

ESTUDIO CATALÍTICO DEL SISTEMA CIRCONOCENO/MAO SOPORTADOS SOBRE AlPO₄, PARA LA SÍNTESIS DEL 5-VINIL-2-NORBORNENO

Fidel Muñoz Pinto^{*1}, Antarajú Bautista¹, Marvelis Ramírez¹, Hugo Martínez¹, Andrés Mora²

¹) Grupo de Polímeros, Departamento de Química, Facultad de Ciencias. Universidad de Los Andes, Mérida. Venezuela. Correo electrónico: fidelmun@ula.ve

²) Grupo de Investigación LAQUEM, Departamento de Física. Universidad de Los Andes, Mérida. Venezuela

Recibido: Enero 2016; Aceptado: Mayo 2016

RESUMEN

El principal objetivo de este trabajo fue el estudio de la heterogenización del sistema catalítico circonoceno–metilaluminóxano (ZrCp₂Cl₂–MAO), soportado sobre aluminofosfato (AlPO₄). La influencia de las condiciones de polimerización: relación Al/Zr, temperatura y tiempo de reacción fueron estudiadas con detalle. Se encontró que con una relación Al/Zr = 1.730,81; T = 60°C y t = 2 horas, la cantidad de polímero obtenido es máxima (19,10%). La formación del poli(5–vinil–2–norborno) fue demostrada mediante la espectroscopia FTIR y los análisis térmicos DSC y TGA indicaron que el material no presentó transiciones térmicas que impliquen T_g o T_m y que sufre dos degradaciones apreciables. Por otro lado, utilizando la técnica espectroscopia de resonancia magnética nuclear protónica (RMN ¹H), no fue posible indicar el doble enlace a través del cual ocurrió, principalmente, el proceso de polimerización; sin embargo, se dedujo que ambos enlaces intervienen en el proceso. Las micrografías realizadas por microscopía electrónica de barrido (SEM) permitieron observar la superficie lisa del polímero; el tamaño de gránulo del sistema catalítico fue bastante regular y su superficie rugosa. El AlPO₄ presentó tamaños de gránulos mayores a los del sistema catalítico, pero con formas no definidas y diferentes. Con la técnica espectroscopia de rayos–X por dispersión de energía (EDX) se indicó la proporción de los elementos correspondientes a cada molécula y particularmente se mostró la relación Al/P = 1,37, procedentes del AlPO₄.

Palabras claves: Catalizadores Ziegler–Natta, heterogenización, poli(5–vinil–2–norborno)

ABSTRACT

The principal aim of this work was the study of the heterogenization of the catalytic system circonoceno–metilaluminóxano (ZrCp₂Cl₂–MAO), supported on aluminofosfato (AlPO₄). The influence of the curing conditions: relationship to the Al/Zr, temperature and response time were studied in detail. It was found that with a ratio to the Al/Zr = 1,730,81; T = 60°C and t = 2 hours, the number of retrieved polymer is maximum (19.10%). The formation of the poly(5–vinil–2–norborno) was demonstrated by means of FTIR spectroscopy and thermal DSC and TGA analysis indicated that the material not thermal transitions involving T_g or T_m and who suffers two noticeable degradation. On the other hand using technical proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (¹H NMR) was not possible to indicate the double bond through which took place mainly the process of polymerization; however, it was deduced that this was carried out by means of both. Micrographs made with (SEM) scanning electron microscopy permitted watching the smooth surface of the polymer; the catalytic system granule size was fairly regular and its rough surface, while the AlPO₄ presented sizes of granules greater the catalytic system but with no defined and different forms. With the technical energy dispersive X–ray spectroscopy (EDX) indicated the proportion of each item of each molecule and particularly the relationship was to the Al/P = 1.37, from the AlPO₄.

