

## SÍNTESIS DE CATALIZADORES Ziegler–Natta BIMETÁLICOS Ti–Fe PARA LA POLIMERIZACIÓN DE ETILENO

Alex Méndez\*, Nicole Machado, Juan Chirinos, Darmania Ibarra, Ariana Delgado,  
Ángel Morillo

Laboratorio de Polímeros. Departamento de Química. Facultad Experimental de Ciencias. Universidad del Zulia (LUZ) Apdo. 526. Maracaibo–Venezuela. Correo electrónico: [alexmendezd85@gmail.com](mailto:alexmendezd85@gmail.com)

*Recibido: Mayo de 2020; Aceptado: Junio de 2020*

### RESUMEN

Los catalizadores del tipo Ziegler–Natta (ZN) son los principales sistemas empleados en la producción de poliolefinas, siendo de gran interés en el ámbito científico e industrial, es por esto que en este trabajo se sintetizaron catalizadores del tipo  $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2.\text{SiCl}_{4-n}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$ , donde se varió el porcentaje m/m de la sal férrica. Los catalizadores fueron caracterizados por las técnicas de UV–visibles y fluorescencia de rayos X, con las cuales se pudo confirmar la modificación del  $\text{MgCl}_2$  y la correspondiente impregnación con la sal de titanio. Asimismo, estos fueron evaluados con alquiles de aluminio (TEA y TIBA), resultando ser eficientes solo con el TEA en un intervalo de relaciones molares estudiadas de 100 a 400. El catalizador bimetálico con mayor cantidad de hierro en su soporte (B–Fe<sub>25</sub>), presentó actividades superiores con respecto a la mostrada por un catalizador convencional, por otro lado, el de menor contenido de hierro soportado (C–Fe<sub>5</sub>), resultó menos activo en comparación con su homólogo B–Fe<sub>25</sub>. Con la finalidad de conocer el efecto del medio de reacción, se estudió el comportamiento catalítico en los disolventes tolueno, *n*–hexano e isooctano, siendo este último el más idóneo. Los polímeros sintetizados fueron caracterizados por viscosimetría, calorimetría diferencial de barrido y microscopía electrónica de barrido.

**Palabras Claves:** Catalizadores Ziegler–Natta, cloruro de magnesio, cloruro férrico, polietileno.

### ABSTRACT

Catalysts of the Ziegler–Natta (ZN) type are the main systems used in the production of polyolefins, being of great interest in the scientific and industrial field, this is why in this work catalysts of the  $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2.\text{SiCl}_{4-n}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$  type were synthesized, where the % w/w of the iron salt was varied. The catalysts were characterized by UV–visible and X–ray fluorescence techniques, with which the modification of  $\text{MgCl}_2$  and the corresponding impregnation with the titanium salt could be confirmed. Likewise, these were evaluated with aluminum alkyls (TEA and TIBA), proving to be efficient only with TEA in a range of molar ratios studied from 100 to 400. The bimetal catalyst with the greatest amount of iron in its support (B–Fe<sub>25</sub>), showed superior activities with regard to the ones shown by a conventional catalyst, on the other hand, the one with the lowest content of supported iron (C–Fe<sub>5</sub>), was less active compared to its B–Fe<sub>25</sub> counterpart. In order to know the effect of the reaction medium, the catalytic behavior of toluene, *n*–hexane and isooctane was studied, the latter being the most suitable. The synthesized polymers were characterized by viscosimetry, differential scanning calorimetry and scanning electron microscopy.

**Key words:** Ziegler–Natta catalysts, magnesium chloride, ferric chloride, polyethylene.

### INTRODUCCIÓN

El polietileno es la poliolefina de mayor uso común a nivel mundial, convirtiéndose en uno de los materiales más utilizados por el hombre, esta gran popularidad se ha visto justificada gracias a sus excelentes propiedades, como lo es su estabilidad química, alta resistencia mecánica, baja toxicidad y bajo costo en comparación con otros materiales como el vidrio, la madera, el concreto, los metales, entre otros; logrando de esta manera, desplazar la atención de éstos en cuanto a la aplicabilidad se refiere [1–2].

Por otro lado, la forma más eficiente de obtención del polietileno a escala industrial, es mediante reacciones de polimerización vía catalítica, siendo los catalizadores Ziegler–Natta (ZN) los sistemas con mayor aplicación, ya que, cuentan con un alto desempeño a bajos costos de producción, sin embargo, estos catalizadores suelen presentar centros activos con cierto grado de no uniformidad, lo que representa un arduo trabajo sintetizar polímeros con un buen control en sus propiedades finales, lo que conlleva a la comunidad científica e industrial a seguir realizando esfuerzos en aras del mejoramiento de los sistemas catalíticos ZN [1–3].

En concordancia con lo descrito anteriormente, uno de los aspectos de mayor atención en la síntesis de los catalizadores ZN, es el tratamiento de los soportes catalíticos, los cuales afectan de forma directa las actividades y las propiedades morfológicas de los productos obtenidos. En tal sentido, el  $\text{MgCl}_2$  ha resultado ser el soporte más apropiado para la obtención de catalizadores ZN, basados en  $\text{TiCl}_4$  altamente activos para producir poliolefinas. Asimismo, se han reportado diferentes métodos de preparación y modificación para  $\text{MgCl}_2$ , uno de los tratamiento que ha sido capaz de generar catalizadores de alta eficiencia hacia la polimerización de etileno, propileno y etileno/alfa–olefinas con excelentes propiedades, se basa en la formación de aductos entre el  $\text{MgCl}_2$  y un alcohol para luego, su posterior modificación con  $\text{SiCl}_4$  el cual produce un soporte conteniendo aductos de alcóxidos del tipo  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n}(\text{OR})_n$ , capaz de soportar eficientemente el  $\text{TiCl}_4$  [1,4]. Por otro lado, en la última década se han venido desarrollando investigaciones, donde se ha confirmado que dopando con una cantidad adecuada de ácidos de Lewis a los soportes de  $\text{MgCl}_2$  o  $\text{Mg}(\text{OEt})_2$ , se alcanza de manera efectiva mejoras en el rendimiento catalítico hacia la polimerización de  $\alpha$ –olefina. Los principales agentes dopantes estudiados han sido haluros metálicos del tipo  $\text{MnCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ , estos agentes no solo pueden tener un efecto notable en la actividad del catalizador, también tiene una tendencia marcada en mejorar las propiedades morfológicas, así como la estereoregularidad [5–6]. Con base a lo antes mencionado, en este trabajo se sintetizaron precursores catalíticos bimetalicos del tipo  $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$  para la evaluación hacia la polimerización de etileno.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Materiales y reactivos.** Todas las manipulaciones experimentales se efectuaron bajo atmósfera de nitrógeno de alta pureza empleando técnica estándar de *Schlenck*. El  $\text{MgCl}_2$  anhidro (*Aldrich*) fue secado por calentamiento a  $160^\circ\text{C}$  al vacío durante 4 horas. El  $\text{FeCl}_3$  anhidro (*Aldrich*) fue secado durante 4 horas a presión reducida. El  $\text{TiCl}_4$  (*Aldrich*),  $\text{SiCl}_4$  (*Witco*), 1–hexanol (*Aldrich*), se destilaron bajo presión reducida, previo a su uso. El  $n$ –

