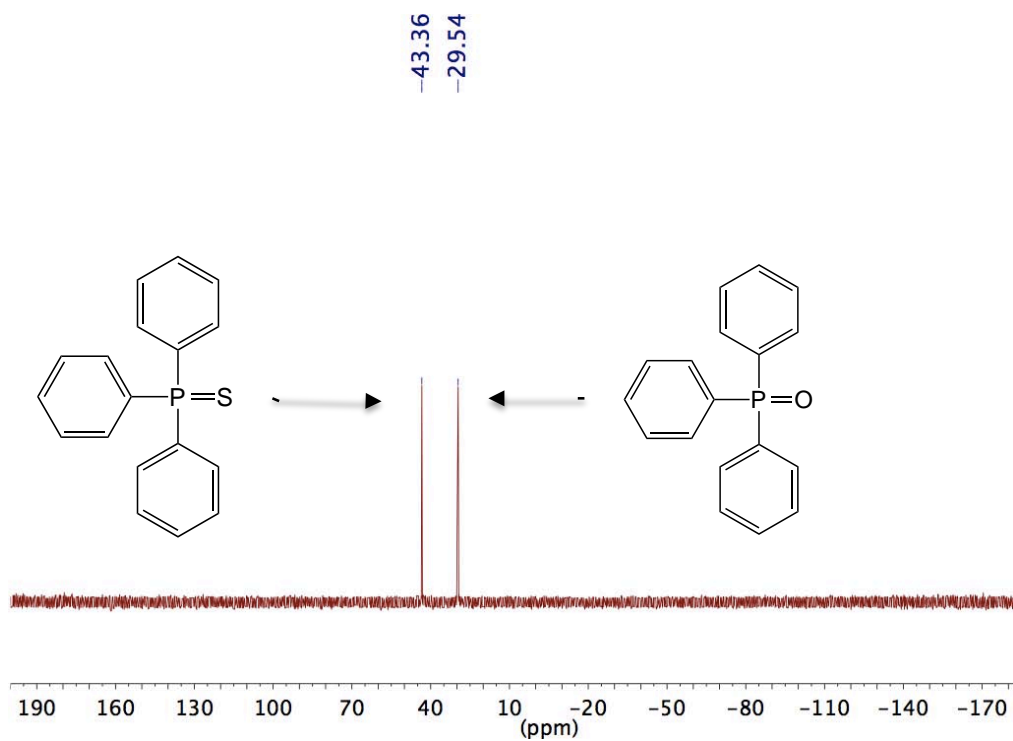
8.4. Resultados de RMN-³¹P{¹H}

Los anexos 43-50 muestran los espectros de RMN-³¹P{¹H} de los productos obtenidos; en cada caso se indican las condiciones de reacción. En la Tabla 27 se resumen los desplazamientos químicos de las señales correspondientes a las fosfinas empleadas e identificadas por RMN-³¹P{¹H}, incluyendo los desplazamientos reportados en la literatura para las especies no identificadas.

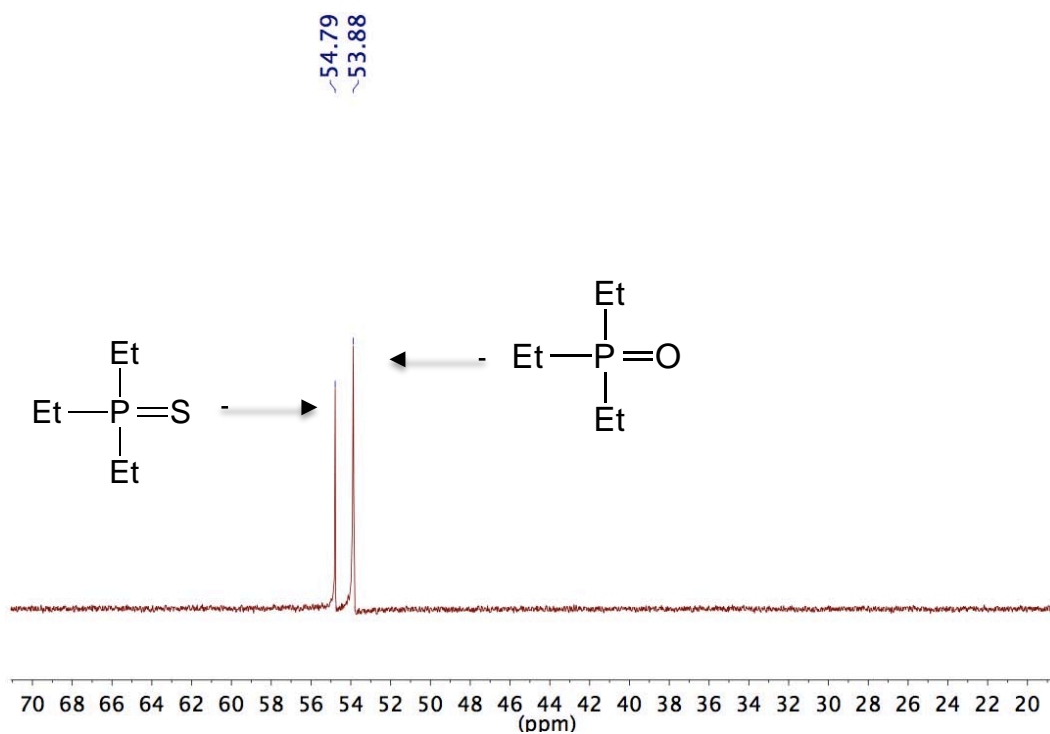
Tabla 27. Resumen de la asignación de señales en RMN-³¹P{¹H}

:PR ₃	δ (ppm)	:PR ₃	δ (ppm)
PPh ₃	-5.53	PEt ₃ ^a	-20
O=PPh ₃	s 29.24 - 29.54	O=PEt ₃	s 53.88
S=PPh ₃	s 43.31 - 43.36	S=PEt ₃	s 54.79
:PR ₃	δ (ppm)	:PR ₃	δ (ppm)
P(OPh) ₃ ^a	-127	dppe ^a	-15
O=P(OPh) ₃ ^a	-17	dppeO ₂	s 33.22-32.57
S=P(OPh) ₃	s 53.03 - 53.20	dppeO ^a	35
			-13
		dppeS ₂	s 44.32
		dppeS	d 45
			(³ J _{PP} =58 Hz)
			d 33
			(³ J _{PP} =57-58Hz)

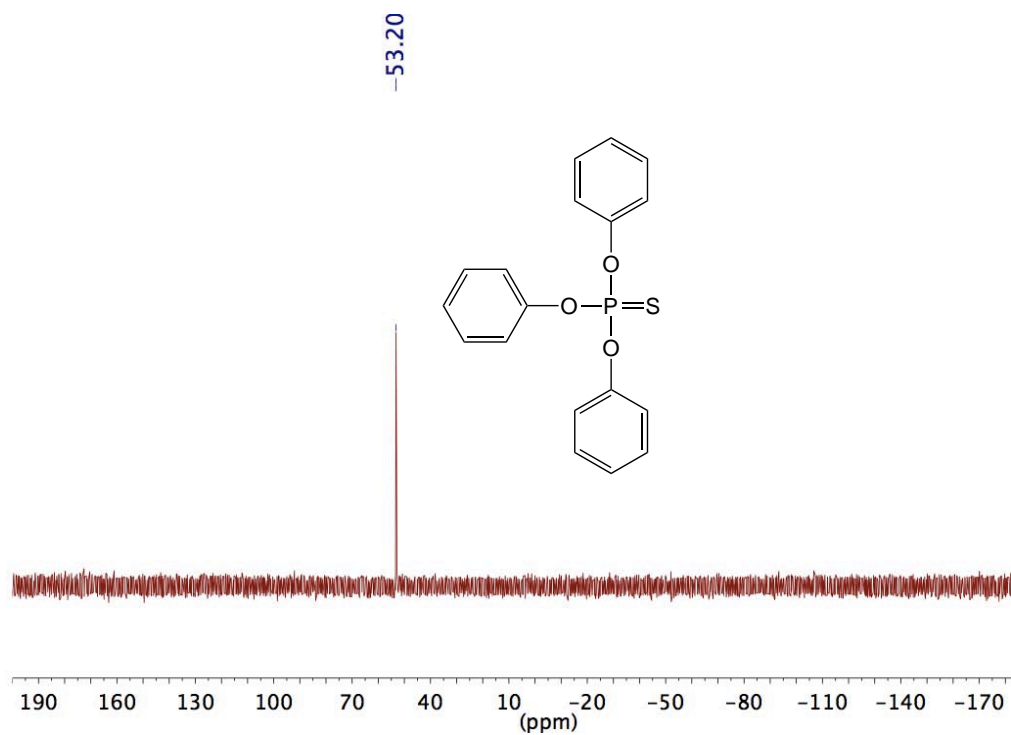
^aAsignaciones reportadas en la literatura.



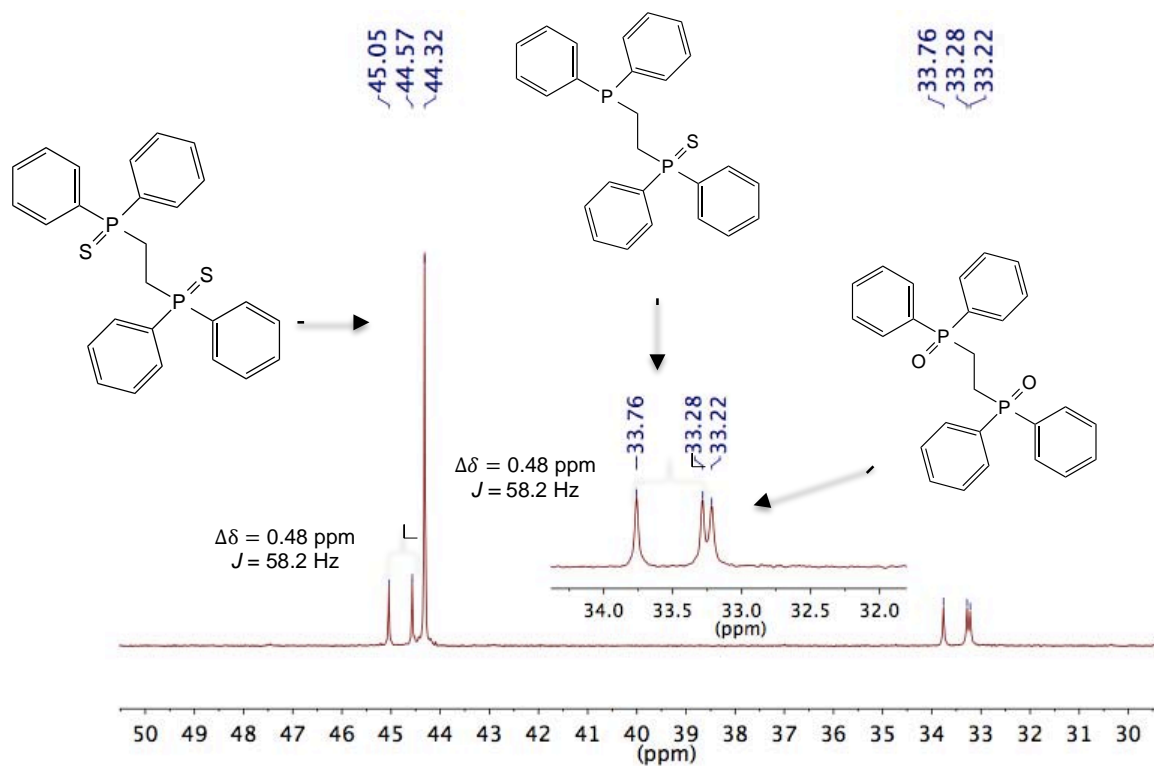
Anexo 43. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del producto obtenido con $i\text{PrOH}$ y THF a 200°C y 20 h de reacción, utilizando PPh_3 como ligante auxiliar



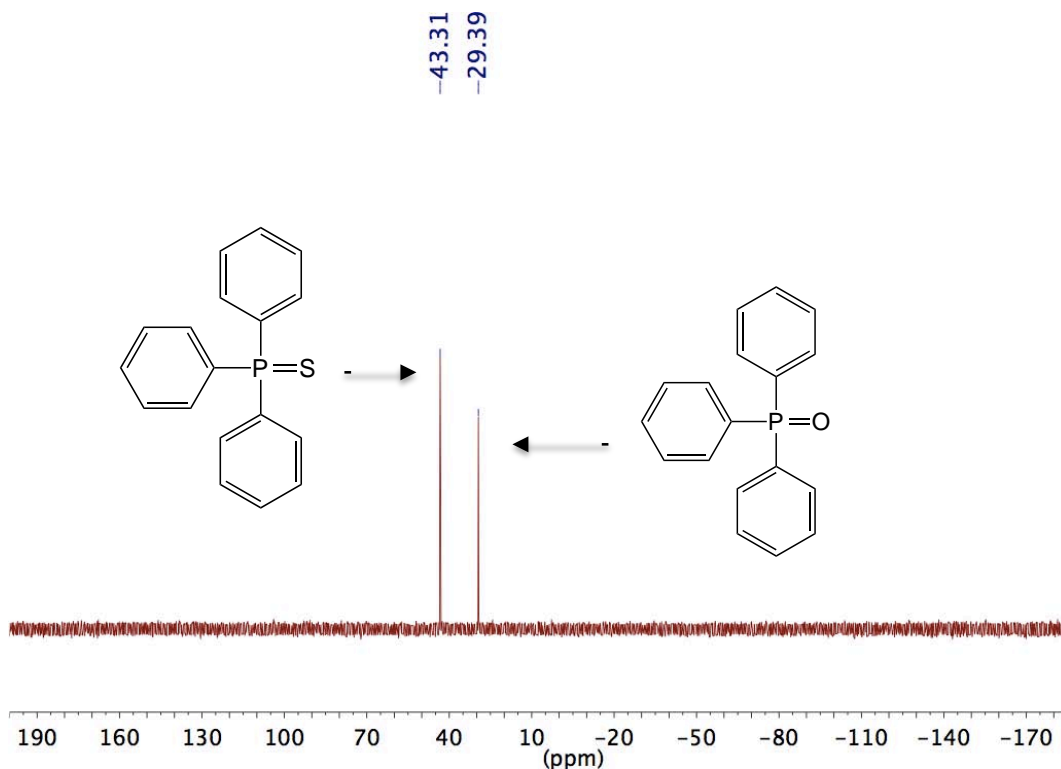
Anexo 44. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del producto obtenido con $i\text{PrOH}$ y THF a 200°C y 20 h de reacción, utilizando PEt_3 como ligante auxiliar



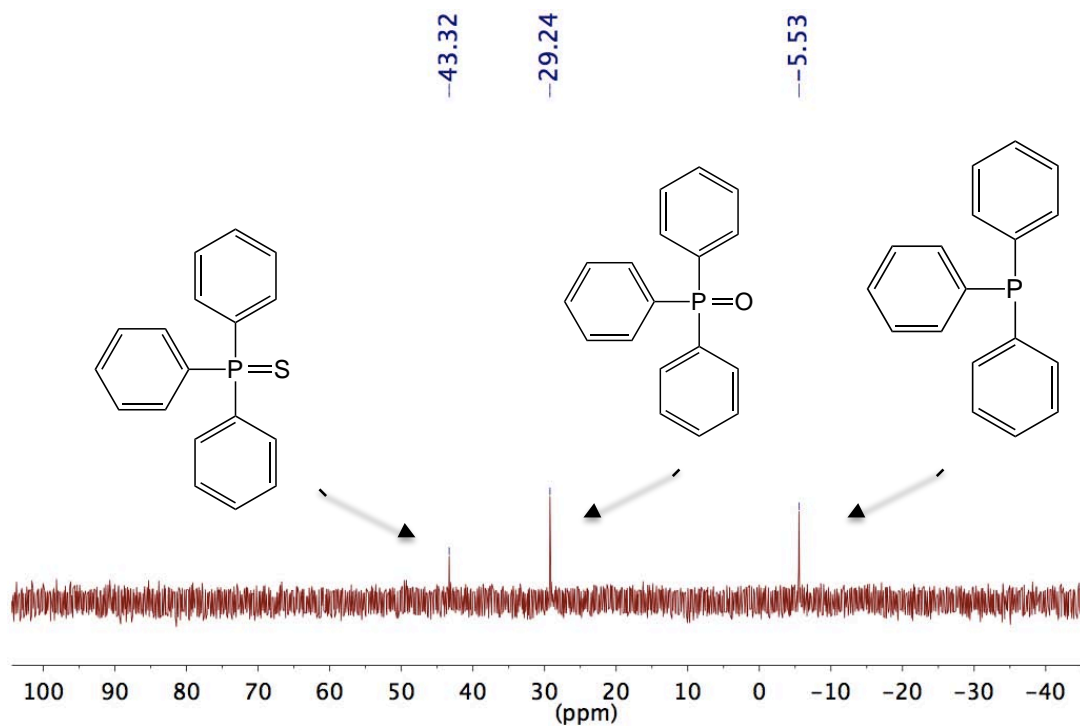
Anexo 45. RMN-³¹P{¹H} en CDCl₃ del producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, utilizando P(OPh)₃ como ligante auxiliar