Keywords: Ziegler–Natta catalyst, heterogenization poly (5–vinil–2–norborno)

INTRODUCCIÓN

Los catalizadores *Ziegler–Natta* son los más utilizados para obtener polímeros isotácticos a partir de monómeros no polares. Son el resultado de la mezcla de una sal de metal de transición como titanio (Ti), circonio (Zr), vanadio (V) o hafnio (Hf), denominado precursor catalítico, activado por un alquil aluminio o un alquil halógeno aluminio como cocatalizador, usando hidrocarburos como solventes; estos sistemas poseen propiedades especiales que permiten la polimerización estereoespecífica de alfa–olefinas. A mediados del año 1970 y con el objetivo de eliminar, principalmente, el fenómeno de la polidispersidad en los polímeros obtenidos vía catálisis por coordinación, se sintetizó un nuevo tipo de catalizadores denominados metalocénicos que son complejos de metales de transición tipo sándwich, parecidos al ferroceno, cuyos sustituyentes son anillos aromáticos del tipo ciclopentadienilos (Cp) o derivados, además de iones halogenuros, siendo el más utilizado el ión cloruro. Los catalizadores metalocénicos se activan fundamentalmente con metilaluminoxano (MAO), que tiene la función de alquilar y, posteriormente, abstraer un átomo de cloro del metaloceno generando un catión, estabilizado por el anión del MAO [1]. Una de las posibles soluciones a los problemas que presentan este tipo de catalizadores es la heterogenización del sistema catalítico, que se realiza mediante la introducción de un soporte que se encarga no sólo de lograr una distribución uniforme de las especies activas, como en el caso de los catalizadores Z–N convencionales, sino que además provoca una disminución de la relación molar Al/Zr, necesaria para que la actividad catalítica sea máxima. Dado que la heterogenización de los sistemas metalocénicos, son en la actualidad objetos de muchos estudios, en este trabajo se plantea la heterogenización del sistema catalítico circonoceno/MAO, soportado sobre AlPO₄, cuya actividad será probada mediante la polimerización del 5–vinil–2–norborneno. Este monómero, por su estructura, se considera como un sistema suficientemente reactivo al poseer dos dobles enlaces (uno del vinilo y otro del biciclo) y ha sido estudiado por algunos investigadores utilizando sistemas catalíticos homogéneos. Cuando utilizaron acetilacetonato de níquel (II), activado por metilaluminoxano [Ni(acac)₂/MAO]; encontraron que la polimerización ocurre fundamentalmente por el doble enlace del biciclo; sin embargo, al emplear los sistemas catalíticos TiCl₄–AlClEt₂/MgCl₂ y TiCl₄–AlClEt₂/AlPO₄, se evidenció que la polimerización ocurre por ambos dobles enlaces [2, 3].

METODOLOGÍA

Síntesis del soporte aluminofosfato $AlPO_4$ [4]. Se mezclaron 82 mmol de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ [nitrato de aluminio(III) nonahidratado] al 98% con 82 mmol de H_3PO_4 (ácido fosfórico) al 85 % en un reactor de vidrio, se añadió poco a poco y con agitación continua, una solución de NH_4OH (hidróxido de amonio) al 28% p/p, hasta que se observó una turbidez y la posterior formación de un gel; una vez alcanzado este punto se agregó un exceso de la base y se dejó en reposo durante 20 horas. Posteriormente, se centrifugó y lavó el exceso de base del precipitado formado ($AlPO_4$) con agua destilada hasta llevarlo a $pH = 7$; transcurrida esta etapa, el $AlPO_4$ fue secado en la estufa a $130^\circ C$ durante 22 horas y, finalmente, se calcinó bajo corriente de aire seco, para homogenizarlo y eliminar la humedad, a una temperatura de $400^\circ C$ durante 2 horas.

Preparación del sistema catalítico $ZrCp_2Cl_2$ -MAO/ $AlPO_4$ [2,5]. Se preparó una solución del precursor catalítico bis(ciclopentadienil)circonio dicloruro ($ZrCp_2Cl_2$) de 0,02361 M, en tolueno seco. En un reactor de vidrio que contenía, aproximadamente, 80 mL de n-heptano seco, se agregaron 0,82 mmol de $AlPO_4$, luego se impregnó el soporte con la solución de $ZrCp_2Cl_2$ en las cantidades necesarias para cada estudio (ver Tablas 2, 3 y 4) y se reflujo por dos horas. Finalizada esta etapa, se decantó y lavó la mezcla obtenida con 60 mL de n-heptano seco, luego se adicionó el cocatalizador (MAO), de acuerdo a la relación Al/Zr en estudio y se dejó en reflujo durante 1 hora. Todas las síntesis de los sistemas catalíticos se realizaron bajo atmósfera inerte para evitar su oxidación.

