



# Estudio de metodologías de impregnación de $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ sobre nanopartículas de MCM-41 para la síntesis de polipropileno

*Darío González<sup>1</sup>, Raúl Quijada<sup>1\*</sup>, M. Rosario Ribeiro,<sup>2</sup> João Paulo Lourenço<sup>3</sup>*

1: Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Beauchef 850, Santiago, Chile.

2: Instituto de Biotecnologia e Bioengenharia (IBB), Departamento de Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Universidade de Lisboa, Av. Rovisco Pais 1049-001, Lisboa, Portugal.

3: Centro de Investigação em Química do Algarve (CIQA), Departamento de Química e Farmácia, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade do Algarve, Campus de Gambelas, 8005-139 Faro, Portugal

\* raquijad@ing.uchile.cl

## Resumen

Nanopartículas de MCM-41 fueron utilizadas como soporte para el complejo metalocénico ( $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ ) y su cocatalizador metilaluminoxano (MAO), en la síntesis de polipropileno. Primeramente se estudiaron dos metodologías de impregnación, observando los efectos en la actividad catalítica y masa molecular. Con estos resultados posteriormente una tercera metodología de impregnación, más optimizada, fue utilizada consiguiendo significativas mejoras en la actividad catalítica. Los polímeros obtenidos fueron caracterizados por GPC y TGA. La utilización de estas nanopartículas como soporte dio lugar a la formación de nanocompósitos de polipropileno de manera *in situ*. La última metodología de impregnación empleada resultó ser adecuada para este propósito, ya que permite modificar la cantidad de soporte que se desea incorporar y variar la concentración de catalizador que será impregnada.

**Keywords:** Catálisis soportada, MCM-41, Metaloceno, Polipropileno

## 1 INTRODUCCION

El polipropileno (PP) es un polímero que pertenece a la industria de las poliolefinas, esta ha alcanzado gran importancia e impacto económico debido a su elevada producción y comercialización. Dentro de los avances que existen con respecto a la obtención de PP, gran énfasis se ha puesto el desarrollo de los catalizadores, donde destaca la familia de los metalocenos, los cuales son conocidos por su buena actividad catalítica y elevado control de la estereoregularidad<sup>1</sup>. Posteriormente el estudio de la catálisis soportada, surgió como alternativa para mejorar algunos aspectos de la catálisis en fase homogénea, como el denominado Fouling o ensuciamiento del reactor y también el control de la morfología del polímero. Dentro de los soportes más utilizados encontramos sustancias a base de sílice mesoporosa como la MCM-41, SBA-15, estas han sido utilizadas como soporte para sistemas de circonocenos en la síntesis de poliolefinas, mostrando interesantes resultados en la morfología de los polímeros, y la incorporación de estas sustancias en la matriz<sup>2</sup>. También sistemas catalíticos metalocénicos han sido soportados sobre sílice comercial para la polimerización *in situ* de polipropileno, algunos de los

resultados muestran un aumento en el peso molecular.<sup>3</sup>

Con respecto a las técnicas de impregnación hay estudios que indican que al tratar previamente el soporte con MAO, aumenta la cantidad de catalizador que se logra impregnar y otorga mejores actividades catalíticas<sup>4</sup>. El desarrollo de soportes a evolucionado con la implementación de estos en forma nanoestructurada, estos últimos han demostrado mejoras con respecto a la actividad catalítica si se comparan con los de dimensiones micrométricas<sup>5</sup>. Recientemente la síntesis de sílices mesoporosas a permitido la obtención de nanopartículas de MCM-41(NMCM-41) estas demostraron ser altamente eficientes al ser utilizada como soporte en la síntesis de polietileno.<sup>6</sup>

La propuesta del presente trabajo consiste en estudiar la NMCM-41 como soporte para la síntesis de PP. Una primera etapa consiste en la optimización de la técnica de impregnación con el fin de conocer la capacidad de impregnación del soporte y estudiar los efectos en el producto final. Posteriormente con estos parámetros obtenidos será posible controlar la concentración de catalizador y cantidad de soporte deseado para incorporar al PP, ya que al quedar este disperso en la matriz abre la posibilidad de estudiar estos materiales como un nanocompósito.