hexano, *n*-heptano, tolueno e isooctano (Aldrich), se utilizaron después de secarlos en reflujo con sodio/benzofenona. El trietilaluminio (TEA), triisobutilaluminio (TIBA) (Schering) y el etileno grado monómero (Matheson, 99,99%), se usaron sin tratamiento previo.

**Síntesis del catalizador A (catalizador convencional).** En un *Schlenck* provisto de agitador magnético y en ambiente de nitrógeno se pesó el  $\text{MgCl}_2$ , el cual se secó a  $160^\circ\text{C}$  durante 4 horas a presión reducida, luego a temperatura ambiente se adicionó 1-hexanol para una relación  $\text{Mg}/\text{OH}$  1:3 y 5 mL de isooctano, la mezcla se llevó a reflujo por 3 horas en agitación constante. Posteriormente se adicionó el  $\text{SiCl}_4$  para una relación  $\text{OH}/\text{Si}$  1:1 y 15 mL de *n*-hexano, el sistema se llevó nuevamente a reflujo por 3 horas, para lograr así la formación del soporte  $\text{MgCl}_2\cdot\text{SiCl}_4\cdot n(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$ . La siguiente etapa consistió en la impregnación de dicho soporte, para ello se agregó el  $\text{TiCl}_4$  para una relación  $\text{Ti}/\text{Mg}$  1:1, el sistema se llevó a reflujo durante 3 horas. Una vez transcurrido el tiempo y a temperatura ambiente, se realizaron lavadas con *n*-hexano y se disolvió en 50 mL de *n*-heptano.

**Síntesis del catalizador B- $\text{Fe}_{25}$ .** En un *Schlenck* provisto de agitador magnético y en ambiente de nitrógeno se colocó el  $\text{MgCl}_2$ , el mismo se secó a  $160^\circ\text{C}$  por 4 horas a presión reducida, luego a temperatura ambiente se adicionó el  $\text{FeCl}_3$  para un porcentaje  $\text{m}/\text{m} = 25\%$  con respecto al  $\text{MgCl}_2$ , seguidamente se agregó el 1-hexanol para una relación  $\text{Mg}/\text{OH} = 1:3$  y 5 mL de isooctano, la mezcla se llevó a reflujo por 3 horas en agitación constante. Posteriormente se adicionó el  $\text{SiCl}_4$  para una relación  $\text{OH}/\text{Si} = 1:1$  y 15 mL de *n*-hexano, el sistema se llevó nuevamente a reflujo por 3 horas. Una vez a temperatura ambiente, se adicionó el  $\text{TiCl}_4$  para una relación  $\text{Ti}/\text{Mg} = 1:1$ , sometién dose nuevamente el sistema a 3 horas de reflujo. Seguidamente se realizaron 5 lavadas con 20 mL de *n*-hexano cada una, por último, se disolvió en 50 mL de isooctano.

**Síntesis del catalizador C- $\text{Fe}_5$ .** Este catalizador se sintetizó siguiendo la misma ruta descrita para el catalizador B- $\text{Fe}_{25}$ , con la diferencia que, para la síntesis de éste, se adicionó una cantidad de  $\text{FeCl}_3$  anhidro a un porcentaje  $\text{m}/\text{m}$  del 5%.

**Reacciones de polimerización.** Se llevaron a cabo en un reactor de vidrio tipo *Schlenck*, provisto de agitación magnética agregando la cantidad necesaria de catalizador para obtener 10  $\mu\text{mol}$  de especie activa (Ti); como co-catalizador se emplearon TEA y TIBA, y se variaron las relaciones molares  $\text{Al}/\text{Ti}$  (50, 100, 300, y 400), se agregaron 50 mL de disolvente y se dejó 5 minutos de maduración al sistema catalítico, luego se despresurizó dicho sistema y se suministró la corriente del monómero a una presión constante de 1 atm por un tiempo de 10 min a  $25^\circ\text{C}$ . Concluido el tiempo de reacción, el suministro del monómero fue detenido, para

luego ventear el exceso de etileno, el sistema catalítico fue desactivado con HCl 1 M e isopropanol. Los productos sólidos fueron filtrados al vacío y secados en una estufa a 50°C.

**Caracterización de los catalizadores.** La composición química elemental de los catalizadores se determinó, por medio de un equipo de fluorescencia de rayos X (FRX), marca *Shimatzu modelo EDX-700HS*, con un porta muestra de polipropileno 6 mm y lámpara de Rodio, el mismo se utilizó a un voltaje de 40 kV, una intensidad de 25 mA y a una longitud de onda  $\lambda = 1,54$  Å. Previamente las muestras de los catalizadores fueron secadas a presión reducida.