Polimerización del 5-vinil-2-norborneno. La síntesis del polímero se realizó agregando 42 mmol de 5-vinil-2-norborneno al sistema catalítico, gota a gota con un embudo de separación con nivelador de presión, para mantener la temperatura constante, ya que esta reacción es exotérmica. Una vez finalizado el tiempo de reacción, se agregó al sistema 10 mL de una solución de metanol acidificada con ácido clorhídrico al 1%, para detener la polimerización. Todas las síntesis se realizaron en un sistema de reflujo con agitación continua y flujo constante de gas nitrógeno seco. Los polímeros se purificaron disolviéndolos en tetrahidrofurano (THF) y filtrándolos por gravedad, para eliminar residuos insolubles (catalizador); luego la solución filtrada se llevó a una estufa con vacío a $60^\circ C$ para evaporar el disolvente y secar los polímeros.

Caracterización del soporte, catalizadores y polímeros. Espectroscopia Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR). Esta técnica se empleó para la caracterización del soporte y los polímeros sintetizados. Los análisis se realizaron en un espectrómetro *Perkin Elmer*, modelo

System 2000; preparando películas delgadas de los polímeros, por evaporación de THF, sobre una celda de NaCl. Para el soporte se prepararon pastillas, usando cloruro de potasio (KCl) como matriz y nujol como diluyente.

Microscopia electrónica de barrido (SEM). Esta técnica se utilizó para conocer la relación entre la morfología y la estructura a nivel atómico o molecular del soporte, los sistemas catalíticos y los polímeros obtenidos. Los análisis se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido marca *Hitachi*, modelo S-2500, operado a 20 keV. Las muestras fueron colocadas, en cantidades muy pequeñas, sobre una cinta adhesiva de grafito, por ambas caras, y fijada sobre un portamuestra de aluminio. Luego se les hizo vacío para eliminar impurezas, aplicando después 1.000 voltios para formar una capa de plata sobre las muestras y así obtener una mejor definición de las imágenes.

Espectroscopia de rayos-X por dispersión de energía (EDX). Esta técnica fue utilizada para determinar la proporción de cada uno de los elementos que conforman el soporte AlPO₄. Los análisis se realizaron en un equipo de dispersión de rayos X, acoplado al microscopio electrónico de barrido *Hitachi* S-2500. El tratamiento de las muestras fue igual al de las utilizadas para la SEM; sólo que en este caso las muestras no fueron recubiertas con grafito.

Espectroscopia de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H). Esta técnica fue utilizada para analizar los polímeros obtenidos y se realizaron disolviendo, aproximadamente, 7 mg de la muestra en cloroformo deuterado (CDCl₃) y utilizando tetrametilsilano (TMS) como referencia interna. Para ello se empleó un espectrómetro *Broker* AMX300.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Caracterización del soporte (AlPO₄). El espectro FTIR mostrado en la Figura 1, fue registrado utilizando KBr como matriz en una relación molar KBr/AlPO₄ igual a 4,65; utilizando nujol como disolvente. Los resultados muestran que la resolución entre 450–600 cm⁻¹ es la menos adecuada para observar la señal correspondiente a la vibración P–O (proveniente del PO₄) que aparece entre 545–570 cm⁻¹, cuyo desplazamiento depende del elemento metálico que se encuentre unido al otro extremo del átomo de oxígeno. En este caso, dicho elemento es el Al y esta vibración se observó a 569,0 cm⁻¹.

La Figura 2 muestra los diferentes elementos que están conformando la estructura del AlPO₄. Se aprecian dos señales correspondientes al circonio, lo que se debe a que dos sub-niveles de energía están siendo ionizados. Por otro lado, la Tabla 1 muestra la proporción de cada uno de

ellos, pudiéndose observar una relación estrecha entre el aluminio y el fósforo igual a 1,37, debido a la estricta alternancia de los tetraedros de óxido de aluminio y óxido de fósforo [6].