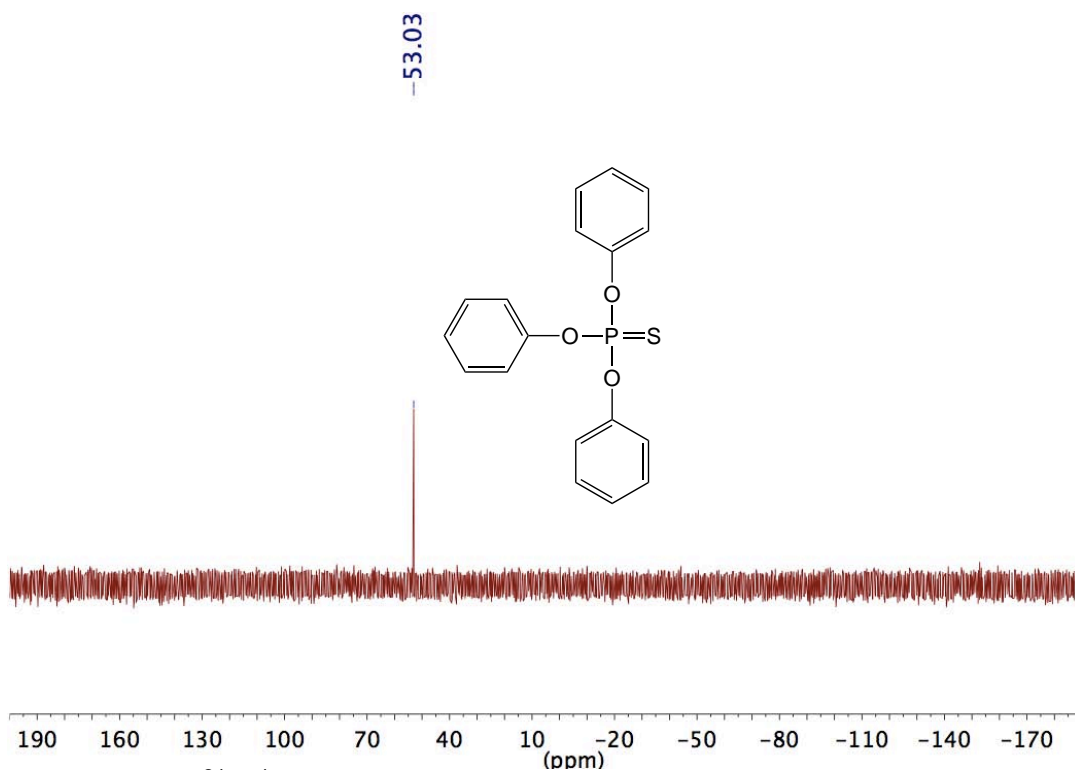
Anexo 46. RMN-³¹P{¹H} en CDCl₃ del producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, utilizando dppe como ligante auxiliar



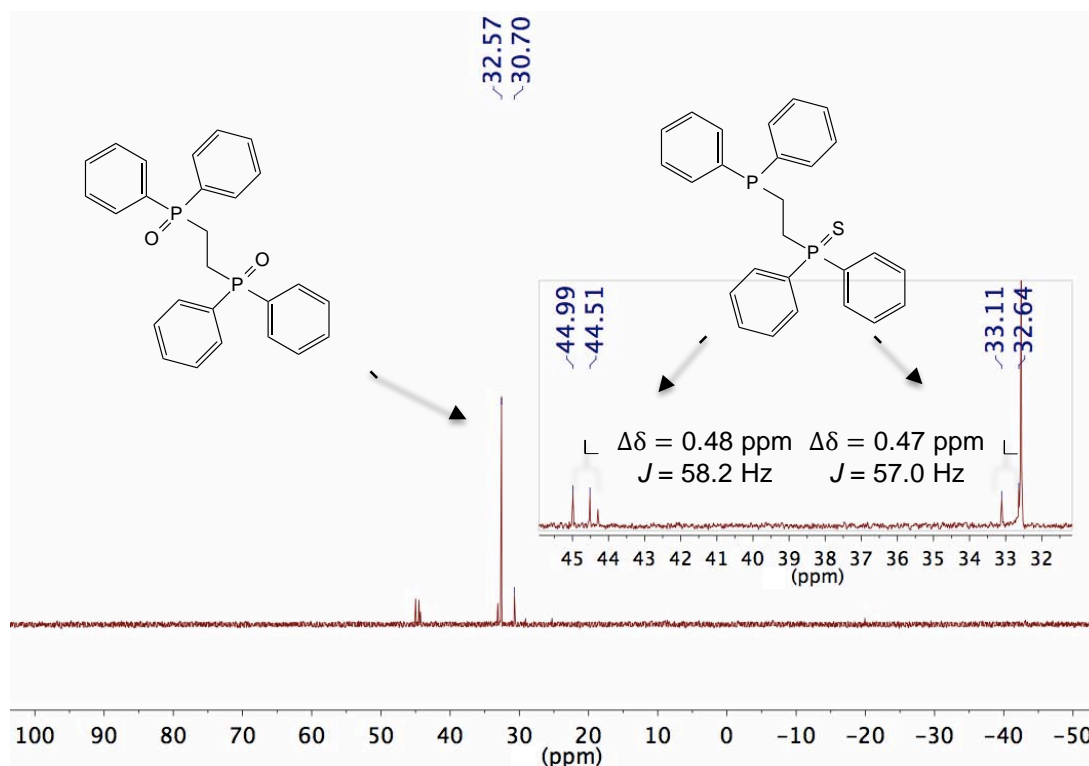
Anexo 47. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del producto obtenido con $i\text{PrOH}$ y THF a 250°C y 20 h de reacción, utilizando PPh_3 como ligante auxiliar



Anexo 48. RMN- $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ en CDCl_3 del producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, utilizando PPh_3 como ligante auxiliar

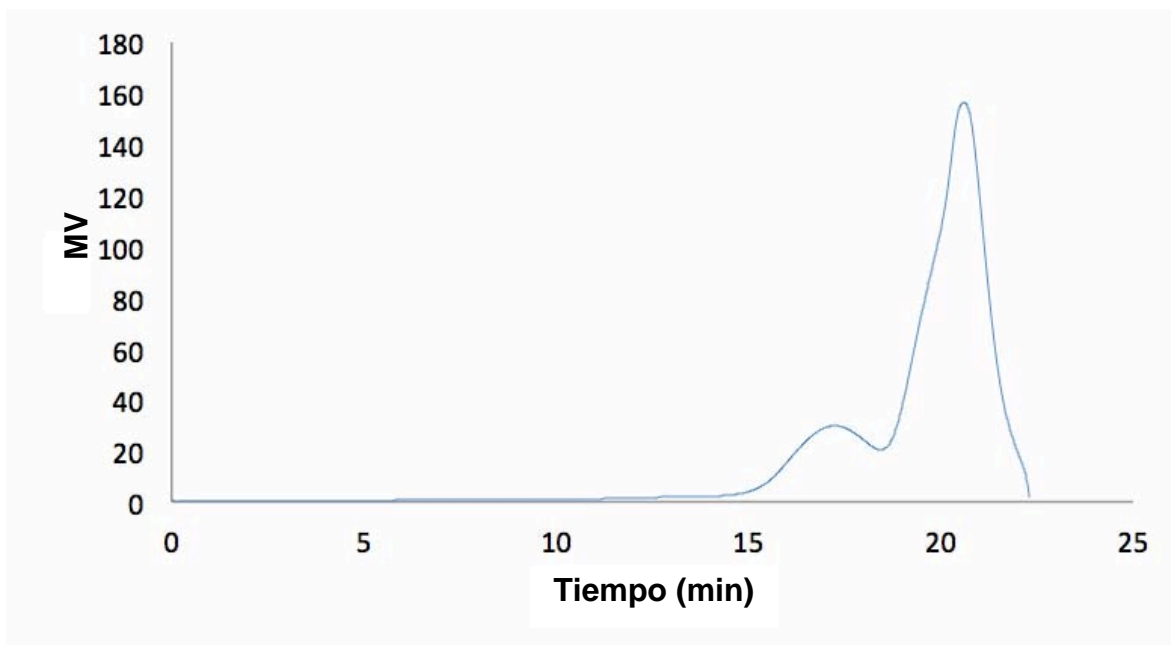


Anexo 49. RMN-³¹P{¹H} en CDCl₃ del producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, utilizando P(OPh)₃ como ligante auxiliar

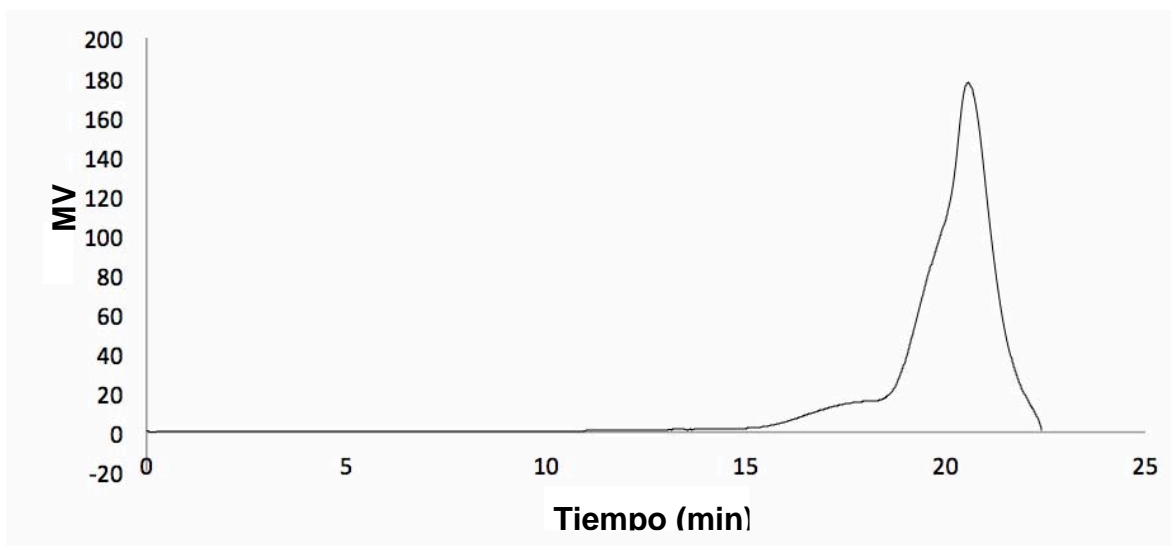


Anexo 50. RMN-³¹P{¹H} en CDCl₃ del producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, utilizando dppe como ligante auxiliar

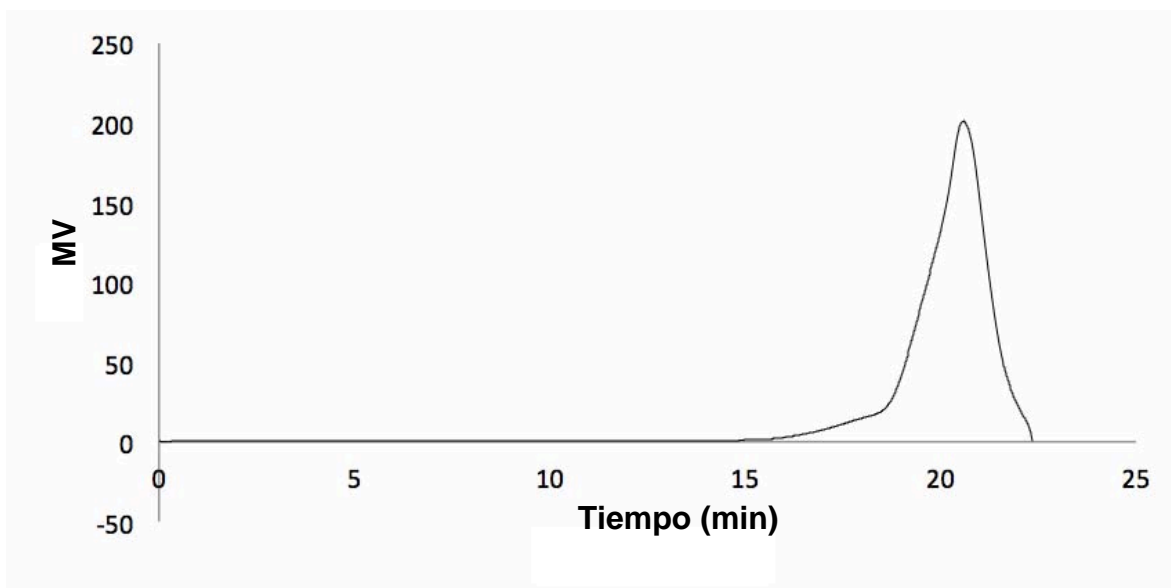
8.5. Resultados de GPC



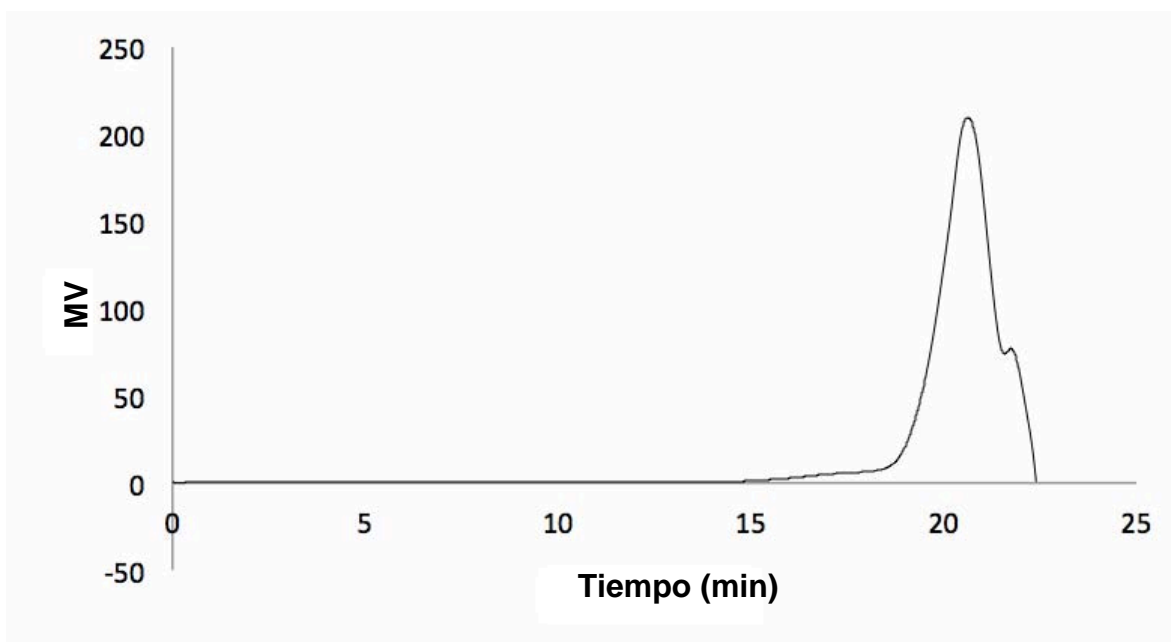
Anexo 51. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH a 180°C y 20 h de reacción.



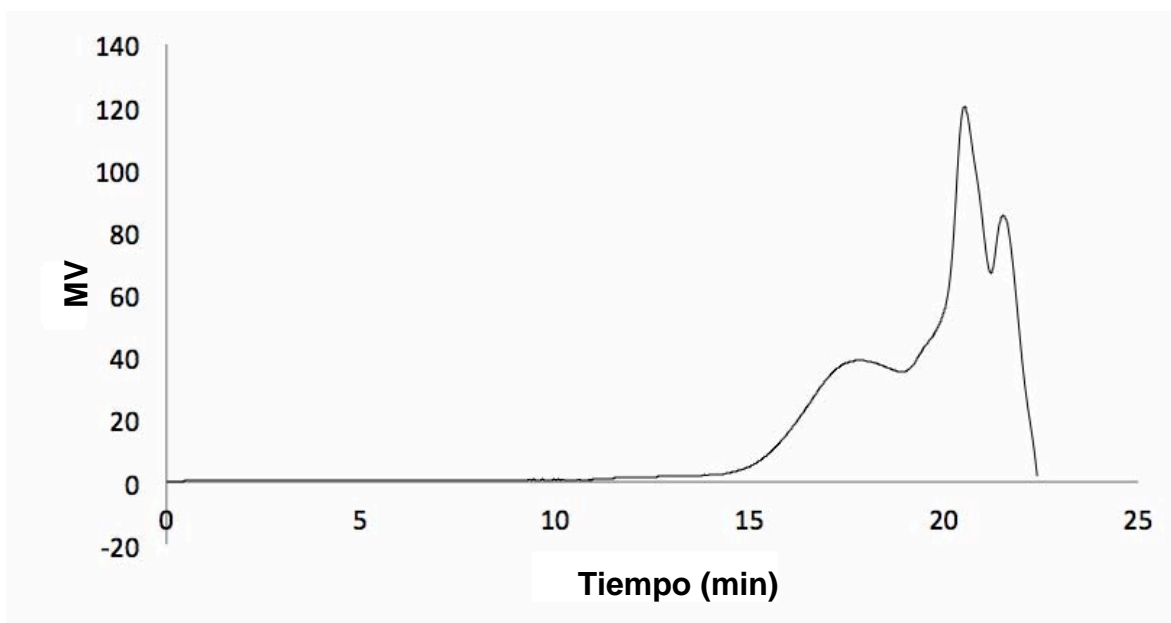
Anexo 52. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH a 180°C y 4 h de reacción.



