

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METALOCÉNICOS SOPORTADOS Y EVALUACIÓN DE SU DESEMPEÑO EN LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la Br. Ríos M., Isabel C.

Caracas, Noviembre del 2003

TRABAJO ESPECIAL DE GRADO

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METALOCÉNICOS SOPORTADOS Y EVALUACIÓN DE SU DESEMPEÑO EN LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO

TUTOR ACADÉMICO: Dr. Samir Marzuka
TUTOR INDUSTRIAL: Dr. Heriberto Ortega

Presentado ante la Ilustre
Universidad Central de
Venezuela para optar al Título
de Ingeniero Químico
Por la Br. Ríos M., Isabel C.

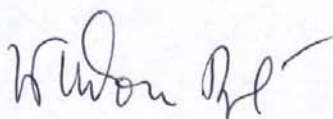
Caracas, Noviembre del 2003

Caracas, Noviembre del 2003.

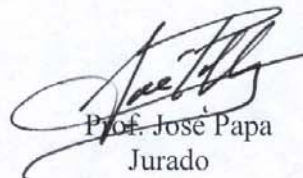
Los abajo firmantes, miembros del jurado designado por el Consejo de Escuela de Ingeniería Química para evaluar el Trabajo Especial de Grado presentado por la Bachiller Isabel C. Ríos M., titulado:

**“PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METALOCÉNICOS
SOPORTADOS Y EVALUACIÓN DE SU DESEMPEÑO EN LA
PRODUCCIÓN DE POLIETILENO”**

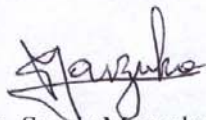
Consideran que el mismo cumple con los requisitos exigidos por el plan de estudios conducente al Título de Ingeniero Químico, y sin que ello signifique que se hacen solidarios con las ideas expuestas por el autor, lo declaran APROBADO.



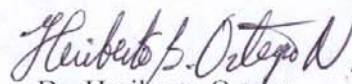
Prof. Wadou Baré
Jurado



Prof. José Papa
Jurado



Dr. Samir Marzuka
Tutor Académico



Dr. Heriberto Ortega
Tutor Industrial

AGRADECIMIENTOS

A DIOS por ser mi fortaleza y guía en todo momento.

A mis padres por luchar junto a mí día tras día con todo el sacrificio y amor que pueden ser entregados. A mis hermanas y a mis sobrinas por todo su apoyo y cariño.

A la Universidad Central de Venezuela por formarme como ingeniero.

Al Dr. Heriberto Ortega y a PDVSA-Intevep por darme las herramientas que me han permitido alcanzar satisfactoriamente el cumplimiento de este proyecto.

Al profesor Samir Marzuka y al Sr. Pablo Joskowics por su orientación y colaboración.

A los amigos: Yolimar, Mari, Armando, Geilhy, Gonzalo, Humberto, César y Juan, por compartir días inolvidables dentro y fuera de la universidad y por contar siempre con todos ustedes.

Ríos M., Isabel C.

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES METALOCÉNICOS SOPORTADOS Y EVALUACIÓN DE SU DESEMPEÑO EN LA PRODUCCIÓN DE POLIETILENO

**Tutor Académico: Dr. Samir Marzuka. Tutor Industrial:
Dr. Heriberto Ortega. Tesis. Caracas, U.C.V. Facultad de Ingeniería.
Escuela de Ingeniería Química. Año 2003, 102 p.**

Palabras Claves: metallocenos, métodos de heterogeneización, catalizador soportado, INT-MM1, polietileno

Resumen.

La efectividad de los métodos de heterogeneización de catalizadores soportados fue evaluada a través de la inmovilización de complejos metalocénicos del grupo IV sobre un soporte mesoporoso novedoso desarrollado por PDVSA-Intevep conocido como INT-MM1, y su posterior aplicación en la polimerización del etileno.

El desarrollo experimental de este proyecto se estableció en cuatro etapas, inicialmente se realizó la síntesis de los catalizadores por los diferentes métodos sobre el soporte mesoporoso INT-MM1, en la segunda etapa se evaluaron los catalizadores mediante reacciones de polimerización, en la tercera fase aplicando el método que obtuvo un mayor rendimiento, se sintetizaron catalizadores sobre otros soportes con sus posteriores polimerizaciones y la última etapa consistió en la caracterización del polietileno obtenido. Los catalizadores fueron evaluados en función de su actividad catalítica, pesos moleculares y propiedades térmicas.

Todas las reacciones de polimerización fueron llevadas a cabo en presencia del cocatalizador MMAO-4 y las condiciones de operación fueron 60 °C de temperatura, una presión de 100 psi, 150 ml de solvente, una relación Al/metal de 1000, un tiempo de reacción de una hora y $4,59 \cdot 10^{-6}$ moles del metalloceno. La caracterización de los polímeros obtenidos se realizó mediante las técnicas de viscosimetría, índice de fluidez y calorimetría diferencial de barrido.

Los resultados indicaron que el Método de Heterogeneización Directa permite la obtención de sistemas catalíticos más activos, así mismo, el complejo Cp_2ZrCl_2 es el catalizador que presentó una mayor actividad de aquellos preparados por éste método.

Se observó que el sistema catalítico Cp_2ZrCl_2 soportado sobre INT-MM1 produce un polietileno con alto peso molecular comparado con el polietileno obtenido a partir del mismo complejo en forma homogénea, de igual manera este sistema soportado presenta una actividad catalítica menor que el homogéneo.

A partir de los análisis térmicos se encontró que todos los polímeros obtenidos presentan temperaturas de fusión y cristalización dentro del rango del PEAD.

I. TABLA DE CONTENIDO

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA.....	1
2. OBJETIVOS.....	3
2.1. OBJETIVO GENERAL.....	3
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	3
3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS	4
3.1. POLIETILENO.....	4
3.1.1. <i>Procesos de Polimerización del Etileno</i>	5
3.1.1.1. Polimerización en Suspensión (Slurry).....	6
3.1.1.2. Polimerización en Solución.....	6
3.1.1.3. Polimerización en Fase Gas	6
3.2. CATALIZADORES PARA LA POLIMERIZACIÓN DEL ETILENO.....	7
3.2.1. <i>Catalizadores Ziegler-Natta</i>	7
3.2.1.1. Desarrollo de Catalizadores Ziegler-Natta.....	8
3.2.2. <i>Catalizadores Metalocénicos</i>	9
3.2.2.1. Estructura del Catalizador Metalocénico	11
3.2.3. <i>Comparación Entre los Catalizadores Ziegler-Natta y Metalocenos</i>	12
3.3. COCATALIZADOR	13
3.4. MECANISMO DE POLIMERIZACIÓN DE OLEFINAS POR METALOCENOS.....	16
3.5. CATALIZADORES METALOCÉNICOS SOPORTADOS.....	17
3.5.1. <i>Métodos de Heterogeneización del Catalizador Metalocénico</i>	20
3.6. TAMICES MOLECULARES	21
3.6.1. <i>Clasificación de los Tamices Moleculares</i>	22
3.6.2. <i>Evolución de los Tamices Moleculares</i>	22
3.6.3. <i>Aplicaciones de los Materiales Mesoporosos</i>	25
3.6.3.1. Aplicaciones Catalíticas.....	25
3.6.3.2. Otras Aplicaciones	27
3.6.4. <i>Caracterización del Material Mesoporoso INT-MM-1</i>	28
3.6.4.1. Modelo Fase Esponja	28
3.6.4.2. Concentración de Hidroxilos en la Superficie del INT-MM-1	28

3.6.4.3. Isotherma de Adsorción del Material INT-MM1	29
3.7. PROPIEDADES DE LOS POLÍMEROS	29
3.7.1. <i>Densidad Aparente</i>	30
3.7.2. <i>Finos</i>	30
3.7.3. <i>Distribución de Pesos Moleculares</i>	30
3.7.4. <i>Indice de Fluidéz</i>	31
3.8. CARACTERIZACIÓN DE POLÍMEROS	31
3.8.1. <i>Viscosimetría</i>	31
3.8.1.1. <i>Peso Molecular Viscosimétrico (Mv)</i>	32
3.8.1.2. <i>Relación Entre la Viscosidad Límite y la Masa Molar</i>	33
3.8.2. <i>Cálculo del Peso Molecular a Partir del Indice de Fluidéz</i>	34
3.8.3. <i>Análisis Térmico</i>	34
3.8.4. <i>Espectroscopía de Adsorción</i>	36
3.8.4.1. <i>Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)</i>	36
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	37
4.1. MATERIALES Y REACTIVOS	37
4.1.1. <i>Gases</i>	37
4.1.2. <i>Solventes</i>	37
4.1.3. <i>Reactivos</i>	37
4.2. EQUIPOS	38
4.3. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	39
4.3.1. <i>Manipulación de Compuestos Sensibles al Aire</i>	40
4.3.1.1. <i>Manipulación de Reactivos</i>	40
4.3.1.1.1. <i>Línea de Vacío y Argón</i>	40
4.3.1.1.2. <i>Técnica Schlenck</i>	41
4.3.1.1.3. <i>Operación de la Caja Seca</i>	42
4.3.1.2. <i>Manejo de Solventes</i>	43
4.3.2. <i>Síntesis de Catalizadores</i>	45
4.3.2.1. <i>Pretratamiento del Soporte Mesoporoso INT-MM1</i>	45
4.3.2.1.1. <i>Lavado del Soporte Catalítico</i>	45
4.3.2.1.2. <i>Secado del Soporte Catalítico</i>	45

4.3.2.1.3. Calcinación del Soporte Catalítico.....	45
4.3.2.2. Preparación del Catalizador Soportado.....	46
4.3.2.3. Preparación de Catalizadores Sobre Otros Soportes.....	47
4.3.2.3.1. Catalizador Soportado Sobre Hidrotalcita	48
4.3.2.3.2. Catalizador Soportado Sobre Sílice	48
4.3.2.3.3. Catalizador Soportado Sobre INT-MM1 Impregnada con Óxido de Magnesio	48
4.3.2.4. Caracterización de Catalizadores	49
4.3.3. Polimerización	50
4.3.4. Tratamiento del Polímero Obtenido	52
4.3.5. Cálculo de la Actividad del Sistema Catalítico.....	52
4.3.6. Caracterización de los Polímeros Obtenidos	52
4.3.6.1. Peso Molecular Viscosimétrico	52
4.3.6.2. Peso Molecular a Partir del Índice de Fluidez	53
4.3.6.3. Propiedades Térmicas	55
4.3.6.4. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).....	56
5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	57
5.1. EVALUACIÓN DE LOS MÉTODOS DE HETEROGENEIZACIÓN.....	57
5.1.1. Efecto del Método de Preparación Sobre la Actividad del Sistema Catalítico.....	60
5.1.2. Estudio de la Adsorción de Metalocenos Diclorados del Grupo IV en INT-MM1	61
5.1.3. Análisis de las Propiedades Térmicas de los Polímeros	64
5.1.4. Análisis de Espectros de ^{13}C de RMN.....	68
5.2. EFECTO DE LA HETEROGENEIZACIÓN DEL COMPLEJO CIRCONOCENO	69
5.3. EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE LOS METALOCENOS DEL GRUPO IV EN CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE INT-MM1.....	70
5.4. EVALUACIÓN DE DIFERENTES SOPORTES	72
5.4.1. Efecto del Tipo de Soporte Empleado Sobre la Actividad del Sistema Catalítico.....	72
5.4.2. Análisis de las Propiedades Térmicas de los Polímeros	74
6. CONCLUSIONES.....	77
7. RECOMENDACIONES.....	78

8. BIBLIOGRAFÍA.....	79
9. APÉNDICES.....	83
9.1. APÉNDICE A. CÁLCULOS TIPO DE LAS PRUEBAS DE POLIMERIZACIÓN.	83
9.2. APÉNDICE B. TERMOGRAMAS DEL ANÁLISIS DE CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO REALIZADO A LOS POLÍMEROS OBTENIDOS	85
9.3. APÉNDICE C. ESPECTROS DE ^{13}C DEL ANÁLISIS DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN) REALIZADO A LOS POLÍMEROS OBTENIDOS.....	97

II. INDICE DE FIGURAS

	Contenido	Pág
Fig. 1	Estructura del PEBD, PEAD, PELBD.....	4
Fig. 2	Complejos Metalocénicos.....	10
Fig. 3	Estructuras Propuestas de MAO.....	15
Fig. 4	Reacción entre MAO y Metaloceno.....	16
Fig. 5	Mecanismo de Polimerización de Olefinas por Metalocenos.....	17
Fig. 6	Reacción Entre el Metaloceno y Sílice y su Posterior Conversión a Especie Catalítica al Reaccionar con MAO	20
Fig. 7	Clasificación de Tamices Moleculares.....	22
Fig. 8	Evolución del Tamaño de Poro de Tamices Moleculares en Función del Tiempo.....	23
Fig. 9	Esquema de Síntesis del INT-MM1.....	25
Fig. 10	Modelo del INT-MM1.....	28
Fig. 11	Distribución de Poros del INT-MM por el Modelo de B.J.H.....	29
Fig. 12	Esquema de Línea de Vacío-Gas Inerte.....	41
Fig. 13	Recipiente Schleck.....	42
Fig. 14	Caja Seca.....	43
Fig. 15	Equipo de Destilación del Solvente.....	44
Fig. 16	Esquema de Calcinación de Sólidos Mesoporosos INT-MM1.....	46
Fig. 17	Esquema de Calcinación de INT-MM1 Impregnado con Óxido de Magnesio.....	49
Fig. 18	Reactor de Polimerización Autoclave Parr con Controlador de Temperatura y Transductor de Presión Parr.....	50
Fig. 19	Advance Melt Flow System, Marca Ray-Ran, Modelo 5 MPCA.....	54

	Contenido	Pág
Fig. 20	Actividad Catalítica de Cada Método de Preparación en Función de los Catalizadores Metalocénicos.....	59
Fig. 21	Rango de Temperatura de Fusión a $h_{1/2}$ en Función del Complejo Metalocénico.....	67
Fig. 22	Porcentaje de Cristalinidad en Función del Complejo Metalocénico.....	67
Fig. 23	Comportamiento de la Actividad en Función del Complejo Metalocénico.....	71
Fig. 24	Mecanismo de Desactivación Molecular.....	71
Fig. 25	Comportamiento de la Actividad en Función del Material de Soporte.....	72
Fig. 26	Comportamiento de la Actividad en Función del Volumen de Poro del Material de Soporte.....	74
Fig. 27	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2TiCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	85
Fig. 28	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2TiCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	85
Fig. 29	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2ZrCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	86
Fig. 30	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2ZrCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	86
Fig. 31	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2HfCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	87
Fig. 32	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2HfCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	87
Fig. 33	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de $Cp_2^*ZrCl_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	88
Fig. 34	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de $Cp_2^*ZrCl_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	88

	Contenido	Pág
Fig. 35	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	89
Fig. 36	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de $\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 1.....	89
Fig. 37	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2HfCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 2.....	90
Fig. 38	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2HfCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 2.....	90
Fig. 39	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 2.....	91
Fig. 40	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 2.....	91
Fig. 41	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 3.....	92
Fig. 42	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 3.....	92
Fig. 43	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de $\text{Et(Ind)}_2\text{Cl}_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 3.....	93
Fig. 44	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de $\text{Et(Ind)}_2\text{Cl}_2$ soportado sobre INT-MM1 por el Método 3.....	93
Fig. 45	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2ZrCl_2 soportado sobre Hidrotalcita por el Método 1.....	94
Fig. 46	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2ZrCl_2 soportado sobre Hidrotalcita por el Método 1.....	94
Fig. 47	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2ZrCl_2 soportado sobre SiO_2 por el Método 1.....	95
Fig. 48	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2ZrCl_2 soportado sobre SiO_2 por el Método 1.....	95
Fig.49	Termograma del proceso de calentamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2ZrCl_2 soportado sobre INT-MM1 impregnada con MgO	96

	Contenido	Pág
Fig. 50	Termograma del proceso de enfriamiento para el polímero obtenido a partir de Cp_2ZrCl_2 soportado sobre INT-MM1 impregnada con MgO	96
Fig. 51	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2TiCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.....	97
Fig. 52	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.....	97
Fig. 53	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2HfCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.....	98
Fig. 54	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.....	98
Fig. 55	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.....	99
Fig. 56	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2HfCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 2.....	99
Fig. 57	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 2.....	100
Fig. 58	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 3.....	100
Fig. 59	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 3.....	101
Fig. 60	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre Hidrotalcita por el Método 1.....	101
Fig. 61	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre Silice por el Método 1.....	102
Fig. 62	Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 Impregnado con MgO	102

III. INDICE DE TABLAS

	Contenido	Pág
Tabla 1	Comparación de Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta y Metalocenos..	14
Tabla 2	Evaluación del Método de Heterogeneización Directa (Método 1)...	58
Tabla 3	Evaluación del Método de Heterogeneización Directa (Método 2)...	58
Tabla 4	Evaluación del Método de Heterogeneización de Una Fase (Método 3).....	59
Tabla 5	Contenidos Metálicos Presentes en los Catalizadores Soportados Empleando el Método 1.....	62
Tabla 6	Contenidos Metálicos Presentes en los Catalizadores Soportados Empleando el Método 2.....	62
Tabla 7	Contenidos Metálicos Presentes en los Catalizadores Soportados Empleando el Método 3.....	63
Tabla 8	Propiedades Térmicas de los PE Preparados por el Método 1.....	64
Tabla 9	Propiedades Térmicas de los PE Preparados por el Método 2.....	64
Tabla 10	Propiedades Térmicas de los PE Preparados por el Método 3.....	65
Tabla 11	Rangos de Temperatura de Fusión.....	66
Tabla 12	Evaluación de la Heterogeneización Sobre el Sistema Cp_2ZrCl_2	69
Tabla 13	Propiedades Térmicas de los PE Preparados Sobre Diferentes Soportes.....	75
Tabla 14	Rangos de Temperatura de Fusión a $h_{1/2}$ para los Diferentes Soportes.....	76

III. LISTA DE SÍMBOLOS Y ABREVIATURAS

BET	Modelo de Brunauer, Emmet y Teller
BHJ	Modelo de Barrer, Joiyner y Dalla
c	Concentración
CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido
Cp	Ciclopentadienilo
Cp*	Penta-metil-ciclopentadienilo
ρ	Densidad
DPM	Distribución de Pesos Moleculares
g PE	Gramos de Polietileno
IF	Indice de Fluidez
M	Molaridad
MAO	Metilaluminoxano
Me	Metil
MMAO-4	Metilaluminoxano Modificado
Mt	Metal de Transición (Zr, Ti, Hf)
Mv	Peso Molecular Viscosimétrico
$[\eta]$	Viscosidad Intrínseca
η_{sp}	Viscosidad Específica
η_r	Viscosidad Relativa
η_{red}	Viscosidad Reducida
η_{inh}	Viscosidad Inherente
P	Presión de Operación
PE	Polietileno
PEAD	Polietileno de Alta Densidad
PEBD	Polietileno de Baja Densidad
PELBD	Polietileno Lineal de Baja Densidad
psi	Libras por Pulgadas Cuadradas
rpm	Revoluciones por Minuto
T	Temperatura de Operación

T_f	Temperatura de Fusión
T_c	Temperatura de Cristalización
t	Tiempo de Caída de la Solución
t₀	Tiempo de Caída del Solvente
V	Volumen de Solvente
X_c	Porcentaje de Cristalinidad

1. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

La producción de poliolefinas tales como polietileno (PE) o polipropileno (PP) y sus copolímeros aumenta continuamente debido a las sobresalientes propiedades de sus productos y a la gran versatilidad de usos y piezas finales que se elaboran con estos materiales. Ellos son comúnmente aplicados como material de embalaje, láminas, fibras, así como componentes para la industria automotriz y eléctrica.

Con base en la demanda global de poliolefinas, se predice que su producción para el año 2005 se ubique en 65 millones de toneladas, lo cual constituirá el 55% de la producción total de plásticos y de esa cifra una importante fracción corresponderá al polietileno en sus diversas formas^[1].

En los procesos de polimerización del etileno los sistemas catalíticos juegan un rol clave, por esta razón, junto a la enorme magnitud del negocio del PE es posible justificar la continua mejora mediante avances tecnológicos en el campo catalítico. La búsqueda de nuevos catalizadores está dirigida por el deseo de obtener un control superior sobre las propiedades de los polímeros resultantes y de esta manera establecer las condiciones óptimas para su procesabilidad y así generar un plástico con las características requeridas para su aplicación como producto final.

El estudio de los metallocenos como catalizadores altamente eficientes en la polimerización de olefinas ha recibido considerable atención desde su descubrimiento por Kaminsky y Sinn. Usando estos catalizadores homogéneos altamente activos es posible producir poliolefinas con estructuras, estereoquímica y con distribución del peso molecular únicas. Sin embargo, los catalizadores homogéneos presentan desventajas con relación a su aplicación para uso industrial, particularmente en lo concerniente a procesos en fase gaseosa. Un paso para superar este problema consiste en la heterogeneización de estos catalizadores soportándolos en determinadas superficies.

Soportes basados en sílice han sido los preferidos para la inmovilización del metaloceno. Además de proporcionar el control de la morfología del polímero, los materiales de soporte basados en sílice pueden ser usados para inmovilizar agentes activos debido a que poseen elevada área superficial interna, alta porosidad, tamaño de poro controlable así como la variabilidad entre la concentración y fuerza de los grupos hidroxilos y enlaces silanoles^[2].

Existen diferentes métodos de inmovilización que pueden ser clasificados en tres categorías: adsorción directa del metaloceno en el soporte, modificación química del soporte con metilaluminoxano (MAO) antes de la impregnación con el metaloceno, o la inmovilización de una solución metaloceno/MAO sobre el soporte.

Por lo anteriormente expuesto es evidente la necesidad de determinar con mayor precisión las potencialidades de estos sistemas. Evaluar la efectividad de los métodos de heterogeneización sobre un soporte mesoporoso novedoso desarrollado por PDVSA-Intevep conocido como INT-MM1, permitirá mostrar el potencial de este tipo de soporte en la producción de poliolefinas, ya que este material ha tenido exitosas aplicaciones en otros ámbitos y se requiere ampliar su rango de usos, como es el caso del desempeño de este material en el área de catálisis de polimerización, área en la cual no ha sido explotado aún y que, debido a las bondades del soporte, luce muy prometedora esta investigación. Además se pretende determinar el mejor método para la inmovilización del metaloceno a ser aplicado para optimizar las funciones de este soporte.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivo General

- Preparar sistemas catalíticos metalocénicos soportados en una matriz del tipo mesoporosa y su posterior evaluación en reacciones de polimerización de etileno.

2.2. Objetivos Específicos

- Adquisición de conocimientos y destrezas fundamentales relacionadas con la polimerización de etileno.
- Preparación de catalizadores metalocénicos soportados, empleando el sólido mesoporoso denominado INT-MM1.
- Evaluación de efectividad de métodos de heterogeneización mediante reacciones de polimerización de etileno.
- Extensión del mejor método de heterogeneización para la elaboración de catalizadores metalocénicos sobre otros soportes y su evaluación mediante reacciones de polimerización de etileno.

3. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

3.1. Polietileno

El Polietileno es producido por la polimerización del etileno (C_2H_4) usando calor y presión en presencia de catalizadores. Es un material termoplástico y semicristalino que puede tener estructuras lineales o ramificadas.

El polietileno ha sufrido a lo largo de la historia grandes cambios tecnológicos que le han permitido sobrevivir en un mundo fuertemente competitivo adaptándose a las nuevas exigencias del mercado. Desde el primer polietileno descubierto por ICI (Imperial Chemical Industries, Ltd.) durante los años 30 del siglo XX, hasta las últimas resinas fabricadas con los modernos metalocenos, un gran desarrollo tecnológico ha sido generalmente acompañado de una modificación estructural en la cadena principal del polímero. Así se han originado los diferentes tipos de polietilenos actualmente disponibles en el mercado: PEBD (Polietileno de baja densidad), PEAD (Polietileno de alta densidad), y PELBD (Polietileno lineal de baja densidad), sus estructuras se muestran en la Fig. 1. La estructura molecular de cada uno de los polietilenos les confiere una serie de características y propiedades que le hacen adecuado para determinadas aplicaciones.

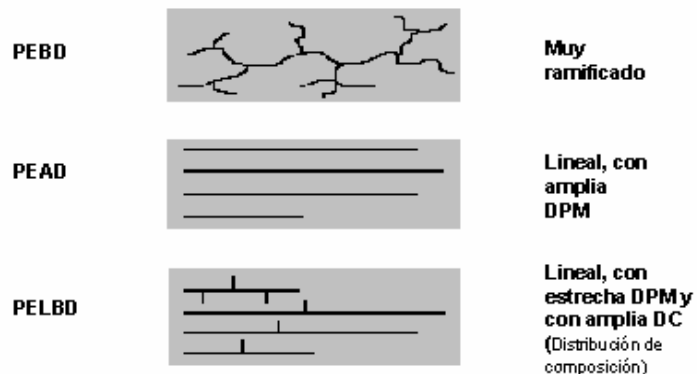


Figura 1. Estructura del PEBD, PEAD y PELD

Los polietilenos con densidades entre 0,920 y 0,935 g/cc y temperatura de fusión de 110 °C son referidos como polietilenos de baja densidad (PEBD), los cuales son polímeros ramificados obtenidos mediante la polimerización vía radicales libres, a altas presiones. Siendo menos flexible, muy ligero y buen aislante, conforma la materia prima para elaborar paquetes de productos, bolsas, tuberías y tubos, contenedores industriales entre otros.

El polietileno que tiene densidad entre 0,940 y 0,960 g/cc y temperatura de fusión de 135 °C se conoce como polietileno lineal de alta densidad (PEAD), que principalmente se define como una cadena lineal muy poco ramificada, con características físicas tales como elevada cristalinidad (lo cual determina alta rigidez, dureza y resistencia al impacto), buena resistencia química y térmica, con impermeabilidad superior a los otros tipos de polietileno. Estos productos son utilizados principalmente como contenedores (botellas, envases plásticos, tanques), productos de molde-inyección (utensilios domésticos, juguetes, contenedores de comida), películas, bolsas, cables coaxiales, conductores y de comunicación, entre otros productos.

El polietileno lineal de baja densidad (PELBD) se obtiene polimerizando el etileno con α -olefinas. Se trata de un polímero con ramificaciones cortas, cuyas temperatura de fusión y resistencia al agrietamiento sean superiores a las del polietileno de baja densidad; tiene una densidad entre 0,920-0,940 g/cc y temperatura de fusión de 122 °C^[3].

3.1.1. Procesos de Polimerización del Etileno

Los diversos tipos de polietileno se fabrican en una serie de procesos que se pueden clasificar atendiendo al medio en el que transcurre la polimerización, en procesos de suspensión, procesos en dilución, procesos en fase gas y, por último procesos a alta presión. En esta sección sólo se hará mención de las tres primeras técnicas, las cuales se emplean para la polimerización de etileno a baja presión y para

la producción de polietileno lineal de baja densidad cuando se añaden comonómeros α -olefínicos al reactor con el objeto de regular la densidad del polietileno obtenido^[4].

3.1.1.1. *Polimerización en Suspensión (Slurry)*

Esta técnica se aplica en fase líquida operando a temperaturas inferiores a la de solubilidad y punto de fusión del polímero en los disolventes hidrocarbonados comúnmente utilizados en el proceso. Este proceso presenta una ventaja que es el control óptimo de la temperatura mientras se lleva a cabo. No obstante, cuando se produce polietileno lineal de baja densidad mediante la copolimerización del etileno con α -olefinas aparecen problemas de disolución e hinchamiento del polímero por el solvente.

3.1.1.2. *Polimerización en Solución*

Este proceso presenta importantes ventajas respecto al anterior, siendo la principal que permite un mayor control de la distribución de pesos moleculares en el polímero y de las variables del proceso ya que la polimerización ocurre en una fase homogénea. La elevada temperatura de polimerización (120-150°C) conduce a altas velocidades de reacción. Sin embargo a estas elevadas temperaturas no pueden producirse con facilidad polímeros de alto peso molecular, además el proceso requiere una mayor recuperación del diluyente.

3.1.1.3. *Polimerización en Fase Gas*

La polimerización en fase gas se lleva a cabo en un reactor de lecho fluidizado al que se alimenta de forma continua un catalizador sólido y una corriente de etileno para retirar el polímero en forma granular. El reactor opera a temperaturas muy por debajo del punto de fusión del polímero y a bajas presiones.

Este proceso libre de disolvente elimina las etapas de destilación, secado y recuperación del disolvente, con la consecuente reducción de los costos de operación y consumo de energía.

En resumen se pueden mencionar los beneficios que presenta el proceso:

- ✓ Bajo costo de inversión de capital y operación
- ✓ Poco consumo de energía y espacio
- ✓ Incremento del grado de flexibilidad del proceso
- ✓ Significativa reducción en la producción de desechos y purgas del reactor

3.2. Catalizadores para la Polimerización del Etileno

3.2.1. Catalizadores Ziegler-Natta

Como se mencionó anteriormente, a partir de los años 1930 se inicia la producción del polietileno, el cual era un polímero de baja densidad, con una estructura altamente ramificada y producido bajo presiones extremadamente altas. Durante los años 1950 investigaciones conducidas por Ziegler y Natta en Europa y dos compañías petroleras en Estados Unidos alcanzaron el descubrimiento de tecnología para producir polietileno de alta densidad basado en el uso de catalizadores de metales de transición a partir de etileno a baja presión y temperaturas cercanas a la ambiental^[3].