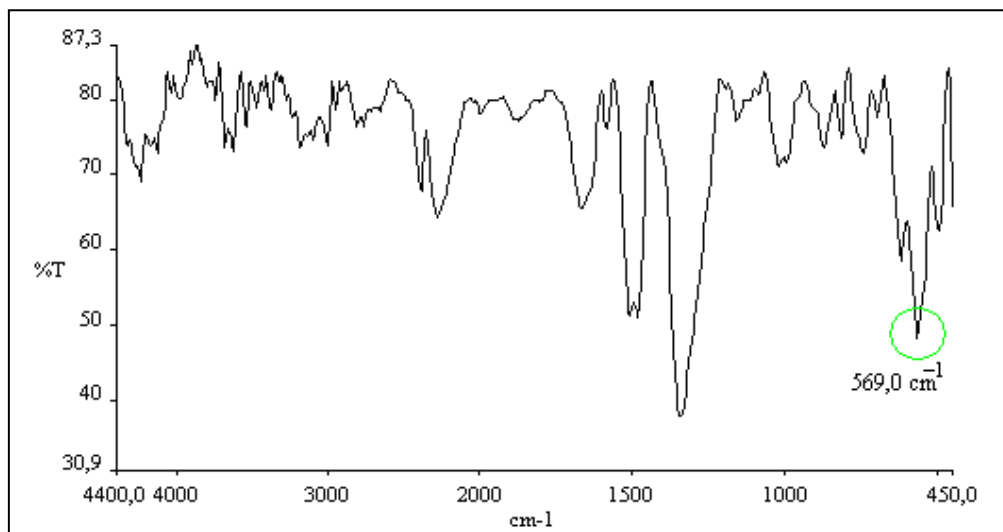


Figura 1. Espectro FTIR del soporte AlPO₄, sintetizado.

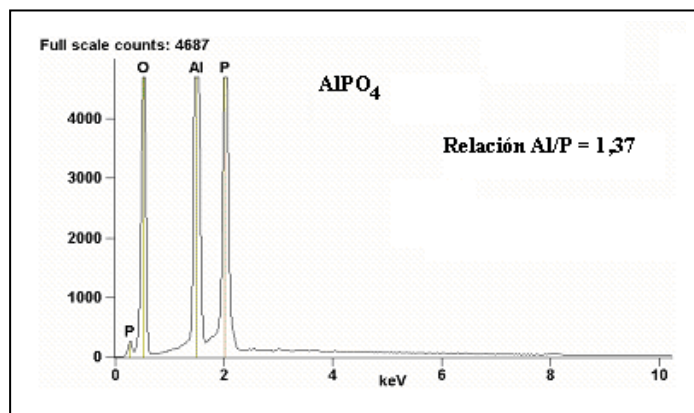


Figura 2. Espectro de dispersión de rayos X del AlPO₄.

Tabla 1. Proporción de especies presentes en el AlPO₄.

<i>Elemento</i>	<i>% concentración en peso</i>	<i>% concentración atómico</i>
O	47,58	61,92
Al	28,53	22,02
P	23,89	16,06

Las Figuras 3 y 4 muestran las micrográficas del AlPO_4 a 25 y a 5 μm , respectivamente. Se observó que el AlPO_4 presenta básicamente dos tipos de formas: láminas mayoritariamente rectangulares de superficie bastante lisa y uniforme con un tamaño entre 20–25 μm , y partículas pequeñas sobre la misma con un tamaño que oscila entre 1–5 μm .

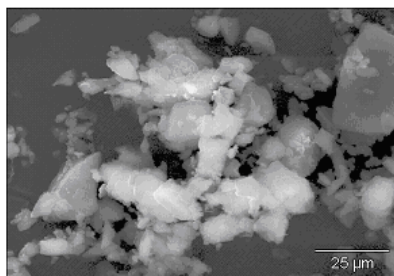


Figura 3. Micrografía del AlPO_4 (25 μm).