El titanio en “*slurry*” se determinó mediante el método de espectrofotometría UV–Visible descrito por Chirinos et al. [7], observándose la formación del complejo sulfato de peróxido oxotitanato  $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]\text{SO}_4$ . En tal sentido, se tomaron por triplicado 0,5 mL de los catalizadores sintetizados y se disolvieron en 10 mL de agua desionizada y 5 mL de ácido nítrico. Estas soluciones fueron sometidas a una digestión ácida por un período de 2 horas. Luego, se llevaron a balones de 50 mL, posteriormente se aforaron con agua destilada, y se tomaron alícuotas de 10 mL y se agregaron a balones de 25 mL junto con 5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , posteriormente se adicionaron 0,5 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% v/v, para llevarlas a su aforo. Finalmente, las soluciones resultantes se sometieron a las mediciones en un equipo UV–Visible *Lambda 2S Perkin Elmer*.

**Caracterización de los polietilenos.** Masa molar promedio viscosimétrico,  $\overline{M}_v$ , se estimó a partir de la viscosidad intrínseca,  $[\eta]$ , del material a  $135 \pm 0,01^\circ\text{C}$ , en un sistema automático *Lauda PVS1*. La  $\overline{M}_v$ , se obtuvo empleando la ecuación de *Mark–Houwink–Sakurada*:

$$[\eta] = K \cdot \overline{M}_v^a \quad (1)$$

donde  $K = 6,2 \cdot 10^{-3}$  mL/g y  $a = 0,7$ .

El estudio morfológico de los polímeros se realizó en un equipo de microscopía electrónica de barrido marca FEI, modelo *Quanta 250*.

El estudio de las propiedades térmicas, temperatura de fusión y calor de fusión, se realizó en un calorímetro diferencial de barrido marca *Mettler Toledo modelo DSC822* calibrado con indio. Las muestras se sometieron a un programa de calentamiento que consistió en dos fases de calentamiento, el primero para borrar la historia térmica de los polímeros y el segundo para determinar las propiedades térmicas. Estos se realizaron desde 25 hasta 170°C a una velocidad de 10°C/min. La temperatura de fusión  $T_f$  se registró como la

correspondiente al máximo del pico endotérmico, mientras que el proceso de entalpia,  $H_f$ , se calculó como el área del mismo. Por otro lado, la cristalinidad de los polímeros fue calculada a partir de los valores de las entalpías de fusión de las muestras y la entalpia de fusión de un polímero 100% cristalino ( $H_f^0 = 282,84 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ ) para polietileno [1], mediante la ecuación (2)

$$\% X = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \cdot 100 \quad (2)$$

donde % X es el porcentaje de cristalinidad.

Una vez determinadas las entalpías de fusión de los polímeros, se procedió a calcular la densidad de éstos, sustituyendo  $\Delta H_f$  en la ecuación empírica propuesta por Wanna *et al.* [8].

$$d = \frac{2.195 + \Delta H_f}{2.500} \quad (3)$$

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

**Caracterización de los catalizadores.** Se llevó a cabo la síntesis de catalizadores bimetalicos con base a Ti-Fe del tipo  $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n} \cdot (\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$ , los mismo se obtuvieron por impregnaciones secuencial de las sales metálicas de interés a un soporte del tipo  $\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n} \cdot (\text{OC}_6\text{H}_{13})_n$ , el cual ha sido descrito previamente por Parada *et al.* [9–10]. Cabe destacar que el método de impregnación secuencial se emplea con el objetivo de distribuir superficialmente dos precursores activos sobre un soporte determinado, el efecto del orden de impregnación tiene influencias marcadas en las características finales de los catalizadores, entre las cuales se destacan las actividades y el control morfológico [4].

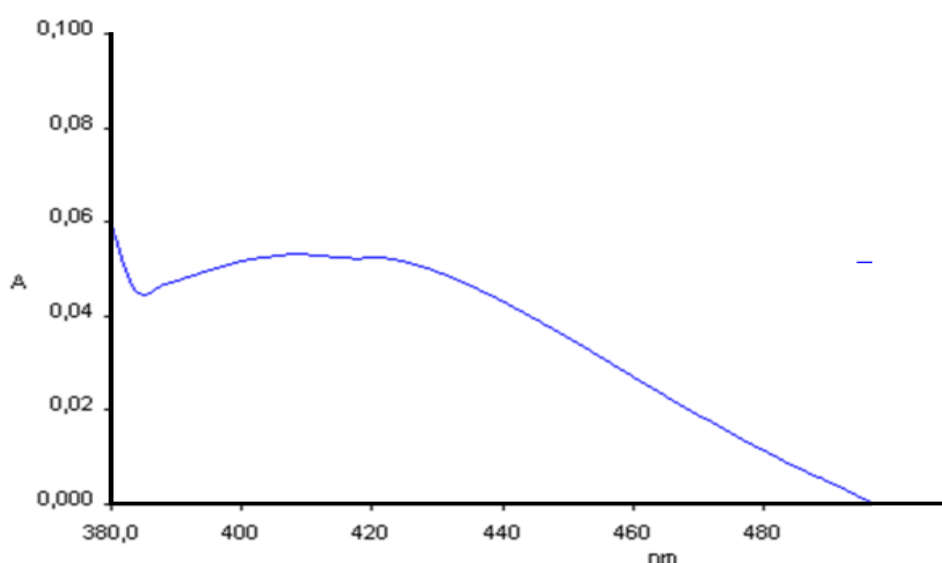


Figura 1. Espectro de absorción UV-Visible de la solución acuosa de titanio para B-Fe25.

En la Figura 1 se presenta el espectro de absorción UV-Visible entre 380–500 nm, correspondiente a la determinación de Ti en el “*slurry*” del catalizador B-Fe<sub>25</sub>, al evaluar la zona de 390–440 nm, con máximo de absorción en 410 nm originado por la absorción de la especie sulfato de peróxido oxotitanato [TiO(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)]SO<sub>4</sub> formada, no se observan absorciones de fondo que interfieran o enmascaren la señal analítica de interés, lo que permite inferir que hubo un adecuado tratamiento del catalizador para obtener el cotejamiento de la matriz y la conversión total de las especies de titanio a la especie absorbente. Es importante destacar que el mencionado espectro es similar para todos los catalizadores sintetizados en este trabajo.

En Tabla 1, se muestra el contenido de titanio en el “*slurry*” para cada uno de los catalizadores sintetizados, el cual, se determinó mediante el método de espectrofotometría UV-Visible descrito por *Chirinos et al.* [7]. Como se puede observar la concentración de titanio estuvo en el intervalo 0,012–0,033 mmol Ti/mL.