De este modo se inicia el desarrollo de los catalizadores Ziegler-Natta marcando una nueva época en la polimerización de α -olefinas y trayendo como consecuencia ciertas ventajas sobre los métodos previamente usados, dentro de las cuales se encuentran:

- Obtención de polímeros lineales, ya que los hidrógenos no se abstraen de la cadena de crecimiento debido a que los intermediarios producidos están estabilizados por el catalizador.

- La polimerización es totalmente estereoespecífica (propileno).
- Producción de polímeros con puntos de fusión mayores que los obtenidos por los métodos anteriores, lo cual los hace más utilizables comercialmente^[5].

3.2.1.1. Desarrollo de Catalizadores Ziegler-Natta

Como se señaló precedentemente los catalizadores Ziegler-Natta están basados en un compuesto de un metal de transición (generalmente TiCl_4) en conjunto con un alquil aluminio (AlEt_3) que actúa como un cocatalizador. Estos catalizadores se caracterizan por ser heterogéneos, es decir actúan a través de un soporte. Es así como los primeros catalizadores tenían un soporte basado en TiCl_3 lo que le daba ciertas características a su actividad y a su morfología.

Las interacciones electrónicas del soporte sobre el catalizador, así como la presencia de compuestos orgánicos que interactúan con el catalizador en el soporte permiten variar el desempeño del catalizador, por lo que se han ido descubriendo nuevas generaciones de catalizadores dependiendo del soporte y de los compuestos que se le agregan. Estas nuevas generaciones permitieron aumentar drásticamente la actividad de los catalizadores así como ir modificando la estereoespecificidad y la morfología. Así se llegó a catalizadores de tercera generación donde se logran altas actividades por la elección de MgCl_2 como soporte para haluros de titanio. Dicho soporte, permitió un acceso más eficiente a los átomos del material de transición, promovió la coordinación de la molécula de monómero con el Ti debido a la menor electronegatividad de MgCl_2 con respecto al TiCl_3 y evitó su posterior eliminación del polímero debido a que el MgCl_2 es un material inerte que puede ser dejado en el polímero sin dañar sus propiedades. Sin embargo esta alta actividad no estaba acompañada por una estereoregularidad para el caso del polipropileno, esto se logró solucionar modificando los componentes del sistema catalítico $\text{MgCl}_2\text{-TiCl}_4$ con una base de Lewis (denominada donador interno de electrones, DI), además de agregar

una cantidad de base de Lewis en la polimerización denominado donador externo (DE) y también un cocatalizador en compañía del alquil-aluminio (AlR_3).

Desde el inicio de la comercialización de poliolefinas, se ha producido una evolución sostenida en los procesos de síntesis dado por el desarrollo de los catalizadores y las innovaciones tecnológicas en el área. Esta evolución ha traído como consecuencia la simplificación de los procesos, variedad en el producto y la disminución de los costos de operación; así se tienen diferentes generaciones de procesos dependiendo de los avances logrados en los sistemas catalíticos^[6].

Los catalizadores Ziegler-Natta, se caracterizan básicamente como sistemas de múltiples sitios catalíticos. A partir de los años 50, nuevos compuestos de tipo organometálicos (metalocenos) comenzaron a aparecer como precursores catalíticos para la polimerización de olefinas. Estos a diferencia de los catalizadores Ziegler-Natta se caracterizan por ser de sitio único lo que establece marcadas divergencias entre los productos resultantes de estos dos tipos de catálisis.

3.2.2. Catalizadores Metalocénicos

Los metalocenos son compuestos de coordinación organometálicos en los cuales los metales de transición están unidos a dos ligandos del tipo ciclopentadienilos (Cp), en su forma inicial, en una estructura tipo *sandwich* (Figura 2a), o a otros grupos diferentes de uno a más anillos de cinco átomos de carbono sustituidos, tales como indenil, fluorenil, en coordinación η^5 con el átomo metálico (Figura 2b), así como es posible el complejo *semi-sandwich* o mono Cp (Figura 2c) y el pentano-metil-ciclopentadienil ($\text{C}_5\text{Me}_5 = \text{Cp}^*$) (Figura 2d)^[7].

El primer complejo metalocénico estudiado fue el ferroceno, cuya estructura fue resuelta en 1952 por Wilkinson y Fisher, el cual consiste en un átomo de hierro centrado entre dos grupos ciclopentadienilos planares^[7].

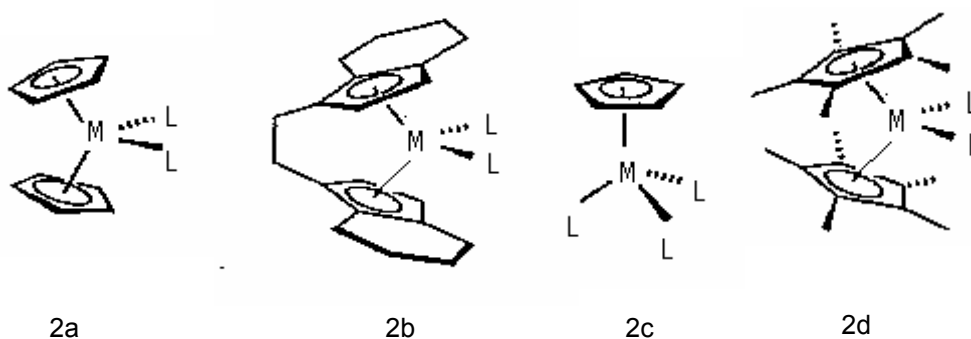


Figura 2. Complejos Metalocénicos

En un estudio posterior en 1976, Kaminsky y Sinn, dan a conocer la actividad del catalizador metalocénico del tipo Cp_2ZrCl_2 , empleándolo en la polimerización del etileno, en conjunto con el trimetilaluminio como cocatalizador. Al introducir accidentalmente pequeñas cantidades de agua al sistema, se observó un gran aumento en la actividad catalítica del mismo, favoreciéndose la formación del polímero deseado. Posteriormente se demostró, que este aumento en la actividad se debía a la formación de oligómeros de aluminio a partir de la hidrólisis controlada del trimetil aluminio con sales hidratadas, lo cual condujo a la formación de un producto de alto peso molecular que llamaron metilaluminoxano ó MAO^[8].

Durante mucho tiempo esta nueva clase de compuestos no tuvo un impacto significativo a escala industrial a pesar de su versatilidad.

Kaminsky y Sinn fueron los primeros en reportar que el zirconoceno activado con MAO presentaba una alta actividad en la polimerización del etileno por prolongados períodos de tiempo, sin embargo era incapaz de polimerizar olefinas proquirales como el propileno con alta estereoregularidad, produciendo solamente polipropileno (PP) atáctico. Esta desventaja fue posteriormente superada cuando Ewen y Britzinger, descubrieron que variando los ligandos alrededor del centro metálico y utilizando metallocenos puenteados se podían obtener diferentes estereoestructuras del PP^[7].

Los catalizadores metalocénicos permiten la síntesis de casi todos los tipos de polímeros estereoregulares. La estereoregularidad del polímero producido con el catalizador metalocénico está directamente relacionada con la simetría de los ligandos, conectados al catión del metal de transición. La simetría de una molécula puede estar definida por la simetría de los elementos que la molécula contiene.

3.2.2.1. Estructura del Catalizador Metalocénico

Los complejos metalocénicos consisten de un metal de transición del grupo IV, usualmente Zr, Ti, Hf, enlazados a ligandos ciclopentadienilo (Cp), fluorenil, indenil ó sus estructuras sustituidas ^[7].

Cuando los dos ligandos ciclopentadienilos (Cp) están sin enlazar entre ellos el metaloceno no es estereorígido y tiene una simetría según la teoría de grupo C_{2v} (la cual se refiere a un plano de simetría en la molécula). Cuando los ligandos están enlazados entre sí resulta un metaloceno estereorígido (llamado un ansa-metaloceno). Esta molécula puede tener una simetría C_1 , C_2 o C_s , donde una molécula simétrica C_s tiene un plano de simetría y no es quiral ^[7].

Varias modificaciones a estos catalizadores se han realizado con el objetivo de obtener sistemas homogéneos con alta actividad y muy buena estereoselectividad.

La estructura de los metalocenos controla la orientación de la inserción del monómero en sitio activo, dependiendo de la orientación del monómero con respecto al metaloceno, se va a obtener el polímero con distintas geometrías o disposiciones en el espacio, manejando de este modo su estereoregulación.

Las modificaciones a estos catalizadores incluyen distintos tipos de ligandos, el tamaño de éstos y la presencia de puentes ligados a los dos anillos que dan al catalizador mayor rigidez y varían la apertura del anillo. Se ha visto que los ligandos voluminosos aumentan el impedimento estérico para la coordinación del monómero. Esto promueve una discriminación en la orientación favoreciendo inserciones donde la repulsión entre los sustituyentes del monómero (por ejemplo el grupo metil en el

propileno) de la última unidad insertada entre este y los ligandos sea minimizada. Por otro lado la presencia de grupos sustituyentes voluminosos dificulta la aproximación del monómero, reduciendo la velocidad de propagación, traducándose en una disminución de la actividad catalítica. Además, la presencia de sustituyentes dadores de electrones (como el grupo metil por ejemplo) sobre los anillos aromáticos promueve un aumento en la actividad catalítica. Existen trabajos donde se estudia el efecto de los grupos sustituyentes en la densidad electrónica del metal de transición y en el desempeño del mismo. Así, un aumento en la densidad electrónica incrementa la velocidad de polimerización y la de transferencia de cadena, por otro lado se sabe que una baja en la estereoespecificidad está asociada a un aumento en la densidad electrónica del metal de transición.

El efecto de los grupos sustituyentes, como por ejemplo Me, Et, etc, en el grupo ciclopentadienil fue estudiado en la polimerización de polietileno. Se verificó que los grupos voluminosos producen una desactivación menor en la reacción en función del tiempo. De acuerdo con otro estudio, los efectos electrónicos son más importantes que los efectos estéricos, pero a medida que los grupos sustituyentes se tornan más voluminosos los efectos estéricos comienzan a predominar sobre los primeros. El balance entre efectos estéricos y electrónicos de los sustituyentes determina el aumento o disminución en la actividad debido a la estabilización de la especie propagante ^[6].

3.2.3. Comparación Entre los Catalizadores Ziegler-Natta y Metallocenos

La principal diferencia entre los catalizadores metallocénicos y los catalizadores convencionales Ziegler-Natta es la distribución de los centros activos. Los catalizadores Ziegler-Natta son heterogéneos y tienen muchos tipos de sitios activos, en los que cada centro va a tener una posibilidad diferente para interactuar con las moléculas del monómero, esto se traduce en que algunos de estos sitios son más estereoespecíficos que otros, es decir, algunos son más accesibles a la entrada del

monómero para coordinación y posible polimerización, generando poco control en la microestructura de la cadena polimérica y en el peso molecular.

En contraste los metallocenos son homogéneos, por lo que cada sitio activo tiene aproximadamente la misma energía y por ende la misma actividad con respecto al ataque del monómero, resultando en un producto uniforme, y con el metalloceno apropiado, se puede obtener un producto altamente estereoregular con α -olefinas proquirales.

Estas características del metalloceno permiten predecir las propiedades de las poliolefinas resultantes a través del conocimiento del catalizador, pudiendo también controlarse la distribución de pesos moleculares del polímero resultante, el contenido de comonómero utilizado y la tacticidad, por medio de la escogencia de las correctas condiciones del reactor ^[9].

A la vez se tiene que con el uso de los metallocenos se obtiene un mayor control de las propiedades físicas tales como resistencia a altas temperaturas, la dureza, la resistencia al impacto y la transparencia. El desplazamiento hacia las propiedades específicas, se logra no solo con la modificación de la distribución de pesos moleculares, sino también con la introducción de cadenas ramificadas lo cual incrementa la complejidad comercial del polietileno.

A continuación se presenta un cuadro comparativo entre los sistemas catalíticos Ziegler-Natta y metallocenos (Tabla 1).

3.3. Cocatalizador

Los cocatalizadores son los activadores de los precursores catalíticos para la polimerización. Los primeros activadores para la polimerización de olefinas fueron los compuestos de alquilaluminio, y los cloruroalquilaluminio, los cuales son componentes importantes en la catálisis heterogénea clásica en la polimerización con

catalizadores Ziegler-Natta. A principios de 1960, los alquilaluminoxanos mostraron ser efectivos en la polimerización de monómeros tales como oxiranos^[10].

Tabla N° 1: Comparación de Sistemas Catalíticos Ziegler-Natta y Metalocenos^[6]

<i>Propiedades</i>	<i>Ziegler-Natta</i>	<i>Metaloceno</i>
Característica del catalizador	Multisitio	Sitio único
Cocatalizador	Alquilo de aluminio	Alquil-aluminoxano
Donadores de electrones	Internos y externos	No necesita
Distribución del peso molecular en el producto	Amplia	Estrecha
Longitud de cadena	No uniforme	Uniforme
Problema en el reactor	No presenta	Presenta

Los aluminoxanos son todas aquellas especies que tienen al menos dos átomos de aluminio unidos entre sí a través de un puente de oxígeno, generalmente son obtenidos por la reacción de un alquil de aluminio con agua, y además a partir de la combinación de un alquil aluminio con sales hidratadas tales como el sulfato de cobre pentahidratado, en condiciones controladas de temperatura y tiempo de reacción.

Los catalizadores homogéneos descritos por Breslow y Natta en 1955 basados en metalocenos ($\text{Cp}_2\text{TiCl}_2/\text{AlR}_2\text{Cl}$, con $\text{Cp} = \eta^5\text{-ciclopentadienilo}$ y R alquilo) apenas polimerizaban etileno con bajas actividades ($2,5\text{-}10 \text{ Kg PE}/(\text{molTi}\cdot\text{h}\cdot\text{atm})$)^[11].

En 1980 Kaminsky y Sinn verificaron que la adición de agua al sistema $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{AlMe}_3$ generaba un aumento significativo en la actividad del sistema, debido a la formación de metilaluminoxano (MAO), de esta manera nace el concepto

de una sustancia que actúe como cocatalizador dentro de las reacciones de polimerización catalítica.

El MAO es el aluminoxano más utilizado como cocatalizador. Es una mezcla de diferentes oligómeros que forman asociaciones con un peso molecular entre 1000-1300 g mol^{-1} , el cual es determinado crioscópicamente en benceno.

Algunas estructuras han sido propuestas para el MAO las cuales incluyen cadenas lineales unidimensionales (Fig. 3a) o anillos cíclicos que pueden ser estructuras bidimensionales (Fig. 3b) o *clusters* tridimensionales (Fig. 3c). La estructura del MAO puede depender entre otras de las siguientes variables como: condiciones de síntesis, métodos de aislamiento y solvente utilizado.

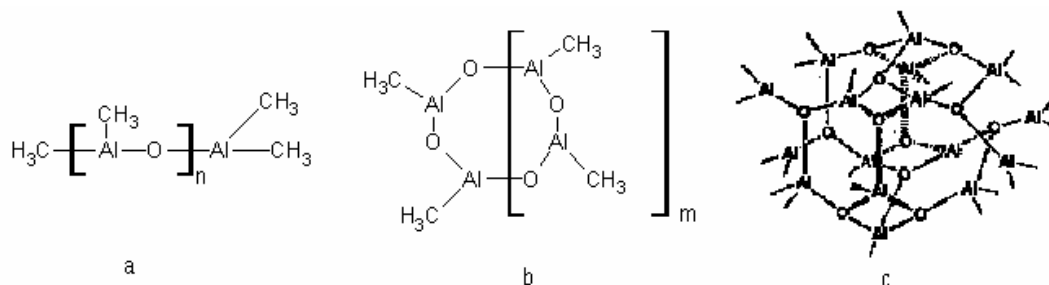


Figura 3. Estructuras Propuestas de MAO

El rol del MAO es generalmente la alquilación del metaloceno, activación del complejo metilado por remoción del halógeno y estabilización del complejo catiónico activo resultante. Así mismo MAO debe ser una especie no coordinante de manera de no competir con el monómero olefínico para la coordinación del catión del metal de transición y también ser químicamente estable de forma tal de no reaccionar con la especie altamente reactiva que se forma a partir del metaloceno ^[12]. En la Figura 4 se observa la reacción entre MAO y el metaloceno generando especies activas.

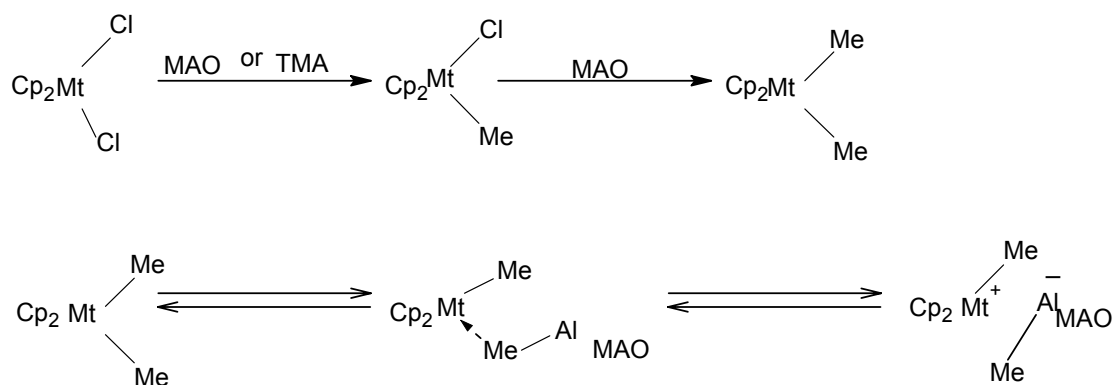


Figura 4. Reacción Entre MAO y Metaloceno

El MAO también actúa como agente purificador removiendo las impurezas del medio, particularmente agua u oxígeno en el medio de reacción.

El MAO convencional tiene una baja solubilidad en solventes alifáticos además de una baja estabilidad cuando es almacenada en solución, siendo ambas características considerables limitantes en su utilidad. Por esta razón, aparece el metilaluminoxano modificado (MMAO), el cual es elaborado por Akzo-Nobel mediante la hidrólisis controlada de una mezcla de trimetilaluminio (TMA) y triisobutilaluminio (TIBA). Este cocatalizador supera en cierto grado las dificultades del MAO convencional, además de ser eficaz en reacciones de polimerización y fabricado a menor costo que el MAO^[13].

3.4. Mecanismo de Polimerización de Olefinas por Metalocenos

Si bien se han propuesto dos mecanismos para la polimerización de olefinas vía metalocenos, el mecanismo monometálico, en donde la olefina se coordina en un sitio vacante del metal y el cocatalizador participa únicamente en la iniciación de la cadena, es el más aceptado. El mecanismo bimetalico, donde tanto el metal como el

cocatalizador participan en la iniciación de la cadena y su propagación, prevalece más en los complejos de haluros de metales de transición.

En el paso de iniciación de la reacción de polimerización de olefinas por metallocenos el cocatalizador MAO convierte el catalizador en una especie activa por la formación de un catión alquilado del metal de transición. Seguidamente la olefina es insertada al complejo catalítico (Fig. 5a).

La propagación consiste en la repetición de la inserción en cortos períodos de tiempo, construyendo así la cadena polimérica (Fig 5b)^[14].

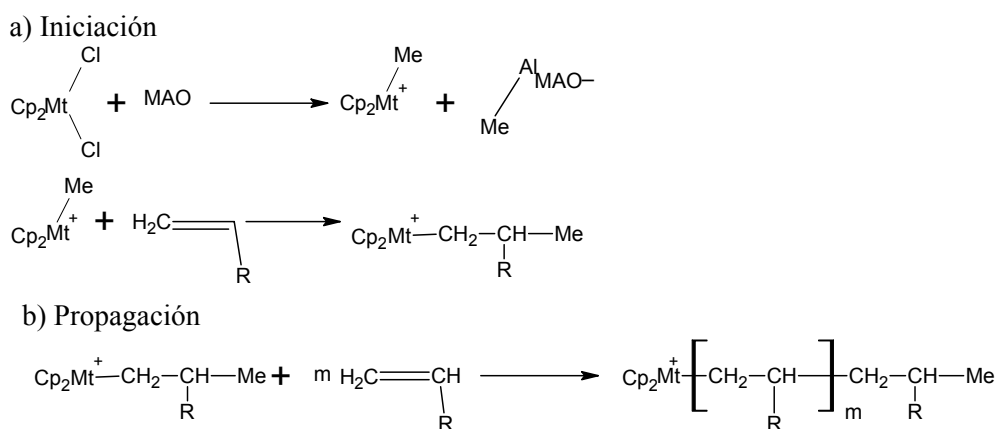


Figura 5. Mecanismo de Polimerización de Olefinas por Metalocenos

3.5. Catalizadores Metalocénicos Soportados

El descubrimiento de los sistemas catalíticos homogéneos comprendido por metallocenos y metilaluminoxano (MAO) abre una nueva era en el mundo de las poliolefinas. Estos catalizadores pueden combinar altas actividades con excelentes valores de estereoregularidad en la polimerización estereoespecífica de α -olefinas permitiendo además el control del peso molecular.

Sin embargo, a pesar de las grandes ventajas ganadas por la llegada del catalizador metalocénico homogéneo para la homo- y co-polimerización, existen

problemas asociados con la manufactura del polímero en solución, la necesidad de muy altas cantidades de MAO y la falta de control de la morfología del producto. Además, los procesos industriales de polimerización existentes funcionan con catalizadores heterogéneos, particularmente en lo concerniente a fase gas y *slurry*^[15].

Por consiguiente para superar estas dificultades muchos investigadores han estudiado la heterogeneización de los catalizadores metallocénicos por la inmovilización de las especies activas sobre soportes adecuados. La selección correcta del material de soporte así como la selección de propiedades adecuadas (tamaño de poro, área superficial, composición química de la superficie) son factores importantes que influyen la inmovilización del catalizador metallocénico. Óxidos inorgánicos, polímeros finamente divididos y otros materiales de gran área superficial se han usado como soporte. Los principales soportes inorgánicos usados han sido sílice, alúmina y compuestos de magnesio. Sin embargo han sido investigados otros materiales poco comunes tales como: ciclodextrina, poliestireno y arcillas, pero así mismo se tienen las zeolitas que han causado mucho interés como soportes para catalizadores de sitio único^[16].

Catalizadores soportados hacen posible el control de la morfología, pueden ser utilizados en procesos fase gas y pueden permitir el uso de menos MAO, mientras aún ofrecen fácil control de las propiedades del polímero por variación del ligando.

Uno de los primeros intentos en heterogeneizar un catalizador metallocénico se debió a Slotfeldt-Ellingsen y colaboradores en 1980^[17], los cuales estudiaron la heterogeneización del titanoceno sobre sílice gel, empleando para la activación los cocatalizadores tradicionales Ziegler-Natta $AlEt_nCl_{3-n}$, sistema catalítico que resultó no activo para la polimerización de etileno.

Entre las especies catalíticas encontradas con una buena actividad, Soga y col. en 1993 probaron sistemas de metallocenos soportados preparados por la impregnación directa en los soportes. Emplearon catalizadores de zirconio tales como: $Et(IndH_4)_2ZrCl_2$, $i-Pr(Flu)CpZrCl_2$ o Cp_2ZrCl_2 soportados sobre Al_2O_3 o $MgCl_2$

activado con alquilaluminio, encontrando que estos promueven la polimerización de etileno con una actividad aceptable^[18].

Sin embargo estos sistemas catalíticos fueron posteriormente estudiados por el grupo de Kaminaka y Soga, empleando la sílice como soporte, obteniendo sistemas no activos para la polimerización de olefinas.

Estudios posteriores dieron a conocer que esta disminución en la actividad se debía a las diferencias existentes en la acidez de los soportes, es decir, matrices que exhiben una fuerte acidez Lewis y tienden a formar catalizadores activos.

Se ha postulado que los complejos metallocénicos reaccionan con los $-OH$ superficiales de la SiO_2 durante el paso de adsorción, produciendo especies inactivas y ligandos libres.

Las bajas actividades obtenidas en los catalizadores soportados en comparación con los precursores homogéneos fueron atribuidas a la desactivación de la mayoría de los componentes metallocénicos por reacción con algunos sitios hidroxílicos de la superficie de estos soportes especialmente en el caso de la sílice. Intentos para producir catalizadores más activos a través de la deshidroxilación del soporte de sílice no fueron exitosos, puesto que la resultante baja acidez de Lewis no hace esto eficiente para la fijación del metalloceno. Mejores resultados se obtuvieron por tratamiento de la superficie sílice con MAO, para convertir la especie producto de la reacción entre el metalloceno y sílice en una especie catalítica (Fig. 6)^[15].

Algunos tipos de grupos hidroxilos existentes en la superficie de los soportes, conducen a diversos tipos de sitios activos que difieren en conexiones electrónicas y estéricas al soporte. A este respecto, tratamientos químicos y térmicos pueden tener una influencia drástica sobre la naturaleza de los grupos superficiales del soporte y así mismo, sobre el tipo de especies formadas en contacto con el metalloceno^[19].

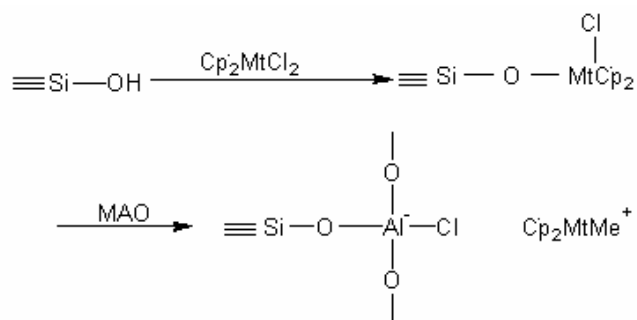


Figura 6. Reacción Entre el Metaloceno y Sílice y su Posterior Conversión a Especie Catalítica al Reaccionar con MAO

La forma rígida del soporte obliga a una desactivación física parcial al impedir o retrasar el acceso del cocatalizador al metaloceno reduciendo así el número de sitios activos y la constante de velocidad de propagación del monómero. Sin embargo, es posible soportar al metaloceno con una desactivación muy limitada cuando el precursor puede ser confinado dentro de los poros del soporte. Por lo tanto el tamaño de cada poro juega un rol determinante en la actividad y en la forma de selectividad^[20].

3.5.1. Métodos de Heterogeneización del Catalizador Metalocénico

El tipo de soporte así como la técnica utilizada para soportar el metaloceno y el MAO tiene una influencia en la conducta del catalizador. Tres técnicas para la inmovilización de metalocenos y MAO han sido propuestas:

1. *Heterogeneización Directa.* Inmovilización del metaloceno sobre el soporte, seguido por contacto con MAO en el reactor de polimerización. El contacto directo del metaloceno y el soporte modifica la conducta de la polimerización dramáticamente.

2. *Impregnación o Heterogeneización Indirecta.* Adsorción del MAO o un alquil-aluminio sobre el soporte seguido por lavado y posterior reacción con el metalloceno. Estos catalizadores son activados por MAO o un alquil-aluminio durante la polimerización y tienen un comportamiento muy similar al sistema homogéneo pero exhiben actividades mucho más bajas.
3. *Catalizadores de Una Fase.* Suspensión del complejo metallocénico con MAO es inmovilizada sobre el soporte, con posterior lavado y filtrado, produciendo un catalizador heterogéneo el cual es activado con una posterior adición de MAO durante la polimerización^[21].

3.6. Tamices Moleculares

Tamiz molecular es aquel material que tiene la propiedad de admitir compuestos químicos, de acuerdo a la capacidad de su superficie interna, en términos de su forma y tamaño, es decir, es aquel sólido poroso con propiedades de adsorción selectivas que tiene la facultad de separar moléculas en función de su tamaño. Este término fue introducido por Mc Bain en el año 1932.

Los tamices moleculares pueden ser fraccionados en tres grandes grupos, los silicatos que contienen las zeolitas y otros metalosilicatos, los fosfatos que contienen los aluminofosfatos (AlPO_4s), galofosfatos (GaPOs), silico aluminofosfatos (SAPOs), y otros metalofosfatos (tales como fosfatos de zinc), y finalmente otros tamices como aluminometilfosfatos (AlMePOs), tamices moleculares octahédricos (OMS), tamices moleculares de carbón (CMS), arcillas, etc. (Fig. 7)^[22].

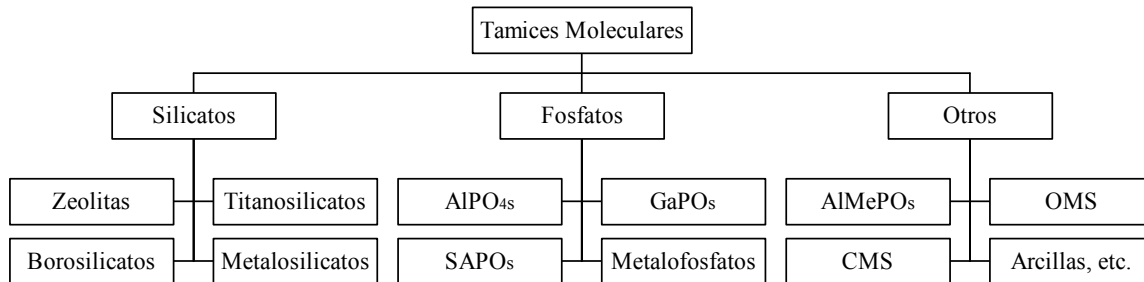


Figura 7. Clasificación de Tamices Moleculares.

3.6.1. Clasificación de los Tamices Moleculares

De acuerdo al tamaño de poro, los tamices moleculares se pueden clasificar de la siguiente manera^[23]:

1. Microporosos (diámetro $< 20 \text{ \AA}$), ultramicroporosos (diámetro $< 7 \text{ \AA}$),
2. Mesoporosos ($20 \text{ \AA} < \text{diámetro} < 500 \text{ \AA}$),
3. Macroporosos (diámetro $> 500 \text{ \AA}$).