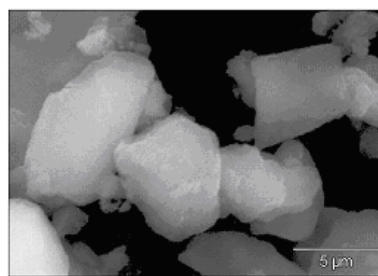


Figura 4. Micrografía del AlPO_4 (5 μm).

Caracterización del sistema catalítico. En la Figura 5 se aprecia una superficie rugosa, mientras que en la Figura 6 se observa que el tamaño de gránulo es mucho más pequeño que en caso de la micrografía registrada a 5 μm del AlPO_4 . Además se observan tres gránulos de gran tamaño en la superficie del sistema catalítico, correspondientes al benzoato de etilo utilizado para envenenar al catalizador, puesto que de esta forma se vuelve inerte, requisito necesario para poder realizar los respectivos análisis.



Figura 5. Micrografía del sistema catalítico $\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2\text{-MAO/AlPO}_4$ (25 μm).

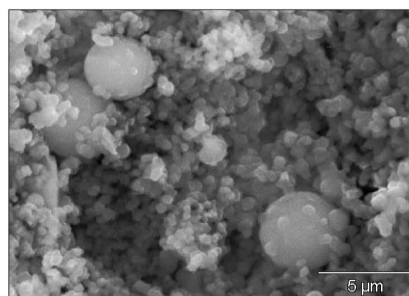


Figura 6. Micrografía del sistema catalítico $\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2\text{-MAO/AlPO}_4$ (5 μm).

En Figura 7 se pueden observar los distintos elementos que lo conforman; sin embargo, en la Tabla 2 se muestra la proporción un poco elevada de carbono (29,34%), ya que este no solo procede de los ligandos ciclopentadienilos sino además del benzoato de etilo, especie que se utiliza para

envenenar el sitio activo del catalizador. De igual manera, parte de la cantidad de oxígeno (3,96%) proviene del benzoato de etilo [6].

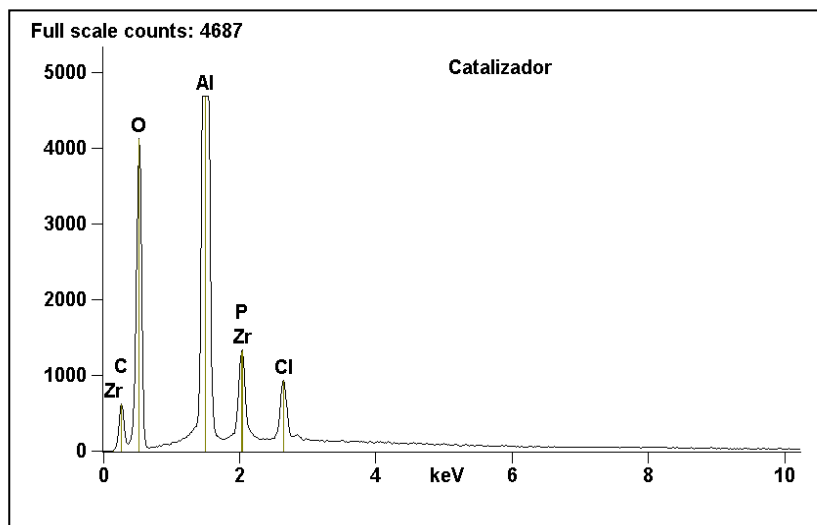


Figura 7. Espectro de dispersión de rayos X del sistema catalítico ZrCp₂Cl₂-MAO/AlPO₄

Tabla 2. Proporción de elementos en el sistema catalítico ZrCp₂Cl₂-MAO/AlPO₄.

<i>Elemento</i>	<i>% concentración en peso</i>
C	29,34
O	32,70
Al	26,21
P	0,05
Cl	10,12
Zr	0,57

POLIMERIZACIÓN. ESTUDIO DE LAS CONDICIONES DE REACCIÓN

Estudio de la relación Al/Zr en la polimerización del 5-vinil-2-norborneno. En estas experiencias se mantuvieron constantes las siguientes variables: T = 60°C (temperatura), t = 2 horas, n (ZrCp₂Cl₂) = 6 · 10⁻⁵ mol (número de moles) (ver Tabla 3).