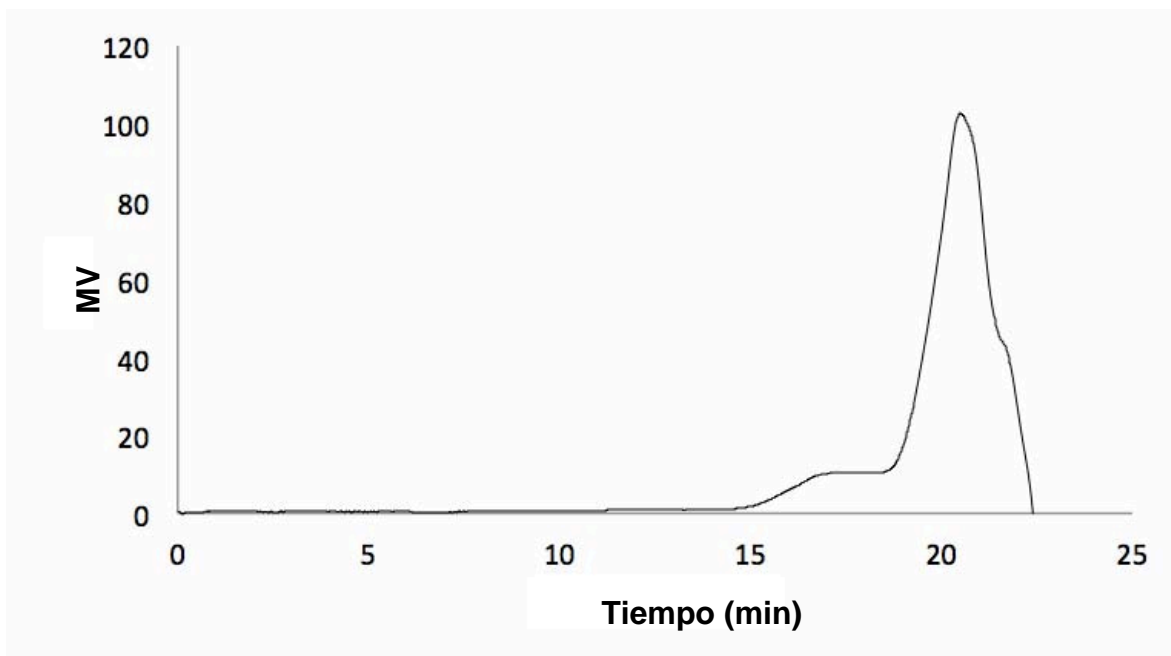
Anexo 53. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con EtOH a 180°C y 20 h de reacción.



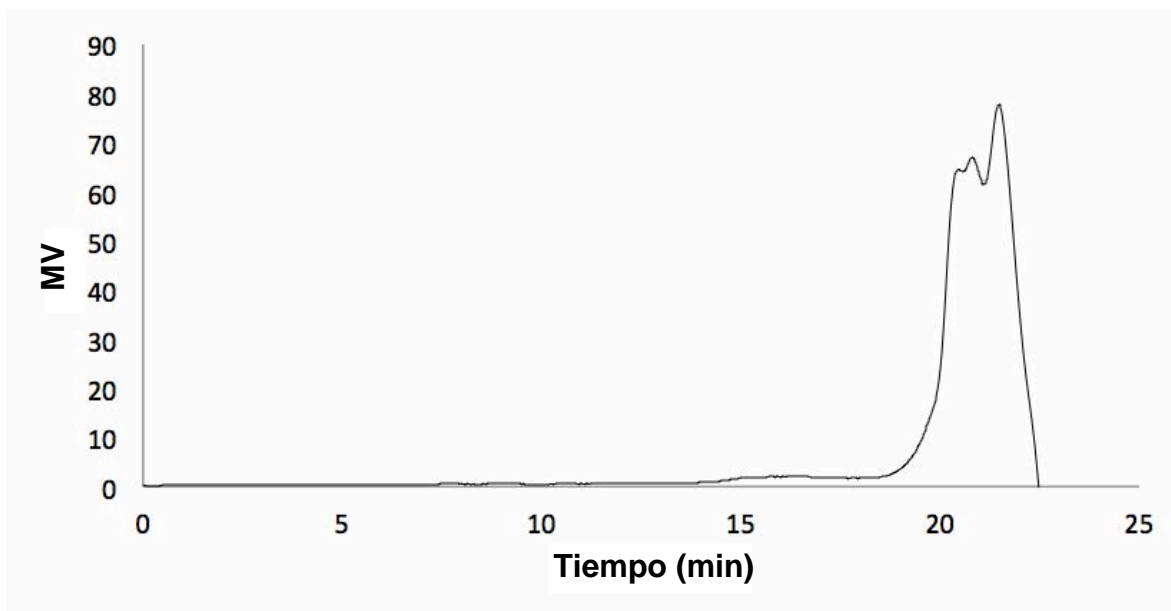
Anexo 54. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con EtOH a 180°C y 4 h de reacción.



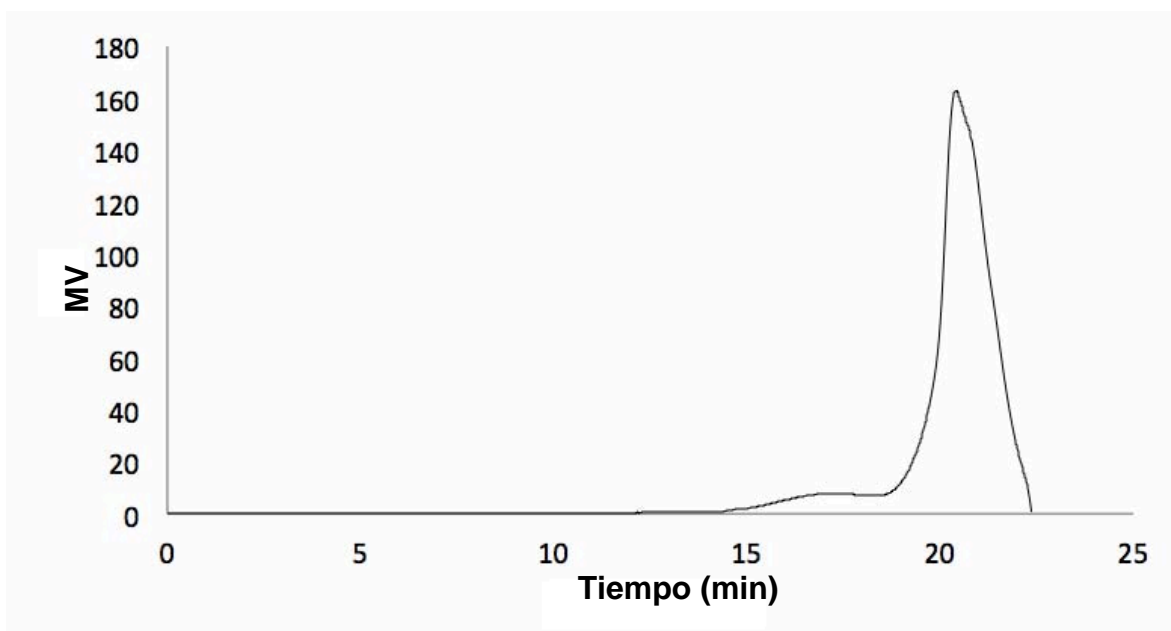
Anexo 55. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con BnOH y tolueno a 180°C y 20 h de reacción.



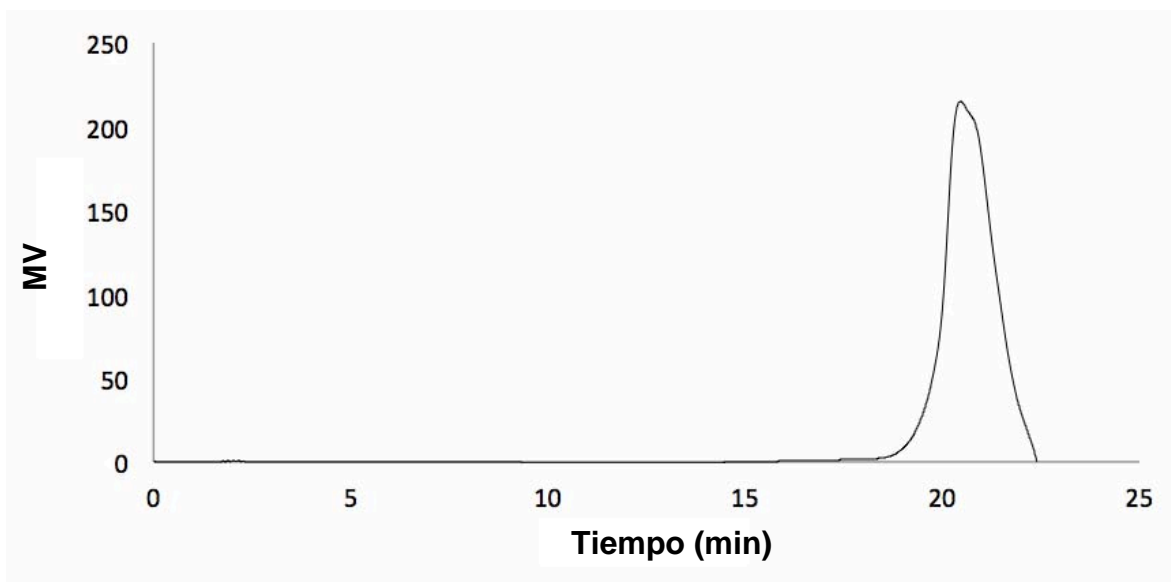
Anexo 56. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con BnOH y THF a 180°C y 20 h de reacción.



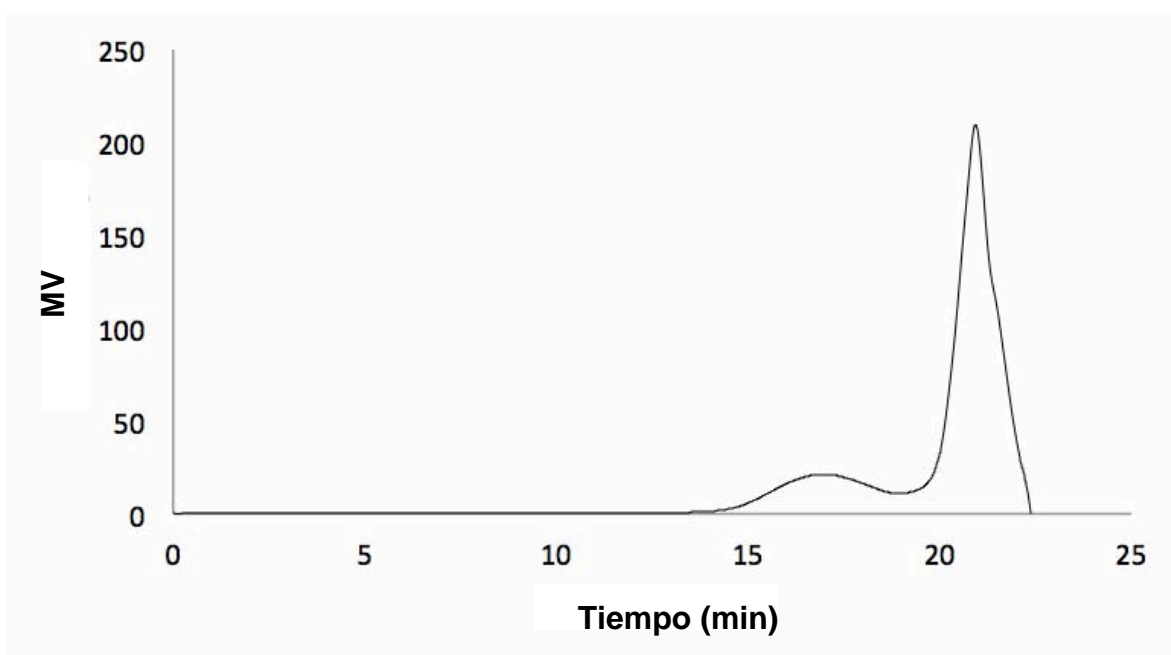
Anexo 57. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con BD y THF a 180°C y 20 h de reacción.



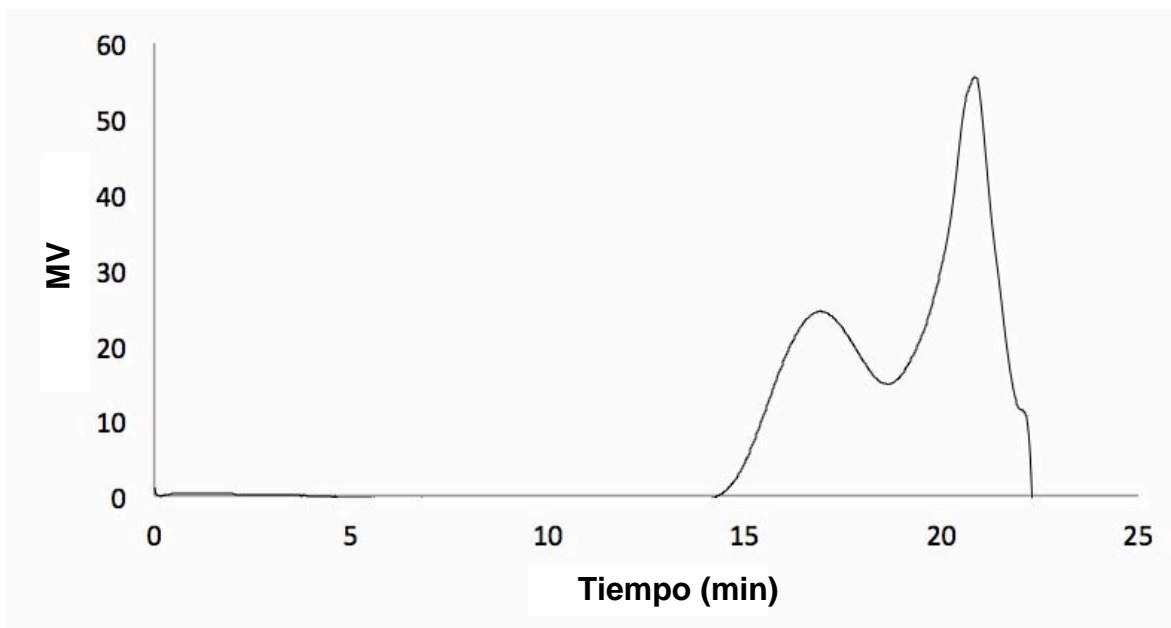
Anexo 58. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con dietanolamina y THF a 180°C y 20 h de reacción.



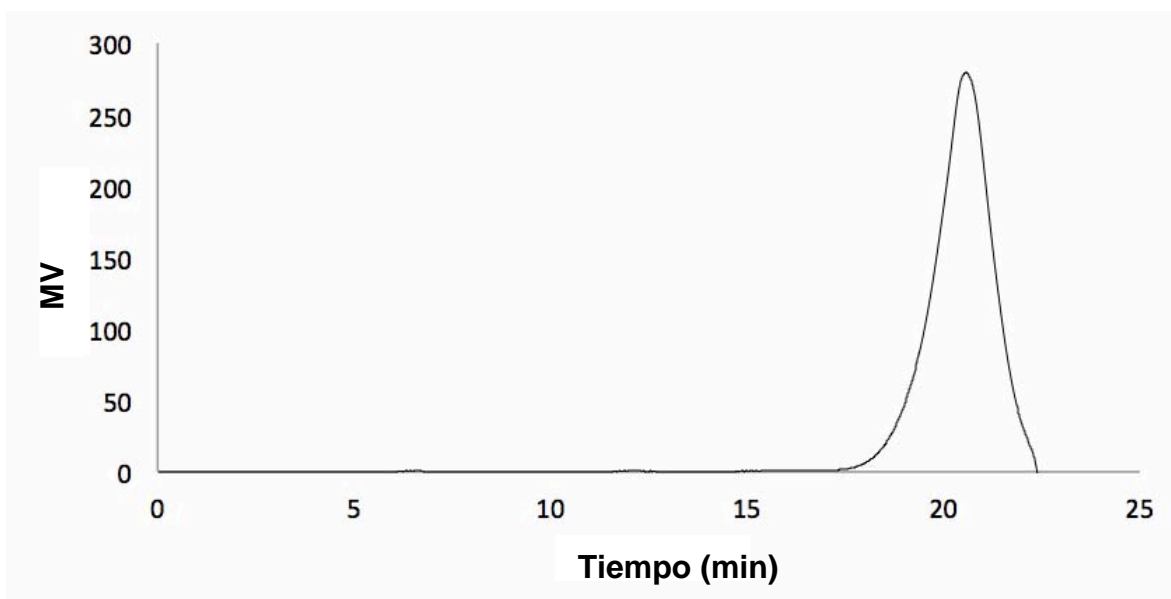
Anexo 59. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con dietanolamina y THF a 180°C y 20 h de reacción.



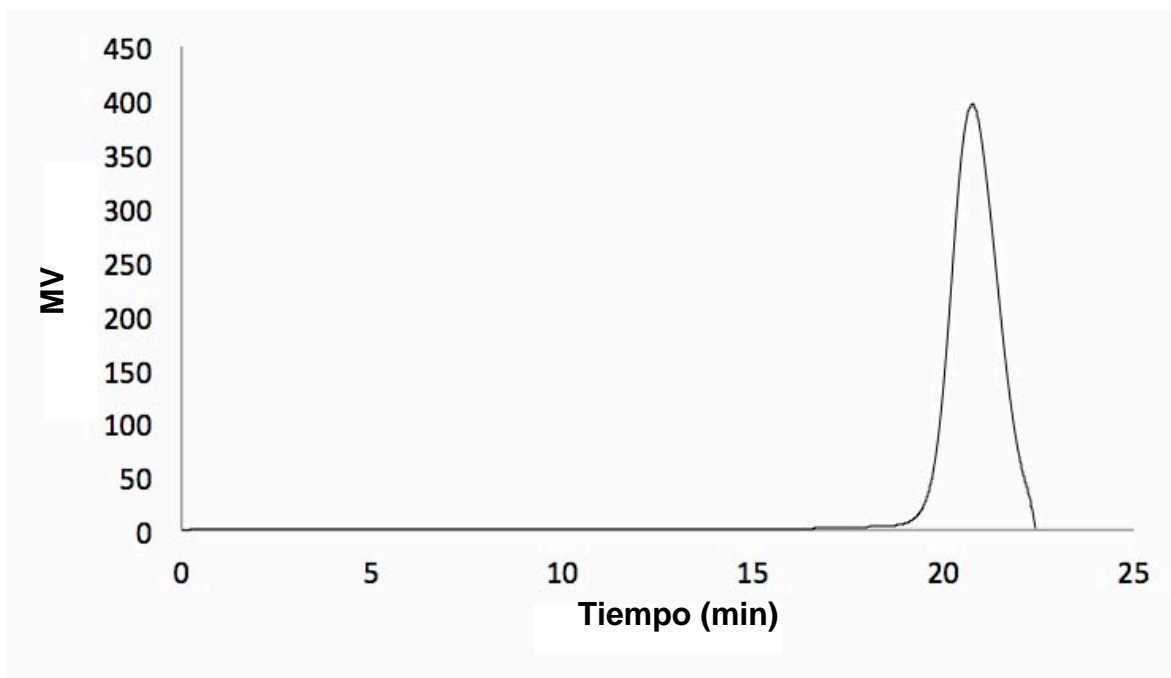
Anexo 60. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con bencilamina y THF a 180°C y 20 h de reacción.