Tabla 1. Contenido de titanio en el *slurry* para los catalizadores del tipo Z-N.

<i>Catalizador</i>	<i>mmol Ti/mL</i>
<b>A</b>	0,033
<b>B-Fe<sub>25</sub></b>	0,012
<b>C-Fe<sub>5</sub></b>	0,018

En la Tabla 2, se reporta el análisis químico multielemental de los reactantes, el soporte y los catalizadores sintetizados, el mencionado análisis se realizó mediante espectroscopia de fluorescencia de rayos X (FRX), donde inicialmente, se realizó el respectivo análisis para el material de partida (MgCl<sub>2</sub>), con la finalidad de confirmar la confiabilidad de éste.

Por otra parte, con el fin de corroborar la impregnación de los agentes modificadores del soporte de MgCl<sub>2</sub>, se estudió dicho soporte en cada una de sus fases de preparación, se puede confirmar la interacción de la sal férrica al aducto MgCl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH, donde mostró un contenido hierro de 11,9% m/m, de la misma manera, se verificó la incorporación de átomos de silicio al material heterogéneo FeCl<sub>3</sub>/MgCl<sub>2</sub>/C<sub>6</sub>H<sub>13</sub>OH, dando evidencias de la formación de los alcoxisilanos en el soporte modificado [1, 5, 9–14]. El contenido de átomos de hierro disminuye en la última fase de preparación del soporte, debido a las sucesivas lavadas a la cual es sometido el mismo en dicha fase.

Tabla 2. Análisis elemental de los catalizadores del tipo  $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n-1} \cdot (\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_n$ .

<i>Especies</i>			<i>%m/m</i>		
	<i>Mg</i>	<i>Cl</i>	<i>Fe</i>	<i>Si</i>	<i>Ti</i>
$\text{MgCl}_2$	25,5	74,5	0,0	0,0	0,0
$\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$	11,7	76,4	11,9	0,0	0,0
$\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_n$	11,2	70,4	10,6	7,8	0,0
Catalizador A	13,2	76,0	0,0	2,4	8,4
Catalizador B–Fe <sub>25</sub>	11,4	67,7	11,4	4,1	5,4
Catalizador C–Fe <sub>5</sub>	12,3	74,4	1,3	2,1	9,9

Por otra parte, con el fin de corroborar la impregnación de los agentes modificadores del soporte de  $\text{MgCl}_2$ , se estudió dicho soporte en cada una de sus fases de preparación, se puede confirmar la interacción de la sal férrica al aducto  $\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , donde mostró un contenido hierro de 11,9% m/m, de la misma manera, se verificó la incorporación de átomos de silicio al material heterogéneo  $\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2/\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ , dando evidencias de la formación de los alcoxisilanos en el soporte modificado [1, 5, 9–14]. El contenido de átomos de hierro disminuye en la última fase de preparación del soporte, debido a las sucesivas lavadas a la cual es sometido el mismo en dicha fase.

Aunado a esto, los catalizadores sintetizados presentan una composición relativamente uniforme en términos de la relación  $\text{Mg}:\text{Cl}$ , con diferentes proporciones de metales soportados, para el caso del hierro esta proporción dependió del contenido de sal de  $\text{FeCl}_3$  adicionado en la fase de preparación. A su vez, los precursores catalíticos mostraron diferentes contenidos de titanio impregnado, siendo el catalizador C–Fe<sub>5</sub> el que mostró un mayor contenido (9,9% m/m Ti), mientras que su homólogo presentó un 40% menos de metal soportado, el motivo de esta diferencia puede estar asociada con la saturación previa del soporte, por el precursor metálico de hierro, el cual al estar en mayor proporción, los sitios vacantes disponibles para la inserción del Ti en el soporte disminuyen [4–5].

**Evaluación catalítica hacia la polimerización de etileno.** En este trabajo se sintetizaron catalizadores bimetálicos del tipo  $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_{4-n}(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_n$ , variando el porcentaje m/m de  $\text{FeCl}_3$ , con el fin de estudiar el efecto de este último, los mismos fueron evaluados hacia la polimerización de etileno, en primera instancia se empleó como co-



catalizador TEA a una relación molar Al/Ti de 100, en la Tabla 3 se muestran los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores sintetizados.

Tabla 3. Evaluación catalítica de los catalizadores  $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3/\text{MgCl}_2 \cdot \text{SiCl}_4 \cdot n(\text{C}_6\text{H}_{13}\text{O})_n$ .

<i>Catalizador</i>	<i>Actividad*</i>
<b>A</b>	31
<b>B-Fe<sub>25</sub></b>	71
<b>C-Fe<sub>5</sub></b>	I

\* kg de pol/gTi·h·atm, P = 1 atm, T = 25°C, Ti = 10 μmol, I = inactivo, disolvente: isooctano, relación Al/Ti:100, Co-catalizador: TEA.

El precursor catalítico C-Fe<sub>5</sub> fue inactivo hacia la polimerización de etileno bajo las condiciones de reacción descritas anteriormente, mientras que el catalizador B-Fe<sub>25</sub> resultó ser activo con un desempeño catalítico superior al del catalizador convencional, en el orden 2,3 veces. Este aumento se puede atribuir al efecto que posee el hierro dentro de la red cristalina del soporte, los enlaces haluro-metal y metal-metal generan un efecto sinérgico que incrementan la generación de sitios activos [5]. La inactividad reportada por el precursor C-Fe<sub>5</sub> a bajas relaciones Al/Ti, puede estar asociada con el contenido de hierro soportado, donde para este catalizador el contenido de hierro fue 10 veces menor con respecto precursor B-Fe<sub>25</sub>, lo que repercute directamente en una disminución del efecto sinérgico.

**Efecto del disolvente, co-catalizador y la relación Al/Ti.** En muchas reacciones químicas el disolvente tiene gran influencia en cuanto a la reactividad se refiere, debido a que, éstos tienen efectos en la solubilidad, estabilidad y velocidad de reacción. En las reacciones de polimerización con catalizadores ZN, se ha reportado que el disolvente tiene una influencia marcada no solo en la difusión del monómero, también en el paso del crecimiento de la cadena polimérica [15].