Los resultados muestran que la cantidad de polímero sintetizado depende de la concentración de catalizador en el medio de reacción. En la Figura 8 se observa que hay un

incremento en el porcentaje de conversión a medida que se aumenta la concentración del MAO y a partir de la relación molar Al/Zr = 1.730,81, disminuye paulatinamente la cantidad de polímero. Esto se debe a que el exceso de co-catalizador pudiera provocar una disminución en la concentración de la especie catalítica $Zr^+Cp_2CH_3$ producto de la formación de $ZrCp_2(CH_3)_2$.

Tabla 3. Polimerización del 5-vinil-2-norborneno a diferentes relaciones molares de Al/Zr.

<i>Experiencia</i>	<i>n MAO mol</i>	<i>Relación molar Al/Zr</i>	<i>% conversión</i>
P1	0,045	754,71	4,77
P2	0,076	1.236,29	13,73
P3	0,106	1.730,81	19,10
P4	0,136	2.225,33	18,23
P5	0,166	2.719,85	17,45

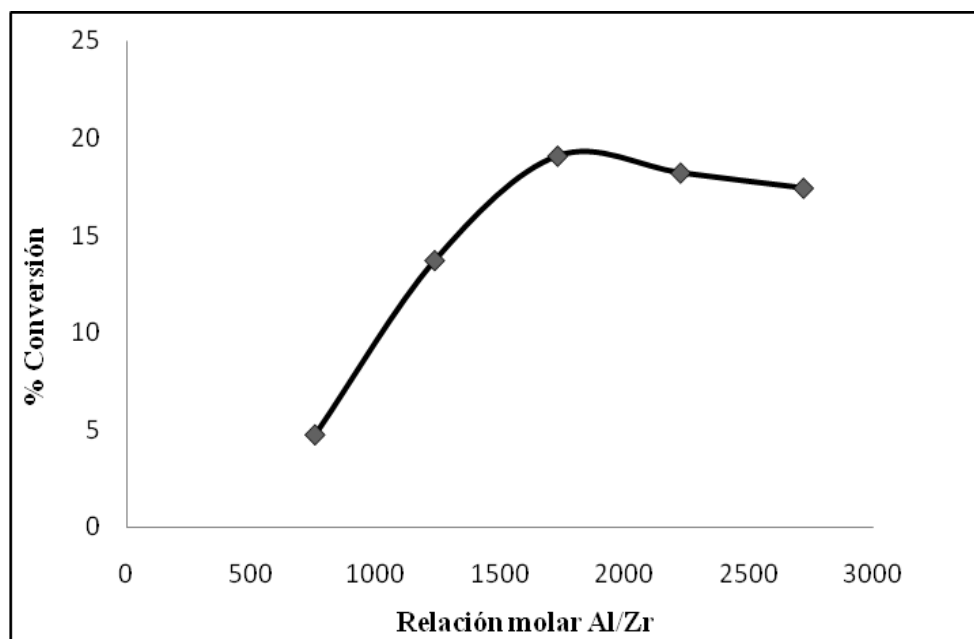


Figura 8. Estudio de la relación Al/Zr en la polimerización del 5-vinil-2-norborneno.

Estudio de la temperatura en la polimerización del 5-vinil-2-norborneno. En estas experiencias se mantuvieron constantes las siguientes variables: $t = 2$ horas, $n_{(ZrCp_2Cl_2)} = 6 \cdot 10^{-5}$ mol, $n_{(MAO)} = 0,104$ mol (Tabla 4).

Tabla 4. Polimerización del 5-vinil-2-norborneno a diferentes temperaturas de reacción.

<i>Experiencia</i>	<i>T (°C)</i>	<i>% conversión</i>
P8	50	3,72
P3	60	19,10
P6	70	11,18
P7	80	5,79

En la Figura 9, se muestra un valor máximo en la cantidad de polímero sintetizado cuando la temperatura de reacción es 60°C, y se aprecia que a 50°C la cantidad de polímero sintetizado es la más baja de todas. Es posible que a esta temperatura el sistema catalítico no se encuentre totalmente activado; mientras que a temperaturas mayores de 60°C el sistema catalítico puede empezar a destruirse, ya que estos sistemas son muy sensibles a temperaturas altas.