## 2 MATERIALES Y METODOS

### 2.1 Nanopartículas de MCM-41 (NMCM-41)

Las nanopartículas de MCM-41 usadas como soporte fueron preparadas de acuerdo a un procedimiento experimental descrito en literatura<sup>6</sup>

### 2.2 Metodologías de impregnación

#### 2.2.1 Método A:

Las nanopartículas fueron secadas a 400°C bajo corriente de nitrógeno, 0,5 g de estas fueron puestas en contacto con 1,5mmol MAO en una suspensión de tolueno con agitación durante 16h, el sólido fue lavado con tolueno para retirar el exceso de MAO, y se dejó secar bajo corriente de nitrógeno. Posteriormente las partículas secas se pusieron en suspensión nuevamente y en contacto con el catalizador metalocénico (0,7%p/p Zr) y se dejó con agitación durante 16h a temperatura ambiente. Se repite el proceso de lavado y secado esta vez para retirar el exceso de catalizador. El producto obtenido será descrito en las siguientes secciones como **Cat-A**.

#### 2.2.2 Método B:

Las nanopartículas fueron secadas a 250°C bajo corriente de nitrógeno, 0,5g de estas fueron puestas en contacto con 1,5mmol MAO en una suspensión de tolueno con agitación durante 16h, el sólido fue lavado y secado mediante el procedimiento ya descrito. Posteriormente las partículas secas se pusieron en una suspensión de tolueno nuevamente y en contacto con el catalizador (0,5% p/p Zr) se dejó con agitación durante 16h, para finalmente lavar y secar el sólido. El producto obtenido será descrito en las siguientes secciones como **Cat-B**.

#### 2.2.3 Método C:

Las nanopartículas de soporte se secaron a 250°C como se describió anteriormente. Una determinada cantidad de estas es puesta en suspensión de tolueno y tratada con ultra sonido durante 5 min. Paralelamente la cantidad determinada de catalizador es disuelto en 20 mL de tolueno se le adiciona el MAO (Al/Zr=150) y se deja con agitación durante 15 minutos, posteriormente se toma una alícuota equivalente a la concentración de catalizador que se desea impregnar y se pone en contacto con las partículas en la suspensión de tolueno con agitación durante 1h a temperatura ambiente. Una vez finalizada la impregnación se deja decantar el sólido para realizar el test de polimerización con el

sobrenadante el cual permite descartar la presencia de catalizador disuelto (100% de impregnación). Conocidas ya las concentraciones a la cual el test del sobrenadante da negativo se puede incorporar el sólido directamente al reactor para la polimerización. El catalizador preparado por este método será descrito como **Cat-C**.

### 2.3 Reacciones de polimerización

Todas las manipulaciones fueron realizadas bajo atmosfera inerte de nitrógeno seco extra puro, utilizando la técnica del Schlenk. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo en un reactor de vidrio Büchi 1L. El tolueno es incorporado como solvente, luego el cocatalizador (MAO), el sistema es saturado con gas propeno, finalmente se inyecta la suspensión del catalizador soportado preparada en tolueno, se ajusta la presión al valor deseado y se deja reaccionar a 1000 rpm durante el tiempo establecido. La reacción se finaliza con la adición de un 5% en volumen de una solución de HCL/Metanol al 10%v/v. El polímero se precipita con etanol y se filtra para ser lavado y secado hasta peso constante.

### 2.4 Caracterización

Las masas moleculares fueron obtenidas en un cromatógrafo Waters Alliance GPC 2000 a 135°C. Los análisis calorimétricos en un TA Instrument Q20 calorimeter, con un calentamiento de 10°C/min. Los análisis termogravimétricos en un TG 209-F1 Libre (NETZSCH). Las imágenes TEM en un microscopio Philips Tecnai12 80kV, las concentraciones de Zr se determinaron en un ICP óptico Perkin Elmer, Optima 7300V, los análisis de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> en un equipo Micromeritic ASAP 2010.

## 3 RESULTADOS Y DISCUSION

### 3.1 Caracterización de NMCM-41

En Figura 1 y Tabla 1 son presentados principales parámetros texturales de la NMCM-41

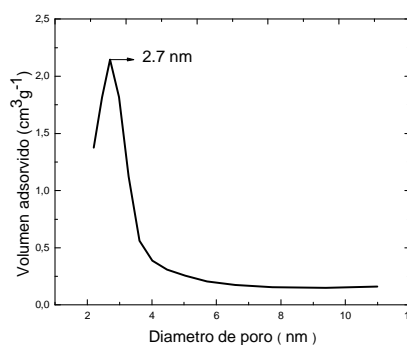


Figura 1. Distribución de diámetro de poro para la NMCM-41.