Motivados entonces, por conocer el efecto del medio en este tipo de reacciones, se estudió el desempeño catalítico del precursor B-Fe<sub>25</sub>, en tres disolventes orgánicos (isooctano, hexano y tolueno), utilizando TEA como cocatalizador, en la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos, donde claramente se observa que existe un marcado efecto del disolvente, la actividad catalítica más baja se obtuvo cuando se utilizó tolueno, como era de esperarse por lo reportado en la literatura, los sistemas catalíticos ZN soportados tienden a mostrar un menor desempeño en disolventes aromáticos en comparación con los disolventes alifáticos [15–18].



Tabla 4. Efecto del disolvente en las polimerizaciones con el catalizador B-Fe<sub>25</sub>.

<i>Catalizador</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Actividad*</i>
<b>B-Fe<sub>25</sub></b>	Isooctano	71
<b>B-Fe<sub>25</sub></b>	<i>n</i> -hexano	45
<b>B-Fe<sub>25</sub></b>	Tolueno	6

\* kg de pol/gTi·h·atm, P = 1 atm, T = 25°C, Ti = 10 μmol, co-catalizador: TEA, relación Al/Ti: 100

Por otra parte, al comparar los disolventes alifáticos estudiados en este trabajo, el isooctano resultó ser el mejor medio de reacción, alcanzándose actividades de 1,6 veces mayores que en el *n*-hexano, este comportamiento puede ser explicado por la mayor polaridad y poder de solvatación del isooctano, debido a que, posee una mayor constante dieléctrica y aunado a esto, también cuenta con una estructura más ramificada, alcanzando de esta manera una mayor solubilidad en el sistema de reacción, lo anterior coincide con lo reportado por *Córdova et al.* [19].

De igual manera, se experimentó la naturaleza del co-catalizador en los sistemas catalíticos bimetálicos, se llevaron a cabo reacciones de polimerización con (TEA) y (TIBA). El catalizador B-Fe<sub>25</sub> como se mencionó anteriormente, mostró una respuesta positiva cuando se empleó el TEA como co-catalizador, no siendo así, para el caso del TIBA, donde resultó inactivo en todo el intervalo de relaciones Al/Ti estudiado (50–400), una posible razón a este fenómeno, es el tamaño de los grupos alquilo del mencionado co-catalizador, ya que como se ha reportado en la literatura, el aumento de las dimensiones moleculares de los grupos alquilo del co-catalizador da como resultado una disminución en la velocidad de activación del precursor del catalizador, con lo que se puede presumir que con el tiempo de reacción de 10 minutos son insuficientes para la activación de los centros activos del catalizador por parte del TIBA [20–21].

Una vez conocido el efecto del co-catalizador, se procedió a estudiar el efecto de la relación Al/Ti, en los catalizadores en estudio y en los medios de reacción de mejor comportamiento catalítico (isooctano, *n*-hexano). En las Figuras 2 y 3 se observa los resultados del catalizador B-Fe<sub>25</sub> y C-Fe<sub>5</sub>, en isooctano a diferentes relaciones molares.

Al evaluar dicho precursor a una relación molar Al/Ti = 50, se presenta una inactividad del mismo, posiblemente motivado por una baja concentración del alquilo de aluminio, insuficiente para activar los sitios activos del catalizador. Al incrementar la mencionada

relación molar se logra una respuesta positiva en la actividad catalítica, así mismo, al seguir aumentando ésta, se observa un decaimiento en el desempeño del catalizador, posiblemente provocada por una sobresaturación del sistema de reacción [1, 4, 9–11,13]. Seguidamente se evaluó el otro catalizador en estudio (C–Fe<sub>5</sub>), los resultados se observan en la Figura 3.

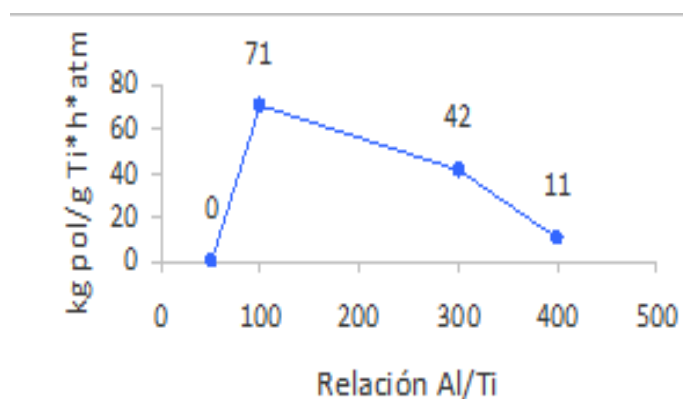


Figura 2. Evaluación catalítica del catalizador B–Fe<sub>25</sub> en isooctano a diferentes relaciones Al/Ti.

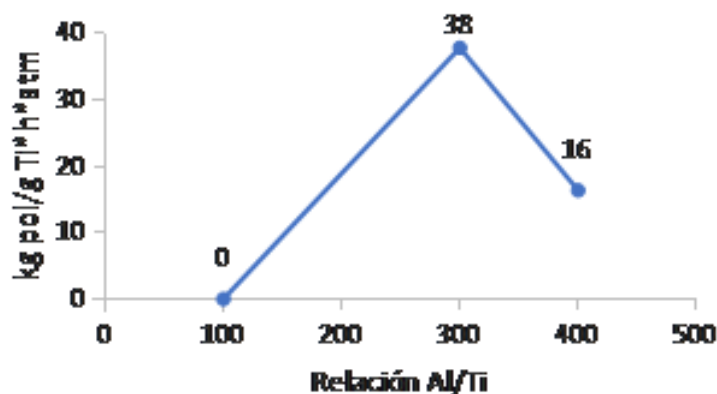


Figura 3. Evaluación catalítica del catalizador C–Fe<sub>5</sub> en isooctano a diferentes relaciones Al/Ti.