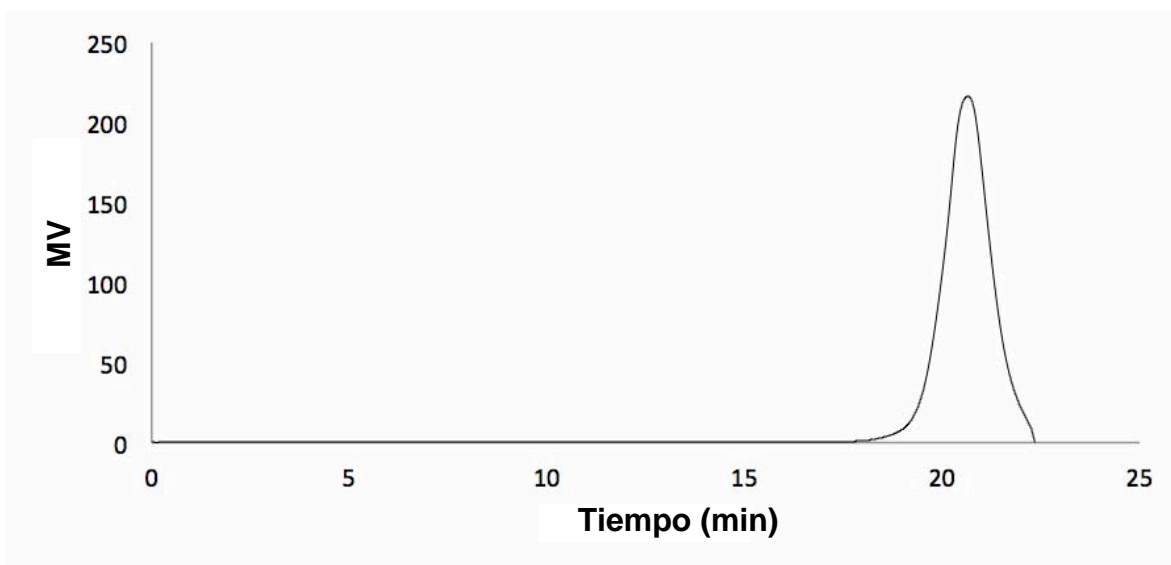
Anexo 61. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con pirrolidina y THF a 180°C y 20 h de reacción.



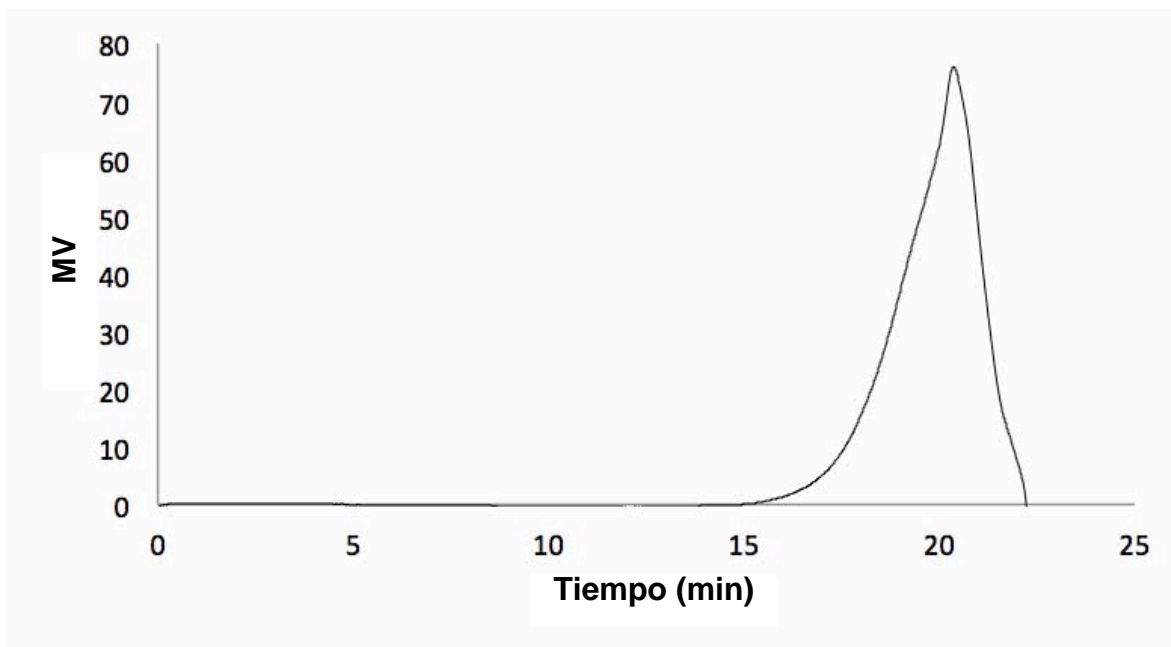
Anexo 62. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH a 180°C y 40 h de reacción.



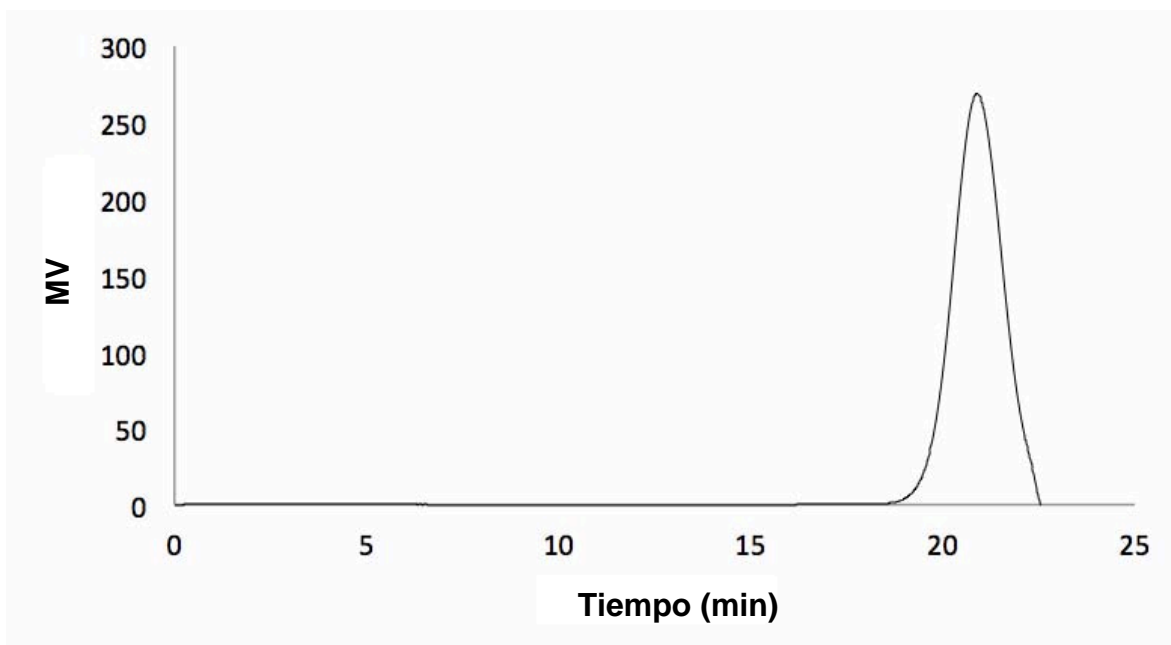
Anexo 63. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH a 200°C y 20 h de reacción.



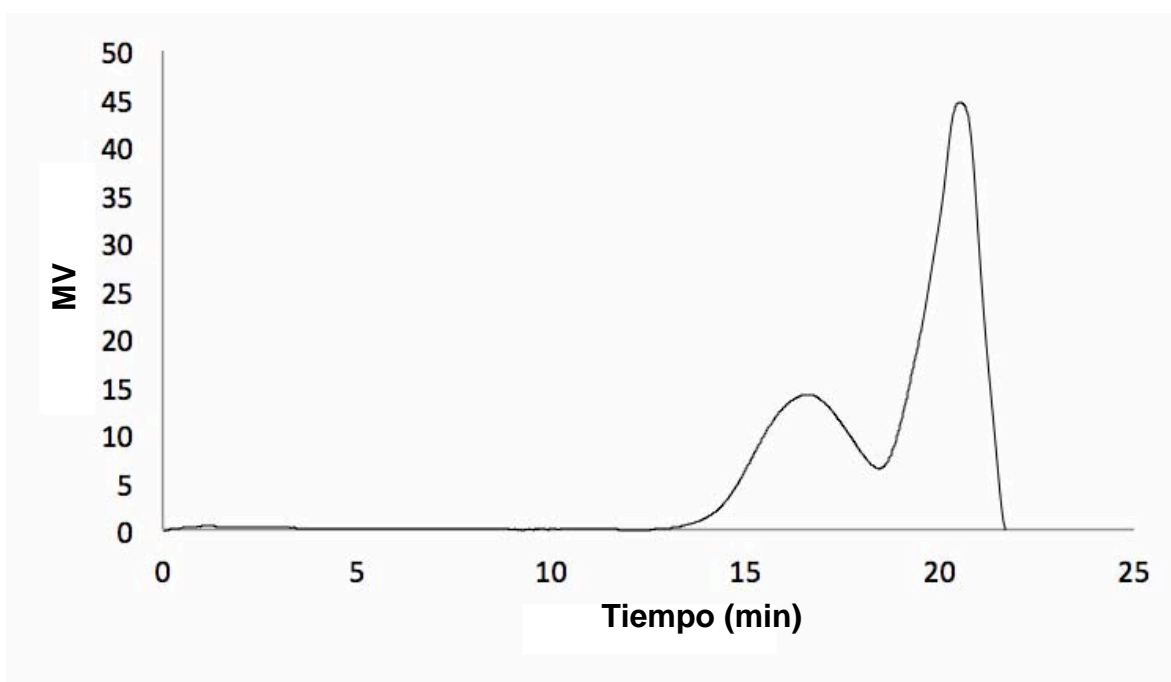
Anexo 64. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH a 250°C y 20 h de reacción.



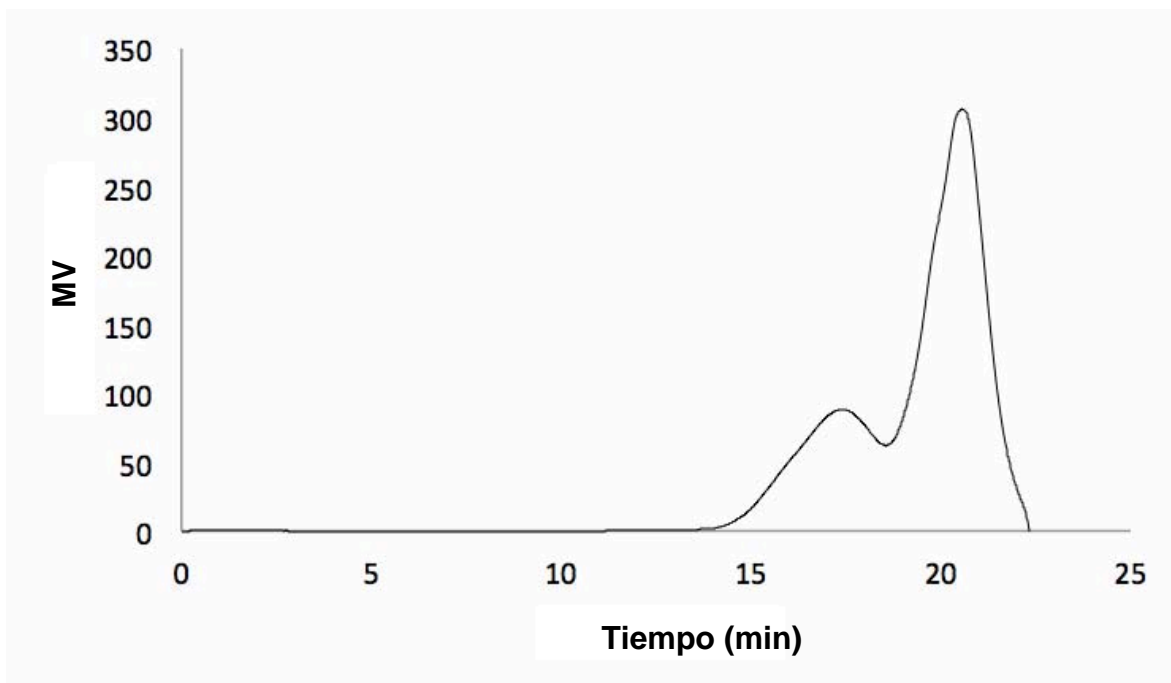
Anexo 65. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y tolueno a 200°C y 20 h de reacción.



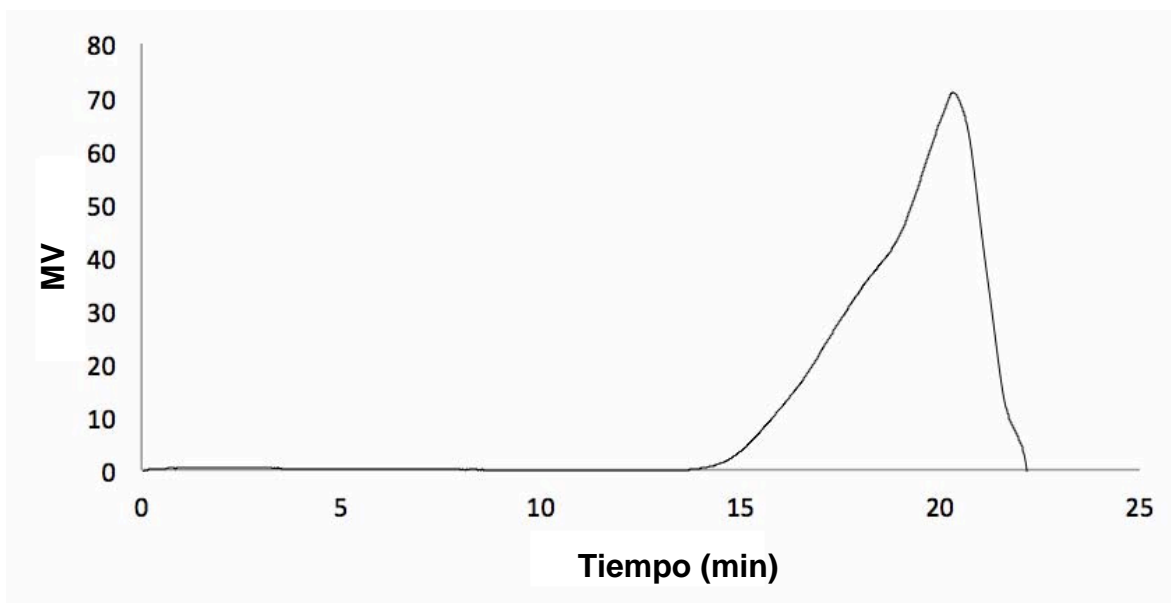
Anexo 66. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción. Relación iPrOH 2:1 THF.



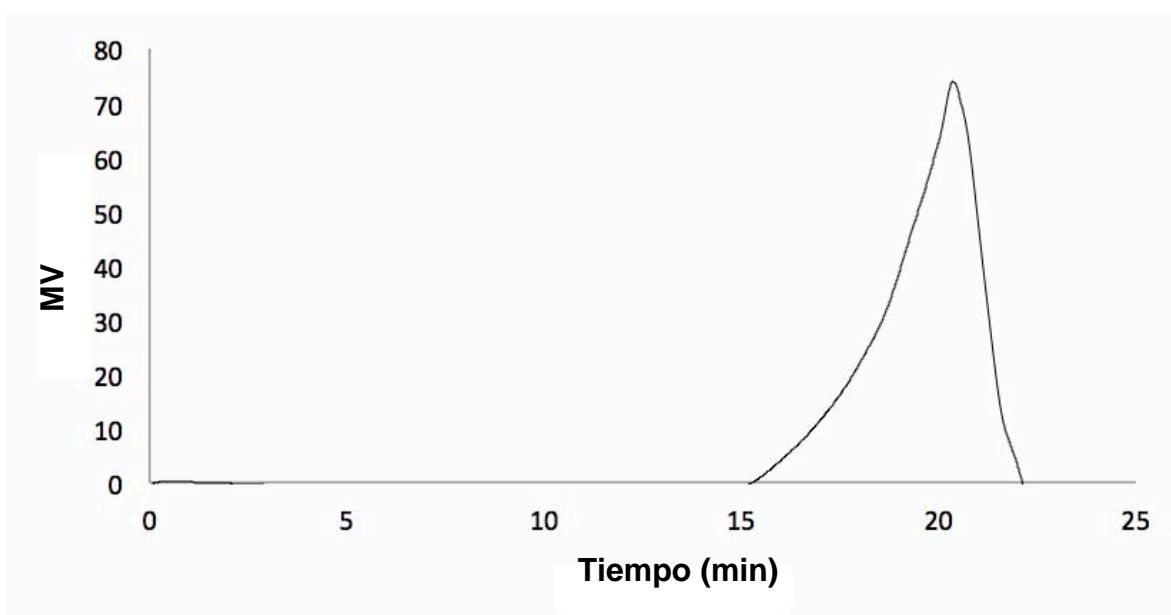
Anexo 67. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 180°C y 20 h de reacción.