3.6.2. Evolución de los Tamices Moleculares

Las zeolitas se emplean ampliamente como catalizadores heterogéneos; sin embargo muchos procesos químicos aún requieren ácidos líquidos como catalizadores. Su reemplazo total por catalizadores sólidos como las zeolitas es frecuentemente prevenido por actividad insuficiente o rápida desactivación de esos materiales. Estos problemas son normalmente relacionados a las limitaciones de difusión a través de los microporos de la zeolita.

Estas razones han motivado a diferentes grupos de investigadores a estudiar y diseñar procedimientos nuevos para lograr expandir el tamaño de los poros en el rango de los meso y macroporosos.

En la figura N° 8 se muestra como ha ido evolucionando la textura porosa hacia materiales que presentan una mayor accesibilidad interna, para ello se muestran los tamices más emblemáticos en este sentido. Por otra parte, al comienzo de los 90 hubo un salto importante para los tamices moleculares en cuanto al diámetro de poro, tal hito de capital importancia en la evolución de los tamices fue introducido por los investigadores de la Mobil en 1991, los cuales descubrieron una nueva familia designada como M41S, hecho que permitió ubicar la porosidad de los tamices moleculares en la región mesoporosa. Este salto está fundamentado en un cambio en la estrategia de síntesis.

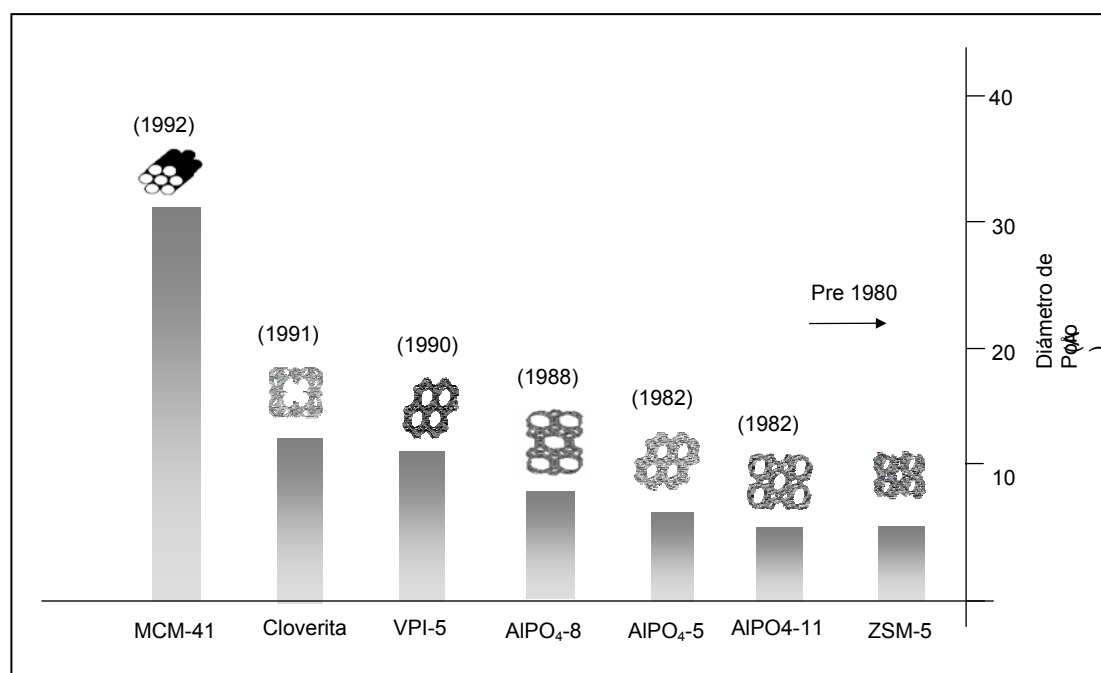


Figura 8. Evolución del Tamaño de Poro de Tamices Moleculares en Función del Tiempo.

Antes de la década de los noventa, la síntesis de tamices moleculares estaba basada en el uso de especies moleculares sencillas, las cuales presentaban una carga neta sobre ellas, generalmente aminas cuaternarias, y alrededor de ellas se estructura, de alguna manera, un conjunto de especies inorgánicas fácilmente condensables entre ellas, para generar una estructura periódica abierta^[22]. La novedad que introdujeron

los investigadores de la Mobil, en el campo de la síntesis de tamices, fue el uso de un templante no molecular sino supramolecular, para moldear el canal del tamiz. Para tal fin se aprovechó la propiedad que tienen algunas moléculas con características tensoactivas (una molécula que consta de una cabeza hidrofílica y una cola hidrofóbica) de autoensamblarse en un medio acuoso, para dar origen a agregados moleculares cuya organización espacial depende de su concentración y de la temperatura. Lo interesante en estas estructuras es que en ellas percolan canales de agua por donde es posible hacer difundir especies inorgánicas hidrolizables y condensables entre ellas, mediante un proceso conocido como sol-gel, la cual conduce a solidificar la parte inorgánica de tal modo que el componente supramolecular orgánico queda atrapado por esta pared orgánica. Luego la parte orgánica puede ser eliminada por algún procedimiento de calcinación o extracción con solvente, dejando de esta manera una estructura inorgánica con unos canales en el dominio de los mesoporosos.

Sin embargo, las interacciones de orden electrostáticas no son las únicas capaces de generar materiales mesoporosos. Otros grupos de investigadores han demostrado que fuerzas de tipo van der Waals y puentes de hidrógeno pueden ser usadas para generar canales mesoporosos, tal tipo de interrelaciones es lo que se podía esperar, por ejemplo en un surfactante cuya cabeza hidrofílica sea no iónica pero con presencia de átomos electrodonantes capaces de establecer puentes de hidrógeno con los ligandos hidroxilo de las especies inorgánicas. Tal sería el caso de un surfactante con un grupo polietoxilado en donde los oxígenos de esos grupos establezcan puentes de hidrógeno con los grupos silanoles de un oligómero de silicio en solución. Esta idea es lo que se ha usado para diseñar el material mesoporoso INT-MM-1 propiedad de PDVSA-INTEVEP, cuyo esquema de síntesis se muestra en la figura N° 9 ^[24].

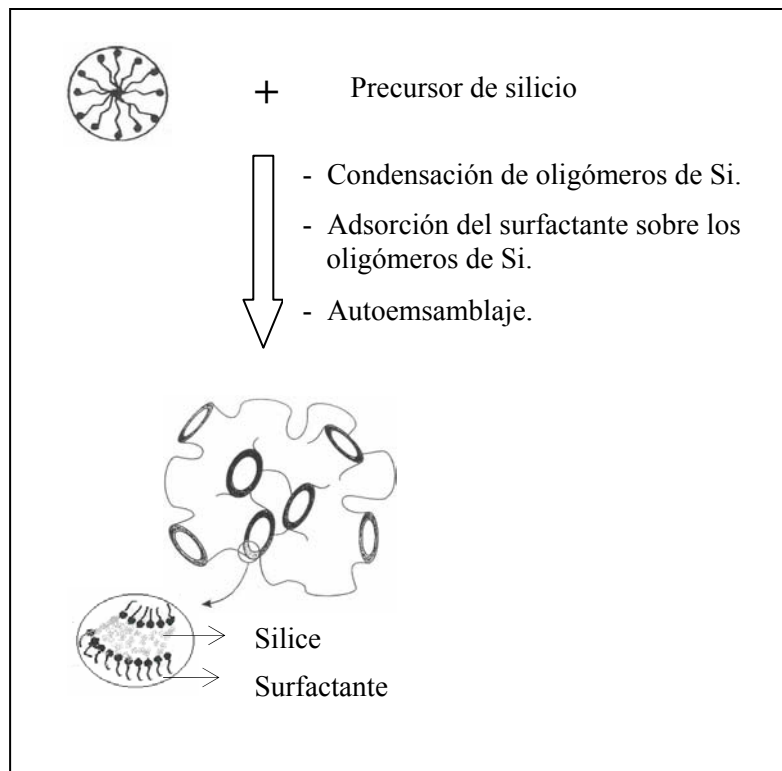


Figura 9. Esquema de Síntesis del INT-MM-1

3.6.3. Aplicaciones de los Materiales Mesoporosos

3.6.3.1. Aplicaciones Catalíticas

Las propiedades físicas de los materiales MCM-41 han hecho que el mismo sea altamente demandado para aplicaciones catalíticas. La elevada área superficial de estos materiales conducen a una alta actividad catalítica. Su gran distribución de tamaño de poros (en relación con las zeolitas) les permite la fijación de complejos de gran actividad, reduce la restricción difusional de los reactivos, y facilita que se lleven a cabo reacciones que involucran moléculas voluminosas. A pesar de la unidimensionalidad de sus canales de poro, el MCM-41 ha sido el foco principal de estudios catalíticos (más que otras estructuras catalíticas como el M41S), debido a su fácil preparación.

El primer estudio catalítico con tamices moleculares mesoporosos se enfocó en materiales MCM-41 metal-sustituidos en los cuales las especies activas fueron incorporadas dentro de la matriz del silicato. Las reacciones estudiadas fueron principalmente las de oxidación y de catálisis ácida. La siguiente etapa del desarrollo del catalizador MCM-41 involucró la deposición de heteroátomos dentro de la superficie de estructura mesoporosa.

A partir del desarrollo del MCM-41, se han establecido una gran variedad de aplicaciones y su campo aún se expande rápidamente. Recientemente, los investigadores se han avocado a la fijación de complejos catalíticamente activos dentro de las paredes del poro de la estructura del MCM-41 para combinar las ventajas de la catálisis homogénea con el soporte de la catálisis heterogénea. Aunque se han llevado a cabo extensos esfuerzos de investigación para explorar las aplicaciones catalíticas de materiales MCM-41 modificados, su uso industrial ha sido hasta ahora limitado. Solo con el tiempo se descubrirán sus aplicaciones y estos se convertirán en sistemas realizables.

Los materiales basados en Al-MCM-41 han sido probados en numerosos procesos de refinación de petróleo.

Otras investigaciones reportadas en la literatura abierta incluyen pruebas de microactividad, oligomerización de propeno, 1-hexeno e isobutileno hidroisomerización e hidrocraqueo de n-hexadecano. El MCM-41 presenta alta selectividad hacia isobutano e isopentanos^[25].

Las aplicaciones catalíticas de los materiales mesoporosos se pueden sintetizar de la siguiente manera:

- ▶ Proceso de Oligomerización Catalítica.
- ▶ Reacciones de Oxidación.
- ▶ Reacciones Ácido-catalíticas.
- ▶ Reacciones de Hidroxilación.

- ▶ Reacciones de Polimerización.
- ▶ Complejos organo-metálicos anclados a silicatos mesoporosos.
- ▶ Proceso catalítico para producir bajos destilados aromáticos.
- ▶ Proceso de conversión de hidrocarburos empleando un material poroso.
- ▶ Producción de lubricantes de alto índice de viscosidad.
- ▶ Producción de lubricantes por Hidrocraqueo y Hidroisomerización.
- ▶ Proceso de Isomerización de Parafinas.
- ▶ Alquilación de isoparafinas y olefinas.
- ▶ Proceso de Alquilación de Aromáticos.
- ▶ Producción de Etilbenzeno.

3.6.3.2. Otras Aplicaciones

A parte de las aplicaciones catalíticas, la familia de materiales mesoporosos ofrece interesantes aplicaciones potenciales. Puede ser usado en separación de membranas, adsorción y aplicaciones electrónicas. A continuación se encuentran estas aplicaciones:

- ▶ Método para separación de sustancias.
- ▶ Dispositivo sensor que contiene materiales mesoporosos cristalinos.
- ▶ Materiales M41S considerando propiedades ópticas no lineales.
- ▶ Método para modificar materiales sintéticos mesoporosos cristalinos sintéticos.
- ▶ Separación mediante (adsorción-absorción) en materiales mesoporosos cristalinos modificados.
- ▶ En celdas solares.
- ▶ Como adsorbentes de agua

3.6.4. Caracterización del Material Mesoporoso INT-MM-1

3.6.4.1. Modelo Fase Esponja

El INT-MM-1 es un material mesoporoso siliceo. Dicho material no es estrictamente mesoporoso ya que posee un volumen de microporos posiblemente sobre esta superficie y canales mesoporosos desordenados o con un arreglo periódico de corto alcance, análogo a la fase esponja de tipo L_3 , como se puede apreciar en la figura 10.

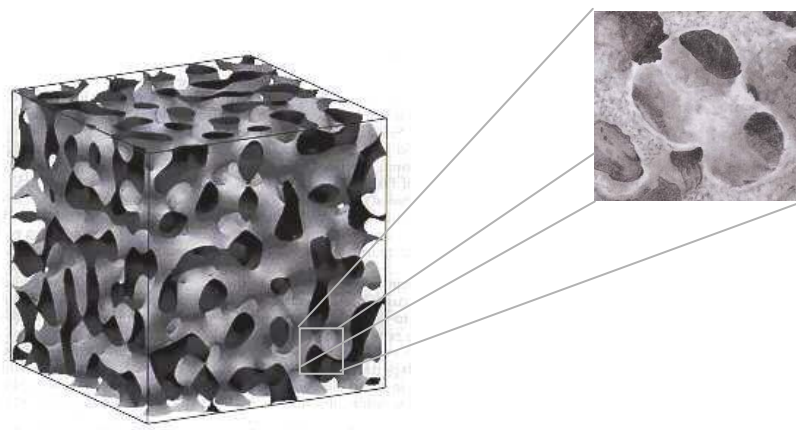


Figura N° 10. Modelo del INT-MM-1

3.6.4.2. Concentración de Hidroxilos en la Superficie del INT-MM-1

A través de estudios de resonancia magnética nuclear de ^{29}Si , se pudo calcular que la concentración de hidróxilos superficial es de $5 \text{ OH}/\text{nm}^2$, muy similar a la de una silica-gel. Por otra parte la misma caracterización da un espesor de pared para el INT-MM-1 alrededor de $2,5 \text{ nm}$ ^[26], la cual es mayor que la reportada para un material análogo como el MCM-41 (1 nm)^[27].

3.6.4.3. Isoterma de Adsorción del Material INT-MM1

El INT-MM-1 presenta una isoterma de adsorción tipo IV, característica de sólidos mesoporosos, a altas presiones relativas se observa muy poca histéresis.

La caracterización del INT-MM1 muestra que este material posee una gran estabilidad en condiciones térmicas, de por lo menos 1000°C y excelentes propiedades texturales, como una amplia área superficial (500-1000) m²/g, la cual puede ser determinada por el modelo de B.E.T (modelo desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller en 1940 para determinar el volumen de la monocapa de adsorción). Por otra parte, posee una distribución homogénea de canales mesoporosos que generan una distribución estrecha de poros con diámetros entre 20 Å- 40 Å, lo cual se puede obtener a través del método de B.H.J (Figura 11).

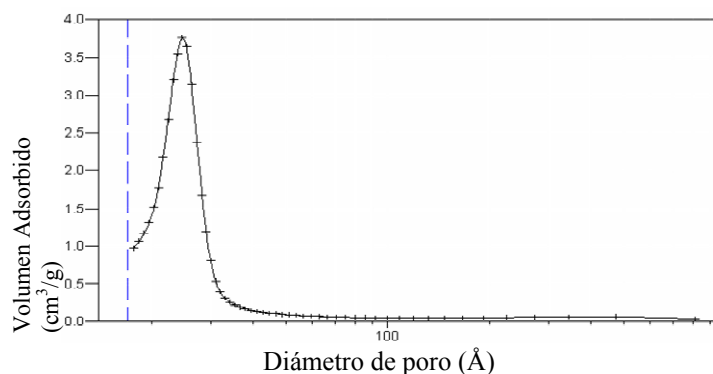


Figura 11. Distribución de Poros del INT-MM por el Modelo de B.H.H

3.7. Propiedades de los Polímeros

Cada uso final de los polímeros requiere condiciones balanceadas entre las variables. Las más importantes de estas condiciones son la temperatura de fusión, la densidad, el peso molecular, la distribución de pesos moleculares y el grado de ramificación. Se requiere un equilibrio adecuado de aquellas propiedades en la determinación de la mejor resina para una aplicación en particular. A fin de caracterizar una resina específica adecuadamente, deben conocerse al menos tres

propiedades fundamentales. Estas son la temperatura de fusión, la densidad y distribución de pesos moleculares.

3.7.1. Densidad Aparente

La densidad aparente se define como el peso por unidad de volumen de un sólido granular o celular.

La formación de polímeros de alta densidad aparente, valores mayores a 0,350 g/ml para poliolefinas, es un requerimiento fundamental en un catalizador que se utilice en una planta de polimerización en suspensión, dado que para una determinada masa de catalizador, es posible obtener mayores cantidades de polímero en un determinado volumen de diluyente, lo cual representa un mayor rendimiento de la planta^[28].

3.7.2. Finos

Finos se definen como aquellas partículas de polímero que tengan un diámetro menor a 100 μ m. La cantidad de finos debe mantenerse al mínimo por las siguientes razones: principalmente el empaquetamiento de partículas pequeñas es deficiente, lo que limita la capacidad del reactor; en segundo lugar las partículas pequeñas son difíciles de manejar y finalmente se corre el riesgo de explosión cuando se mantiene este tipo de partículas en forma aislada.

3.7.3. Distribución de Pesos Moleculares

La distribución de pesos moleculares es el arreglo total de las moléculas en función de su peso molecular, es decir, mide la uniformidad del polímero en función de su peso molecular.

Los polímeros formados por moléculas con relativamente el mismo peso molecular poseen una distribución de peso molecular (DPM) angosta, mientras que

polímeros constituidos por moléculas que poseen pesos moleculares ampliamente variables tienen una distribución de peso molecular ancha. Resinas de polietileno con DPM angosta permite obtener productos con mayor fuerza al impacto, mayor brillo, y mejor resistencia que otros con DPM anchas^[5].

3.7.4. Índice de Fluidéz

El índice de fluidez se define como la cantidad en gramos de una resina termoplástica que es forzada a pasar por un orificio de extrusión de 0,0825 pulgadas de diámetro cuando se le somete a un peso de 2160 gramos en 10 minutos a 190°C^[29]. En otras palabras, el índice de fluidez mide la velocidad de extrusión de un termoplástico a través de un orificio a una determinada carga.

A través de este parámetro, es posible establecer cómo fluye un material fundido y puede ser utilizado para poder clasificar, por ejemplo a una muestra de polietileno entre los diferentes tipos de polietileno.

3.8. Caracterización de Polímeros

Existen diversas técnicas empleadas en la caracterización de polímeros que permiten conocer su constitución molecular, propiedades mecánicas y térmicas, de manera de poder seleccionar los aditivos y el procesamiento adecuado a las características que estos posean.

3.8.1. Viscosimetría

Una de las propiedades que diferencian los compuestos macromoleculares de las otras moléculas orgánicas es el aumento considerable de la viscosidad de sus soluciones con respecto al solvente puro aún a concentraciones muy bajas. Este

aumento de viscosidad depende del peso molecular del polímero, de su estructura lineal y de sus interacciones con el solvente.

3.8.1.1. Peso Molecular Viscosimétrico (M_v)

La viscosidad de una disolución es básicamente la medida del tamaño o extensión en el espacio de las moléculas de un polímero. Esta se relaciona empíricamente con el peso molecular para polímeros lineales, constituyendo una herramienta extremadamente valiosa para la caracterización de moléculas poliméricas.

Las medidas de la viscosidad de una disolución corrientemente se realizan por la comparación del t , tiempo de flujo, requerido para que un volumen determinado de disolución de polímero pase a través de un tubo capilar con el correspondiente tiempo de flujo t_0 , para el disolvente.

La dependencia de la viscosidad con la concentración está dada por una serie de potencia, de la forma:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = [\eta] + \alpha * c + \beta * c^2 + \dots \quad (\text{I})$$

donde η se denomina viscosidad límite o intrínseca y mide la habilidad de una molécula de polímero de incrementar la viscosidad de un solvente en la ausencia de efectos intermoleculares.

La viscosidad específica η_{sp} se define como el aumento fraccional de la viscosidad consecuencia del aumento de concentración en el solvente.

$$\eta_{sp} = \frac{(t - t_0)}{t_0} \quad (\text{II})$$

donde los términos t y t_0 corresponden al tiempo de flujo para la solución y el solvente puro respectivamente.

Probablemente la extrapolación más utilizada para la determinación de la viscosidad es la ecuación semi-empírica de Huggins:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = [\eta] + k * [\eta]^2 * c \quad (III)$$

Se tiene que la viscosidad se incrementa rápidamente y de forma lineal con la concentración. La constante k presenta valores entre 0,3 y 0,5 y permanece sin importantes variaciones para cualquier combinación polímero solvente. Esta ecuación se ajusta de forma adecuada a los datos experimentales para valores de viscosidad específica (η_{sp}) entre 0,2 y 0,8.

Se muestra de forma análoga la ecuación de Schulz-Blaschke, la cual presenta un comportamiento lineal en un rango mayor que la de Huggins, y permite el cálculo de la viscosidad utilizando un valor único de concentración:

$$\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right) = [\eta] + \gamma * \eta_{sp} [\eta] \quad (IV)$$

donde para el caso de polietileno y decalina como solvente se tiene^[30]

$$[\eta] = \frac{\left(\frac{\eta_{sp}}{c}\right)}{(1 + 0,29 * \eta_{sp})} \quad (V)$$

3.8.1.2. Relación Entre la Viscosidad Límite y la Masa Molar

De acuerdo a las teorías del comportamiento viscosimétrico de polímeros en soluciones diluidas, se concluye que la viscosidad límite está directamente relacionada con el volumen hidrodinámico de las moléculas del polímero. Partiendo de este hecho se relaciona entonces el volumen hidrodinámico con la masa molar para obtener en el caso de los polímeros monodispersos la ecuación de Mark-Houwink:

$$[\eta] = K * M^\alpha \quad (VI)$$

donde los valores de K y a son obtenidos generalmente de mediciones de la viscosidad límite de fracciones de polímeros con una estrecha distribución cuya masa molecular ha sido determinada previamente por otros métodos. El parámetro a depende de la temperatura y se encuentra limitado entre 0,5 y 0,8 para buenas condiciones del solvente. En el caso del polietileno y decalina a 135°C se utiliza la siguiente expresión^[30]:

$$[\eta] = K * (M_v)^\alpha \Rightarrow [\eta] = 6,4 \times 10^{-4} * (M_v)^{0,7} \quad (\text{VII})$$

3.8.2. Cálculo del Peso Molecular a Partir del Índice de Fluidez

El peso molecular de un polímero puede ser determinado mediante su índice de fluidez (IF) a través de una correlación directa, la cual fue desarrollada a partir de pesos moleculares obtenidos por el método de Cromatografía de Permeación de Geles. Esta ecuación es presentada a continuación^[31]:

$$M_w = 1,09 \times 10^5 * (IF)^{-0,26} \quad (\text{VIII})$$

3.8.3. Análisis Térmico

El análisis térmico de un polímero consta de un conjunto de técnicas mediante las cuales una propiedad física, de una sustancia o compuesto y/o de sus productos de reacción, se mide como una función de la temperatura, mientras se somete a un programa de calentamiento controlado.

La energía absorbida o desprendida por una muestra respecto a una referencia, en función de la temperatura o tiempo, a una determinada velocidad de calentamiento, puede ser detectada y cuantificada por diversas técnicas de análisis térmico. Una de estas técnicas es la Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) que permite estudiar propiedades térmicas tales como: temperatura de fusión (T_f) y temperatura de

cristalización (T_c), ΔH_f , ΔH_c , y porcentaje de cristalinidad X_c , midiendo la diferencia de energía requerida para mantener la temperatura de la muestra de análisis igual a la temperatura de una muestra patrón cuando ambas están sometidas a un programa de temperatura controlada^[32].

Propiedades como T_f y T_c , son influenciadas por la estructura, forma, composición, movilidad de las moléculas y segmentos moleculares de dichos polímeros, además de la presencia de partículas dispersas. Recíprocamente observando las propiedades térmicas se puede llegar a conclusiones respecto a la estructura y comportamiento de los polímeros.

En los polímeros semicristalinos, las fracciones cristalinas funden cuando alcanzan su temperatura de fusión, la cual es característica de cada una. Este proceso comprende un cambio entálpico (ΔH) originado por la energía absorbida por el polímero, estando relacionado directamente con su porcentaje de cristalinidad (X_c). Dicho cambio se mide como el área bajo la curva dentro de un intervalo de fusión, en la gráfica de flujo de calor en función de la temperatura.

La cristalinidad es calculada a partir de la integral de la curva de fusión, empleando $293,13 \text{ J.g}^{-1}$ como ΔH de fusión para una muestra 100% cristalina y aplicando la siguiente ecuación:

$$X_c = \left(\frac{\Delta H}{\Delta H_{100\%}} \right) * 100 \quad (\text{IX})$$

Donde: X_c : Porcentaje de cristalinidad, [-]

ΔH : Cambio entálpico de fusión, [J/g]

$\Delta H_{100\%}$: Cambio entálpico de fusión para una muestra 100% cristalina

El punto de fusión de un polímero semicristalino ofrece una idea de la temperatura máxima de uso, a la cual se mantiene su integridad mecánica. En relación al comportamiento de fusión puede decirse que los polímeros presentan endotermas de fusión poco agudas, en comparación con las observadas en el caso de

las sustancias de bajo peso molecular. La forma de estas endotermas obedece a diferencias en la distribución de pesos moleculares, ramificaciones, tacticidad y de manera más significativa a las condiciones de cristalización^[28].

3.8.4. Espectroscopía de Absorción

La espectroscopía de absorción es la medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz. En general se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector. A diferencia de las pruebas químicas, las técnicas espectroscópicas no son destructivas; es decir, no se destruye la muestra. Existen diversas técnicas espectroscópicas que se emplean en química orgánica como herramientas poderosas para la determinación de estructuras, siendo las más utilizadas:

- ✓ Espectroscopía Infrarroja (IR).
- ✓ Espectroscopía de Masas.
- ✓ Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).
- ✓ Espectroscopía Ultravioleta (UV)^[10].

Para este proyecto de investigación se utilizó la Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN).

3.8.4.1. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)

En el presente, ^{13}C de RMN es una técnica extensivamente usada para la caracterización de homo y copolímeros del etileno. Esta es empleada para la determinación de ramificaciones de cadenas largas y/o cortas, la composición del comonomero o secuencia de distribución. En el caso del estudio de la estructura del PEAD esta técnica sigue una determinación cuantitativa de las ramificaciones y proporciona información sobre los tipos de ramificaciones y dobles enlaces^[33].

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1. Materiales y Reactivos

4.1.1. Gases

- ✓ Argón (99,99% pureza) suministrado por BOC Gases Industriales de Venezuela.
- ✓ Etileno (99,99%), proporcionado por Matheson Tri Gas.

4.1.2. Solventes

- ✓ Tolueno, (99,8%) suministrado por Aldrich Chemical Co. y purificado mediante su destilación con sodio metálico y benzofenona bajo atmósfera de argón.
- ✓ Hexano, proporcionado por Aldrich Chemical Co., con la aplicación del mismo tratamiento administrado al tolueno.
- ✓ Decalina (98%), suplido por Aldrich Chemical Co.
- ✓ Triclorobenceno, proporcionado por Aldrich Chemical Co.

4.1.3. Reactivos

- ✓ Metilaluminoxano modificado (MMAO-4) disuelto en tolueno con 7,6% en peso de aluminio y una densidad de 0,88 g/ml @ 30°C, provisto por Akzo Nobel.
- ✓ Sodio Metálico en aceite mineral suplido por Aldrich Chemical Co.
- ✓ Benzofenona, Aldrich Chemical Co.

- ✓ Tamiz mesoporoso INT-MM-1 (1067 m²/g de área superficial y 0,69 ml/g de volumen de poro), provisto por PDVSA-Intevep.
- ✓ Soporte Catalítico de Sílice, grado 951 (600 m²/gr de área superficial y 1,1 ml/g de volumen de poro), proporcionada por Aldrich Chemical Co.
- ✓ Hidrotalcita, 30% Mg (250 m²/g de área superficial y 0,5 ml/g de volumen de poro), provisto por PDVSA-Intevep.
- ✓ Nitrato de Magnesio (x 6.H₂O) suplido por Aldrich Chemical Co.
- ✓ Dicloruro de bis(ciclopentadienil)zirconio, 98%, Aldrich Chemical Co.
- ✓ Dicloruro de bis(ciclopentadienil)titanio, 97%, Aldrich Chemical Co.
- ✓ Dicloruro de bis(ciclopentadienil)hafnio, Strem Chemicals Inc.
- ✓ Dicloruro de bis (pentan-metil-ciclopentadienil)zirconio, Strem Chemicals Inc.
- ✓ Dicloruro de Etilen bis (indenil) zirconio, Eurecen de Witco.
- ✓ Estabilizante IRGANOX[®], proporcionado por PDVSA-Intevep.

4.2. Equipos

- ✓ Reactor de polimerización, Autoclave PARR de acero inoxidable, modelo 4561, con capacidad de 300 ml, equipado con agitador tipo aspa, una termocupla, controlador de temperatura y transductor de presión PARR 4842.
- ✓ Sistema de recirculación de agua POLYSCIENCE, modelo 9100.
- ✓ Bomba de vacío LEYBOLD TRIVAC modelo D8B.
- ✓ Caja seca, Vacuum Atmospheres Company, modelo MO 40-2c.
- ✓ Destilador de vidrio con manta de calentamiento y reóstato.