El sistema catalítico en cuestión es inactivo a relación molar Al/Ti igual 100, como se mencionó anteriormente, al evaluarse a una relación igual de 300, el mismo, muestra un desempeño parecido al del catalizador B–Fe<sub>25</sub> en las mismas condiciones de reacción, luego se observa un decaimiento, fenómeno sustentado por las razones ya expuestas.

Una vez evaluado los catalizadores sintetizados en isooctano, se prosiguió con el estudio del comportamiento de éstos, pero en *n*-hexano, en la Tabla 5 se presentan los resultados obtenidos para el catalizador B–Fe<sub>25</sub>.

Tabla 5. Evaluación catalítica del catalizador B-Fe<sub>25</sub> en *n*-hexano.

<i>Catalizador</i>	<i>Relación Al/Ti</i>	<i>Actividad*</i>
<b>B-Fe<sub>25</sub></b>	100	45
<b>B-Fe<sub>25</sub></b>	300	25
<b>B-Fe<sub>25</sub></b>	400	31

\* kg de pol/gTi·h·atm, P = 1 atm, T = 25°C, Ti = 10 μmol, disolvente: *n*-hexano, co-catalizador: TEA.

En este medio de reacción, el catalizador en cuestión sigue siendo activo, pero su actividad disminuye en comparación con el isooctano como medio de reacción. Así mismo, la relación molar Al/Ti igual a 100, resultó ser la idónea (al igual que en el isooctano).

Por otro lado, en la Tabla 6 se reporta los resultados para el catalizador C-Fes en el mismo disolvente (*n*-hexano), el comportamiento de éste, es comparable a los resultados obtenidos en isooctano, de igual manera, este catalizador fue inactivo a una relación Al/Ti igual a 100 en ambos disolventes. Cuando se evaluó el sistema catalítico a una relación Al/Ti igual a 300, se observa una actividad de 28 kg de pol/gTi·h·atm (menos activo cuando se emplea isooctano) y al aumentar la relación a 400, se observa una ligera disminución en efecto catalítico. Este precursor también fue evaluado con TIBA como cocatalizador, resultando inactivo en todo el intervalo de las Al/Ti estudiado (100–400).

Tabla 6. Evaluación catalítica del catalizador C-Fes en *n*-hexano.

<i>Catalizador</i>	<i>Relación Al/Ti</i>	<i>Actividad*</i>
<b>C-Fes</b>	100	I
<b>C-Fes</b>	300	28
<b>C-Fes</b>	400	26

\* kg de pol/gTi·h·atm, P = 1 atm, T = 25 °C, Ti = 10 μmol, co-catalizador: TEA, disolvente: *n*-hexano, I: inactivo.

**Caracterización de los polímeros.** Una vez evaluados los catalizadores B-Fe<sub>25</sub> y C-Fes hacia la polimerización, se procedió a caracterizar los productos obtenidos. En la Tabla 7, se observan los resultados de las masas molares viscosimétricas, donde comparando el material polimérico sintetizado con el catalizador convencional y el obtenido con catalizador bimetálico B-Fe<sub>25</sub>. Se puede observar que el polímero sintetizado con este último, muestra un aumento en la masa molar, este fenómeno es atribuido a la presencia de átomos de hierro que

pueden actuar como ácidos de *Lewis* en los sistemas catalíticos, donde dichos precursores aumentan el contenido de especies de  $Ti^{+3}$ , el cual, es responsable en el aumento de las masas molares de los polímeros [5,12,22].

Tabla 7. Propiedades fisicoquímicas de los polímeros sintetizados.

<i>Catalizador</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Al/Ti</i>	<i>Actividad<sub>(a)</sub></i>	<i>M<sub>vis</sub>(g/mol)*10<sup>-4</sup></i>
A	Isooctano	100	31	4,70
B-Fe <sub>25</sub>	Isooctano	100	71	73,3
B-Fe <sub>25</sub>	n-Hexano	100	45	28,4
B-Fe <sub>25</sub>	Tolueno	100	6	955
B-Fe <sub>25</sub>	Isooctano	300	42	922
B-Fe <sub>25</sub>	n-Hexano	300	25	13,0
B-Fe <sub>25</sub>	Isooctano	400	11	18,8
B-Fe <sub>25</sub>	n-Hexano	400	31	16,7
C-Fe <sub>5</sub>	Isooctano	300	38	50,7
C-Fe <sub>5</sub>	n-Hexano	300	28	59,2
C-Fe <sub>5</sub>	Isooctano	400	16	87,6
C-Fe <sub>5</sub>	n-Hexano	400	26	471

Condición experimental: Presión = 1 atm; tiempo = 10 min; co-catalizador: TEA; temperatura: 25°C. (a) Actividad expresada en kg·PE gTi<sup>-1</sup> h<sup>-1</sup> atm<sup>-1</sup>

Por otra parte, el efecto del disolvente en las masas viscosimétricas de los polietilenos sintetizados con el catalizador B-Fe<sub>25</sub>, se hizo notorio, al comparar estos resultados en los diferentes disolventes, estos tuvieron la siguiente tendencia: tolueno > isooctano > n-hexano. Al variar la relación molar Al/Ti, en isooctano con el mismo precursor, se observa que la mayor masa molar viscosimétrica se obtiene a una relación igual a 300, disminuyendo al aumentar dicha relación. Para el caso de los polietilenos sintetizado con B-Fe<sub>25</sub> en n-hexano, se obtiene la mayor masa molar viscosimétrica a una relación igual de 100.

Asimismo, al analizar las masas molares viscosimétricas de los polietilenos obtenidos con el catalizador C-Fe<sub>5</sub>, se observó que a una mayor relación molar Al/Ti, mayor son las masas molares viscosimétricas de los materiales poliméricos sintetizados.

**Análisis térmico.** Los polietilenos sintetizados con los catalizadores estudiados en este trabajo, se caracterizaron mediante DSC, en la Tabla 8, se muestran las propiedades térmicas y las densidades de los mismos.

Tabla 8. Propiedades térmicas de los homopolímeros y copolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefinas.