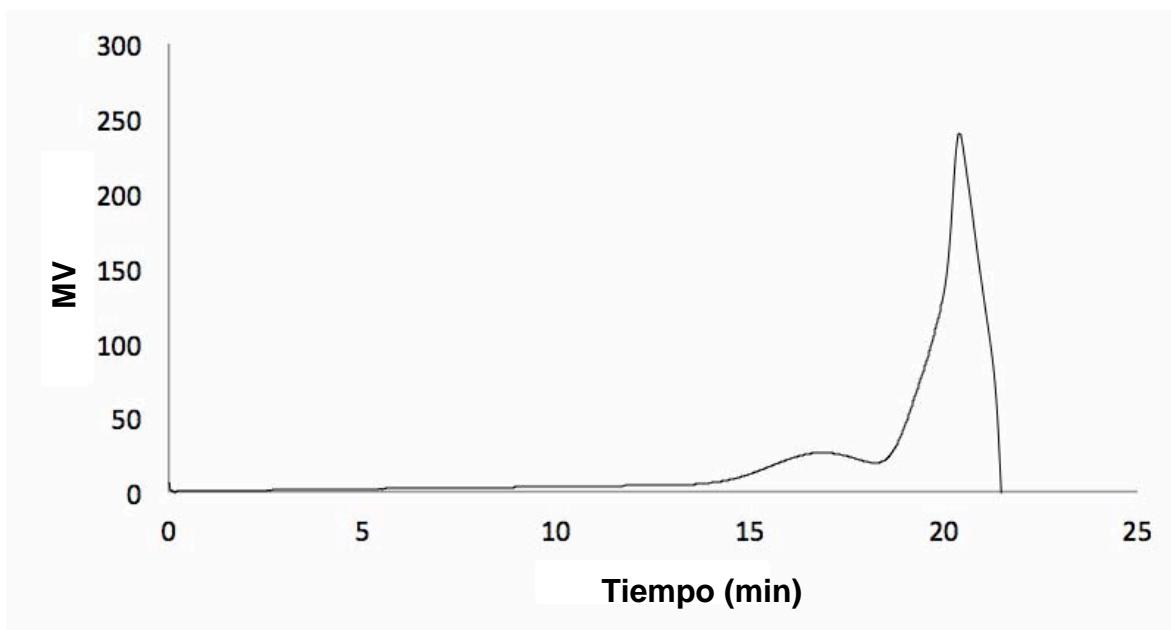
Anexo 68. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 250°C y 20 h de reacción.



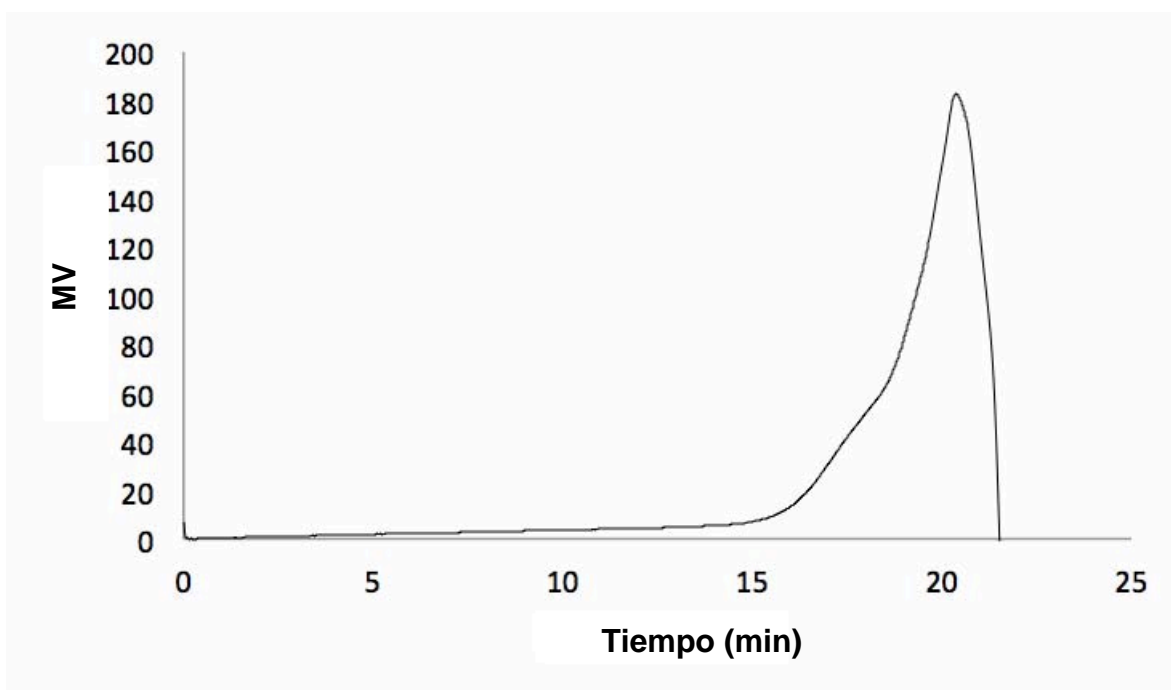
Anexo 69. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 4 h de reacción.



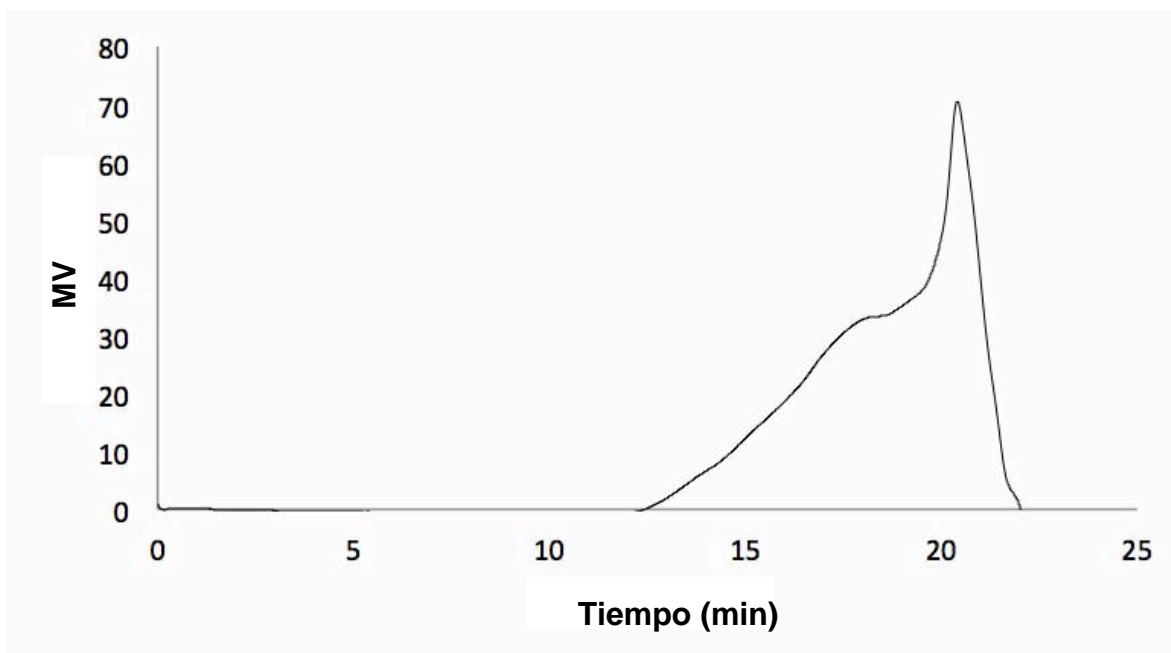
Anexo 70. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 10 h de reacción.



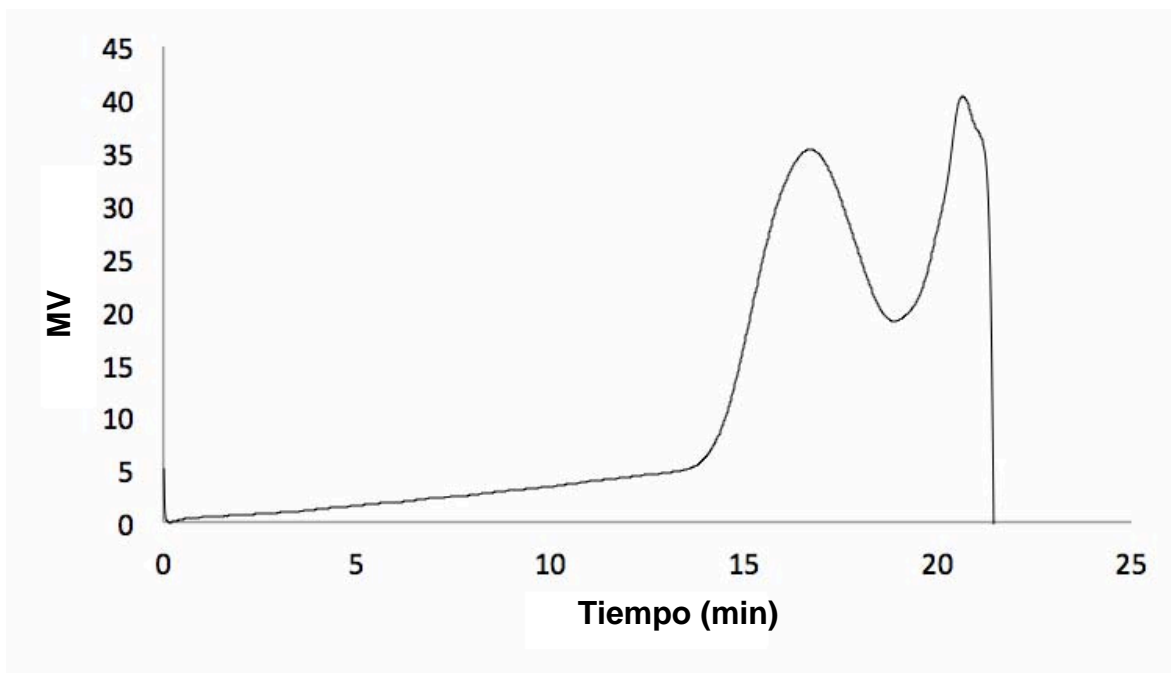
Anexo 71. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 180°C y 1 h de reacción



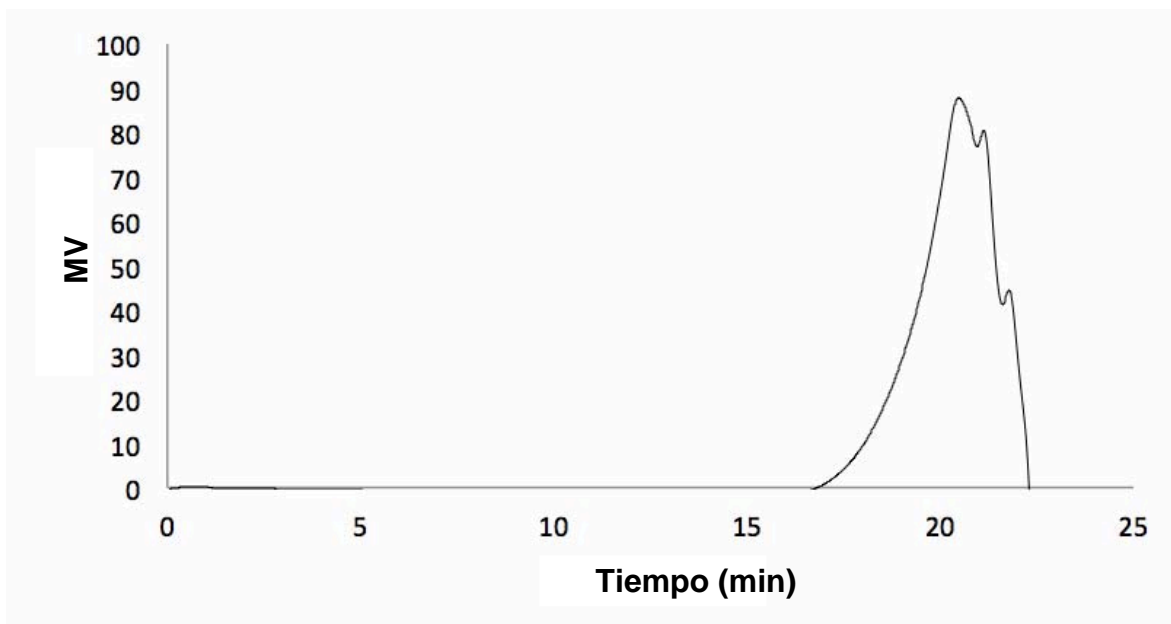
Anexo 72. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 1 h de reacción.



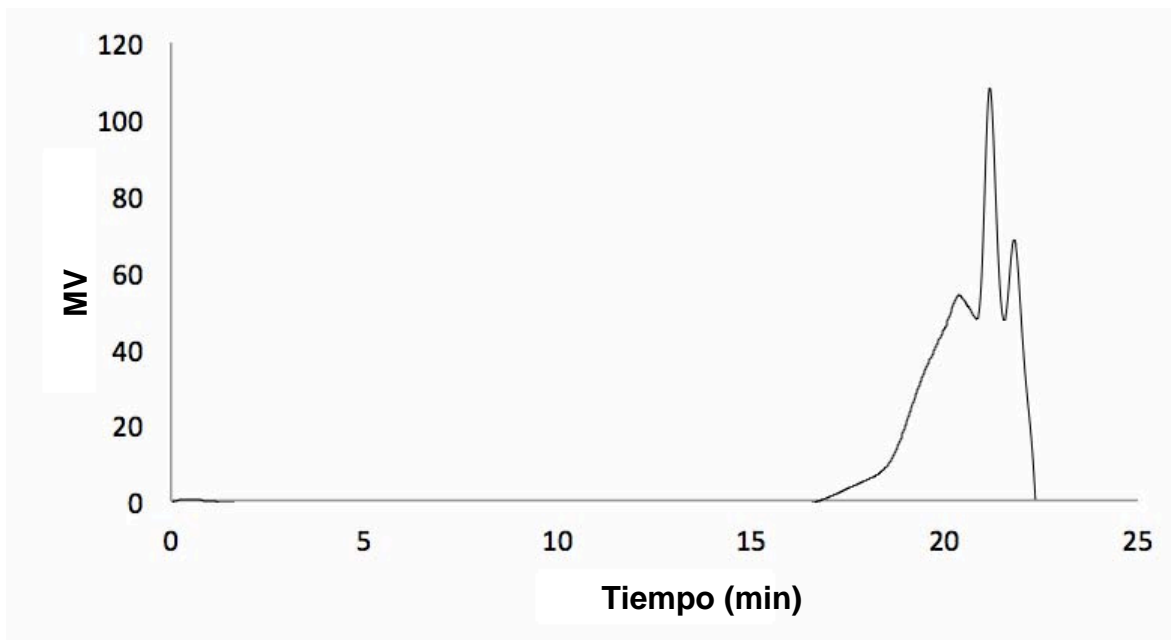
Anexo 73. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción. Relación iPrOH 1:2 THF



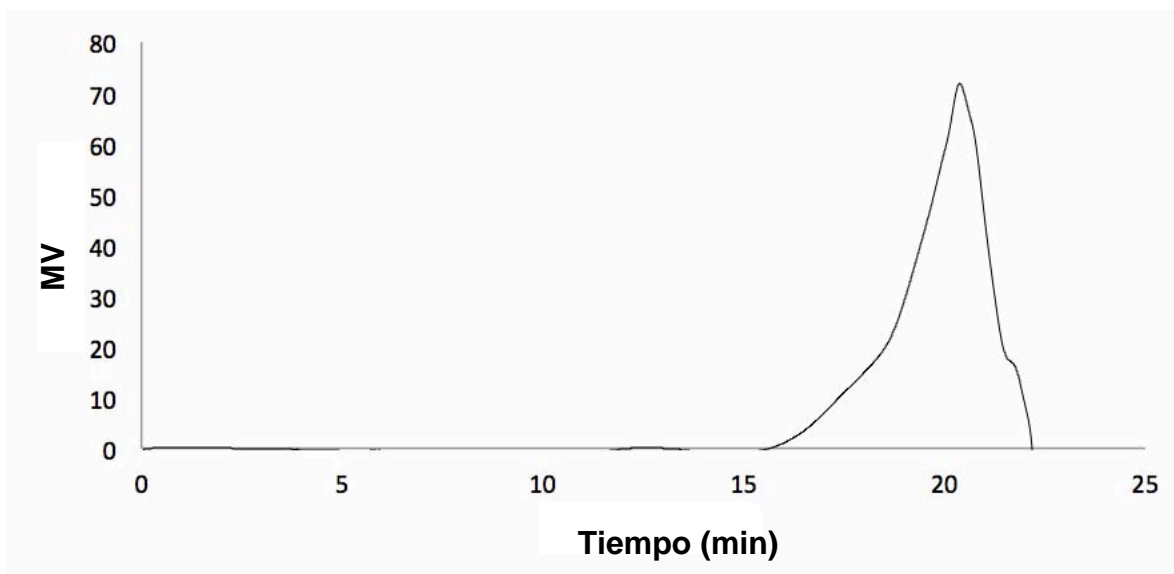
Anexo 74. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción.