Tabla 1. Parámetros de la NMCM-41

Área Superficial <sup>(a)</sup> (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro <sup>(b)</sup> (cm <sup>3</sup> /g)	Diámetro de poro <sup>(b)</sup> (nm)
734	0,47	2,7

<sup>(a)</sup>Área superficial obtenida por el método BET. <sup>(b)</sup> Parámetros obtenidos por el método BJH.

Los valores de estos parámetros coinciden a los reportados en literatura, ya que son característicos de la NMCM-41<sup>5</sup>.

### 3.2 Estudio de metodologías de Impregnación para Me<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub> sobre NMCM-41

Se prepararon Cat-A y Cat-B, como fue descrito anteriormente. los rendimientos de impregnación son presentados en Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de la NMCM-41

Catalizador	[Zr] esperada (%p/p)	[Zr] real (%p/p)	Rendimiento impregnation (%)
Cat-A	0.7	0.43	61.4
Cat-B	0.5	0.36	72

Concentración de Zr obtenida por ICP.

El análisis ICP muestra que el porcentaje de Zr es menor al esperado para ambos sistemas, esto nos indica que el soporte posee una determinada capacidad de impregnación, el rendimiento de impregnación resultó ser mayor para Cat-B.

### 3.3 Reacciones de polimerización de los sistemas Cat- A y Cat-B

Se realizaron ensayos de polimerización con los catalizadores soportados Cat-A y Cat-B, para el estudio del efecto de la NMCM-41 como soporte, evaluando la actividad catalítica e influencias en el peso molecular, los resultados de estas polimerizaciones se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Resultados de polimerizaciones para sistemas soportados NMCM-41

Ensayo	Cat.	T (°C)	t (h)	Rendimiento (g de PP)	Act*.	Mw (g/mol)
1	Cat-A	25	1	9.5	237	114800
2	Cat-A	50	1	11.9	297	64700
3	Cat-A	50	1.5	17.3	288	61800
4	Cat-A	40	1.5	14.8	246	79800
5	Cat-B	40	1	17.8	557	82900
6	Cat-B	25	1	17.1	554	121300

\* Act: Actividad catalítica (Kg/mol h bar). P=3,4 bar, Vol =0,5L, Al/Zr= 1000, mol de Zr : Cat-A=12 μmol, Cat-B = 9 μmol

El comportamiento del Cat-A muestra actividades levemente mayores a temperaturas de reacción más elevadas, pero sus pesos moleculares descienden, luego con el aumento del tiempo de reacción se pudo obtener más gramos de polímero (rendimiento), lo que expresado en valores de actividad sigue sin tener una variación significativa.

Con respecto a Cat-B, el cual posee menor cantidad de Zr impregnado, podemos ver que se obtuvo mayores actividades que Cat-A, esto se puede atribuir composición superficial que posee el soporte secado a temperaturas menores, específicamente la concentración y distribución de grupos silanoles (≡Si-OH), los que se deben encontrar más expuestos en la superficie y disponible para reaccionar y fijar el MAO y posteriormente el catalizador.

### 3.4 Preparación de sistema soportado Cat-C

El estudio de Cat-A y Cat-B nos llevó a conocer la capacidad de impregnación de las nanopartículas, lo que permitió la preparación del sistema soportado Cat-C, ajustando parámetros como la temperatura de secado, la concentración de catalizador y los gramos de soporte a impregnar, lo que nos lleva controlar la la cantidad de nanopartículas que quedan incorporadas en el polímero, así fue posible optimizar esta técnica hasta lograr un 100% de rendimiento en la impregnación, en un tiempo de contacto mucho menor, además se pudo prescindir de los procesos de lavado y secado que poseen las metodologías anteriores. En Tabla 5 se muestra los resultados de los ensayos de polimerización realizados con esta metodología.