<i>Catalizador</i>	<i>Disolvente</i>	<i>Al/Ti</i>	<i>T<sub>f</sub> (°C)</i>	<i>ΔH<sub>f</sub> (J/g)</i>	<i>%X</i>	<i>ρ</i>
A	Isooctano	100	138,42	130,90	46	0,93
B-Fe <sub>25</sub>	Isooctano	100	139,93	123,54	44	0,93
B-Fe <sub>25</sub>	<i>n</i> -hexano	100	140,28	165,46	59	0,94
B-Fe <sub>25</sub>	Tolueno	100	137,98	104,17	37	0,92
B-Fe <sub>25</sub>	Isooctano	300	141,56	137,57	49	0,93
B-Fe <sub>25</sub>	<i>n</i> -hexano	300	137,61	134,04	47	0,93
B-Fe <sub>25</sub>	Isooctano	400	137,51	128,24	45	0,93
B-Fe <sub>25</sub>	<i>n</i> -hexano	400	140,96	161,02	57	0,94
C-Fe <sub>5</sub>	Isooctano	300	139,31	168,88	60	0,95
C-Fe <sub>5</sub>	<i>n</i> -hexano	300	139,66	161,90	57	0,94
C-Fe <sub>5</sub>	Isooctano	400	140,02	153,98	54	0,94
C-Fe <sub>5</sub>	<i>n</i> -hexano	400	139,91	152,70	54	0,94

%X: cristalinidad; T<sub>f</sub>: temperatura de fusión; ΔH<sub>f</sub>: calor de fusión; ρ: densidad (g/cm<sup>3</sup>).

Todos los polímeros mostraron temperaturas de fusión características de un polietileno de alta densidad, con porcentajes de cristalinidad y valores de densidad similares para un polímero de este tipo [23]. Por otro lado, al estudiar dichas propiedades en los polietilenos obtenidos con los diferentes catalizadores bajo estudio (A, B-Fe<sub>25</sub> y C-Fe<sub>5</sub>), notamos que al comparar el polietileno sintetizado con el catalizador convencional y el obtenido con el catalizador B-Fe<sub>25</sub>, no se visualizan diferencias marcadas, lo que podemos inferir que la modificación en el soporte por la sal FeCl<sub>3</sub> no tiene efectos en las propiedades térmicas de los polímeros, esto concuerda con lo reportado por *Bazvand et al.* [5]. Sin embargo, al comparar las poliolefinas sintetizadas con los catalizadores bimetálicos en iguales condiciones, podemos deducir que la cantidad de hierro en estos precursores catalíticos sí afecta las propiedades térmicas de los productos sintetizados, donde los polietilenos obtenidos con el catalizador con menor contenido de hierro en el soporte, muestran los porcentajes de cristalinidad más altos. Por otro lado, el disolvente también tuvo repercusiones en cuanto a estas propiedades, siendo las resinas poliméricas sintetizadas en *n*-hexano las que mostraron los valores más altos. Asimismo, la relación Al/Ti no presentó un comportamiento significativo.

**Microscopía electrónica de barrido.** Los estudios sobre el control de la morfología, rugosidad superficial, porosidad, el tamaño de partículas y la distribución del tamaño de

partículas del polímero, han sido objeto de considerable atención en la polimerización con catalizadores soportados, debido a que juegan un papel importante en cuanto a operación de reactores se refiere, en cuanto al tipo de morfología, en la literatura se han reportado diferentes tipos para el polietileno obtenidos con sistemas heterogéneos, los cuales han sido descritas como: láminas, globulares o esféricas, fibrilar, cinta, coral y hoja [9,13].

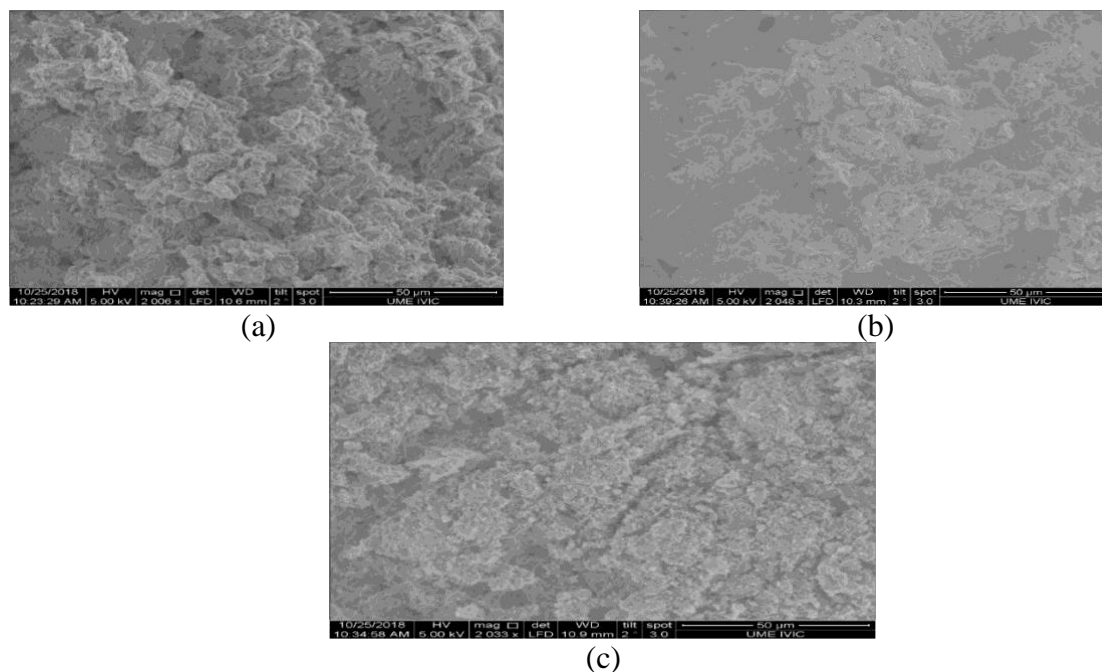


Figura 4. Microfotografía de polietileno obtenido con el precatalizador B-Fe<sub>25</sub>, Isooctano y TEA, relación molar Al/Ti = 100 (a), Al/Ti = 300 (b) y Al/Ti = 400.