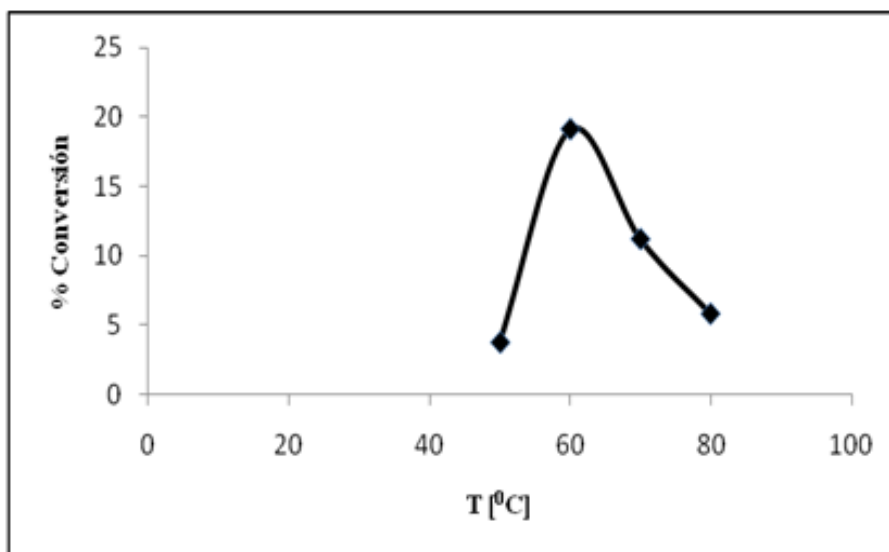


Figura 9. Estudio de la polimerización del 5-vinil-2-norborneno en función de la temperatura de reacción.

Estudio del tiempo de reacción en la polimerización del 5-vinil-2-norborneno. En estas experiencias se mantuvieron constantes las siguientes variables: $T = 60^{\circ}\text{C}$, $n_{(\text{MAO})} = 0,104 \text{ mol}$, $n_{(\text{ZrCp}_2\text{Cl}_2)} = 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol}$.

Tabla 5. Polimerización del 5-vinil-2-norborneno a diferentes tiempos de reacción.

<i>Experiencia</i>	<i>T horas</i>	<i>% conversión</i>
P9	1	4,42
P3	2	19,10
P10	3	11,85
P11	4	4,1

En la Figura 10 se aprecia que el tiempo de reacción óptimo para la síntesis del 5-vinil-2-norborneno, es de 2 horas. Ahí se pueden observar también bajos rendimientos a 50 y 80°C; en el primer caso, lo que pudiese estar ocurriendo es que el tiempo de reacción no es suficiente para lograr la activación total del catalizador, mientras que en el segundo caso, se cree que el largo período de calentamiento provoca la destrucción del sistema catalítico, así como la degradación del polímero.