Tabla 5. Ensayos de polimerización con catalizador Cat-C

Ensayo	mol Zr (μmol)	Rend. (g de PP)	NMCM-41 (%p/p)*	Act**.	Mw (g/mol)
7	5	13.1	5	1009	111100
8	5	6.4	9.5	493	96700
9	6	19.3	2.4	1276	110400
10	6	12.6	4.4	833	100900

\* %p/p de NMCM-41 determinado por TGA. \*\* Act: Actividad catalítica (Kg/mol h bar). T=25°C, t=1h, P=3,4 bar, Vol=0,5L, Al/Zr=1000.

Los resultados muestran que se consiguieron actividades más significativas que en los catalizadores anteriores, llegando a prácticamente el doble para los casos de menor % de carga (ensayos 7 y 9). Para mayores % de carga hay valores de actividad inferiores (ensayos 8 y 10), esto posiblemente debido a desactivación del catalizador, pero al aumentar levemente la cantidad de moles de catalizador impregnados, es posible obtener mayor cantidad de polímero (ensayos 9 y 10).

En resumen, esta técnica resultó apropiada para obtener nanocompósitos ya que las nanopartículas de soporte quedan incorporadas en la matriz de PP, en distintos porcentajes según lo alimentado y el rendimiento de la polimerización. Esto se pudo corroborar por el análisis termogravimétrico presentado en la Figura 2, donde se puede apreciar que las muestras mantienen un residuo luego de su descomposición total, lo que corresponde a NMCM-41 que queda incorporada en la matriz de PP.

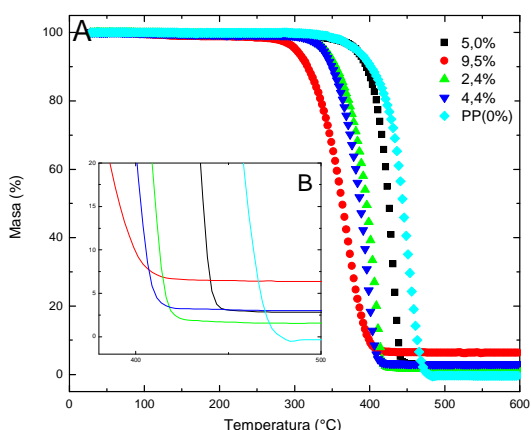


Figura 2. (A) Análisis TGA de polímeros obtenidos con Cat-C, (B) Ampliación de la zona residual del análisis.

## 4 CONCLUSIONES

El sistema Cat-C resultó ser el más efectivo, otorgando actividades hasta aproximadamente un 50% más elevadas que las demás metodologías y manteniendo el valor de Mw alrededor de los  $10^5$  g/mol, cumpliendo además con el objetivo de controlar las cantidades deseadas de soporte y catalizador, lo que abre la posibilidad de preparar estos materiales como nanocompósitos.

## 5 AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a los proyectos FONDECYT N°1130446 y CYTED N°311RT0417, por el financiamiento otorgado, a la beca de doctorado CONICYT N° 21110566.

## 6 REFERENCIAS

- W. Kaminsky, A. Laban, Applied Catalysis A: General. Metalocene Catalysis. 222 (1-2), (2001). 47-61.
- J.M. Campos, J.P. Lourenço, H. Cramail, M.R. Ribeiro. Nanostructured silica materials in olefin polymerisation: From catalytic behaviour to polymer characteristics. Prog. Polym. Sci, 37, (2012) 1764–1804
- M. de F. V. Marques, C.C. Pombo, R. A. Silva, A. Conte, Binary metalocene supported catalyst for propylene polymerization. European. Polym J. 39, (2003) 561–567
- J. M. Campos, M. R. Ribeiro, J. P. Lourenço, A. Fernandes. Ethylene polymerisation with zirconocene supported in Al-modified MCM-41: Catalytic behaviour and polymer properties. J. Mol Catal A: Chem. 277, (2007) 93–101
- Kuo-Tseng Li, Fu-Sheng Ko. Dimethylsilylbis(1-indenyl) Zirconium Dichloride/Methylaluminoxane Catalyst Supported on Nanosized Silica for Propylene Polymerization. J Appl. Poly. Sci. 107 (2008) 1387-1394
- A. Bento, J. P. . Lourenço, A. Fernandes, M. L. Cerrada, M. R. Ribeiro. Functionalization of Mesoporous MCM-41 (Nano)particles: Preparation Methodologies, Role on Catalytic Features, and Dispersion Within Polyethylene Nanocomposites. ChemCatChem, 5 (2013) 976-966