- ✓ Estufa COLE PARMER, modelo 5015-54.
- ✓ Estufa OMEGA, modelo CN7100.
- ✓ Balanza analítica digital METTLER-Toledo, modelo PB303.
- ✓ Balanza analítica digital METTLER, modelo AT200.
- ✓ Balanza analítica digital METTLER, modelo PM 460.
- ✓ Mufla programable Thermolyne modelo 4600.
- ✓ Viscosímetro Ubbelohde.
- ✓ Advance Melt Flow System, marca RAY-RAN, modelo 5MPCA.
- ✓ Calorímetro Diferencial de Barrido (CDB) Mettler Toledo, modelo DSC821, acoplado a un computador 386 IBM y una impresora.

4.3. Procedimiento Experimental

Este trabajo se fundamentó en la evaluación de los métodos de heterogeneización de catalizadores metalocénicos sobre un soporte mesoporoso mediante su desempeño en la producción de polietileno.

Para la obtención de resultados, el desarrollo experimental de este proyecto se estableció en cuatro etapas, inicialmente se realizó la síntesis de los catalizadores por los diferentes métodos sobre el soporte mesoporoso INT-MM1, en la segunda etapa se evaluaron los catalizadores mediante reacciones de polimerización, en la tercera fase se aplicó el método que obtuvo un mayor rendimiento para la síntesis de un complejo metalocénico sobre otros soportes con sus posteriores polimerizaciones y la última etapa consistió en la caracterización del polietileno obtenido. Así mismo para llevar a cabo cada etapa de este trabajo se siguieron ciertas técnicas y procedimientos para el mejor manejo de los compuestos utilizados.

4.3.1. Manipulación de Compuestos Sensibles al Aire

Los compuestos organometálicos y los cocatalizadores en general son sensibles al oxígeno y al agua. El centro metálico puede sufrir cambios en su estado de oxidación al entrar en contacto con oxígeno, entre tanto la presencia de agua causa la hidrólisis de los compuestos de alquilaluminio.

Existen muchas técnicas para manipular los compuestos sensibles al aire y la humedad, en general los métodos más utilizados se basan en el uso de una atmósfera de gas inerte para excluir casi totalmente la humedad y el oxígeno del aire. Esta aproximación puede dividirse en dos grandes técnicas utilizadas hasta el presente: (1) técnicas que involucran recipientes de vidrio diseñados especialmente (frecuentemente llamadas técnicas *Schlenck*) y (2) técnicas de caja seca en la cual las manipulaciones comunes se llevan a cabo en una caja con atmósfera inerte.

4.3.1.1. Manipulación de Reactivos

4.3.1.1.1. Línea de Vacío y Argón

Las líneas de gas inerte y vacío son equipos fundamentales para evitar la entrada de oxígeno y/o humedad, diseñados especialmente para la manipulación de compuestos sensibles al aire (Fig. 12). En este tipo de sistemas, la atmósfera está compuesta por un gas inerte introducido mediante secuencias sucesivas de vacío/gas, o permitiendo la circulación del gas a través del recipiente hasta desalojar por completo el oxígeno y la humedad del sistema

Para la obtención de un buen vacío la línea de gas inerte y vacío debe por lo menos ser conectada a una trampa de nitrógeno líquido entre el sistema de vacío y la bomba, la cual proporciona 10^{-3} mmHg de vacío.

Generalmente se utiliza nitrógeno o argón como gas inerte. En este trabajo experimental se utilizó argón para la manipulación de los compuestos. Para remover alguna traza de aire en estos gases es recomendable el uso de columnas de

desoxigenación y secado. En esta experiencia en particular el desecante empleado fue tamiz molecular de 4Å.

Se considera conveniente colocar un burbujeador de mercurio antes de las llaves de salida de gas, con el fin de obtener una presión levemente mayor de gas inerte y para evitar las innecesarias y peligrosas altas presiones en el sistema^[34].

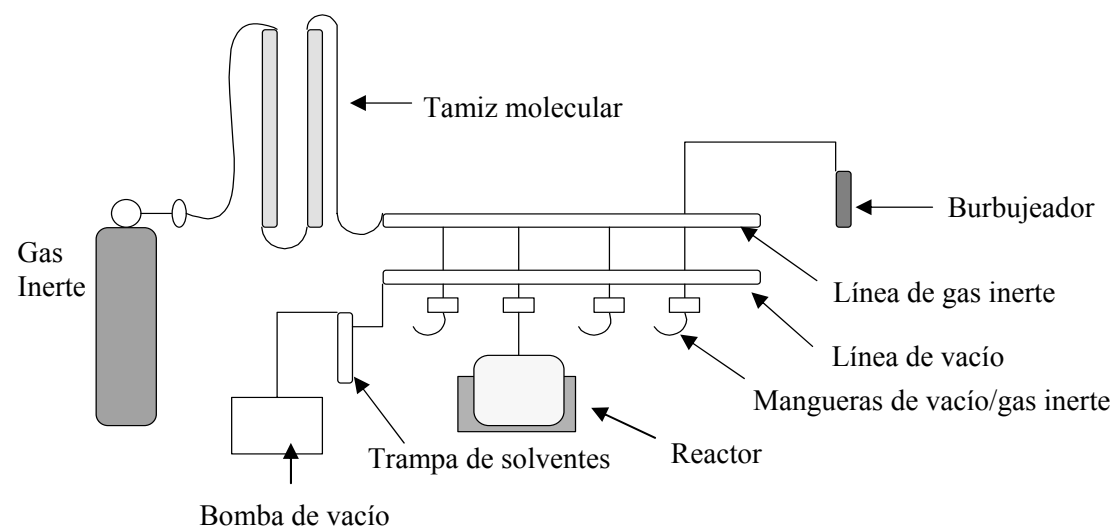


Figura 12. Esquema de Línea de Vacío/ Gas Inerte

4.3.1.1.2. Técnica *Schlenck*

La técnica *Schlenck* consiste en el uso de recipientes equipados con una llave de paso de hasta tres vías que permite la introducción de gas inerte, conectados al sistema de la línea de vacío/ gas inerte. Un tubo *Schlenck* es una combinación de un balón fondo redondo disponible comercialmente con una llave de paso de dos vías, tres vías (Fig. 13) o una llave de paso en forma de T.

El aire fue reemplazado en un frasco *Schlenck* con gas inerte y cualquier manejo subsiguiente fue realizado bajo flujo de argón, el cual pudo ser controlado fácilmente observando el burbujeador de la línea de argón^[34].



Figura 13. Recipiente *Schlenck*

4.3.1.1.3. Operación de la Caja Seca

El propósito del sistema caja seca / sistema purificador es proveer una atmósfera libre de humedad y oxígeno dentro de una caja sellada, por recirculación de un gas inerte, lo cual permite el manejo de materiales sensibles al aire y/o materiales tóxicos de una manera rápida y sencilla.

Las cajas secas en su forma simplificada, están conformadas con una caja sellada con una ventana, un par de guantes y una puerta que comunica la caja con una antecámara para la transferencia de los materiales reactivos al interior de la misma. Toda la caja se llena con un gas inerte, el cual pasa previamente a través de un purificador químico que remueve las trazas de humedad, después las muestras pueden ser manejadas en dicha atmósfera sin riesgo a que se descompongan o reaccionen con trazas de aire y/o humedad (Fig. 14).

La manipulación de los reactivos se realizó en la caja seca, donde fue necesario antes de ingresar a la cámara de manipulación, introducir el material en la antecámara y hacer vacío durante 30 min. para posteriormente permitir el paso de gas inerte de la cámara hacia la antecámara lo que garantizó la atmósfera inerte dentro del sistema.

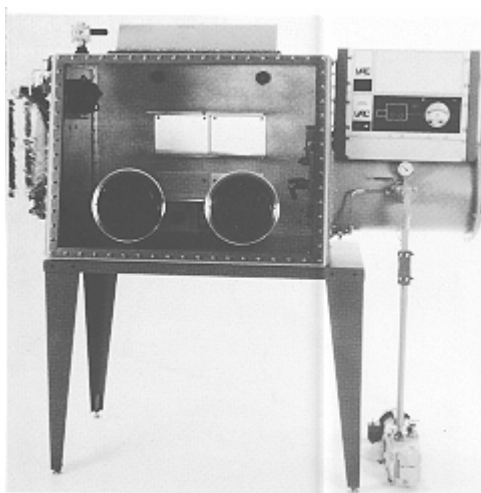


Figura 14. Caja Seca

4.3.1.2. Manejo de Solventes

La humedad presente en el solvente puede causar la desactivación parcial o total del catalizador o la hidrólisis del cocatalizador, los cuales pueden tolerar en algunos casos y dependiendo de la naturaleza del centro metálico, concentraciones no mayores de 10 ppm.^[7]

Para adecuar los solventes a utilizar (hexano y tolueno), estos fueron secados previamente en un sistema de calentamiento a reflujo constante con sodio metálico como desecante. Este sistema de calentamiento consiste en una columna de destilación conectada a un balón de 4 litros de capacidad con su respectiva manta de calentamiento, así como también cuenta con un sistema de entrada de gas inerte, tal como se puede apreciar en la Figura 15.

Adicionalmente se añadió al solvente que contiene el sodio, un indicador del nivel de humedad, en este caso benzofenona, la cual presenta una coloración púrpura al no existir humedad en el sistema.

El uso del solvente tanto para la preparación de los catalizadores como para la polimerización fue precedido por los siguientes pasos:

1. Se cerró la llave del destilador para recolectar el solvente necesario en la cabeza de destilación
2. Una vez destilado el volumen requerido se abrió el flujo de argón para prevenir succión de aire.
3. Se esperó que el solvente recuperado enfriara a temperatura ambiente.
4. Se abrió la llave de paso correspondiente y se retiró el solvente con la jeringa apropiada.
5. Por último se abrió la llave del destilador para devolver el solvente restante al balón.

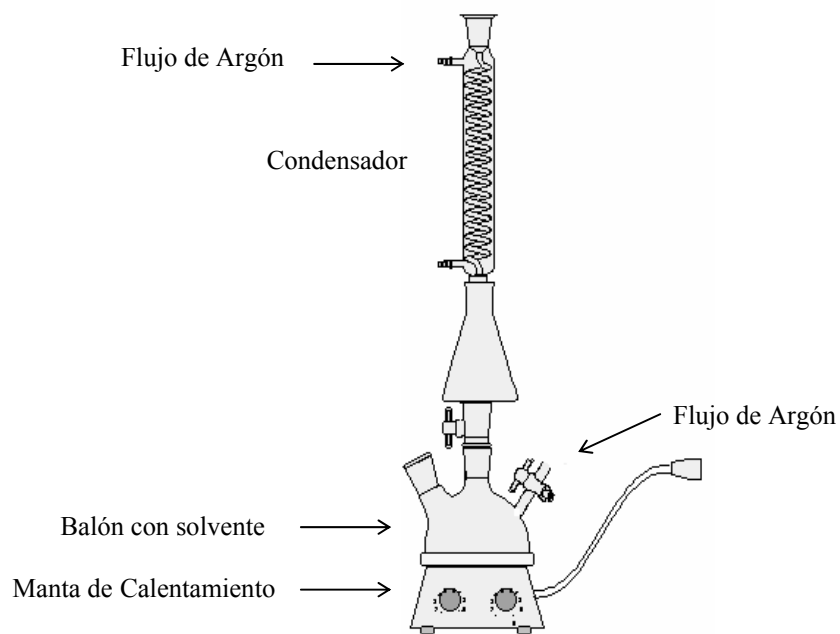


Figura 15 Equipo de destilación del solvente

4.3.2. Síntesis de Catalizadores

4.3.2.1. *Pretratamiento del Soporte Mesoporoso INT-MM1*

La evaluación de la efectividad de los métodos de heterogeneización de los catalizadores metalocénicos se realizó utilizando el soporte INT-MM1 previamente tratado con fases de lavado, secado y calcinación.

4.3.2.1.1. Lavado del Soporte Catalítico

La fase de lavado es simplemente para eliminar la acidez, para lo cual se colocó el material en un embudo buchner y se le agregó agua hasta obtener un pH neutro (pH= 7).

4.3.2.1.2. Secado del Soporte Catalítico

Se seca el material con el objeto de retirar el agua que quedó adsorbida. El material INT-MM1 fue colocado en la estufa a 80°C y se retiró luego del transcurso de 24 horas.

4.3.2.1.3. Calcinación del Soporte Catalítico

Para eliminar el surfactante que se encontraba ocluido en los poros del INT-MM1 (Silice + H₂O) se utilizó el siguiente protocolo de calcinación:

- * Se calentó empleando una velocidad de 5 °C/min. hasta 120°C, manteniéndolo a esta temperatura durante una hora.

- * Se siguió calentando a la misma velocidad hasta alcanzar los 490°C conservando esta temperatura por 4 horas.

- * Se enfrió el sólido hasta 120°C con una velocidad de 10 °C/min., temperatura en la cual fue introducido el sólido en la caja seca para su manipulación, donde enfrió a temperatura ambiente.

Después de calcinado, el sólido perdió peso generando el área superficial disponible.

Las variaciones de temperatura durante la calcinación pueden apreciarse en el esquema de la figura 16.

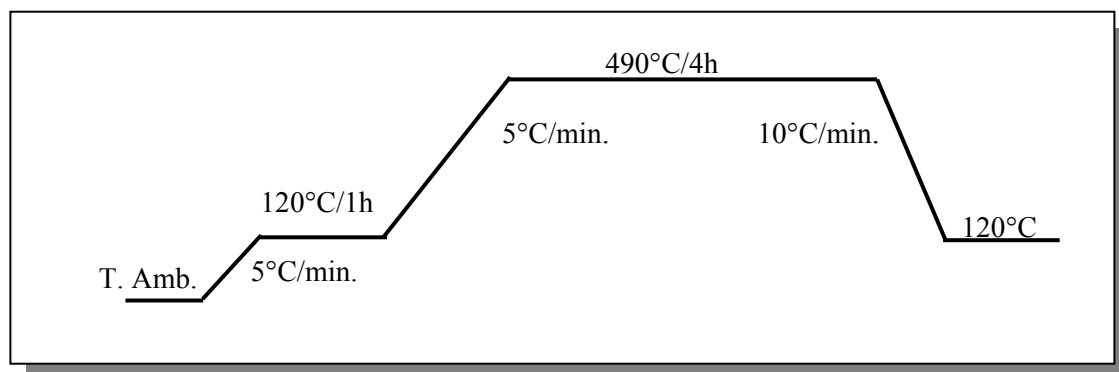


Figura 16. Esquema de Calcinación de Sólidos Mesoporosos INT-MM-1

A continuación de la calcinación, el sólido fue colocado al vacío, quedando listo para la preparación de los catalizadores.

4.3.2.2. Preparación del Catalizador Soportado

A continuación se presentan los tres métodos de preparación del catalizador soportado, que fueron aplicados a cinco compuestos metalocénicos: Cp_2ZrCl_2 , Cp_2TiCl_2 , Cp_2HfCl_2 , $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$, $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$.

Todas las operaciones fueron conducidas bajo atmósfera de argón utilizando la técnica *Schlenck* y los compuestos se manipularon en la caja seca.

- Método de Heterogeneización Directa

Catalizador 1: $0,785 \cdot 10^{-4}$ mol de metaloceno fueron añadidos a 0,5 g de INT-MM1 en 30 ml de tolueno. La mezcla se colocó en agitación y bajo reflujo por 1h para su

posterior filtrado. La parte sólida fue secada en vacío a temperatura ambiente por 16 h.

- Método de Heterogeneización Indirecta

Catalizador 2: 19 ml de MMAO-4 en solución de tolueno (relación molar Al/Metal: 150) fueron añadidos a una suspensión de 2 g de INT- MM1 en 40 ml de tolueno. La mezcla se puso en agitación, bajo reflujo por 1h y fue filtrada. La parte sólida fue lavada con tolueno a temperatura ambiente. $3,034 \cdot 10^{-4}$ mol de metaloceno (0,005 M en solución de tolueno) se añadieron a la suspensión del iniciador INT-MM1/MMAO-4 seguido por la agitación de la mezcla en reflujo por 1h, para su posterior filtrado. La parte sólida fue lavada 5 veces con 20 ml de tolueno, filtrada y secada en vacío a temperatura ambiente por 16h.

- Método de Catalizadores de una Fase

Catalizador 3: $3,034 \cdot 10^{-4}$ mol de metaloceno fueron suspendidos en 60 ml de tolueno con la posterior adición de MMAO-4 (Al/metal: 150). Transcurridos 10 minutos, se traspasó la suspensión anterior a un balón que contenía 2 g de INT-MM1. La mezcla fue agitada por una hora a reflujo, posteriormente fue filtrada y lavada con tolueno y finalmente secada en vacío a temperatura ambiente.

4.3.2.3. Preparación de Catalizadores Sobre Otros Soportes

En esta etapa del procedimiento experimental se utilizó el metaloceno Cp_2ZrCl_2 como precursor catalítico y el Método de Heterogeneización Directa (método 1) para la preparación de tres catalizadores soportados en diferentes soportes.

4.3.2.3.1. Catalizador Soportado Sobre Hidrotalcita

En esta etapa del procedimiento se empleó la hidrotalcita ($[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}](\text{CO}_3)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) como material de soporte para los sistemas catalíticos, la cual pertenece a una clase de compuestos llamadas arcillas aniónicas, o bien cuando son sintéticos, se les llama hidróxidos dobles laminares.

La hidrotalcita fue pretratada mediante un procedimiento de calcinación que corresponde al mismo protocolo realizado al soporte INT-MM1 en su proceso de pretratamiento.

Posterior a la calcinación se aplicó el Método de Heterogeneización Directa utilizando cantidades iguales máxicas y molares del precursor y del soporte que las aplicadas en la preparación del catalizador soportado sobre INT-MM1.

4.3.2.3.2. Catalizador Soportado Sobre Sílice

Para el catalizador soportado sobre sílice se aplicaron los mismos procedimientos de calcinación del soporte y heterogeneización que los empleados para la hidrotalcita.

4.3.2.3.3. Catalizador Soportado Sobre INT-MM1 Impregnada con Óxido de Magnesio

En la preparación del catalizador soportado sobre INT-MM1 impregnada con óxido de magnesio, se aplicó el método de impregnación por humedad incipiente.

Para realizar la impregnación se estableció la cantidad total de catalizador a ser preparada y el porcentaje de óxido de magnesio que se disponía a colocar, en este caso un 5% del catalizador total.

Se preparó una solución con un volumen de 5ml de agua destilada, equivalente al volumen de poro de INT-MM1 para una masa de soporte calculada, y 1525 mg de

nitrate de magnesio, la cual fue añadida a un lecho extendido de 7900 mg de INT-MM1 (previamente sometido al protocolo de calcinación explicado anteriormente). Al observar una capa de agua superficial (sobrenadante) se introdujo la mezcla en una mufla a 90°C, mientras fue agitada. Posteriormente se dejó secar a 45°C por 24 horas. Para finalizar el procedimiento, el sólido obtenido se calcinó mediante un protocolo cuya temperatura intermedia fue la de descomposición de la sal de nitrato de magnesio a óxido de magnesio (400°C) más 10 °C. Este protocolo es presentado a continuación en la figura N° 17.

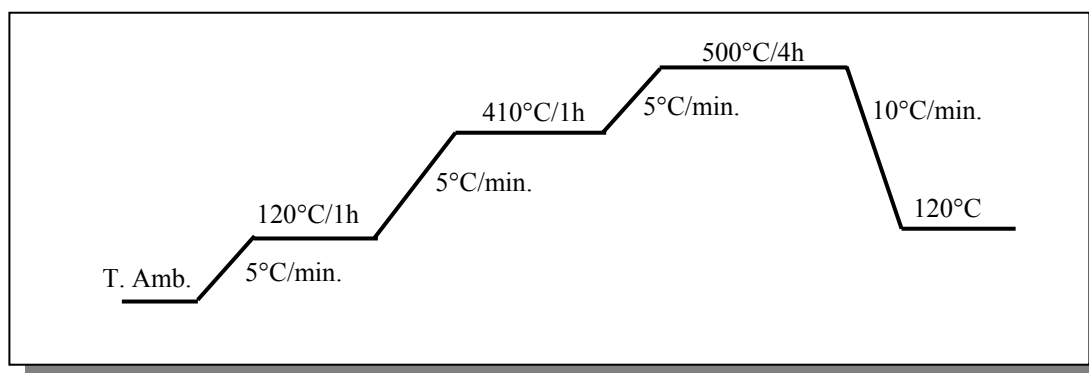


Figura 17. Esquema de Calcinación de INT-MM1 Impregnado con Oxido de Magnesio

Una vez calcinado el soporte le fue aplicado el método de Heterogeneización Directa para la incorporación del metaloceno.

4.3.2.4. Caracterización de Catalizadores

Los catalizadores preparados por los métodos descritos anteriormente fueron analizados por el Departamento de Química Analítica de PDVSA-Intevep para determinar el porcentaje en peso de metal que contenía cada muestra. Esta caracterización fue realizada en un *Espectrómetro de Emisión Atómica de Plasma* de Perkin Elmer modelo Optima 3000, por el método de inducción directa.

4.3.3. Polimerización

Las reacciones de polimerización en todos los casos fueron realizadas en duplicado en las siguientes condiciones: un volumen de solvente (tolueno) de 150 ml, a una temperatura de reacción de 60°C por 1 h, 100 psi de presión del etileno y 400 rpm de agitación, en un reactor de 300 ml con agitación mecánica y entrada de gas (Fig. 18). Para las corridas se siguieron las pautas indicadas a continuación.



Figura 18. Reactor de Polimerización Autoclave Parr con Controlador de Temperatura y Transductor de Presión Parr

1. Previamente a la polimerización el reactor permaneció a una temperatura de 120°C y bajo vacío por un tiempo mínimo de 1 hora y media para promover la remoción de la humedad del reactor y asegurar una atmósfera inerte.
2. Se apagó la manta de calentamiento y mediante enfriamiento externo se llevó el reactor hasta una temperatura inferior a la de evaporación del solvente. Así mismo se inyectó argón para compensar la presión interna llevándola a 0 psi y

se dejó que el gas circulara durante la introducción del solvente y reactivos, a través de la línea de vacío/gas.

3. Se introdujo el solvente por medio de una jeringa de capacidad adecuada, asegurándose que estuviese limpia, seca y previamente purgada con gas inerte.
4. Se agregó MMAO-4 (relación molar Al/metál:1000) al interior del reactor y se colocó el agitador a 400 rpm por 2 min.
5. Se detuvo el agitador y se adicionó 30-50 mg de catalizador ($4,59 \cdot 10^{-3}$ mmol de metalloceno) para luego iniciar nuevamente la agitación.
6. Se encendió la manta de calentamiento y fijó el *set point* de la temperatura en el controlador.
7. Al alcanzar la temperatura deseada se inyectó lentamente el etileno hasta llegar a la presión de trabajo, momento en el cual se inició el tiempo de reacción.
8. Durante la reacción se controló la presión y temperatura del sistema, visualizados en el transductor de presión y temperatura, tomando como tolerancias máximas $\Delta P = 10$ psi y $\Delta T = 5^\circ\text{C}$.
9. Una vez transcurrido el tiempo de reacción, se procedió a detener la entrada de etileno al sistema.
10. Se liberó la presión y enfrió el reactor con baños de agua fría. Una vez alcanzada una temperatura menor a los 40°C se detuvo la agitación y se desmontó el reactor.
11. Se retiró el producto a un frasco y se limpió el reactor, para posteriormente ensamblarlo de nuevo.

4.3.4. Tratamiento del Polímero Obtenido

El polímero fue traspasado a un embudo buchner donde fue filtrado aplicando vacío en un kitasato y posteriormente lavado con etanol. Finalmente el polímero se llevó a la estufa y se dejó secar por 24 horas, tomando su peso para luego determinar la actividad catalítica con la masa de polímero obtenida.

4.3.5. Cálculo de la Actividad del Sistema Catalítico

El desempeño del catalizador hacia la polimerización, dado por su actividad (AC), se calculó aplicando la siguiente ecuación:

$$AC = \frac{\text{Masa de polímero (g)}}{\text{Tiempo de reacción (h)} * \text{Metal (mmol)}}$$

4.3.6. Caracterización de los Polímeros Obtenidos

La caracterización se realizó con la finalidad de determinar los pesos moleculares y las propiedades térmicas de las muestras de polietileno obtenidas, de manera de poder establecer comparaciones y analizar conjuntamente con las actividades catalíticas, cuál método de heterogeneización del catalizador y cuál compuesto organometálico permite obtener mejores resultados.

4.3.6.1. Peso Molecular Viscosimétrico

El procedimiento para la determinación del peso molecular a partir del cálculo de la viscosidad fue el siguiente:

1. Se midió un volumen de 25 ml de decalina en una pipeta y se agregó al depósito del capilar del viscosímetro Ubelholde, el cual se encontraba

sumergido en un baño de aceite a 135°C. Una vez estabilizada la temperatura de la decalina, se determinó el tiempo de caída del solvente, para lo cual se llenó el bulbo mediante succión con una perilla y se midió el tiempo que transcurrió mientras descendía el intervalo marcado del capilar.

2. Se pesó una porción de muestra de polímero de aproximadamente 50 mg y fue introducida cuidadosamente dentro del reservorio del capilar para que se disolviera en los 25 ml de decalina a la cual previamente le fue añadido 0,2 % en volumen de IRGANOX[®] como agente antioxidante y estabilizante térmico.
3. Una vez transcurridas 5 horas y al observar que el polímero estaba totalmente disuelto por la acción del pre-tratamiento, se tomó el tiempo de caída de la solución dentro del capilar.
4. La medición anterior se repitió cada 10 min. al menos tres veces hasta obtener una tolerancia entre las medidas no mayor de $\pm 0,4$ s.
5. Con el promedio de los valores obtenidos se realizaron los cálculos de las ecuaciones (II), (V) y (VII) anteriormente definidas en los fundamentos teóricos.

4.3.6.2. Peso Molecular a Partir del Índice de Fluidez

La medición del índice de fluidez (IF) se realizó de acuerdo a las normas ASTM Método D1238, usando el Advanced Melt Flow System, marca Ray-Ran, modelo 5 MPCA (Figura 19).

A través de esta prueba se midió la cantidad de resina fundida que fluye a través del capilar del equipo; medición que fue realizada en términos de volumen en una unidad de tiempo de 10 minutos, una temperatura de 190 °C y con un peso de 2,16 Kg.

A continuación se presenta el procedimiento utilizado:

1. Se pesaron aproximadamente 5 gramos de la muestra de polímero.
2. Se agregaron a la muestra 0,2% de su peso en IRGANOX[®] y el 0,15% de su peso en estearato de calcio.
3. Se encendió el equipo y esperó hasta que alcanzara los 190°C.
4. Una vez alcanzada dicha temperatura, se introdujo la muestra de polímero en el capilar.
5. Se ingresaron al sistema del equipo los datos de la muestra: la temperatura de la prueba (190 °C), peso al que sería sometida (2,16 Kg), tiempo de precalentamiento (360 s), prueba que se realizaría (IF *Test*), densidad del material fundido (0,7916 g/ml), tipo de prueba (*Multi-slice*) y tipo de prueba *slice* (35 *slices* en 5 mm).
6. Una vez que el equipo comenzó a contar el tiempo de precalentamiento, se introdujo el pistón en el capilar y sobre este la carga a la que fue sometida la muestra.
7. El resto de la prueba fue realizada por el equipo en forma automática y una vez terminada ésta, se imprimió el reporte y se procedió a extraer el polímero que aún permanecía dentro del capilar. Aún calientes se limpiaron el pistón y el capilar con la ayuda de un trozo de tela limpio.



Figura 19. Advanced Melt Flow System, Marca Ray-Ran, Modelo 5 MPCA.

Una vez conocido el valor del índice de fluidez de la muestra, se aplicó la ecuación (VIII) presentada anteriormente en los fundamentos teóricos para la determinación del peso molecular de dicha muestra.

4.3.6.3. *Propiedades Térmicas*

Propiedades térmicas como temperatura de fusión (T_f), cristalización (T_c) y porcentaje de cristalinidad (X_c) fueron determinadas utilizando Calorimetría Diferencial de Barrido (CDB) siguiendo el siguiente procedimiento:

1. Se introdujo una masa de polímero entre 5 y 10 mg dentro de una cápsula de aluminio especial perforada, debidamente cerrada con la ayuda de un troquel.
2. Se siguió la secuencia de tratamiento térmico, la cual constó de tres etapas: a) la eliminación de la historia térmica, donde la muestra es calentada desde 30 °C hasta 190 °C a una tasa de 10 °C/min., para luego mantenerla isotérmicamente a 190 °C durante 5 min., b) una etapa de enfriamiento hasta 30 °C con una velocidad de -10 °C/min., para establecer el punto de cristalización y el porcentaje de cristalinidad, y c) una nueva etapa de calentamiento hasta 190 °C a 10 °C/min. para tener la temperatura de fusión del polietileno.
3. Se introdujo la muestra de estudio y la de referencia (llena de aire) en el compartimiento del CDB, para posteriormente abrir una corriente de nitrógeno que proporcionara atmósfera inerte en el sistema y de esta manera poder comenzar la medición.
4. En un tiempo aproximado de 1 hora y veinte minutos se culminó la corrida, y se procedió a analizar la data obtenida.

En las curvas obtenidas se pueden reportar tres procesos, los cuales son: exotérmico, endotérmico o cambios en la capacidad calorífica de la muestra.