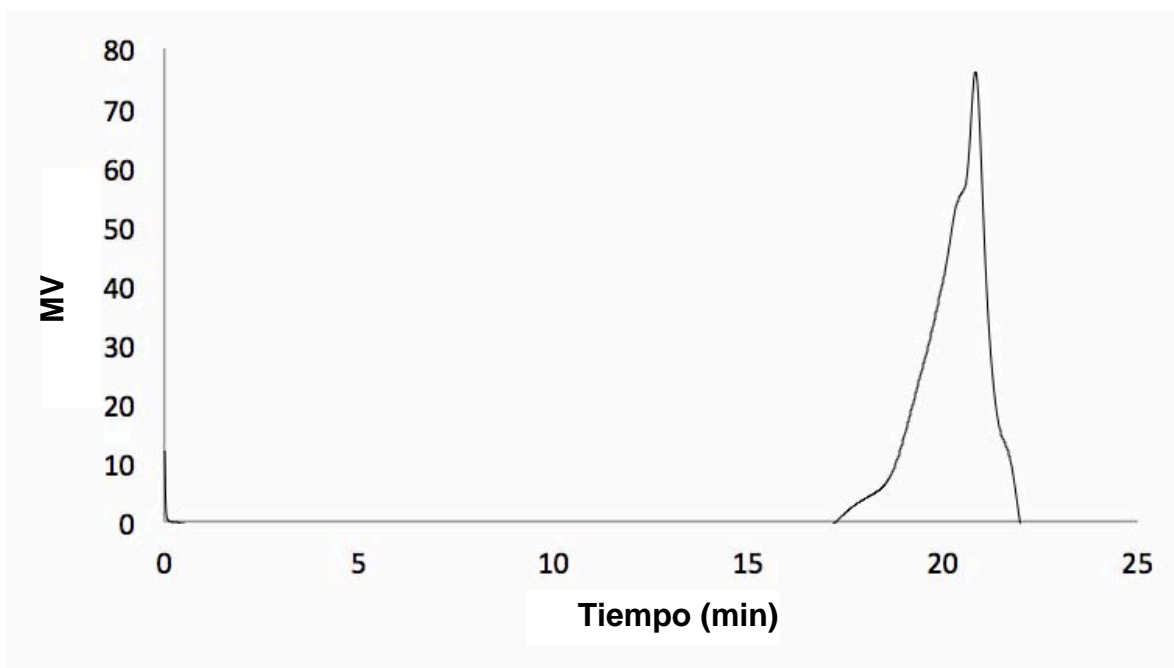
Anexo 75. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, con PPh₃ como fosfina auxiliar.



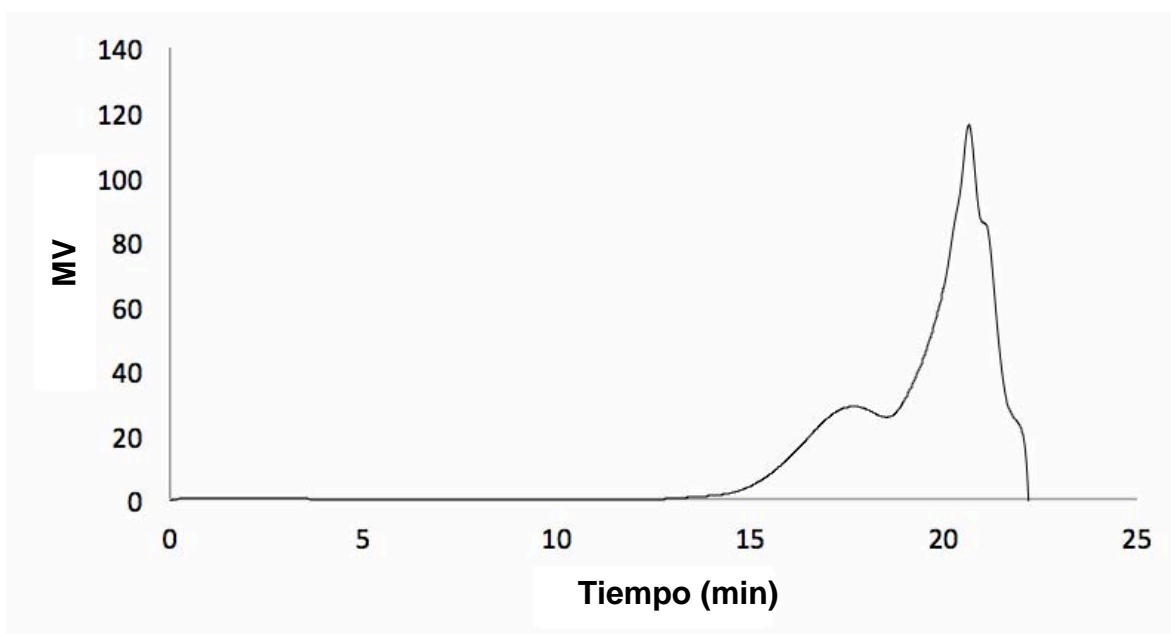
Anexo 76. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 250°C y 20 h de reacción, con PPh₃ como fosfina auxiliar.



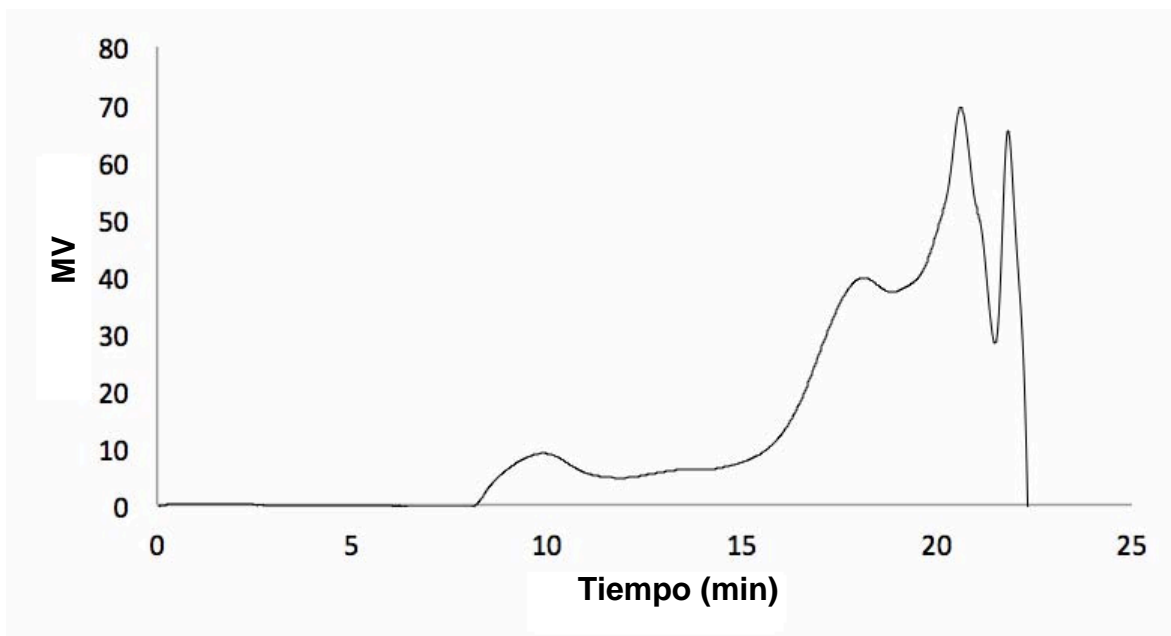
Anexo 77. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, con PEt_3 como fosfina auxiliar.



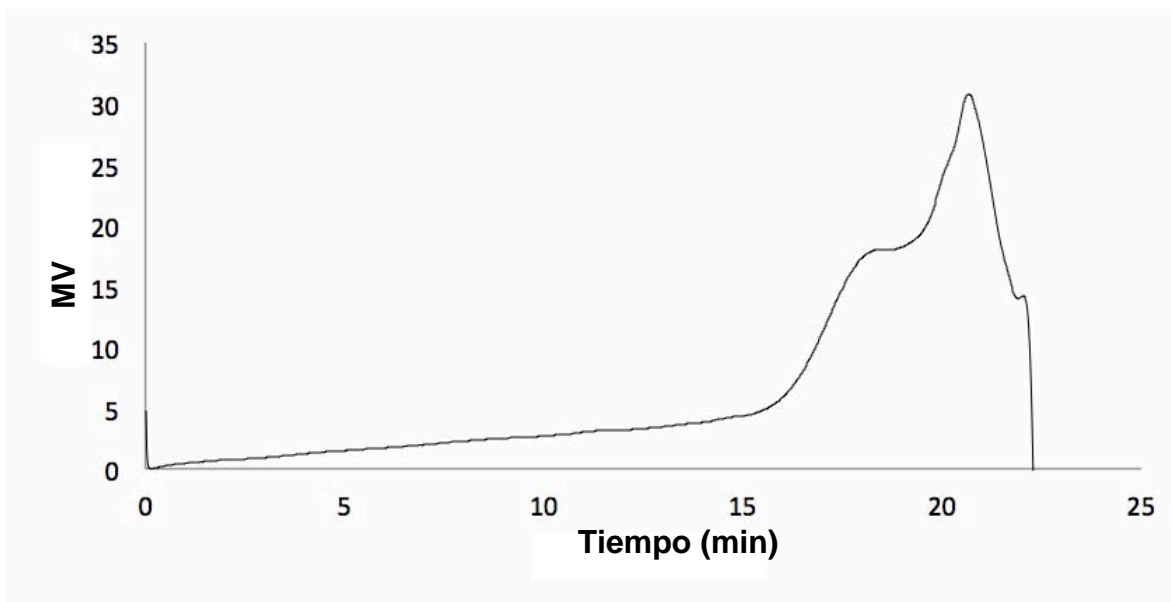
Anexo 78. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, con P(OPh)_3 como fosfina auxiliar.



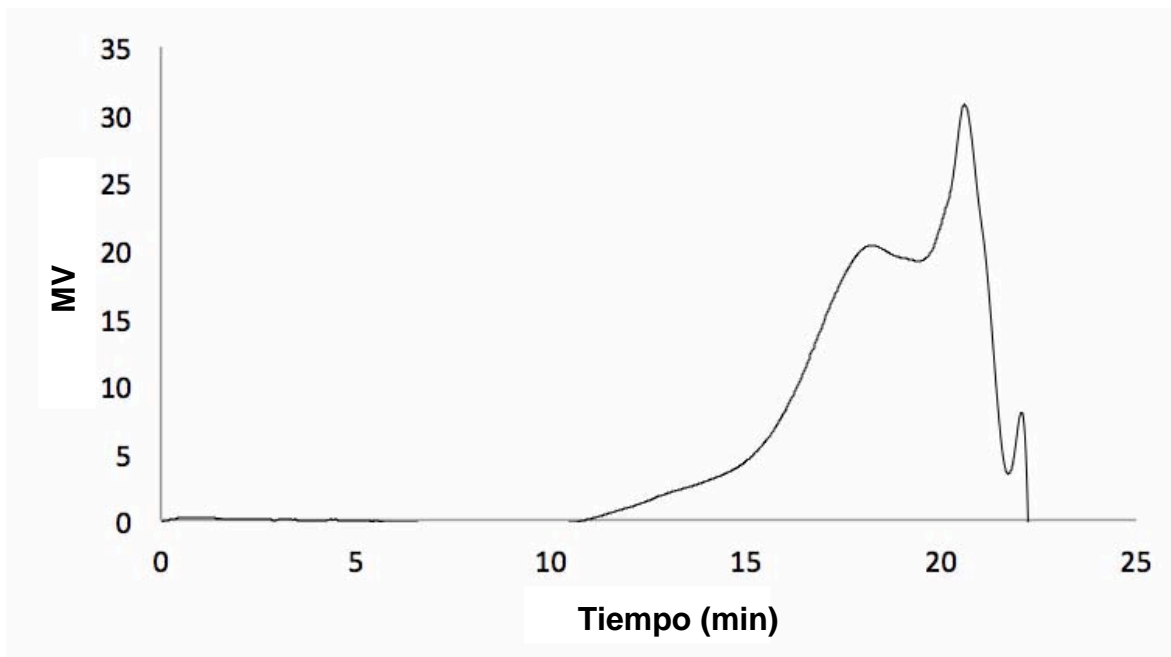
Anexo 79. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, con dppe como fosfina auxiliar.



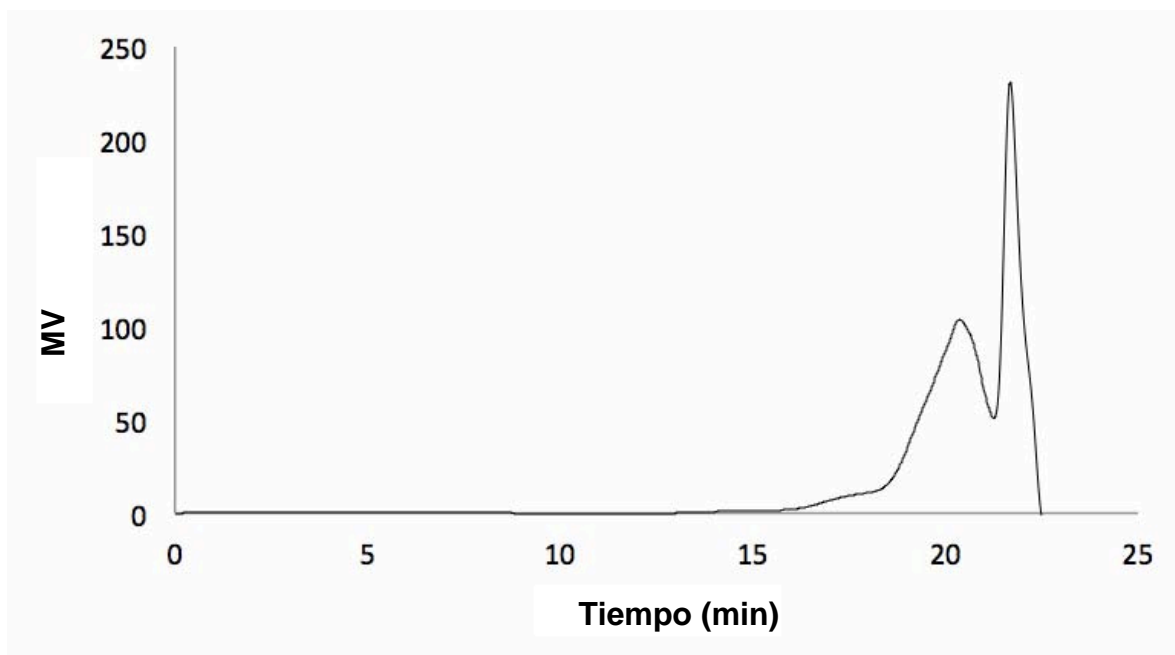
Anexo 80. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, con PPh₃ como fosfina auxiliar.



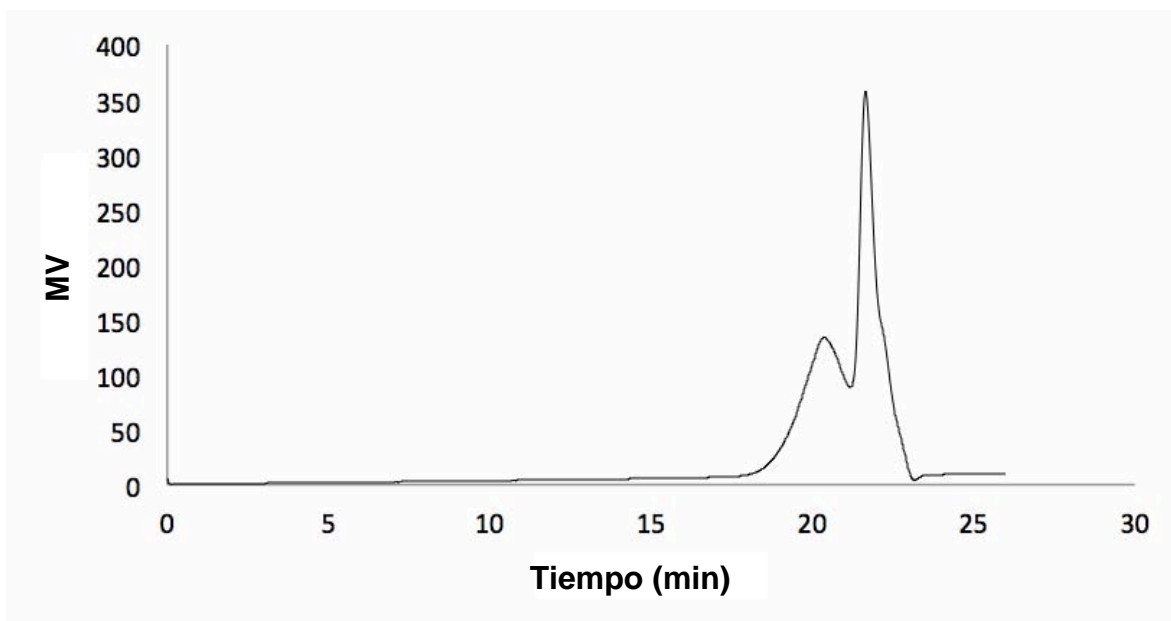
Anexo 81. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, con $P(OPh)_3$ como fosfina auxiliar.