Debido a las razones antes expuestas, se empleó la técnica de la microscopía electrónica de barrido (de sus siglas en inglés, SEM), para conocer la morfología interna de los productos sintetizados en este trabajo. En la Figura 4, se ilustra las microfotografías para los polímeros obtenidos con el catalizador B-Fe<sub>25</sub> en isooctano, donde se reportaron los mejores desempeños catalíticos, variando la relación molar Al/Ti. Estas microfotografías muestran que los polietilenos sintetizados presentan una morfología del tipo coral para todos los casos, donde la relación molar no muestra efectos significativos en cuanto a la morfología de los polímeros se refiere. Este tipo de morfología es característica de sistemas catalítico soportado, las mismas se les atribuye a los mencionados sistemas, debido a una deformación causada, probablemente, por el rompimiento del soporte, como consecuencia de la presión ejercida por el crecimiento del polímero sobre los sitios activos que están dentro del mismo [4]. Por otro lado, se ha reportado que el polímero con este tipo de morfología presenta un mejor ordenamiento de las cadenas, teniendo mayor porosidad, lo cual favorece la incorporación de los aditivos [24].

## CONCLUSIONES

Se sintetizaron y caracterizaron catalizadores Z–N bimetalicos del tipo  $\text{TiCl}_4/\text{FeCl}_3\cdot\text{MgCl}_2\cdot\text{Si}(\text{OC}_6\text{H}_{13})_n\text{Cl}_{4-n}$ , donde el porcentaje m/m de la sal de hierro impregnada fue un factor determinante en los desempeños catalíticos y las propiedades finales de los polietilenos, resultando más activo el catalizador con un porcentaje de  $\text{FeCl}_3$  de 25% (catalizador B–Fe<sub>25</sub>). De igual manera, comparando este último con el catalizador convencional, el catalizador bimetalico mostró mejor actividad, así como, las mayores masas molares viscosimétricas de los polímeros sintetizados y propiedades térmicas similares. Por otro lado, la relación molar Al/Ti tuvo una marcada influencia en las actividades, el intervalo estudiado fue de 50 a 400, donde la relación de 100 resultó ser la más idónea para el catalizador B–Fe<sub>25</sub>, mientras que para el catalizador C–Fe<sub>s</sub> fue de 300. Asimismo, el medio de reacción donde se reportó las actividades más altas resultó ser el isooctano. En cuanto a las propiedades morfológicas, los polietilenos sintetizados mostraron una morfología del tipo coral, que, a su vez, no resultaron influenciadas por las relaciones molares Al/Ti.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Morillo A, Paz D, Méndez A, Chirinos J, Delgado A, Ibarra D, Guerra M, *Ciencia*, **24**(3), 207(2016)
- [2] D'Amore M, Thushara K, Piovano A, Causà M, Bordiga S, Groppo E, *J. ACS Catal.*, **6**(9), 1 (2016)
- [3] Ting F, Rui–hua C, Xue–lian H, Zhen L, Zhou T, Bo–ping L, *Chinese J. Polym.Sci.*, **35**, 739 (2017)
- [4] Morillo A, Chirinos J, Ibarra D, Méndez A, Fernández A, González J, Delgado A, Ojeda M, Plaza E, *Ciencia*, **20**, 7 (2012)
- [5] Bazvand R, Bahri–Laleh N, Nekoomanesh M, Abedini H, *J. Des. MonomersPolym.*, **18**(7), 599 (2015)
- [6] Niyomthai T, Ratchadaphet A, Jongsomjit B, Praserttham P, *J. Polym.*, **1** (2016)
- [7] Chirinos J, Guarenas A, Chirinos A, Rajmankina T, Parada A, *Ciencia*, **6**(3),182 (1998)
- [8] Wanna P, Bunjerd J, Piyasan P, *J. Polym. Sci.*, **32**, 84 (2014)
- [9] Morillo A, Parada A, Ibarra D, Chirinos J, Rajmankina T, *J. Acta Microscópica*,**18**(2), 158 (2009)
- [10] Parada A, Rajmankina T, Chirinos J, Morillo A, *Eur. Polym. J.*, **38**, 2093 (2002)
- [11] Chirinos J, Ibarra D, Morillo A, Hidalgo O, Vargas C, Rajmankina T, *Ciencia*,**20**, 111 (2012)
- [12] Phiwkliang W, Jongsomjit B, Praserttham P, *J. Appl. Polym. Sci.*, **130**, 1558 (2013)
- [13] Morillo A. *Heterogenización de metalocenos de Ti y Zr sobre  $\text{MgCl}_2/\text{SiCl}_4\text{--}n(\text{OR})_n$  para la homo y copolimerización de olefinas*, Tesis Doctoral, Maracaibo, Venezuela. Universidad del Zulia, 2007
- [14] Phiwkliang W, Jongsomjit B, Praserttham P, *Chin. J. Polym. Sci.*, **32**(1), 84 (2014)
- [15] Friebe L, Muller J, Nuyken O, Obrecht W, *J. Macrom. Sci.*, **43**, 841 (2015)
- [16] Ostrovskii N, Fekete L, *J. Polyolefins*, **2**, 89 (2015)
- [17] Mello I, Coutinho F, Nunes D, Soares B, Costa M, Santa María L, *Eur. Polym. J.*, **40**, 635 (2007)
- [18] Cavallo L, Correa A, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 10952 (2006)
- [19] Córdova M, *Polimerización por Coordinación de Monómeros Vinílicos en Presencia de Líquidos Iónicos*, Tesis de Maestría, Saltillo, México. Universidad de Coahuila, 2013
- [20] Nooijen G, *Eur. Polym. J.*, **30**(1), 11 (1994)
- [21] Valencia L, Medrano F, Maldonado H, Corral F, López H, Thomas C, Hernández F, Olivares J, León R, *J. Mex. Chem. Soc.*, **60**(3), 141 (2016)



- [22] Yang H, Zhang L, Fu Z, Fan Z, *J. Appl. Polym. Sci.*, **132**, 1 (2014)
- [23] Stalzer M, Del ferro M, Marks T, *J. Am. Chem. Soc.*, **128**, 3 (2015)
- [24] Morillo A, Parada A, Ibarra D, Passaglia E, Arévalo J, Rajmankina T, *Des. MonomersPolym.*, **10**, 507 (2014)