4.3.6.4. *Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (RMN)*

Los espectros de ^{13}C fueron realizados por el Departamento de Química Analítica de PDVSA-Intevep y se adquirieron empleándose pulsos de 30° , tiempos de relajación 2s, resolución de 0,3 Hz y 256 barridos. La temperatura de los análisis fue de 150°C . En el procesamiento se aplicó función exponencial (2Hz) Transformada de Fourier (FFT), ajuste de fase e integración. El solvente utilizado fue 1,2 diclorobenceno deuterado.

5. PRESENTACIÓN Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos a partir del procedimiento experimental descrito anteriormente.

Es importante tener presente que toda comparación entre los catalizadores metalocénicos soportados, debe ser hecha tomando en cuenta la pauta de preparación y el tipo de soporte, los cuales impactarán el desempeño catalítico de cada sistema.

5.1. Evaluación de los Métodos de Heterogeneización

Durante la fijación del precursor catalítico a la superficie del sólido pueden ocurrir cambios estructurales severos en éste, así mismo durante la interacción con el cocatalizador.

Más aún, la geometría alrededor del metal de transición puede variar debido no sólo a la posible remoción parcial del ligando, sino también a la imposición estérica de la estructura tridimensional del soporte. Estos aspectos pueden tener una influencia significativa sobre la cinética de la polimerización.

Para mejor comprensión de la siguiente sección, es necesario recordar que el método 1 consiste en la interacción del metaloceno con el soporte en tolueno por una (1) hora. El método 2 se basa en la interacción del soporte con el cocatalizador en este caso MMAO-4 posterior interacción con el metaloceno. Finalmente, el método 3 consiste en la activación del metaloceno con MMAO-4, con la subsiguiente interacción con el soporte.

En tal sentido, los valores derivados de la polimerización de etileno empleando precursores catalíticos metalocénicos elaborados a partir de la aplicación de los diferentes métodos de heterogeneización sobre el soporte mesoporoso INT-MM1, se presentan a continuación en las tablas 2, 3 y 4, así como la comparación de todos los métodos en función de sus actividades se muestra en la figura 20.

Tabla N° 2. Evaluación del Método de Heterogeneización Directa (Método1)

<i>Catalizador</i>	<i>Catalizador (mg)</i>	<i>% Metal</i>	<i>Cocatalizador MMAO-4 (ml)</i>	<i>Masa de Polímero (g)</i>	<i>Actividad (g PE/mmol Mt.h)</i>
Cp ₂ TiCl ₂	35	0,63	2	2,036	444
Cp ₂ ZrCl ₂	30	1,44	2	5,544	1208
Cp ₂ HfCl ₂	43	1,89	2	2,510	547
Cp ₂ *ZrCl ₂	42	0,99	2	4,055	883
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	34	1,11	2	2,05	447

Condiciones de Polimerización: Al/metal= 1000; Tolueno= 150 ml; P= 100 psi; T=60°C; t= 1h.
Mt: Ti, Zr o Hf.

Tabla N° 3. Evaluación del Método de Heterogeneización Indirecta (Método2)

<i>Catalizador</i>	<i>Catalizador (mg)</i>	<i>% Metal</i>	<i>Cocatalizador MMAO-4 (ml)</i>	<i>Masa de Polímero (g)</i>	<i>Actividad (g PE/mmol Mt.h)</i>
Cp ₂ TiCl ₂	30	0,48	2	Trazas	-
Cp ₂ ZrCl ₂	87	0,73	2	Trazas	-
Cp ₂ HfCl ₂	71	1,15	2	1,680	366
Cp ₂ *ZrCl ₂	144	0,29	2	3,810	830
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	65	0,64	2	Trazas	-

Condiciones de Polimerización: Al/metal= 1000; Tolueno= 150ml; P= 100 psi; T=60°C; t= 1h.
Mt: Ti, Zr o Hf.

Tabla N° 4. Evaluación del Método de Heterogeneización de una Fase (Método3)

<i>Catalizador</i>	<i>Catalizador (mg)</i>	<i>% Metal</i>	<i>Cocatalizador MMAO-4 (ml)</i>	<i>Masa de Polímero (g)</i>	<i>Actividad (g PE/mmol Mt.h)</i>
Cp_2TiCl_2	252	0,087	2	Trazas	-
Cp_2ZrCl_2	230	0,182	2	Trazas	-
Cp_2HfCl_2	242	0,338	2	Trazas	-
$\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$	437	0,096	2	2,961	645
$\text{Et(Ind)}_2\text{ZrCl}_2$	223	0,188	2	1,280	279

Condiciones de Polimerización: Al/metal= 1000; Tolueno= 150ml; P= 100 psi; T=60°C; t= 1h.
Mt: Ti, Zr o Hf.

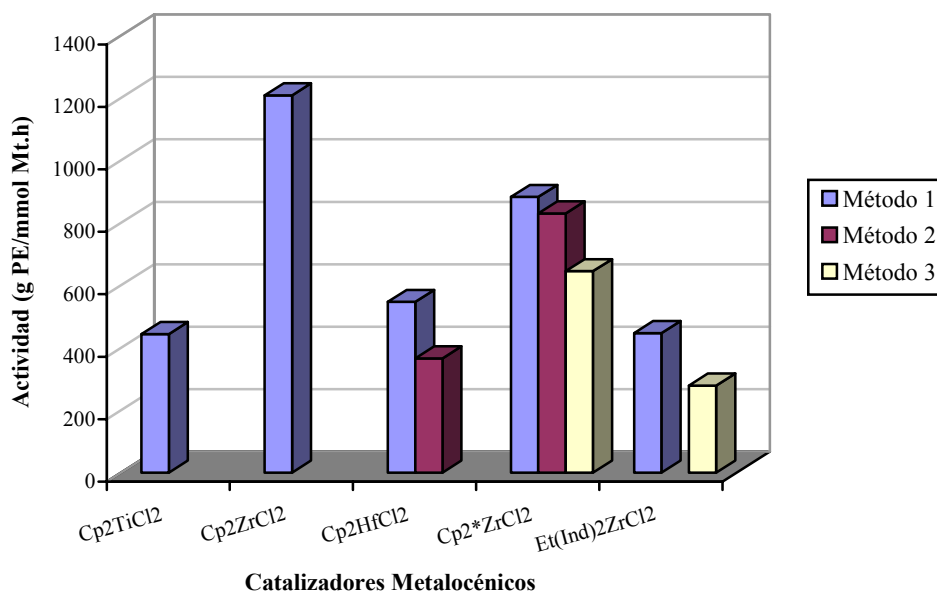


Figura N° 20. Actividad Catalítica de Cada Método de Preparación en Función de los Catalizadores Metalocénicos

5.1.1. Efecto del Método de Preparación Sobre la Actividad del Sistema Catalítico

El tipo de método de heterogeneización utilizado para soportar el compuesto metalocénico y el cocatalizador juegan un rol importante en la conducta posterior del sistema catalítico.

En las tablas anteriores se puede apreciar que los catalizadores preparados por el Método Directo fueron más efectivos a la hora de polimerizar, ya que con ellos se alcanzaron mayores actividades; así mismo, se pudo obtener polímero con todos los compuestos metalocénicos empleados, lo que no se cumplió para los otros dos métodos donde se obtuvieron sólo trazas de polímero en la mayoría de las reacciones.

El Método de Heterogeneización Directa admite una mayor interacción entre el compuesto metalocénico y el soporte, permitiendo un importante desarrollo de sitios activos y así mismo, la obtención de mayor actividad catalítica.

En el caso del Método Indirecto (método 2) cuando el MMAO-4 es absorbido primero sobre la superficie del soporte, el metaloceno puede sobrenadar en los grupos de MMAO-4 excluyéndose de ésta manera las interacciones entre el soporte y el metaloceno, lo cual puede motivar las bajas actividades presentadas por dicho método^[35].

En un trabajo efectuado por Sacchi y colaboradores (1995) se reportan experimentos realizados con catalizadores de Cp_2ZrCl_2 soportados sobre sílice, en los cuales se evidencia la desorción de ciertas cantidades del metaloceno durante la polimerización, hecho que ocurre cuando el soporte es pretratado con MAO seguido por el tratamiento con el metaloceno^[20].

Cuando los soportes son pretratados con MMAO-4 antes de la adición del complejo metalocénico, la cantidad de metaloceno adherida a la superficie del soporte es mucho más baja que la esperada sobre la base de la simple adsorción física, esto parece indicar que la adherencia toma lugar en sitios específicos de la superficie. Así

algunas especies activas pueden haber sido liberadas, actuando como catalizadores homogéneos durante las corridas experimentales disminuyendo así la actividad^[15].

Por otro lado, las actividades obtenidas para los sistemas catalíticos del Método de Heterogeneización de una Fase (método 3) son las menores de las presentadas por los tres métodos, lo cual evidencia que la especie metalocénica anclada en la superficie del soporte no fue activa durante la polimerización.

5.1.2. Estudio de la Adsorción de Metalocenos Diclorados del Grupo IV en INT-MM1

Es bien sabido que la adsorción de las moléculas organometálicas en las superficies inorgánicas puede alterar drásticamente sus reactividades y actividades catalíticas. Diversos estudios han sido realizados para elucidar la naturaleza de las interacciones entre los metalocenos y los soportes, y sus efectos en el comportamiento del catalizador^[19].

En los primeros estudios, Marks y colaboradores (He y otros, 1985; Hedden y Marks, 1988; Finch y otros, 1990), usaron estudios integrados de espectroscopía química para detallar la superficie de adsorbato de compuestos organometálicos. Ellos sugirieron una relación entre la superficie/microestructura del adsorbato y la actividad catalítica observada^[19].

A través de las mediciones realizadas por el método de espectroscopía de emisión atómica se determinaron los contenidos metálicos experimentales presentes en los catalizadores metalocénicos soportados preparados en este trabajo. En las tablas 5,6 y 7 se exponen los contenidos metálicos experimentales y sus desviaciones con respecto a los valores teóricos, los cuales fueron calculados en función de la masa de metaloceno añadida en relación a $1,57 \cdot 10^{-4}$ mol de metaloceno por catalizador total resultante en cada uno de los casos.

Tabla N° 5. Contenidos Metálicos Presentes en los Catalizadores Metalocénicos Soportados Empleado el Método 1.^a

<i>Catalizador</i>	<i>Contenido Metálico Teórico (%)</i>	<i>Contenido Metálico Experimental (%)</i>	<i>Desviación (%)</i>
Cp ₂ TiCl ₂	0,93	0,63	32
Cp ₂ ZrCl ₂	2,03	1,44	29
Cp ₂ HfCl ₂	2,64	1,89	28
Cp ₂ *ZrCl ₂	1,41	0,99	30
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	1,38	1,11	20

^aLos contenidos metálicos están expresados en porcentaje en peso.

Tabla N° 6. Contenidos Metálicos Presentes en los Catalizadores Metalocénicos Soportados Empleado el Método 2.^a

<i>Catalizador</i>	<i>Contenido Metálico Teórico (%)</i>	<i>Contenido Metálico Experimental (%)</i>	<i>Desviación (%)</i>
Cp ₂ TiCl ₂	0,92	0,73	21
Cp ₂ ZrCl ₂	0,83	0,48	42
Cp ₂ HfCl ₂	2,97	1,15	61
Cp ₂ *ZrCl ₂	1,41	0,29	79
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	0,93	0,64	31

^aLos contenidos metálicos están expresados en porcentaje en peso.

Tabla N° 7. Contenidos Metálicos Presentes en los Catalizadores Metalocénicos Soportados Empleando el Método 3.^a

<i>Catalizador</i>	<i>Contenido Metálico Teórico (%)</i>	<i>Contenido Metálico Experimental (%)</i>	<i>Desviación (%)</i>
Cp ₂ TiCl ₂	0,51	0,09	83
Cp ₂ ZrCl ₂	1,13	0,18	84
Cp ₂ HfCl ₂	2,34	0,34	86
Cp ₂ *ZrCl ₂	1,09	0,10	91
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	1,22	0,19	85

^aLos contenidos metálicos están expresados en porcentaje en peso.

Los porcentajes de desviación presentados indican la influencia del procedimiento utilizado en la concentración del metaloceno sobre el soporte catalítico.

A partir de estos resultados se observa que todos los catalizadores preparados a partir del método 1 (a excepción del catalizador de precursor Cp₂TiCl₂) presentan menores porcentajes de desviación en relación a sus análogos preparados por los métodos 2 y 3, resultando que el método 3 tiene las más altas desviaciones de los contenidos metálicos experimentales con respecto a los teóricos.

En función de lo anteriormente expuesto se puede deducir que el método 1 permitió una mayor interacción del metaloceno con el soporte al fijar un porcentaje superior de metal, por lo que se afirma que es el método más efectivo para la incorporación de las especies metálicas.

5.1.3. Análisis de las Propiedades Térmicas de los Polímeros

El polietileno es un material termoplástico parcialmente amorfo y parcialmente cristalino. El grado de cristalinidad es proporcional a la relación ponderal de las fases existentes (cristalina y amorfa) que pueden variar dependiendo del tratamiento térmico aplicado y del peso molecular.

El método de calorimetría diferencial de barrido (CDB) permite, mediante el análisis térmico, obtener información acerca de la estructura cristalina del polímero, determinación del punto de fusión, temperatura de cristalización y porcentaje de cristalinidad. A continuación se presentan los resultados del análisis térmico aplicado a las muestras de polietileno obtenidas en esta investigación y sus respectivos termogramas se muestran en el apéndice B.

Tabla N° 8: Propiedades Térmicas de los PE Preparados por el Método 1

<i>Catalizador</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>% Cristalinidad</i>
Cp ₂ TiCl ₂	140,7	110,9	46
Cp ₂ ZrCl ₂	140,3	113,0	55
Cp ₂ HfCl ₂	135,9	111,5	44
Cp ₂ *ZrCl ₂	141,8	112,7	70
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	137,3	114,5	42

Tabla N° 9: Propiedades Térmicas de los PE Preparados por el Método 2

<i>Catalizador</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>% Cristalinidad</i>
Cp ₂ HfCl ₂	140,2	110,7	43
Cp ₂ *ZrCl ₂	140,1	115,4	58

Tabla N° 10: Propiedades Térmicas de los PE Preparados por el Método 3

<i>Catalizador</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>% Cristalinidad</i>
Cp ₂ *ZrCl ₂	140,4	113,5	41
Et(Ind) ₂ ZrCl ₂	136,2	116,4	26

Los resultados de los análisis de las propiedades térmicas de los polímeros presentan, tal como se puede apreciar en las Tablas 8, 9 y 10, para los tres métodos de heterogeneización aplicados, temperaturas de fusión y cristalización dentro del rango del PEAD, donde los valores típicos de la literatura para PEAD están en el mismo orden de magnitud ($T_f = 135\text{ °C}$, $T_c = 110\text{ °C}$ y $X_c = 50$ a 60%).

Las altas temperaturas de fusión se relacionan con la necesidad de estos polímeros de disponer de mayor energía para poder alcanzar la fusión del polietileno; lo cual es corroborado por la dificultad presentada durante el procedimiento de cálculo viscosimétrico al momento de disolver la muestra en el solvente aplicado. Es importante destacar que ninguna de las muestras pudieron disolverse en decalina por lo que ésta fue reemplazada por triclorobenceno, alcanzándose sólo la disolución de pocas muestras de polímero, motivo por el cual se aplicó el método de índice de fluidez para determinar el peso molecular, consiguiéndose resultados sólo para algunas muestras ya que hubo dificultad para la extrusión de los polímeros.

En el termograma de calentamiento derivado del CDB se determinó el ancho a la altura media del pico de fusión ($h_{1/2}$), donde se obtiene el ΔT a $h_{1/2}$ de cada polímero, el cual fue calculado tal como se indica en la figura 27 del apéndice B. Este dato señala la amplitud del rango de fusión del polímero y con esto se puede tener un indicativo de la diversidad cristalina de las moléculas que lo conforman. A continuación en la Tabla N° 11 se presentan los rangos de fusión a $h_{1/2}$ obtenidos para las muestras de polímeros resultantes de esta investigación.

Tabla N° 11. Rangos de Temperatura de Fusión a $h_{1/2}$

<i>Catalizador</i>	<i>ΔT a $h_{1/2}$ ($^{\circ}C$)</i>		
	<i>Método 1</i>	<i>Método 2</i>	<i>Método 3</i>
Cp_2TiCl_2	10,45	-	-
Cp_2ZrCl_2	11,20	-	-
Cp_2HfCl_2	14,40	12,95	-
$Cp_2^*ZrCl_2$	10,80	11,20	10,00
$Et(Ind)_2ZrCl_2$	13,20	-	9,00

Como se muestra en la figura N° 21, en el caso del método 1, el ΔT de fusión más amplio fue el del Cp_2HfCl_2 , indicando así que presenta una menor uniformidad de cristales que los otros catalizadores metallocénicos preparados por el mismo método; este a su vez presentó un 12% de desviación por encima de su análogo preparado por el método 2. Así mismo el $Cp_2^*ZrCl_2$ en el método 2 mostró un 3,7% y 12% de desviación superior ante sus análogos por el método 1 y método 3 respectivamente. Lo anterior muestra que no se obtuvo una tendencia definida del ΔT de fusión a $h_{1/2}$ en relación al método de preparación y se requeriría una mayor experimentación para determinar su influencia sobre los tipos de especies cristalinas de las moléculas de polietileno.

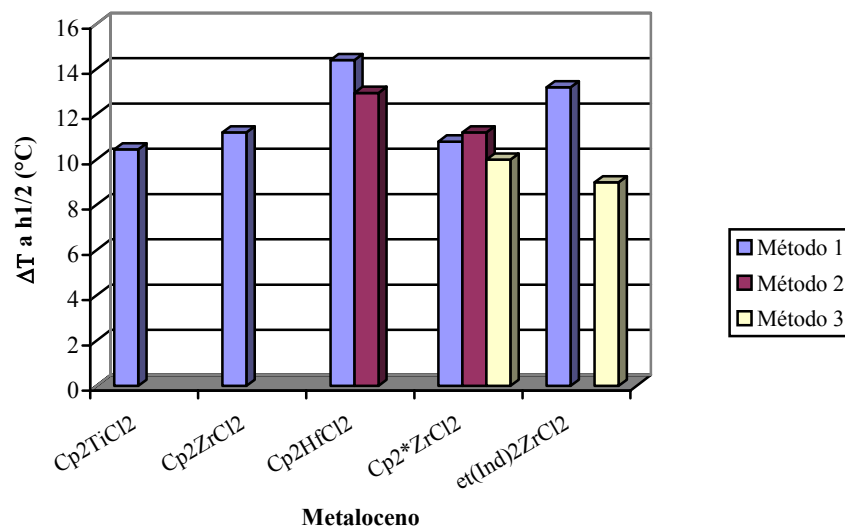


Figura N° 21. Rango de Temperatura de Fusión a $h_{1/2}$ en Función del Complejo Metalocénico

En la figura 22 se muestra la variación entre los porcentajes de cristalinidad de los polímeros de acuerdo al método de preparación y al complejo metalocénico empleado.

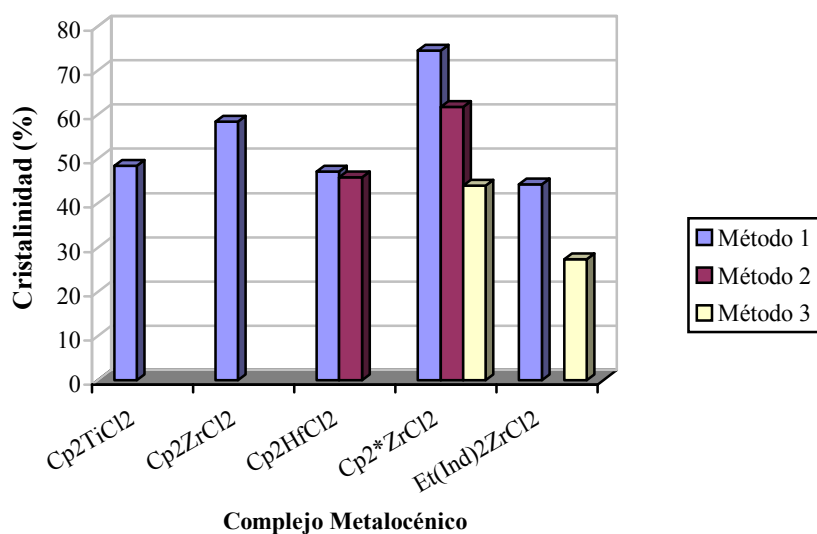


Figura N° 22. Porcentaje de Cristalinidad en Función de los Complejos Metalocénicos

Se obtuvo el mismo comportamiento del $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ para todos los métodos, ya que presenta el mayor porcentaje de cristalinidad con respecto a los otros polímeros desarrollados por un mismo proceso de heterogeneización, en cada uno de los casos. Este resultado sugiere que se han obtenido cadenas de polímeros lineales a partir del complejo $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ donde el tamaño de la molécula no tiene considerables inconvenientes disfuncionales de fundido, ya que al parecer ordenan las redes cristalinas con mayor facilidad que el resto de las muestras, permitiendo mayor cristalización durante el proceso térmico.

5.1.4. Análisis de Espectros de ^{13}C de RMN

La caracterización ^{13}C RMN fue realizada al conjunto de muestras de polímeros obtenidos y los espectros correspondientes se presentan en el apéndice C.

Los resultados muestran alta similitud entre los espectros de todas las muestras de polímeros y es posible observar la presencia de una sola resonancia en cada uno de los casos, a partir de lo cual se confirma la linealidad de todas las muestras poliméricas sin la presencia de ramificaciones, indicando que las diferencias en los porcentajes de cristalinidad (ver tablas 8, 9, 10) no se deben a ramificaciones de las cadenas poliméricas, además se corrobora por la linealidad que se produjeron en todos los casos PEAD.

A partir de la evaluación de los tres métodos de heterogeneización se seleccionó al Método de Heterogeneización Directa (método 1) como el más eficiente, por los siguientes argumentos:

- ✓ Presentó valores mayores de actividad catalítica que los métodos 2 y 3.
- ✓ Según este método, todos los complejos metalocénicos utilizados resultaron activos.
- ✓ Permitió mayor incorporación de las especies metálicas sobre el material de soporte que los métodos 2 y 3.
- ✓ Todas las muestras poliméricas obtenidas a partir de éste método tienen temperaturas de fusión y cristalización dentro del rango de los PEAD.

5.2. Efecto de la Heterogeneización del Complejo Circonoceno

A continuación se presenta una comparación entre el polietileno obtenido para el complejo Cp_2ZrCl_2 soportado sobre INT-MM1 por el Método 1 y el mismo sistema homogéneo.

Tabla N° 12. Evaluación de la Heterogeneización Sobre el Sistema Cp_2ZrCl_2

<i>Catalizador</i>	<i>Soporte</i>	<i>Actividad (g PE/mmol Mt.h)</i>	<i>Mw</i>
Cp_2ZrCl_2	-	2987	91000 ^a
Cp_2ZrCl_2	INT-MM1 ^b	1208	110000 ^c

Condiciones de Polimerización: Al/metal= 1000; Tolueno= 150ml; P= 100 psi; T=60°C; t= 1h.

Mt: Ti, Zr o Hf.

^a Peso molecular calculado a partir del índice de fluidez.

^b Catalizador soportado por Método de Heterogeneización Directa (Método1).

^c Peso molecular viscosimétrico.

En la Tabla N° 12 se observa que el sistema homogéneo proporciona una mayor actividad que el heterogéneo. Esta tendencia es esperada y ha sido discutida en la literatura^[35], donde se ha explicado (en relación al catalizador heterogéneo) tomando en cuenta la reacción de anclaje del precursor catalítico sobre el soporte, en la cual puede tener lugar diferentes adsorciones sobre la superficie, tendiendo a diferentes sitios sobre ésta, algunos de los cuales son inactivos para la polimerización ya que pueden ser desactivados con la presencia de algunos grupos hidroxilos, con la formación de puentes bimetalicos, y por ende no todo el metal presente sobre la superficie, genera una especie activa.

Kaminsky y Renner (1993) polimerizaron etileno a partir de catalizadores metalocénicos soportados en sílice mediante el método de inmovilización directa. Ellos observaron que el polímero muestra alto peso molecular y altas temperaturas de fusión al ser comparado con el sistema homogéneo^[35].

El peso molecular del polímero obtenido con el sistema soportado es más alto que el derivado del sistema homogéneo. Este factor puede ser explicado porque la inmovilización del circonoceno sobre el soporte previene la desactivación por procesos bimoleculares, ya que los sitios activos son separados lo suficiente unos de otros evitando la interacción entre las moléculas metalocénicas y permitiendo así el incremento en los pesos moleculares^[35].

5.3. Evaluación del Comportamiento de los Metalocenos del Grupo IV en Catalizadores Soportados Sobre INT-MMI

Una vez seleccionado el mejor método de heterogeneización (Método de Impregnación Directa), se ha procedido a explorar el complejo metalocénico que ofreció mejores resultados aplicando dicho método.

Con la variación de la estructura, los complejos metalocénicos de metales del grupo IV exhiben diferentes potenciales en la polimerización de olefinas.

Las diferencias en la polimerización entre dos catalizadores, bajo las mismas condiciones puede atribuirse a diferencias entre las concentraciones de los centros activos^[34], a desigualdades entre la velocidad de propagación, y a diferencias entre la fuerza del enlace carbono-metal. La velocidad de propagación está influenciada por la velocidad de coordinación e inserción del monómero, las cuales están afectadas a su vez por factores estéricos y/o electrónicos^[36].

Como se observa en la figura 23, el orden de actividad de los centros metálicos es $Zr > Hf > Ti$, consecuencia de que los enlaces Zr-C son más débiles comparados con los de Hf-C por lo que la velocidad de reacción del primero es mayor, permitiendo una mayor propagación del polímero. En el caso del titanio, la menor actividad se debe a que éste es rápidamente desactivado a temperaturas superiores de 50°C, lo cual se presume es debido a la reducción de Ti(IV) a Ti (III) el cual no es lo suficientemente activo como catalizador ya que forma un complejo más fuerte, limitando el paso de inserción del monómero^[7].

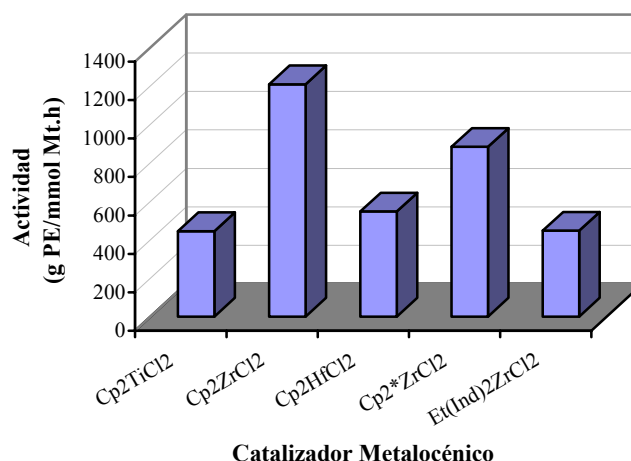


Figura 23. Comportamiento de la Actividad en Función del Complejo Metalocénico

Al observar en la figura 20 de la sección 5.1 que el complejo Cp^{*}₂ZrCl₂ es el único que permite la producción de polímero para los tres métodos de heterogeneización, se puede deducir que es debido a su estructura (ver figura 2d), en cuanto a que este sistema no presenta desactivación bimolecular por la presencia de grupos metilo en sus anillos ciclopentadienilo, logrando realizar el desarrollo de cadenas poliméricas; ya que la desactivación bimolecular consiste en la interacción de metallocenos mediante enlaces entre sus metales de transición y los anillos ciclopentadienilos (Figura 24) por lo cual se ve interrumpida su actividad.

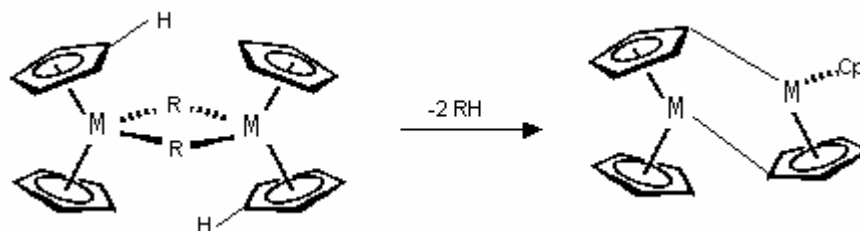


Figura N° 24. Mecanismo de Desactivación Molecular

5.4. Evaluación de Diferentes Soportes

Al haber sido seleccionado el Método de Impregnación Directa como el mejor método de heterogeneización, se ha procedido a estudiar con el complejo Cp_2ZrCl_2 , el uso de diferentes soportes que permitan evaluar mediante comparación, la efectividad del soporte INT-MM1.

Tres diferentes tipos de sólidos fueron usados como soportes para el catalizador metalocénico, los cuales son INT-MM1, el mismo INT-MM1 con la variante de la impregnación con MgO, hidrotalcita y sílice. Además de las diferentes composiciones químicas, los sistemas anteriores fueron caracterizados por diferentes áreas superficiales, respectivamente $1067\text{m}^2/\text{g}$, $250\text{m}^2/\text{g}$ y $600\text{m}^2/\text{g}$ en INT-MM1, hidrotalcita y sílice (ver especificaciones en la sección 4.1.3).

5.4.1. Efecto del Tipo de Soporte Empleado Sobre la Actividad del Sistema Catalítico

En la figura N° 25 se muestran las actividades relativas de los catalizadores soportados comparados con el sistema homogéneo.