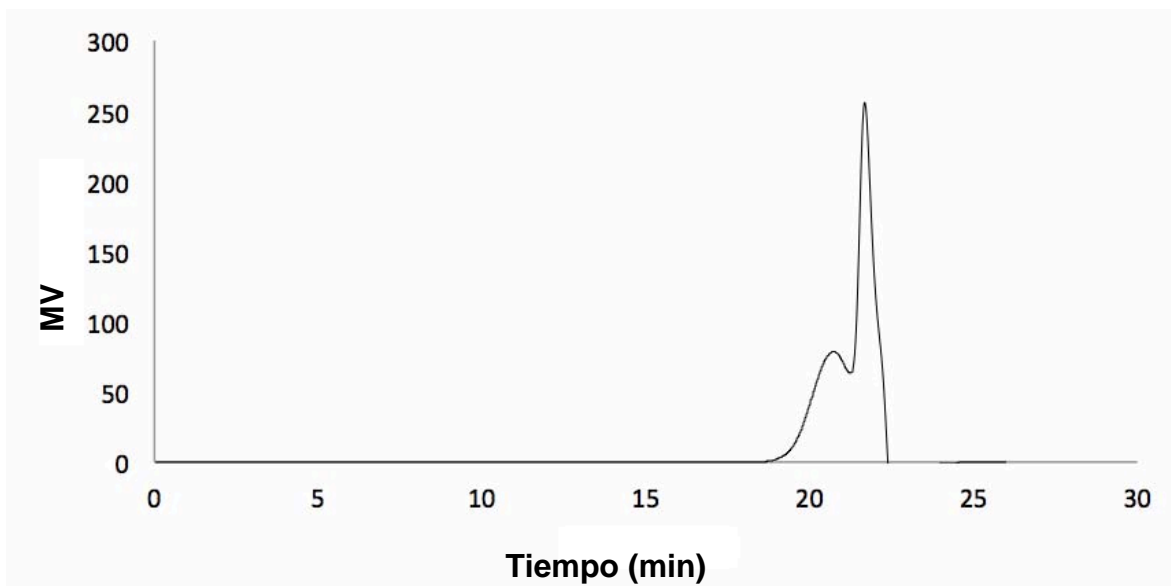
Anexo 82. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, con dppe como fosfina auxiliar.



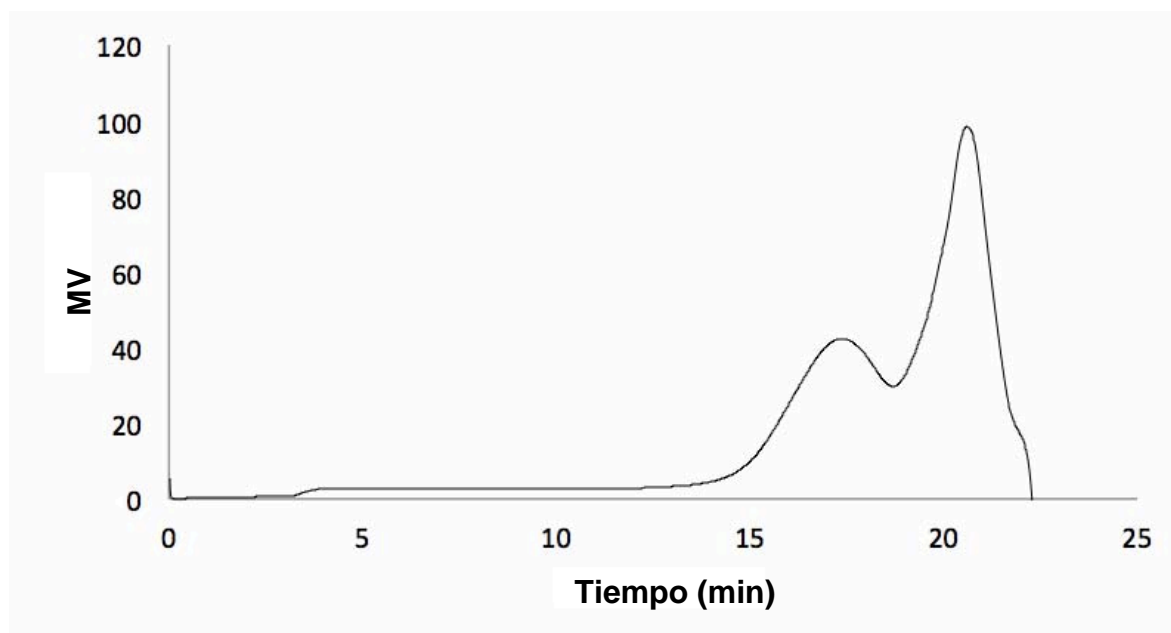
Anexo 83. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido en el ensayo 1 de polimerización



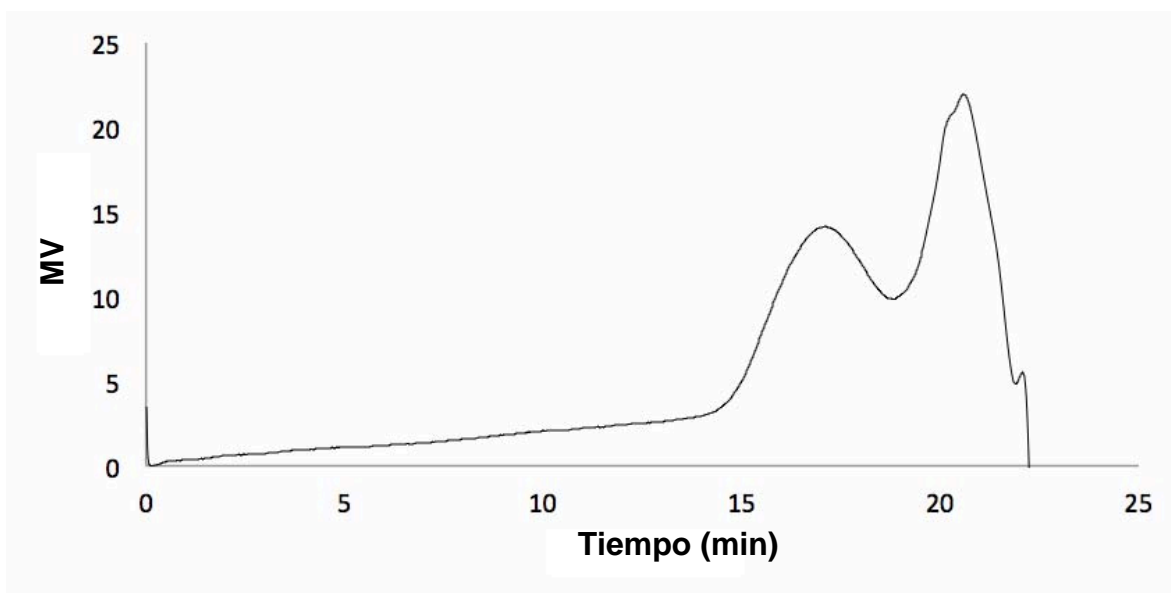
Anexo 84. Curva de distribución de masa molecular promedio del producto obtenido en el ensayo 2 de polimerización.



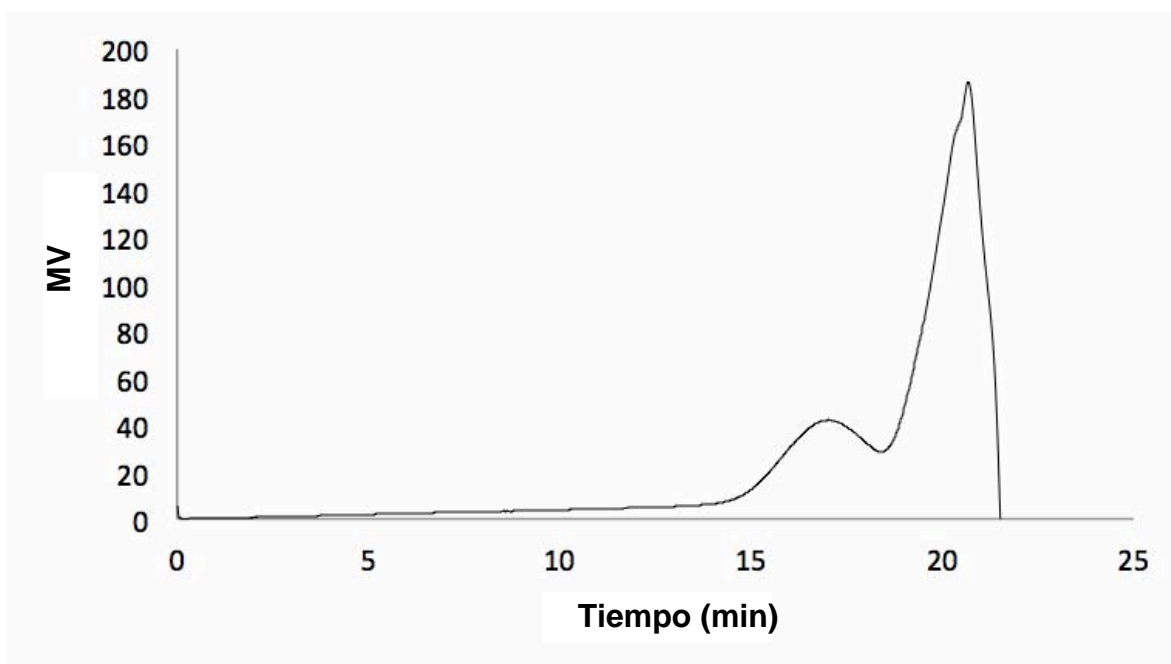
Anexo 85. Curva de distribución de masa molecular promedio del producto obtenido en el ensayo 3 de polimerización.



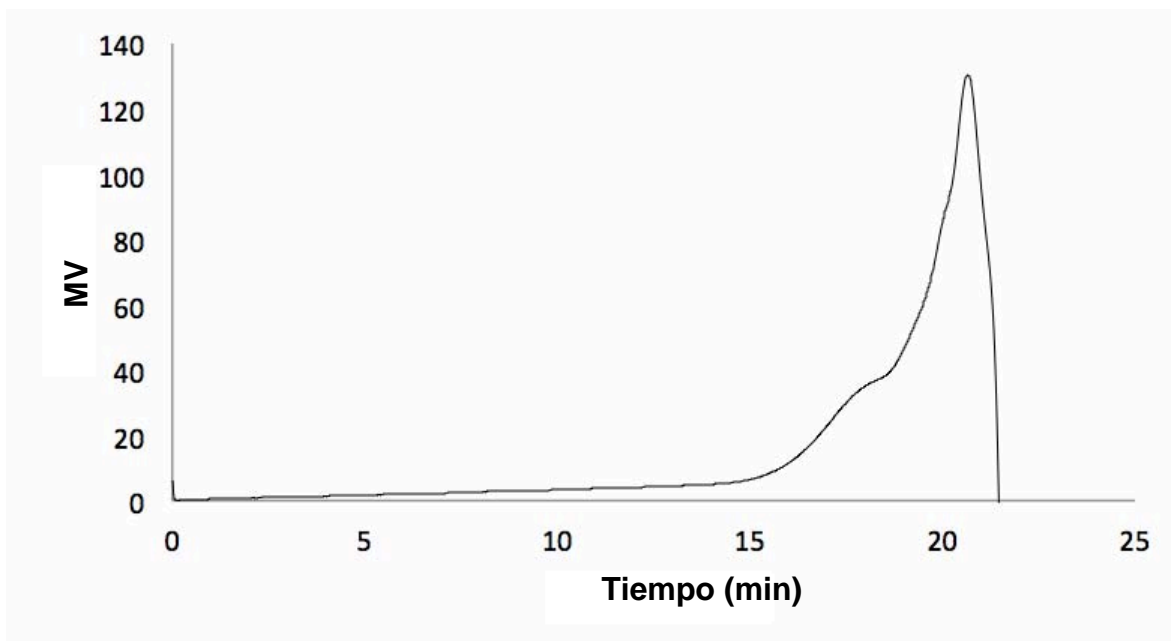
Anexo 86. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y $[\text{NiCl}(\text{o-tol})\text{TMEDA}]$ a 200°C y 20 h de reacción.



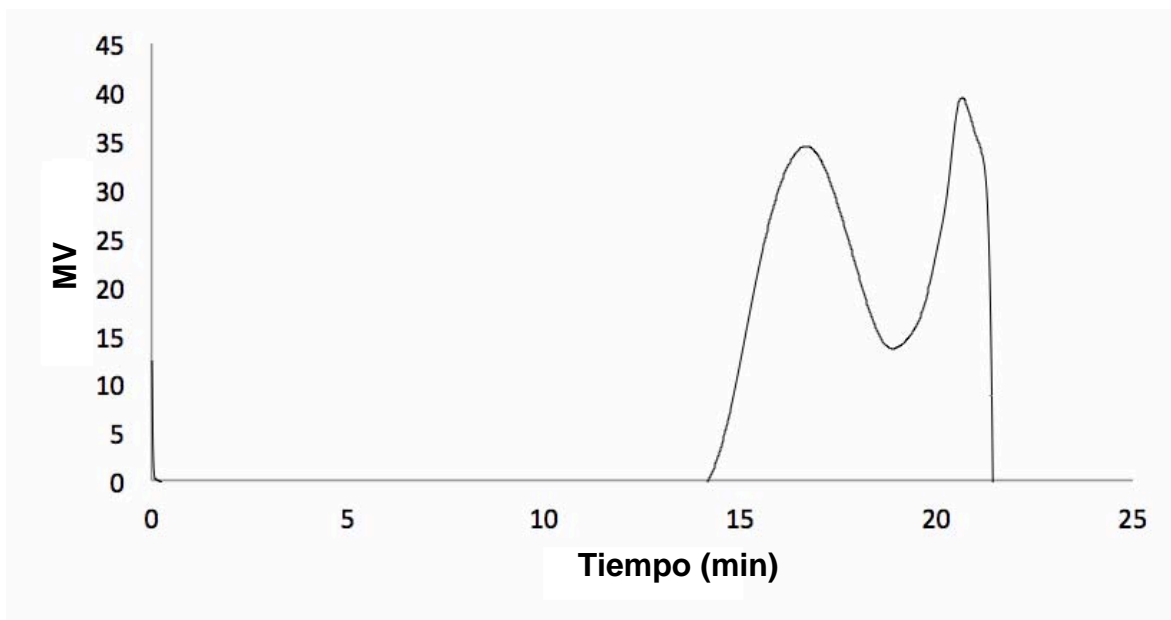
Anexo 87. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con pirrolidina y $[\text{NiCl}(\text{o-tol})\text{TMEDA}]$ a 200°C y 20 h de reacción.



Anexo 88. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, adicionando SDS.



Anexo 89. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, adicionando SDS



Anexo 90. Curva de distribución de masa molecular promedio de producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, con una gota de Hg.

8.6 Resultados de Análisis elemental

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/23/2016 10:27:18AM
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus
Comments	Muestra: Caucho Realizo: Nayeli / Victor

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
8260835150D	1.823	71.01%	6%	-0.24%	2.25%	2/22/2016 2:38:45 PM
8260835150C	1.719	70.09%	5.95%	-0.26%	1.88%	2/19/2016 2:43:55 PM
8260835150B	1.925	66.18%	6.52%	-0.17%	1.2%	2/17/2016 3:16:07 PM
8260835150A	1.965	69.64%	6.79%	-0.15%	1.45%	2/17/2016 3:09:14 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.858	69.230	6.315	-0.205	1.695	
Variance	0.012	4.460	0.167	0.003	0.216	
Standard Deviation	0.110	2.112	0.408	0.053	0.465	

Anexo 91. Análisis elemental de virutas de NFU.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/23/2016 10:06:26AM
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus
Comments	Muestra: RER01 Realizo: Nayeli / Victor

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
8594841741C	1.585	84.92%	12%	0.12%	1.67%	2/19/2016 1:03:59 PM
8594841741B	2.367	84.71%	11.17%	0.28%	1.11%	2/19/2016 12:57:05 PM
8594841741A	0.878	83.04%	11.14%	1.28%	0.89%	2/19/2016 12:50:10 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.610	84.223	11.437	0.560	1.223	
Variance	0.555	1.061	0.238	0.395	0.162	
Standard Deviation	0.745	1.030	0.488	0.629	0.402	

Anexo 92. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH a 180°C y 20 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/23/2016 10:09:04AM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER02	Realizo: Nayeli / Victor

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
7270843655C	2.143	71.73%	11.14%	-0.07%	1.12%	2/22/2016 2:52:35 PM
7270843655B	2.025	70.78%	11.48%	0.07%	1.06%	2/19/2016 1:17:49 PM
7270843655A	2.211	74.05%	11.25%	-0.05%	1.28%	2/19/2016 1:10:54 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.126	72.187	11.290	-0.017	1.153	
Variance	0.009	2.830	0.030	0.006	0.013	
Standard Deviation	0.094	1.682	0.173	0.076	0.114	

Anexo 93. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH a 180°C y 4 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/23/2016 10:11:12AM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER03	Realizo: Nayeli / Victor

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
9103843468C	1.384	83.69%	11.68%	0.36%	1.39%	2/22/2016 2:59:29 PM
9103843468A	1.841	83.48%	12.06%	0.23%	1.29%	2/19/2016 1:24:43 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.613	83.585	11.870	0.295	1.340	
Variance	0.104	0.022	0.072	0.008	0.005	
Standard Deviation	0.323	0.148	0.269	0.092	0.071	

Anexo 94. Análisis elemental del producto obtenido con EtOH a 180°C y 20 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/23/2016 10:13:49AM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER04	Realizo: Nayeli / Victor

Run	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
4570845273C	83.06%	11.81%	0.43%	1.47%	2/22/2016 3:06:24 PM
4570845273B	82.72%	11.93%	0.62%	1.5%	2/19/2016 1:45:26 PM

Anexo 95. Análisis elemental del producto obtenido con EtOH a 180°C y 4 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/24/2016 2:41:53PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER15	Realizo: Victor L. Nayeli L.

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
6512847805A	2.604	83.23%	11.25%	0.16%	1.05%	2/22/2016 3:34:00 PM
6512847805B	2.957	81.72%	10.9%	0.17%	1.07%	2/22/2016 3:40:54 PM
6512847805D	2.326	85.85%	11.97%	0.03%	1.04%	2/23/2016 1:00:33 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.629	83.600	11.373	0.120	1.053	
Variance	0.100	4.367	0.298	0.006	0.000	
Standard Deviation	0.316	2.090	0.546	0.078	0.015	

Anexo 96. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH a 200°C y 20 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/24/2016 2:55:40PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER16	Realizo: Victor L. Nayeli L.