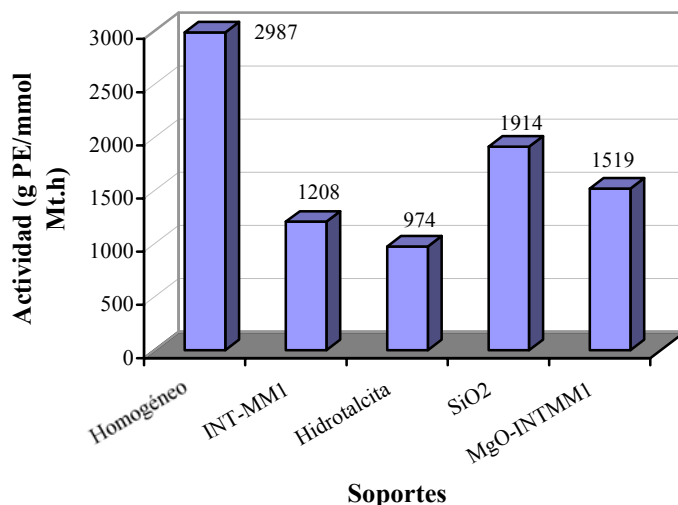


Figura 25. Comportamiento de la Actividad en Función del Material de Soporte.

De acuerdo a los resultados reportados, se puede observar que en todos los soportes hay una menor actividad catalítica en relación a la presentada por el catalizador homogéneo, lo cual se infiere es motivado por las mismas causas mencionadas en la sección 5.2 de este trabajo.

Al comparar la actividad catalítica entre estos cuatro soportes, la mayor es alcanzada por el circonoceno soportado en sílice y seguida por el catalizador activado sobre INT-MM1 impregnado con MgO.

Collins y col. (1992) estudiaron la caracterización de soportes que presentaban diferentes proporciones de grupos hidroxilos en su superficie. A partir de esos estudios antes mencionados se postuló que los componentes metalocénicos reaccionan con los grupos hidroxilos aún presentes sobre la superficie durante la adsorción, produciendo especies inactivas y ligandos libres. Esta desactivación puede evitarse modificando los soportes, en el caso de la sílice la modificación puede llevarse a cabo con compuestos organometálicos tales como alquilos de Mg o Al u otros compuestos de silicio (SiCl_4 , Me_2SiCl_2)^[20].

El uso de MgO como modificador de los sistemas soportados no es común, pero existen otros antecedentes con Mg tales como la aplicación MgCl_2 como material de soporte de complejos metalocénicos para la polimerización de olefinas^[37] y la adición de di-butil-magnesio en solución para la polimerización de etileno con compuestos metalocénicos^[11], casos en los cuales se obtuvieron resultados relevantes en el estudio del efecto de compuestos de magnesio para este tipo de sistemas.

En la figura 26 están representadas las actividades catalíticas de los sistemas soportados en función de los volúmenes de poro de cada soporte, los cuales son respectivamente 0,5 ml/g; 0,69 ml/g; 1,1 ml/g en Hidrotalcita, INT-MM1 y sílice.

Se puede inferir que si bien el INT-MM1 tiene una mayor área superficial, pareciera que el volumen de poro en estos materiales es el parámetro que influye más directamente en la actividad final del catalizador, relación que presenta un comportamiento casi lineal. Esto indica que la geometría interna de poro de la sílice

por proporcionar un mayor volumen, permite al catalizador alcanzar una actividad superior a los otros materiales, ya que de este modo, logra que el circonoceno pueda difundirse mejor en su interior.

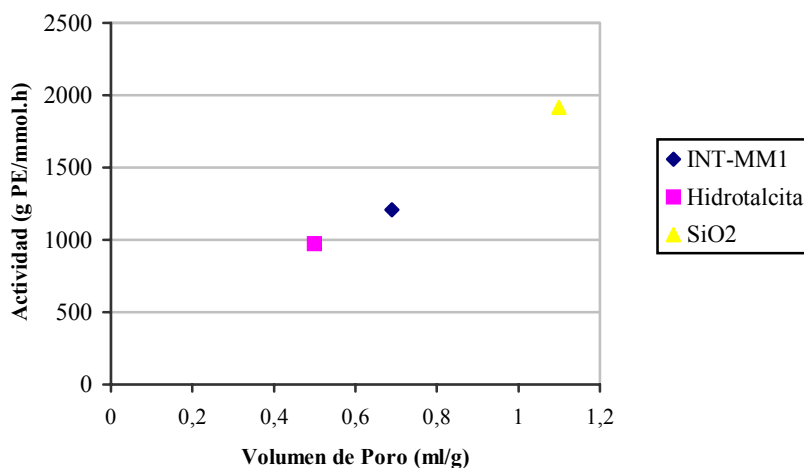


Figura 26. Comportamiento de la Actividad en Función del Volumen de Poro del Material de Soporte

La baja actividad de la hidrotalcita puede relacionarse con una desactivación debida a los posibles grupos hidroxilos presentes en su superficie o al tamaño del poro, ya que este material presenta el menor volumen de poro de los soportes utilizados, lo cual como se mencionó anteriormente no permitiría una buena expansión del metaloceno.

5.4.2. Análisis de las Propiedades Térmicas de los Polímeros

En esta sección se presentan los resultados obtenidos para el PE resultante de la polimerización con los cuatro tipos de catalizadores soportados.

Tabla N° 13: Propiedades Térmicas de los PE Preparados Sobre Diferentes Soportes

<i>Soporte</i>	<i>T_f (°C)</i>	<i>T_c (°C)</i>	<i>% Cristalinidad</i>
INT-MM1	140,3	112,9	55
Hidrotalcita	141,3	112,2	51
Sílice	139,4	115,4	53
MgO/INT-MM1	142,8	112,8	58

En la tabla N° 13 se observa que los polímeros obtenidos presentan temperaturas de fusión y cristalización dentro del rango de los PEAD.

El polímero producido con el catalizador soportado sobre INT-MM1 impregnado con MgO presentó los mayores valores de temperatura de fusión y porcentaje de cristalinidad, lo que indica un efecto derivado de la presencia del Mg, el cual permite producir polímeros de cadenas más lineales que permiten la formación de cristales más anchos. Se puede descartar el hecho de que el Mg podría estar actuando como agente nucleante externo en la cristalización del polímero ya que presenta una temperatura de cristalización (T_c) muy cercana a la presentada por el INT-MM1 sin modificación, lo que indica que pueden nuclear de la misma manera.

Tal como se observa en la tabla 14, el rango de fusión ΔT , calculado con el ancho de la altura media $h_{1/2}$ de las curvas de calentamiento (figuras 45, 46 y 49 del apéndice B), dio un resultado mayor para el catalizador soportado sobre INT-MM1 modificado con MgO que para el resto de los soportes (32% con respecto al SiO_2), esto indica la posible presencia de diferentes tipos de cristales en el polímero resultante, a diferencia del obtenido a partir del catalizador soportado sobre sílice que por tener un menor rango de fusión ΔT a $h_{1/2}$ se puede deducir que es un polímero con cristales más uniformes.

Tabla N° 14: Rangos de Temperatura de Fusión a $h_{1/2}$ para los Diferentes Soportes

<i>Soporte</i>	<i>ΔT a $h_{1/2}$ (°C)</i>
INT-MM1	11,2
Hidrotalcita	12,0
Sílice	10,0
MgO/INT-MM1	13,2

Como se puede observar en los espectros de ^{13}C de RMN mostrados en las figuras 60, 61 y 62 en el apéndice C, los polímeros obtenidos a partir de los catalizadores de Cp_2ZrCl_2 soportados en INT-MM1, hidrotalcita, INT-MM1 impregnada con MgO y sílice presentan una sola resonancia o pico lo cual permite descartar posibles ramificaciones y confirmar la linealidad de estas muestras; así mismo es posible corroborar que las diferencias en los tipos de cristales y en los porcentajes de cristalización se debe al ordenamiento de las cadenas cristalinas.

6. CONCLUSIONES

A partir de los resultados y tendencias obtenidos en este trabajo se concluyó que:

- Es posible la preparación de sistemas catalíticos metalocénicos soportados en una matriz del tipo mesoporosa desarrollada por PDVSA-Intevep llamada INT-MM1 y su posterior evaluación en reacciones de polimerización de etileno.
- El método de heterogeneización del catalizador tiene influencia sobre la concentración del metaloceno en la superficie del soporte y la actividad catalítica.
- Los catalizadores preparados a partir del Método de Heterogeneización Directa permiten la obtención de sistemas catalíticos más activos y con una mayor incorporación de metal que sus análogos preparados por el Método de Heterogeneización Indirecta y el Método de Una Fase.
- El circonoceno es el complejo metalocénico más activo de los sistemas catalíticos preparados a partir del Método de Heterogeneización Directa.
- El sistema catalítico Cp_2ZrCl_2 soportado sobre el mesoporoso INT-MM1, produce polietileno con un incremento notable en el peso molecular comparado con el polietileno obtenido con el mismo metaloceno en forma homogénea, así mismo, presenta una actividad catalítica relativamente menor.
- La variación del centro metálico en los complejos metalocénicos ejerce influencia en su adsorción sobre el soporte y en la actividad catalítica.
- El catalizador soportado sobre INT-MM1 presenta una actividad menor que el sistema catalítico soportado sobre INT-MM1 impregnado con MgO.
- Todos los polímeros obtenidos presentan temperaturas de fusión y cristalización dentro del rango del PEAD.

7. RECOMENDACIONES

A partir de este trabajo se extienden las siguientes recomendaciones con el fin de mejorar estudios posteriores que involucren el uso de catalizadores heterogéneos que empleen el material INT-MM1 como soporte:

- Realizar estudios que involucren la selección de la temperatura, presión y relación Al/metál óptimas de operación, en el proceso de polimerización, en función de optimizar la actividad catalítica.
- Realizar estudios con otros tipos de cocatalizadores (TMA, P-MMAO, MMAO-7), de manera de poder establecer comparaciones entre éstos y así conocer el efecto de cada uno de ellos en la actividad catalítica y en las propiedades del producto final.
- Determinar mediante la técnica de cromatografía de permeación de geles (GPC) los pesos moleculares de los polímeros de una forma más exacta y así mismo poder conocer las DPM.
- Incluir el estudio de la evaluación de la respuesta al hidrógeno así como el uso de diferentes comonómeros.

8. BIBLIOGRAFÍA

1. Kaminsky, W. (1998). **Highly Active Metallocene Catalysts for Olefin Polymerization.** *J. Chem. Soc. Chem.*, pp 1413.
2. Galland, G.; Guimaraes, R.; Rohrmann, J; Seferin, M; Stedile, F; dos Santos, J. (2002). **Evaluation of Silica-Supported Zirconocenes in Ethylene/1-hexene Copolymerization.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, (189), 233-240.
3. McKetta, J. (1992). *Encyclopedia of Chemical Processing and Desing.* Vol. 40. New York, Editorial Marcel Dekker, Inc.
4. Alvarez, J.; González, J. A.; González, J. R.; Gutiérrez, J. I. (1989). **Polimerización del Etileno en Fase Gas.** Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Ciencias. Universidad del País Vasco. 248, 147-154.
5. Ogalde, H. (2002). **Evaluación del Efecto de las Variables del Proceso Sobre el Desempeño de Catalizadores Tipo Ziegler-Natta en la Polimerización de Etileno a Escala Banco.** Trabajo Especial de Grado. Universidad de Carabobo. Valencia.
6. Ciencia Abierta www.cec.uchile.cl/~cabierta.com
7. Avila, R. (Junio 2000). **Polimerización de α -Olefinas con Catalizadores Metalocénicos Soportados Sobre Matrices Orgánicas Modificadas.** Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
8. Sinclair, K.; Wilson, R. B. (1995). **Metallocene Catalysts: a Revolution in Olefin Polymerization.** *Chem. Ind.* 857.
9. Kaminsky, W. (1994). **Zirconocene Catalysts for Olefin Polymerization.** *Catalysis Today.* Vol. 20, 257-261.
10. Casas, E. (Julio 2001). **Estudio de la Actividad Catalítica de los Sistemas Diimínicos de Ni (II) y Pd (II) Mezclados con INPETUS® en la**

- Polimerización de Etileno.** Trabajo Especial de Grado, Universidad Central de Venezuela.
11. Reinoza, G. (Marzo 2001). **Polimerización de Etileno con Compuestos Metalocénicos del Grupo IV y Adición de Di-butilmagnesio en Solución.** Trabajo especial de grado, Universidad Simón Bolívar.
 12. Kazuo, Shiono, Soga, Takeshi. (1997). **Ziegler-Natta Catalysts for Olefin Polymerizations.** *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 22, 1503-1546.
 13. Eugene You-Xian Chen, Tobin J. Marks. (2000). *Chemical Review.* 100. 1391-1434.
 14. Altomare, A.; Ciardelli F.; Michelotti M. (1998). **From Homogeneous to Supported Metallocene Catalysts.** *Catalysis Today.* Vol. 41, 149-157.
 15. Coutinho, F.; Henriques, C.; Marques M.; Menezes, S.; Monteiro J. (1997). **Bis(cyclopentadienyl)zirconium Dichloride Supported on Zeolites for Ethylene Polymerization.** *Macromol. Chem. Phys.* Vol 198, 3709-3717.
 16. Hlatky, G. (2000). **Heterogeneous Single-site Catalysts for Olefin Polymerization.** *Chemical Review.* Vol. 100, 1347-1376.
 17. Slotfeldt-Ellingsen, D., Dahl, I., Ellested, O. (1980). **Heterogenization of Homogeneous Catalysts. I. EPR Study of $(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{TiCl}_2/(\text{C}_2\text{H}_5)_n\text{AlCl}_{3-n}$ ($n=1,2,3$) Supported on Silica Gel.** *J. Mol. Catal.* Vol. 9, 423.
 18. Kaminaka, M., Soga, K. (1993). **Polymerization of Propene with a Zirconocene Containing Supported Catalysts Activated by Common Trialkylaluminiums.** *Makromol. Chem.* 194, 1745.
 19. Deffieux, A.; Ribeiro, M.; Portela, M. (1997). **Supported Metallocene Complexes for Ethylene and Propylene Polymerization: Preparation and Activity.** *Ind. Eng. Chem. Res.* Vol 36, 1224-1237.

20. Locatelli, P.; Sacchi, M; Tritto, I.; Zucchi, D. (1995). **Silica-Supported Metallocenes: Stereochemical Comparison Between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis.** *Macromol. Rapid Commun.* Vol 16, 581-590.
21. Ardent, M.; Kaminsky, W. (1995). **Ziegler Natta Polymerizations.** *Polymerization Reactions.* 2405-2421.
22. Morris, R.; Weigel, S. (1997). **The Synthesis of Molecular Sieves from Non-aqueous Solvents.** *Chemical Society Reviews.* Vol 26, 309-317.
23. Leofanti, G.; Padovan, M; Tozzola, G.; Venturelli, B. (1998). **Surface Area and Pore Texture of Catalysts.** *Catalysis Today.* Vol. 41, 207-219.
24. Carraza, J.; Cordova, J.; Cruz, J y Lujano, J. (1998). US. *Patent* 5 840 271.
25. Abdelhamid, S. (1996). *Surf. Sci. Catal.*. Vol.102. pp1
26. De Lima Eljun, L.: Lujano, J.: Ramírez, M.; Valencia De Zapata, N. (2000). *Informe Técnico PDVSA INTEVEP N° 8024*, 2000.
27. Graeme, M.; Lu, G. Y Zhao, X. (1996). *Ind. Eng. Chem.* Vol 35, 2075.
28. Van der Ven. (1990). **Polypropilene and Other Olefins: Polymerization and Characterization.** *Studies in Polymer Science 7*, Elsevier, Amsterdam. P 368.
29. **Melt Index.** Disponible en:
<http://composite.about.com/library/glossary/m/bldef-m3291.htm>
30. Kurata Y.; Tsumashima, Y., in: *Polymer Handbook*, Brandrup, J.; Immergut E. (Editores), 3° Ed. Jhon Wiley & Sons. (1989).
31. Mc Nally, G.; Millar, B.; Murphy, W. **Single Capillary Rheometer Technique for Determining Molecular Weight Distribution of Conventional and Metallocene Catalysed Polyethylenes**, in: *Autec 2002 Conference Proceeding*, L. A., USA, 5-9 Mayo 2002.

32. Martínez de las Marías, P. (1972). *Química, Física de los Altos Polímeros y Materiales Plásticos*. Editorial Alambra.
33. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Bikales, N.; Mark, H.; Menges, G.(Editores), Vol.6, Editorial Jhon Wiley & Sons. (1986).
34. Komiya S. (1998). **Synthesis of Organometallic Compounds. A practical Guide**. Editorial Jhon Wiley & Sons.Tokyo.
35. Kaminsky, W.; Renner, F. (1993). **High Melting Polypropenes by Silica-Supported Zirconocene Catalysts**. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* Vol 14, 239-243.
36. Chinea, C. (Julio 1996). **Síntesis de Matrices Poliméricas Funcionalizadas para la Preparación de Soportes de Catalizadores del Tipo Metalocénico**. Trabajo de Ascenso, Universidad Central de Venezuela.
37. dos Santos, J.; Vieira da Cunha, F.; Volkmer, T. **Desenvolvimento de Catalizadores Metalocênicos Suportados Sobre MgCl₂ para a Polimerização de Olefinas**, en: *XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis*, 666-672 (2002).

9. APÉNDICES

9.1. Apéndice A. Cálculos Tipo de las Pruebas de Polimerización.

Los cálculos tipo que a continuación se presentan se realizaron con los datos del catalizador de Cp_2TiCl_2 soportado en INT-MM1 y el cocatalizador MMA-4 en el método 1.

Cálculo de la masa de catalizador utilizado

- ✓ Cálculo de la masa de metal del catalizador

$$m_m = PM_m * n_m \quad (\text{Ec. XI})$$

donde: m_m : masa de metal, [g].
 PM_m : peso molecular del metal, [g/mol].
 n_m : moles de metal, [mol].

$$m_m = 47,9 \text{ g/mol} * 4,59 * 10^{-6} \text{ mol} \Rightarrow m_m = 0,219 * 10^{-3} \text{ g}$$

- ✓ Cálculo de la masa total de catalizador por reacción

$$m_c = m_m * \frac{100}{\%metal} \quad (\text{Ec. XII})$$

donde: m_c : masa de catalizador, [g].
 $\%metal$: porcentaje de metal contenido en el catalizador, [-].

$$m_c = 0,219 * 10^{-3} \text{ g} * \frac{100}{0,63} \Rightarrow m_c = 3,48 * 10^{-2} \text{ g}$$

Cálculo de los moles de Al necesarios para la prueba de polimerización

$$n_{Al} = n_m * R \quad (\text{Ec. XIII})$$

donde: R: relación Al/metal empleada, [-].
n_{Al}: moles de aluminio, [mol].

$$n_{Al} = 4,59 * 10^{-6} \text{ mol} * 1000 \Rightarrow n_{Al} = 4,59 * 10^{-3} \text{ mol}$$

Cálculo del volumen de MMAO-4 necesario para la prueba de polimerización

$$V_{MMAO} = \frac{n_{Al} * PM_{Al}}{\%AL * \rho_{MMAO}} \quad (\text{Ec.XIV})$$

donde: V_{MMAO}: Volumen de MMAO-4, [ml].
PM_{Al}: peso molecular del Al, [g/mol].
%Al: porcentaje del Al contenido en el MMAO-4, [-].
ρ_{Al}: densidad del MMAO-4, [g/ml].

$$V_{MMAO} = \frac{4,59 * 10^{-3} \text{ mol} * 26,98 \text{ g/mol}}{0,076 * 0,879 \text{ g/ml}} \Rightarrow V_{MMAO} = 1,85 \text{ ml}$$

9.2. Apéndice B. Termogramas del Análisis de Calorimetría Diferencial de Barrido Realizado a los Polímeros Obtenidos

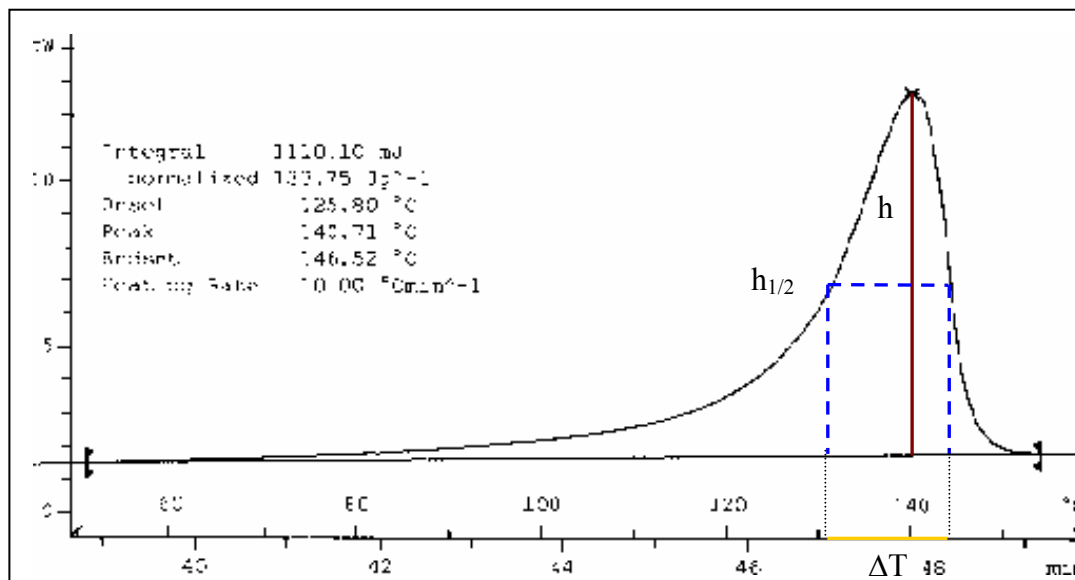


Figura 27. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2TiCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1

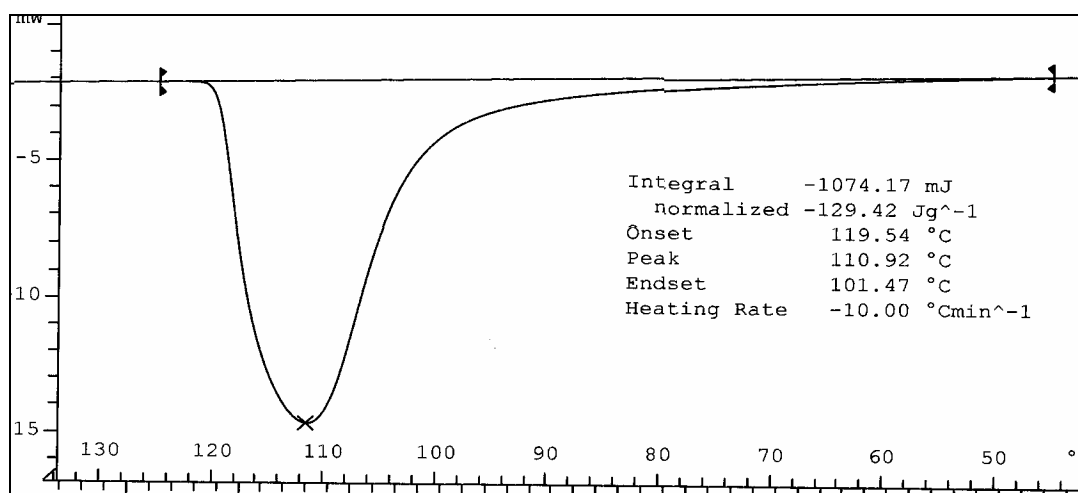


Figura 28. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2TiCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1

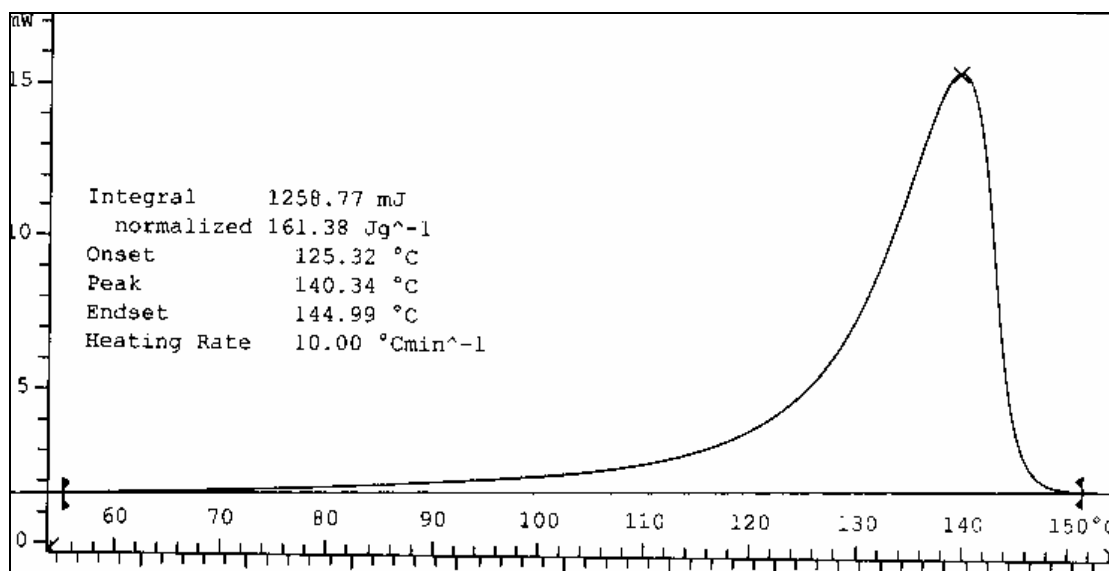


Figura 29. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

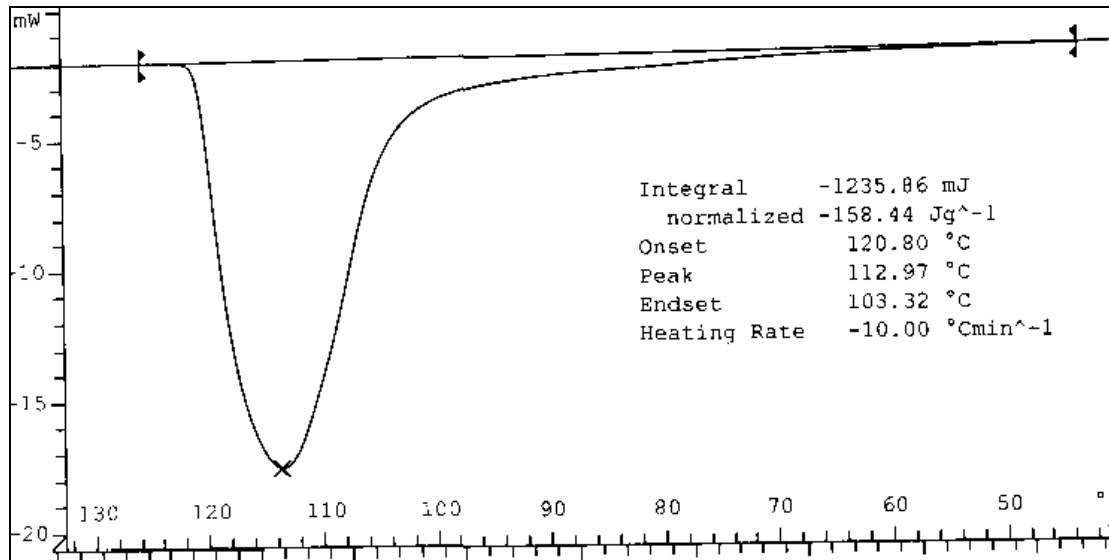


Figura 30. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

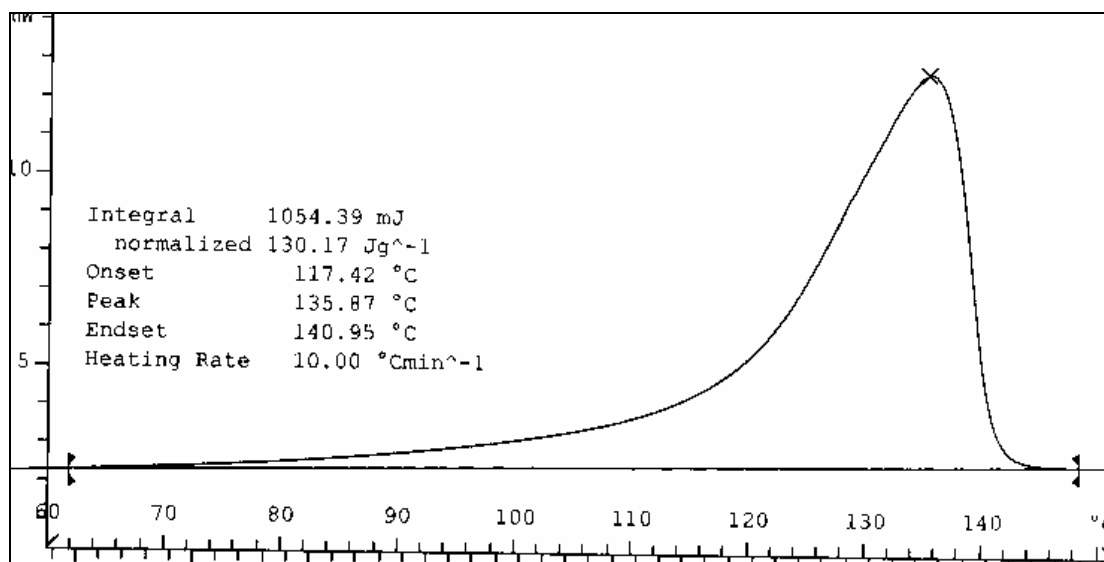


Figura 31. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2HfCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

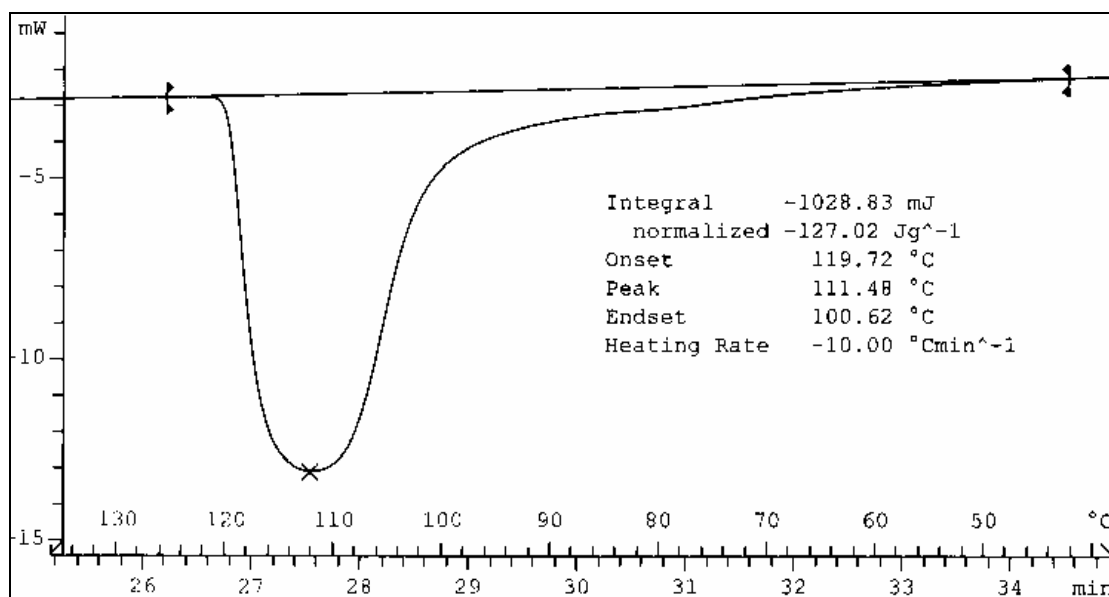


Figura 32. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2HfCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

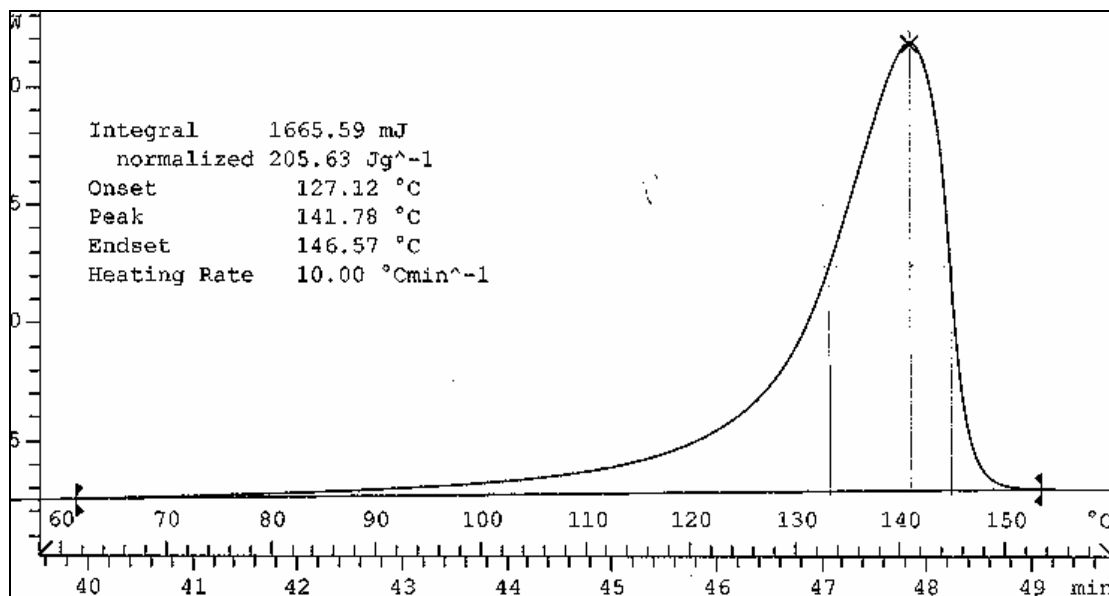


Figura 33. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

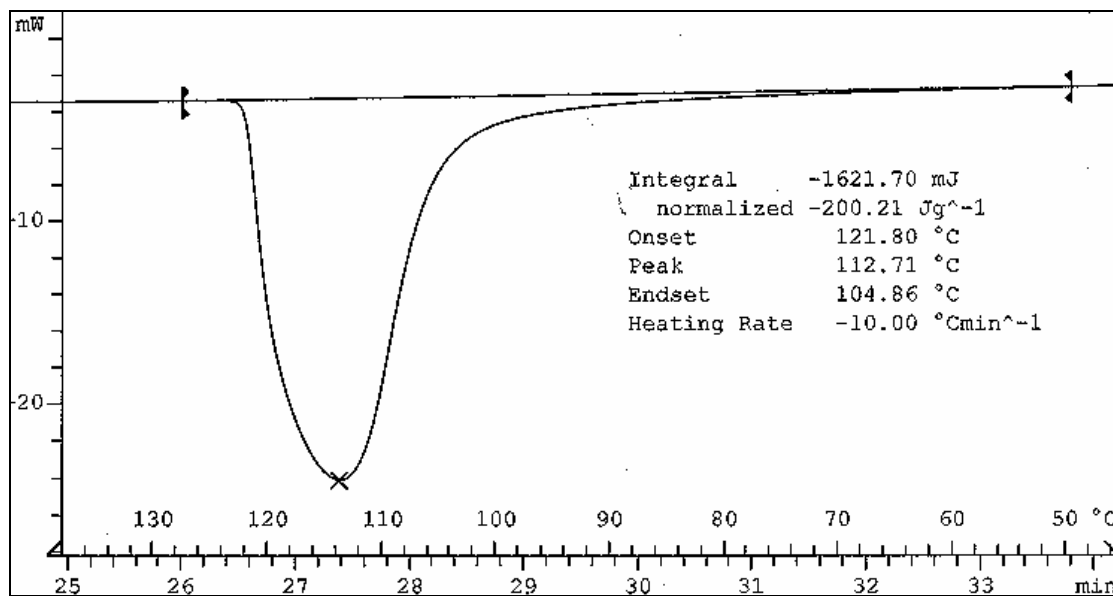


Figura 34. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1

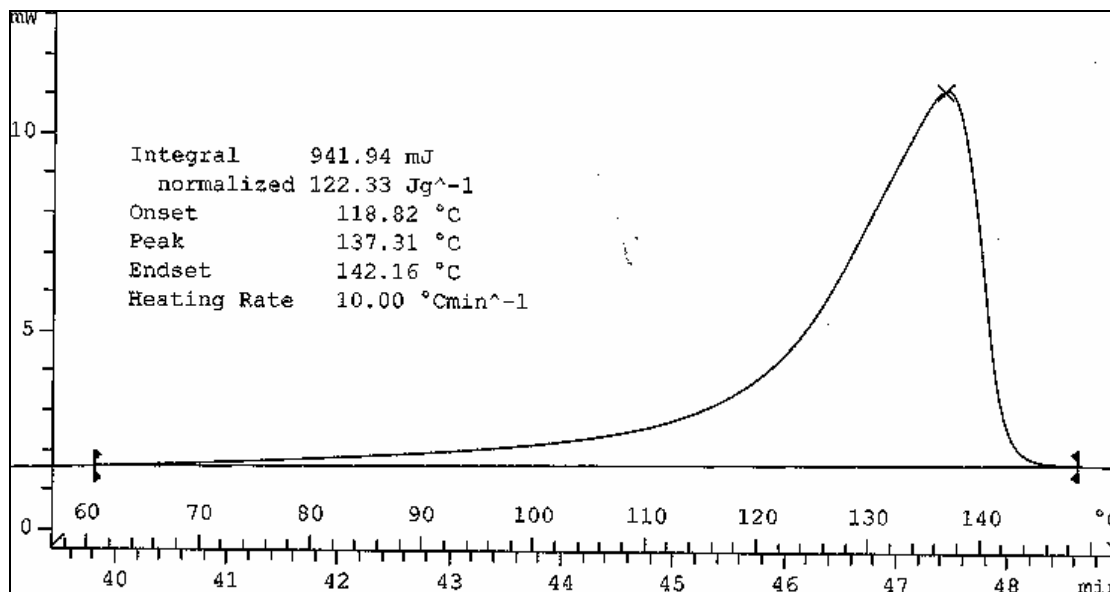


Figura 35. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Et(Ind)₂ZrCl₂ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

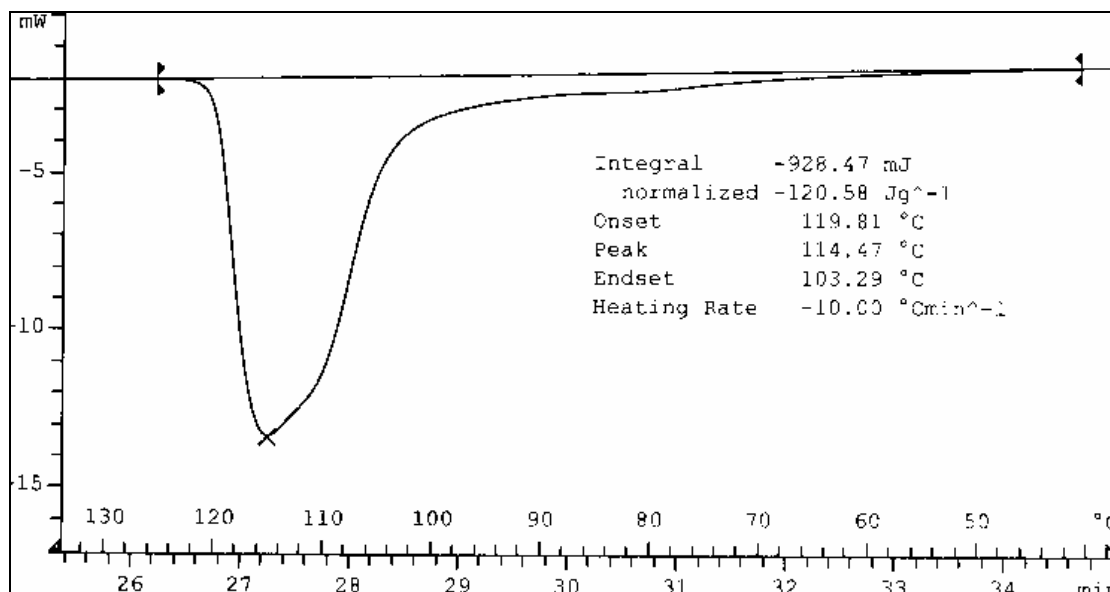


Figura 36. Termograma del proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Et(Ind)₂ZrCl₂ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

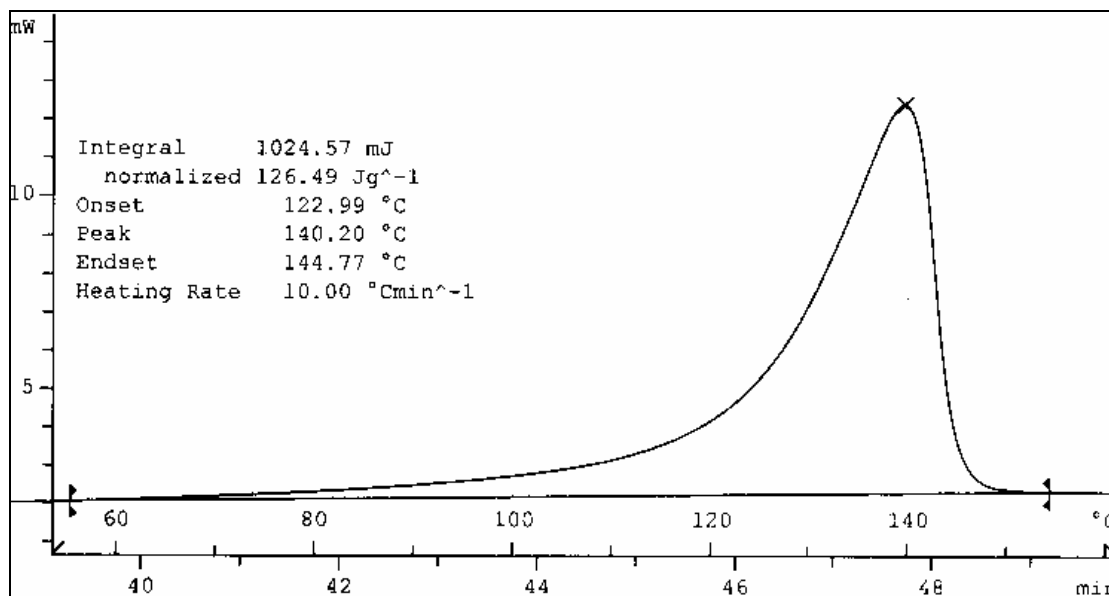


Figura 37. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2HfCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 2.

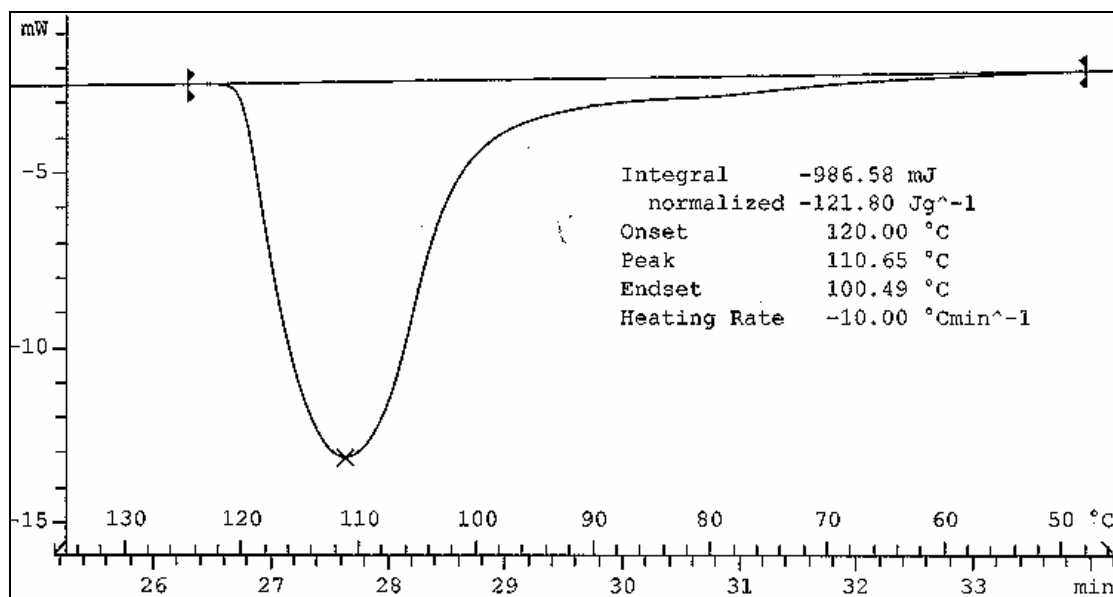


Figura 38. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2HfCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 2.

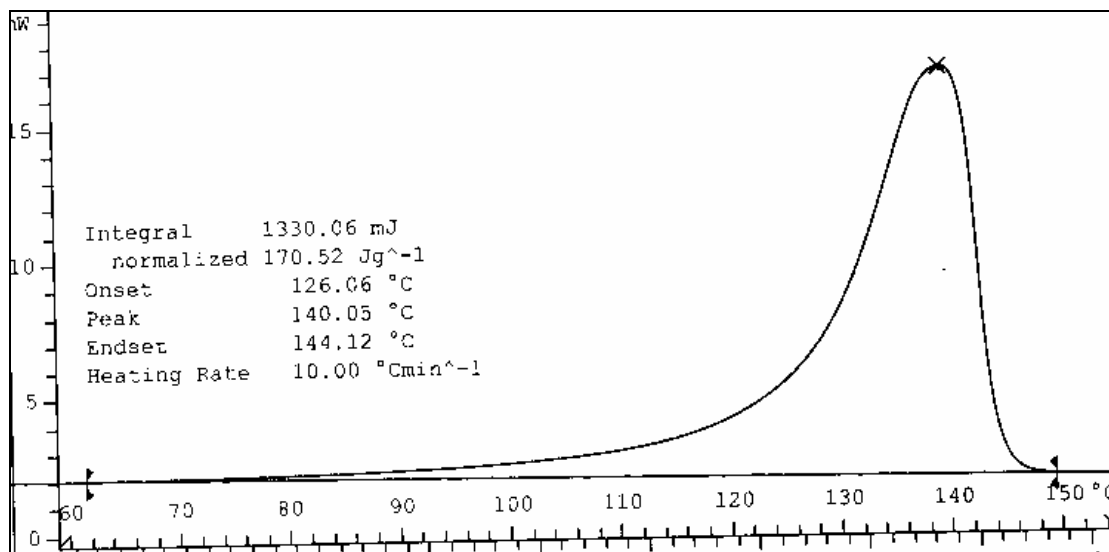


Figura 39. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 2.

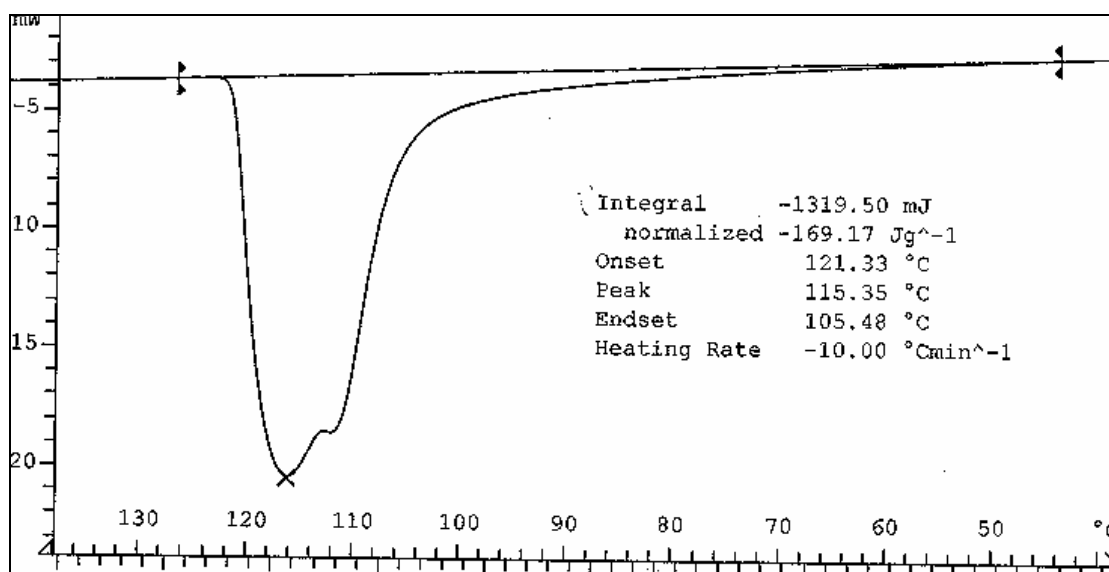


Figura 40. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 2.

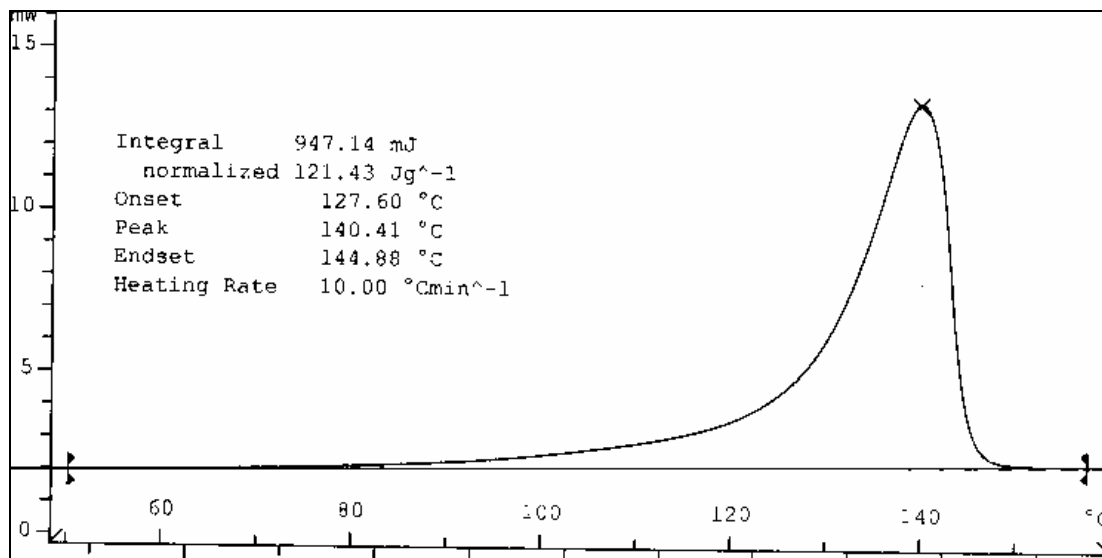


Figura 41. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de $Cp_2^*ZrCl_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 3.

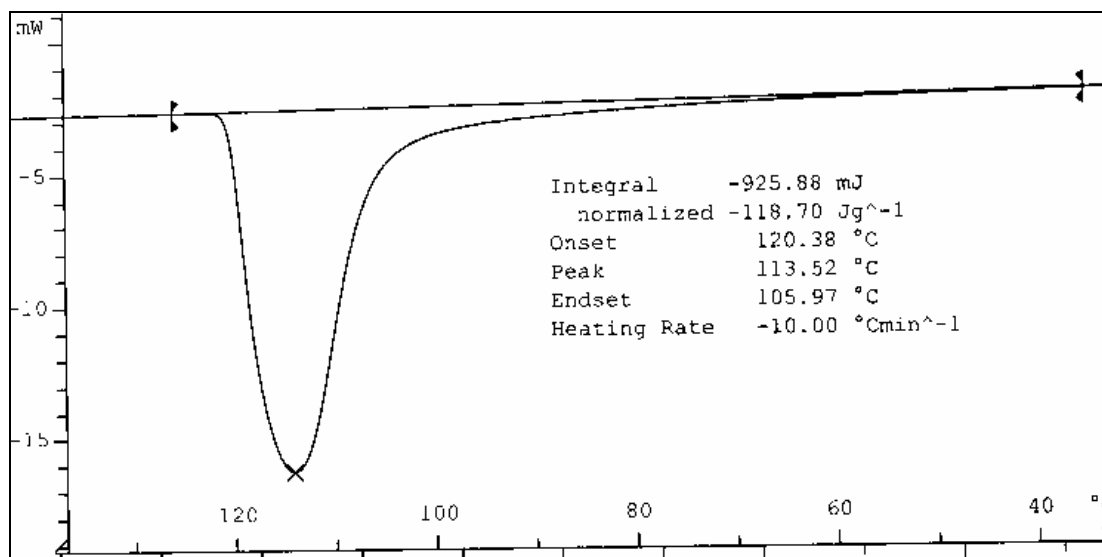


Figura 42. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de $Cp_2^*ZrCl_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 3.

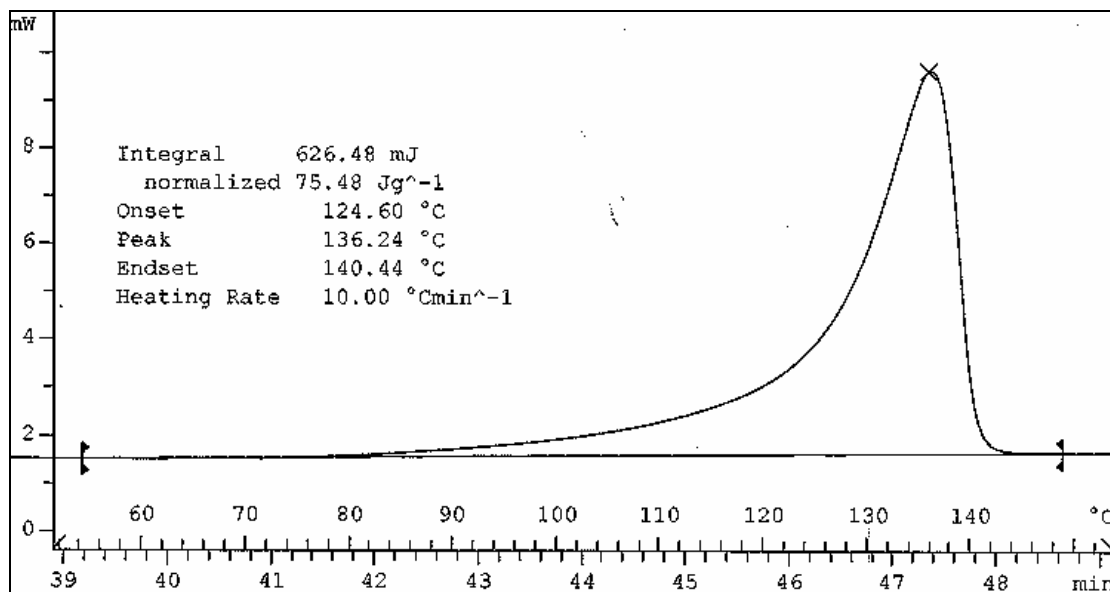


Figura 43. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Et(Ind)₂Cl₂ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 3.

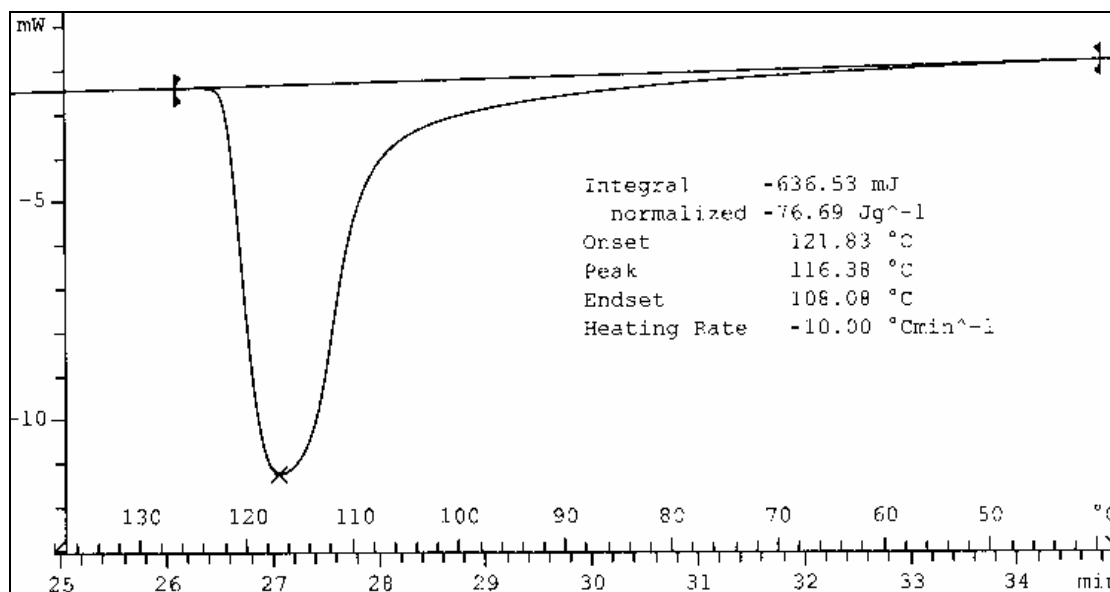


Figura 44. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Et(Ind)₂Cl₂ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 3.

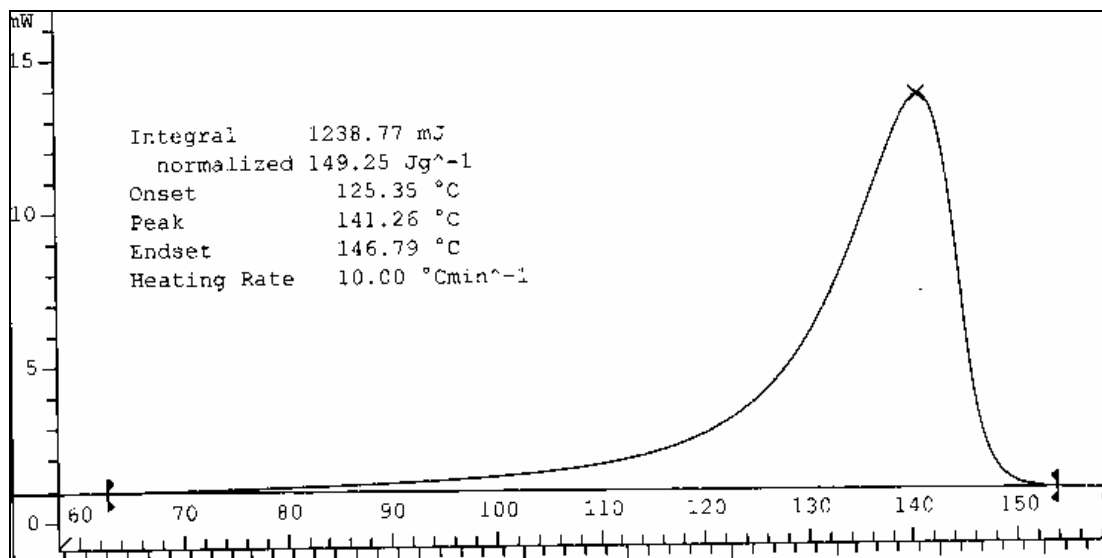


Figura 45. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre Hidrotalcita por el Método 1.