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
5633848104A	2.098	84.68%	12.87%	0.26%	1.34%	2/23/2016 1:14:21 PM
5633848104B	1.875	84.59%	12.87%	0.18%	1.39%	2/23/2016 1:21:14 PM
5633848104C	2.282	84.5%	13.07%	0.21%	1.38%	2/23/2016 1:28:08 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.085	84.590	12.937	0.217	1.370	
Variance	0.042	0.008	0.013	0.002	0.001	
Standard Deviation	0.204	0.090	0.115	0.040	0.026	

Anexo 97. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH a 180°C y 40 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/24/2016 2:57:11PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER17	Realizo: Victor L. Nayeli L.

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
8823848374A	1.957	83.09%	13.58%	0.51%	1.36%	2/23/2016 1:35:02 PM
8823848374B	1.813	82.7%	13.41%	0.61%	1.21%	2/23/2016 1:41:56 PM
8823848374C	1.993	81.93%	13.45%	0.79%	1.35%	2/23/2016 1:48:50 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.921	82.573	13.480	0.637	1.307	
Variance	0.009	0.348	0.008	0.020	0.007	
Standard Deviation	0.095	0.590	0.089	0.142	0.084	

Anexo 98. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH a 250°C y 20 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	1/13/2016 8:25:26PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER13	Realizo: Nayeli & Victor

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
6430833176E	1.315	83.28%	13.23%	1.14%	1.33%	1/13/2016 3:46:49 PM
6430833176B	2.072	83.01%	14.04%	1.21%	0.55%	1/7/2016 3:06:19 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.694	83.145	13.635	1.175	0.940	
Variance	0.287	0.036	0.328	0.002	0.304	
Standard Deviation	0.535	0.191	0.573	0.049	0.552	

Anexo 99. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	1/13/2016 8:19:00PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER20	Realizo: Nayeli & Victor

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
5586836409D	3.202	85.49%	16.02%	1.11%	1.21%	1/7/2016 3:34:34 PM
5586836409B	2.037	85.39%	15.05%	1.31%	1.3%	1/6/2016 5:42:19 PM
5586836409A	1.454	85.45%	16.66%	1.58%	1.39%	1/6/2016 5:35:12 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.231	85.443	15.910	1.333	1.300	
Variance	0.792	0.003	0.657	0.056	0.008	
Standard Deviation	0.890	0.050	0.811	0.236	0.090	

Anexo 100. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH y THF a 250°C y 20 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	1/13/2016 8:11:04PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER19	Realizo: Nayeli & Victor

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
6506834481D	2.99	83.24%	10.81%	2.09%	0.97%	1/7/2016 7:25:08 PM
6506834481B	1.194	83.42%	7.9%	2.28%	0.59%	1/7/2016 2:38:03 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.092	83.330	9.355	2.185	0.780	
Variance	1.613	0.016	4.234	0.018	0.072	
Standard Deviation	1.270	0.127	2.058	0.134	0.269	

Anexo 101. Análisis elemental del producto obtenido con pirrolidina y THF a 180°C y 20 h de reacción.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/24/2016 3:55:54PM	
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus	
Comments	Muestra: RER22	Realizo: Victor L. Nayeli L.

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
8570849117A	1.116	84.07%	10.77%	-0.4%	1.38%	2/23/2016 3:01:04 PM
8570849117B	1.782	84.47%	10.77%	-0.09%	1.33%	2/23/2016 3:08:00 PM
8570849117C	1.484	84.06%	11.04%	-0.17%	1.46%	2/23/2016 3:14:55 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.461	84.200	10.860	-0.220	1.390	
Variance	0.111	0.055	0.024	0.026	0.004	
Standard Deviation	0.334	0.234	0.156	0.161	0.066	

Anexo 102. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, usando PPh₃ como ligante auxiliar.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/24/2016 3:57:41PM
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus
Comments	Muestra: RER24 Realizo: Victor L. Nayeli L.

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
5180850686A	2.511	81.19%	11.46%	0.16%	1.91%	2/23/2016 3:21:50 PM
5180850686C	3.236	80.99%	11.37%	0.25%	2.07%	2/23/2016 3:35:40 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.874	81.090	11.415	0.205	1.990	
Variance	0.263	0.020	0.004	0.004	0.013	
Standard Deviation	0.513	0.141	0.064	0.064	0.113	

Anexo 103. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, usando PEt₃ como ligante auxiliar.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/26/2016 1:01:54PM
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus
Comments	Muestra: RER25 Realizo: Victor Lemus

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
4531850580A	2.278	76.09%	9.8%	0.12%	2.52%	2/25/2016 2:16:19 PM
4531850580B	1.121	75.67%	9.32%	-0.42%	1.92%	2/25/2016 2:23:13 PM
4531850580C	1.892	76.3%	10.16%	-0.04%	1.94%	2/25/2016 2:30:08 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.764	76.020	9.760	-0.113	2.127	
Variance	0.347	0.103	0.178	0.077	0.116	
Standard Deviation	0.589	0.321	0.421	0.277	0.341	

Anexo 104. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH y THF a 250°C y 20 h de reacción, usando PPh₃ como ligante auxiliar.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/26/2016 1:05:24PM
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus
Comments	Muestra: RER26 Realizo: Victor Lemus

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
3652851470A	1.017	78.88%	10.84%	4.82%	0.44%	2/25/2016 2:37:02 PM
3652851470B	1.186	79.26%	10.7%	4.71%	0.47%	2/25/2016 2:43:56 PM
3652851470C	2.433	77.54%	11.48%	5.34%	0.94%	2/25/2016 2:50:54 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	1.545	78.560	11.007	4.957	0.617	
Variance	0.598	0.816	0.173	0.113	0.079	
Standard Deviation	0.773	0.904	0.416	0.337	0.280	

Anexo 105. Análisis elemental del producto obtenido con pirrolidina y THF a 200°C y 20 h de reacción, usando PPh₃ como ligante auxiliar.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
INDUSTRIA (USAII)
FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
C.P. 04510, MEXICO, D.F.
Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/26/2016 1:06:21PM
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus
Comments	Muestra: RER27 Realizo: Victor Lemus

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
6411851323A	2.434	79.49%	11.5%	0.47%	1.75%	2/25/2016 2:57:48 PM
6411851323B	2.988	79.15%	11.08%	0.52%	1.71%	2/25/2016 3:04:43 PM
6411851323C	1.38	79.25%	11.69%	0.13%	1.53%	2/25/2016 3:11:37 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.267	79.297	11.423	0.373	1.663	
Variance	0.667	0.031	0.097	0.045	0.014	
Standard Deviation	0.817	0.175	0.312	0.212	0.117	

Anexo 106. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH y THF a 200°C y 20 h de reacción, usando P(OPh)₃ como ligante auxiliar.

UNIDAD DE SERVICIOS DE APOYO A LA INVESTIGACION Y LA
 INDUSTRIA (USAII)
 FACULTAD DE QUIMICA, UNAM
 EDIFICIO H "MARIO MOLINA"
 AV. UNIVERSIDAD 3000, COL. COPILCO
 C.P. 04510, MEXICO, D.F.
 Phone: 56223899 ext 84040, 84041

Date of report	2/26/2016 1:10:28PM
User ID	M en C. Nayeli Lopez & M en I. Victor Lemus
Comments	Muestra: RER30 Realizo: Victor Lemus

Run	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	Created on
4652855403A	3.061	85.62%	11.5%	0.27%	1.27%	2/25/2016 3:39:15 PM
4652855403B	1.923	85.41%	13.03%	0.08%	1.31%	2/25/2016 3:46:09 PM
4652855403C	1.326	85.68%	12.47%	-0.07%	0.94%	2/25/2016 3:53:04 PM
	Weight	Carbon	Hydrogen	Nitrogen	Sulfur	
Average	2.103	85.570	12.333	0.093	1.173	
Variance	0.777	0.020	0.599	0.029	0.041	
Standard Deviation	0.881	0.142	0.774	0.170	0.203	

Anexo 107. Análisis elemental del producto obtenido con iPrOH y tolueno a 200°C y 20 h de reacción.

9. Referencias

9. REFERENCIAS

- [1a] Plan de Manejo de Neumáticos Usados de Desecho. ANDELLAC, ANILLAC & CNIH. Agosto 2013.
- [1b] Plan de Manejo de Neumáticos Usados de Desecho. Manejo Responsable de Llantas Usadas. A. C. CNIH. 2015.
- [2] Goodyear.eu.(2016). *Proceso de fabricación de un neumático | Neumáticos Goodyear*. [online] Disponible en:
http://www.goodyear.eu/es_es/all-about-tires/understand-your-tire/how-tires-are-made/
- [3] Rma.org. (2016). *Rubber FAQs*. [online] Disponible en:
<http://www.rma.org/about-rma/rubber-faqs/>
- [4] wrap.org.uk (2016). *The Composition of a Tyre: Typical Components*. [online] Disponible en:
<http://www.wrap.org.uk/sites/files/wrap/2%20-%20Composition%20of%20a%20Tyre%20-%20May%202006.pdf>
- [5] Susa, D.; Haydary, J. *Chemical Papers*. **2013**, 67, 12. 1521-1526.
- [6] Nieto-Márquez, A.; Atanes, E.; Morena, J.; Fernández-Martínez, F.; Valverde, J. *Fuel Processing Technology*. **2016**, 144, 274-281.
- [7] Hu, J.; fang, Y.; Liu, H.; Yu, R.; Luo, G.; Liu, W.; Li, A.; Yao, H. *Chemosphere*. **2014**, 97, 102-107.
- [8] Hita, I.; Palos, R.; Arandes, J.; Hill, J.; Castaño, P. *Fuel Processing Technology*. **2016**, 144, 239-247.
- [9] United States Environmental Protection Agency (US EPA). Scrap Tires, Basic Information. Disponible en:
<http://www.epa.gov/osw/conservation/materials/tires/basic.htm>
- [10] F. Chen.; Qian, J.; *Fuel* **81**. **2002**, 2071-2077.
- [11] Jana, G.K.; Dars, C.K. *Macromolecular Research*. **2005**, 13, 1, 30-38.
- [12] Babcock, E. Babcock. *Ind. Eng. Chem.* **1939**, 31, 10, 1196-1198.
- [13] Fischer, H. *Ind. Eng. Chem.* **1939**, 31, 11, 1381-1388.

- [14] Lewis, W.K.; Squires, L.; Nutting, R. *Industrial & Engineering Chemistry*. **1937**, 29, 10
- [15] Shackelford, J., Güemes, A., Martín, N. (2005). *Introducción a la ciencia de materiales para ingenieros*. Madrid. Pearson Education.
- [16] Castro, G. (2016). *Materiales y Compuestos para la industria del Neumático*. [online] Facultad de Ingeniería. Universidad de Buenos Aires. Disponible en: http://campus.fi.uba.ar/file.php/295/Material_Complementario/Materiales_y_Compuestos_para_la_Industria_del_Neumatico.pdf
- [19] Clampelli, F.; Morero, D.; Cambini, M. *Die Makromolekulare Chemie*. **1963**, 61, 1, 250-253.
- [20] Ricci, G.; Leone, G.; Boglia, A.; Boccia, A.; Zetta, L. *Macromolecules* **2009**, 42, 9263-9267
- [21] Sato, H.; Tanaka, Y. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1979**, 17, 11, 3551-3558.
- [22] Xie, D.; Sun, Q. *Chinese Journal of Polymer Science*. **1987**, 5, 2, 114-119.
- [23] Tanaka, Y.; Sato, H.; Saito, K.; Miyashita, K. *Rubber Chem. Technol.* **1981**, 54, 4, 685-691.
- [24] Mochel, V. *Rubber Chem. Technol.* **1967**, 40, 1200.
- [25] Kawahara, S.; Chaikumpollert, O.; Sakurai, S.; Yamamoto, Y.; Akabori, K. *Polymer*. **2009**, 50, 7, 1626-1631.
- [26] Ukawa, J.; Kawahara, S.; Sakai, J. *J. Polym. Sci. B Poly. Phys.* **2007**, 45, 9, 1003-1009.
- [27] Bohm, G.; Stephanopoulos, G. *Method of microbial and/or enzymatic devulcanization of rubber*. US 20 110 301 302 A1.
- [28] Tao, Z.; Wang, Y.; Zhao, S.; Li, Y. *Beijing Huagong Daxue Xuebao*. **2011**, 38, 6, 76-82
- [29] Bode, H.; Zeeck, A.; Plückhahn, K.; Jendrossek, D. *Appl. Environ. Microbiol.* **2000**, 66, 9, 3680-3685.
- [30] Sato, S.; Honda, Y.; Kuwahara, M.; Kishimoto, H.; Yagi, N.; Muraoka, K.; Watanabe, T. *Biomacromolecules*, **2004**, 5, 2, 511-515.

- [31] Sato, S.; Ohashi, Y.; Kojima, M.; Watanabe, T.; Honda, Y.; Watanabe, T. *Chemosphere* **2009**, *77*, 798-804.
- [32] Goldshtein, V.; Kopylov, M. *Method and composition for devulcanization of waste rubber*. US 6 541 526 B1.
- [33] Biloshmi, H.; Biloshmi, K. *Method of Recycling Vulcanized Rubber*. US 20 160 093 550 A1.
- [34] Pedeli, O. *Method for treatment of vulcanized rubber*. WO 2, 000, 020, 461 A1.
- [35] Fan, L.; Shafie, M. *Devulcanized rubber and methods*. US 7 767 722 B2.
- [36] Myers, D.; MacLeod, J. *Rubber devulcanization process*. US 5 798 394 A.
- [37] Van Duin, M.; Noordermeer, W.M.; Verbruggen, M.; Van Der Does, L. *Method for devulcanizing rubber with an amine*. US 6 956 065 B2.
- [38] Hunt, L.; Kovalak, R. *Devulcanization of cured rubber*. US 5 891 926 A.
- [39] Benko, D.; Beers, R.; Lee, S.; Clark, K. *Devulcanization of cured rubber*. US 6 992 116 B2.
- [40] Flory, P.; Rehner, J. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 521-526.
- [41] Jan Dees, M.; Hough, P. *Rubber de-vulcanisation*. EP 2 178 956 B1.
- [42] Nicholas, P. *Devulcanized rubber composition and process for preparing same*. US 4, 161, 464 A.
- [43] Harrison, B.; Hooper, H. *Rubber reduction*. WO 2 004 094 513 A1.
- [44] Arévalo, A.; García, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, *26*, 4063-4074.
- [45] Barbero, N.; Martín, R. *Org. Lett.* **2012**, *14*, 3, 796-799.
- [46] Wang, L.; He, W.; Yu, Z. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42*, 599.
- [47] Pan, F.; Shi, Z. *ACS Catal.* **2014**, *4*, 280-288.
- [48] R.A. Sánchez-Delgado. *Organometallic modeling of the Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation.*, First ed., Kluwer Academic Publishers, **2002**.
- [49] McFarlane, R.A.; Lott, R.K.; Huang, H. *Catalytic devulcanization of rubber*. US 7, 425, 584 B2.
- [50] García, J.; Fragoso, S.; Díaz, G. Solicitud de patente MX/E/2013/061697.
- [51] Wang, D.; Astruc, D. *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 6621-6686.
- [52] Johnstone, R.; Wilby, A. *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 129-170.
- [53] Sasson, Y.; Blum, J. *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 1887.

- [54] Sakaguchi, S.; Yamaga, T.; Ishii, Y. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, 4710-4712.
- [55] Doering, W. V. E.; Young, R. W. *J. Am. Chem. Soc.* 1950, 72, 631.
- [56] Gagliardo, M.; Chase, P. A.; Brouwer, S.; van Klink, G. P. M.; van Koten, G. *Organometallics* 2007, 26, 2219.
- [57] Samec, J. S. M.; Bäckvall, J.E.; Andersson, P. G.; Brandt, P. *Chem. Soc. Rev.* 2006, 35, 237.
- [58] Imai, H.; Nishiguchi, T.; Tanaka, M.; Fukuzumi, K. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 13.
- [59] Reyes,-Sánchez, A.; Cañavera-Buelvas, F.; Barrios-Francisco, R.; Cifuentes-Vaca, O.; Flores-Alamo, M.; García, J.J. *Organometallics* **2011**, 30, 3340-3345.
- [60] Senn, H.; Blöchl, P.; Togni, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 4098-4107.
- [61] Reyes-Sánchez, A.; García-Ventura, I.; García, J.J. *Dalton Trans.* **2014**, 43, 1762-1768.
- [62] D.A. Vicic; W.D. Jones. *Organometallics*, **1999**, 121, 7606-7617.
- [63] Douglas A. Skoog (2015). *Fundamentos de Química Analítica*. Novena edición. Editorial Cengage Learning. ISBN: 978-0-495-55828-6
- [64] Magano, J.; Monfette, S. *ACS Catal.* **2015**, 5, 5, 3120-3123
- [65] J. Torres-Nieto; A. Arévalo; J.J. García. *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 11429-11434
- [66] Castellanos-Blanco, N.; Flores-Alamo, M.; Juventino J. García. *Organometallics* **2012**, 31, 680-686
- [67] R. Barrios-Francisco, J. J. García. *Inorg. Chem.* 2009, 48, 230
- [68] A. Flores-Gaspar; P. Pinedo-González; M.G. Crestani; M. Muñoz-Hernández; D. Morales-Morales; B.A. Warsop; W.D. Jones; J.J. García. *J. Mol. Catal.* **2009**, 309, 1.