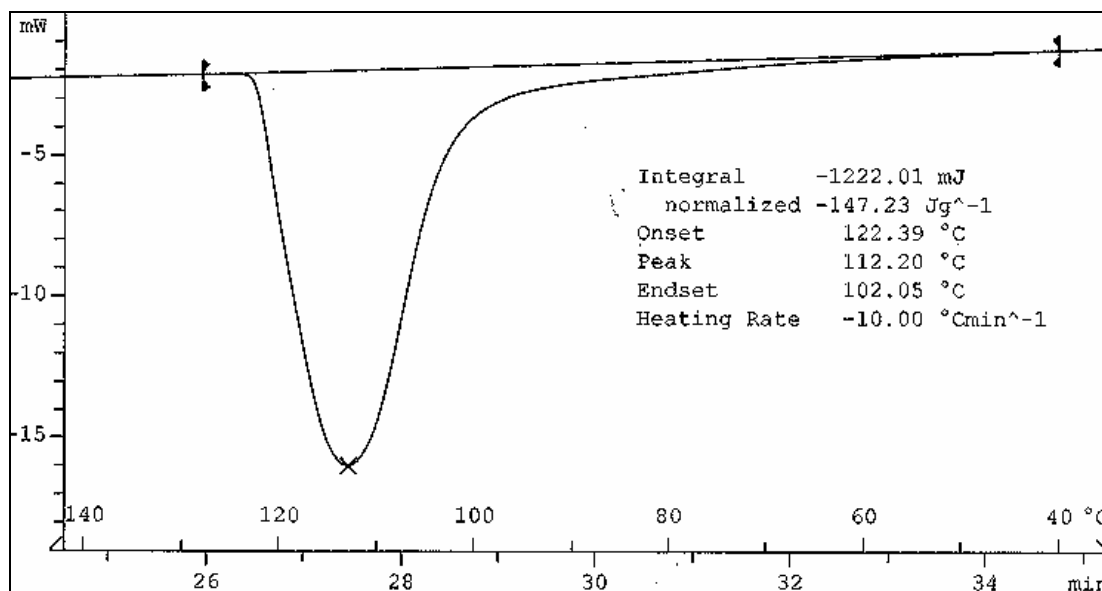


Figura 46. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre Hidrotalcita por el Método 1.

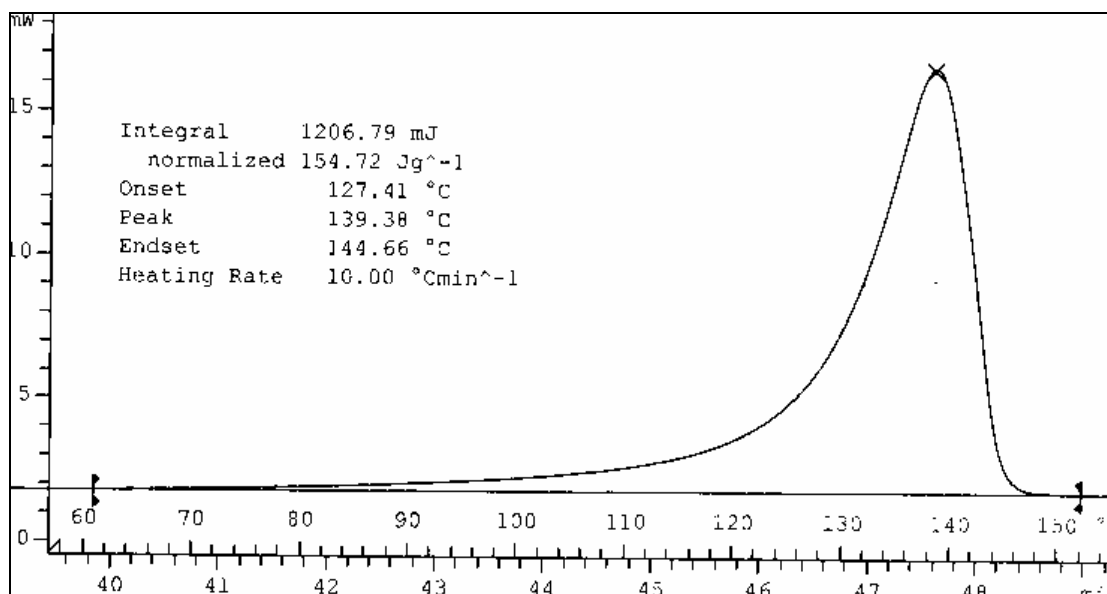


Figura 47. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre SiO_2 por el Método 1.

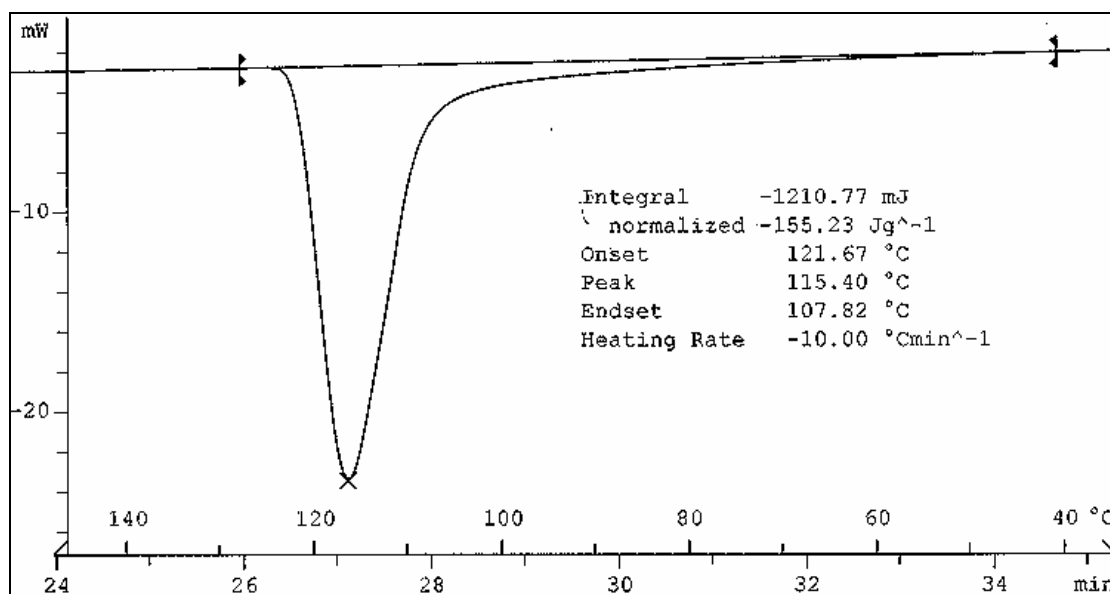


Figura 48. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre SiO_2 por el Método 1.

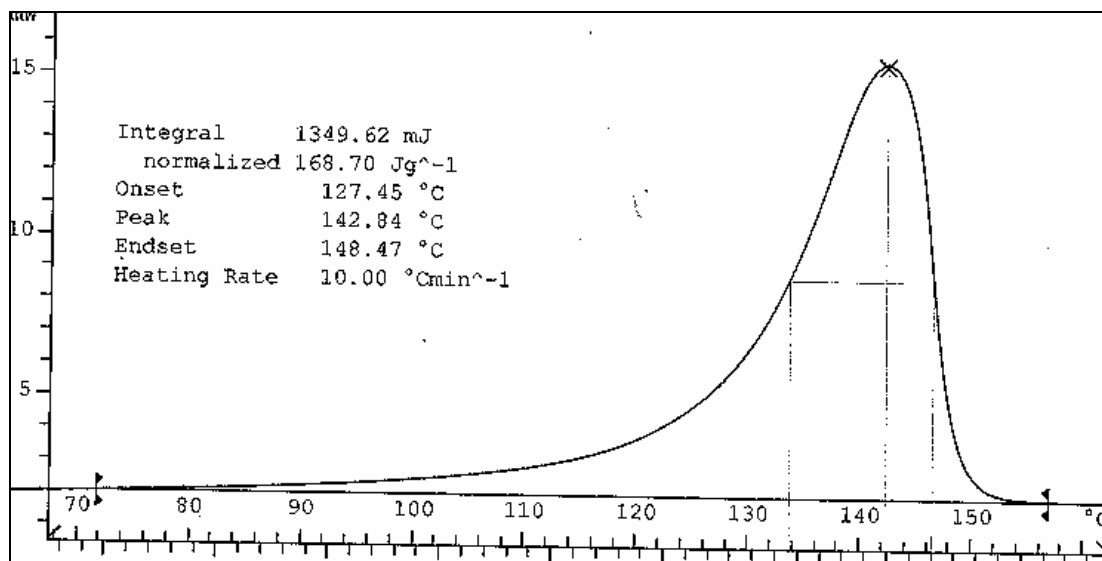


Figura 49. Termograma del Proceso de Calentamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 Impregnada con MgO.

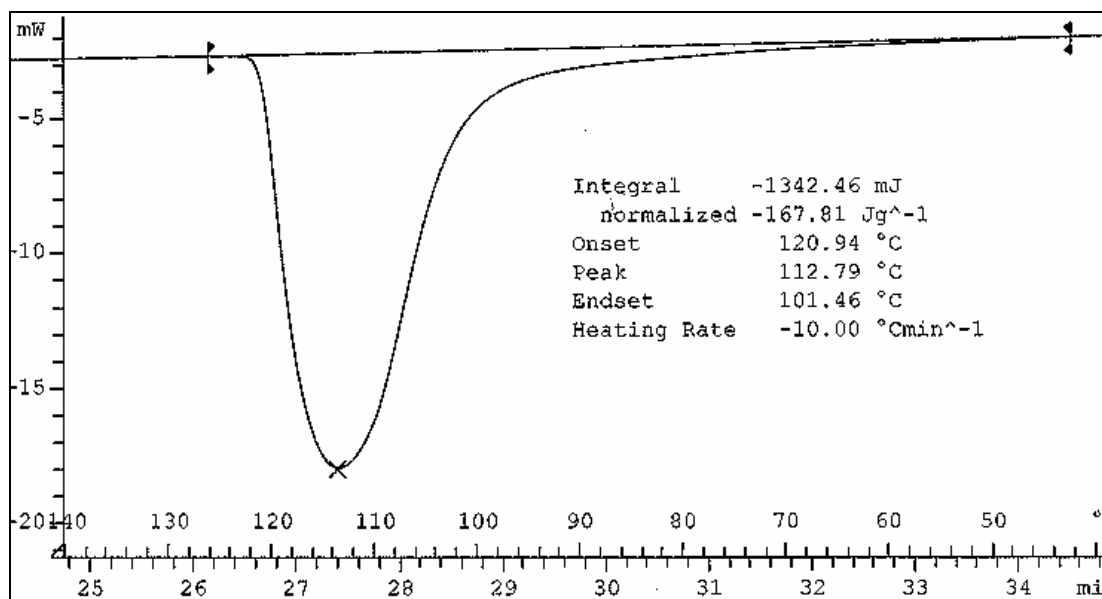


Figura 50. Termograma del Proceso de Enfriamiento para el Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 Impregnada con MgO.

9.3. Apéndice C. Espectros de ^{13}C del Análisis de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) Realizado a los Polímeros Obtenidos.

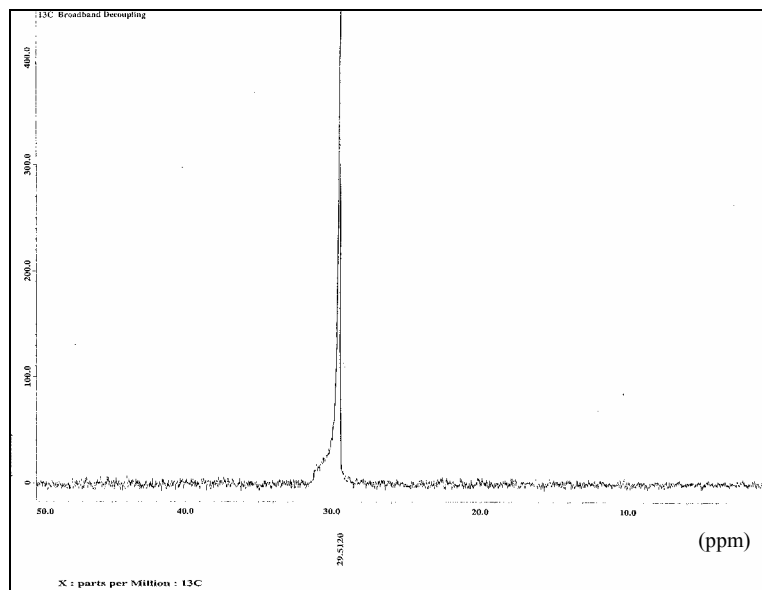


Figura 51. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2TiCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método

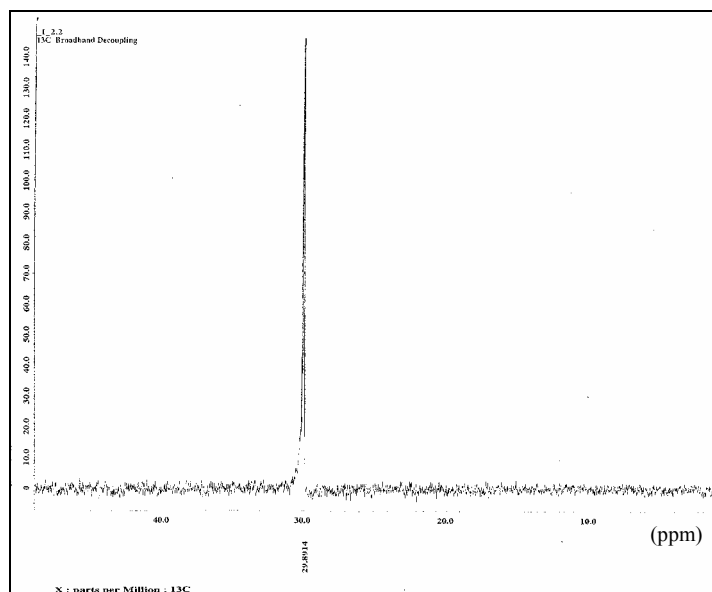


Figura 52. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

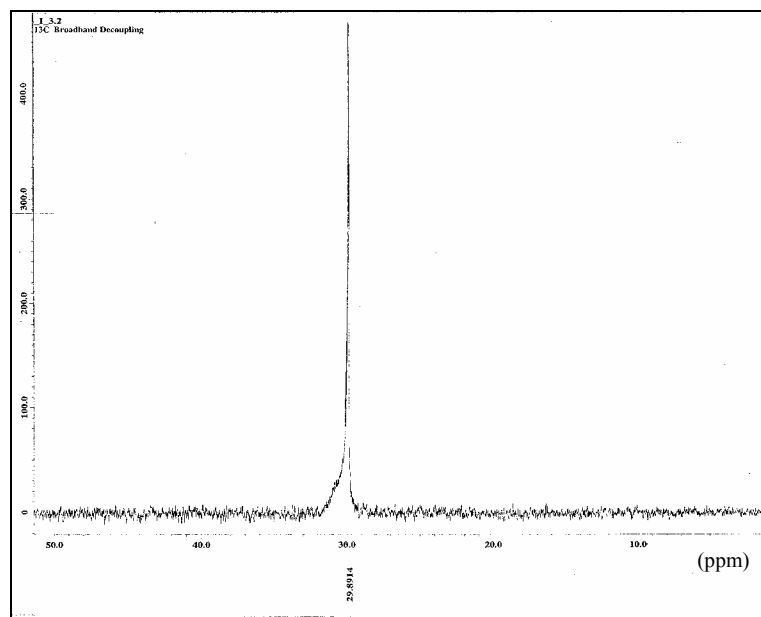


Figura 53. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2HfCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

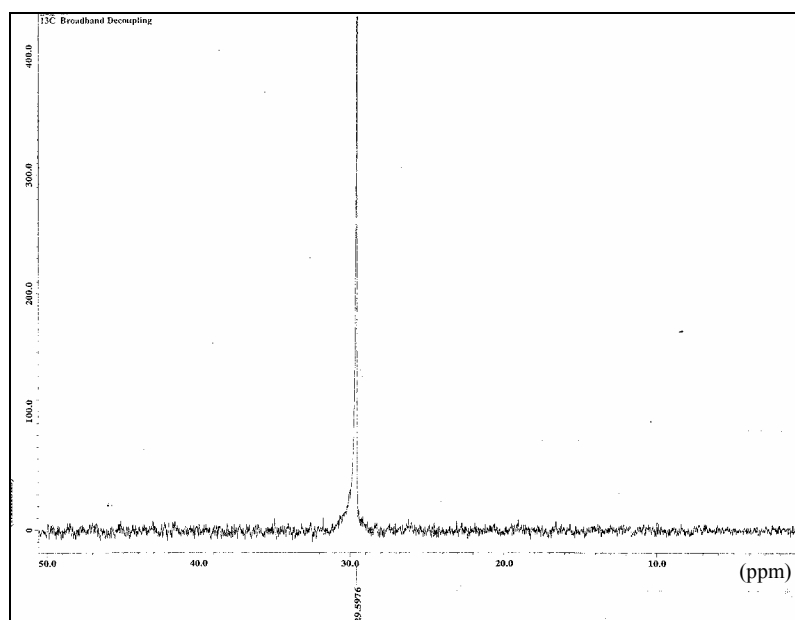


Figura 54. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

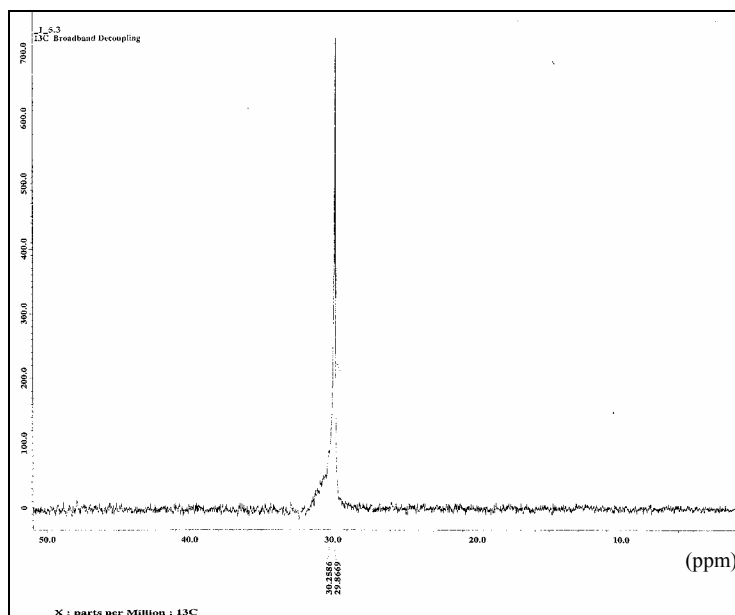


Figura 55. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 1.

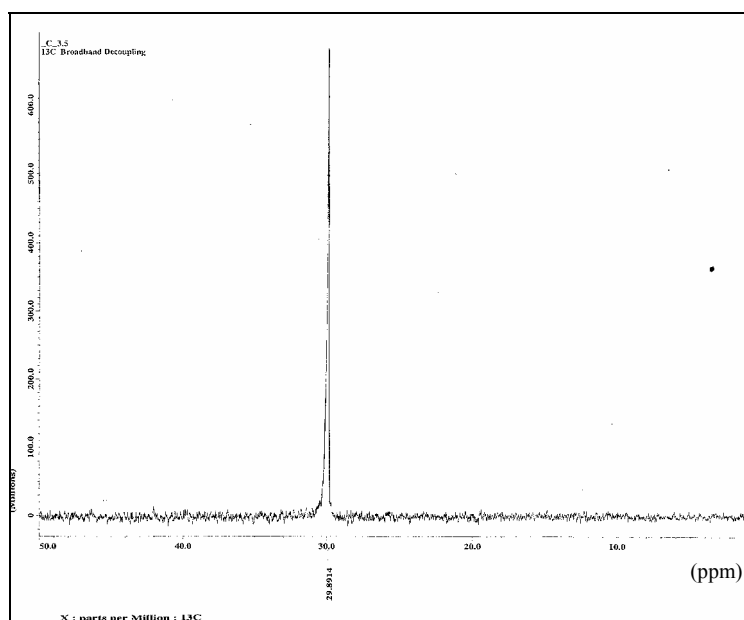


Figura 56. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2HfCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 2.

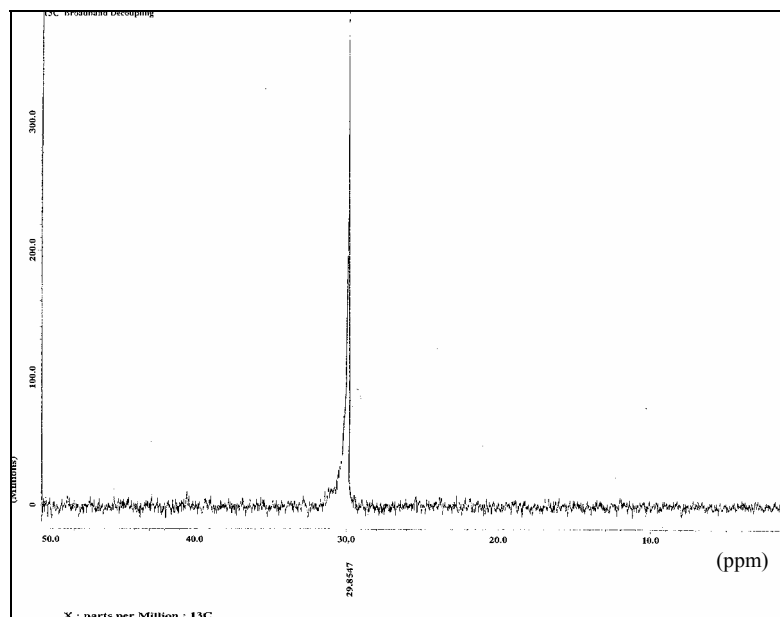


Figura 57. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 2.

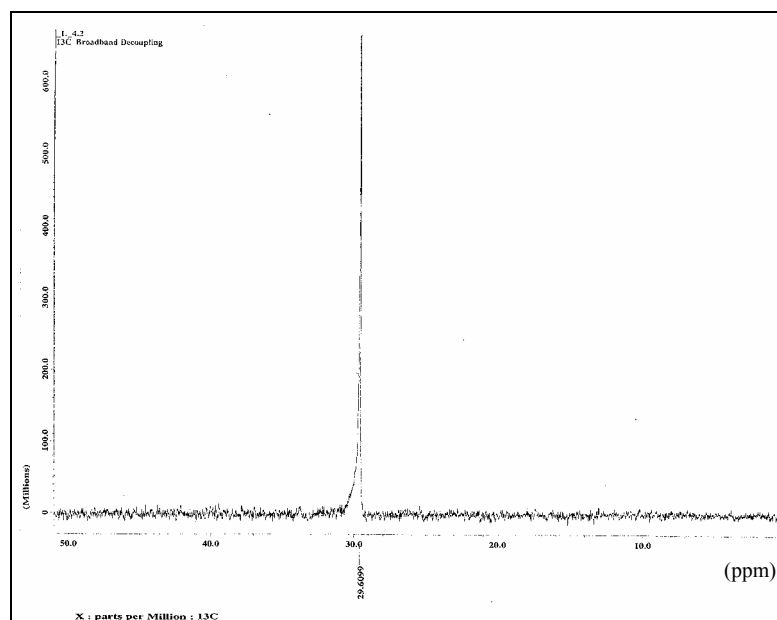


Figura 58. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Cp}_2^*\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 3.

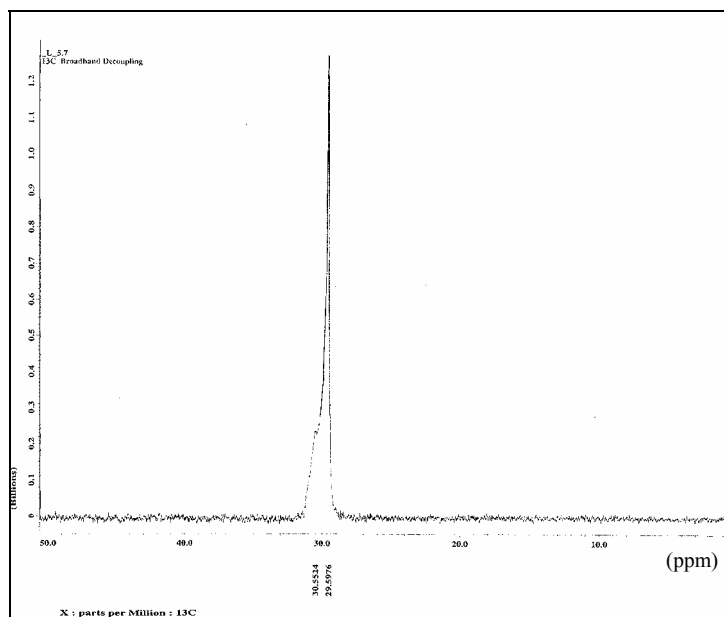


Figura 59. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ Soportado Sobre INT-MM1 por el Método 3.

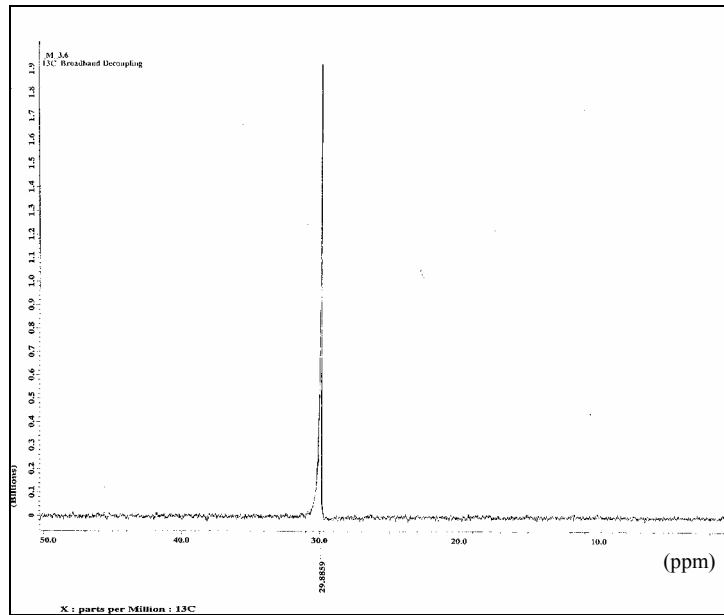


Figura 60. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre Hidrotalcita por el Método 1.

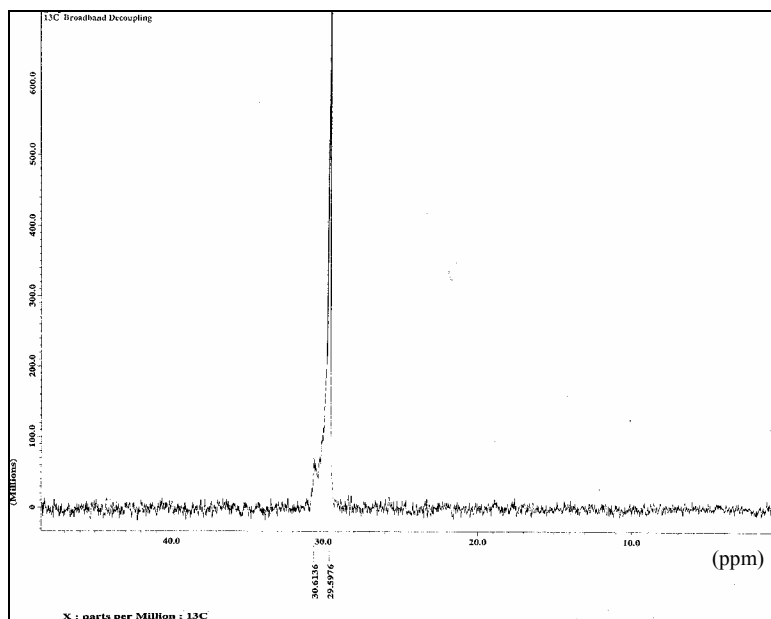


Figura 61. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre Silice por el Método 1.

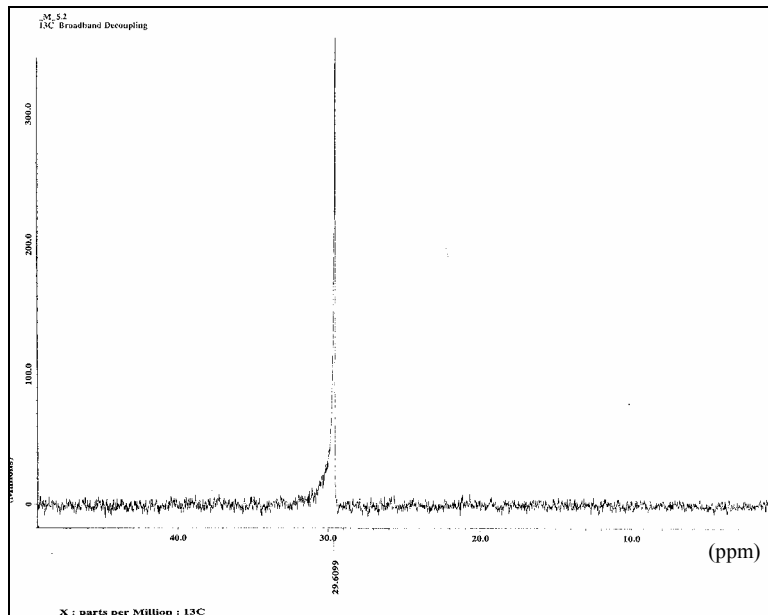


Figura 62. Espectro de RMN ^{13}C del Polímero Obtenido a Partir de Cp_2ZrCl_2 Soportado Sobre INT-MM1 Impregnado con MgO .