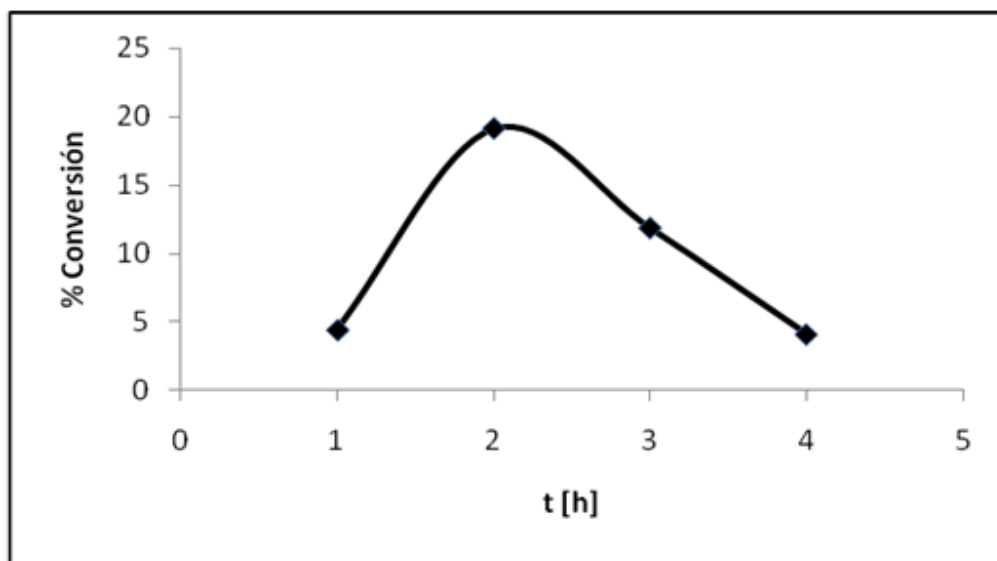


Figura 10. Estudio del tiempo de reacción en la polimerización del 5-vinil-2-norborneno.

Caracterización de los polímeros [6–8]. En todos los análisis de los polímeros sintetizados se utilizó el de la experiencia 3, representado como P3 (Tabla 5), como principal ejemplo, debido a que con este se obtuvo el mayor porcentaje de conversión.

Las señales principales, correspondientes a los espectros FT-IR del 5-vinil-2-norborneno (Figura 11) y el polímero (Figura 12) se muestran en la Tabla 6.

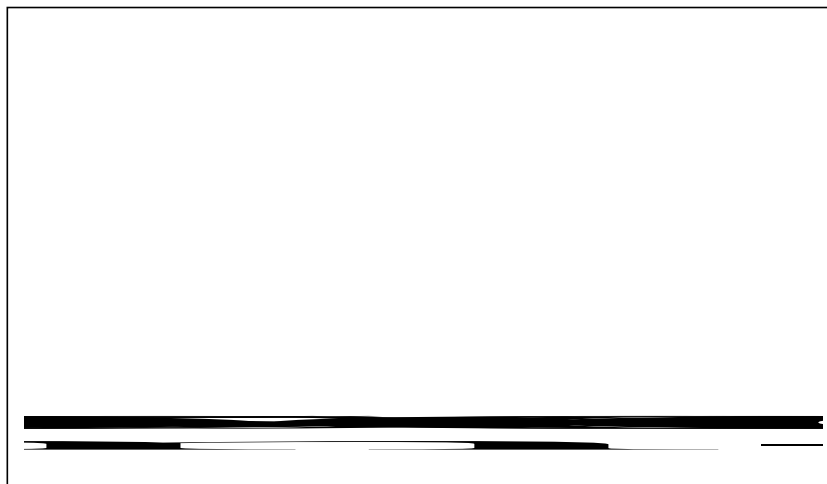


Figura 11. Espectro de FTIR del 5-vinil-2-norborneno.

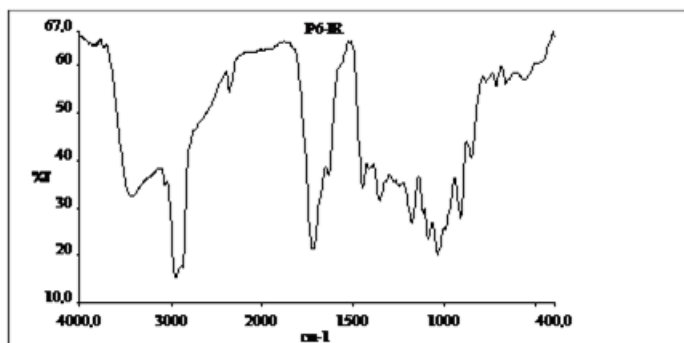


Figura 12. Espectro de FTIR del poli (5-vinil-2-norborneno).

En la Tabla 6, en la columna correspondiente al polímero, se aprecia que este sigue presentando tanto la señal del doble enlace del biciclo (1.575 cm^{-1}), bastante pequeña, como la del vinilo (1.636 cm^{-1}), indicando que la macromolécula se está formando a través de ambos enlaces. También se puede apreciar que las señales características del polímero se encuentran desplazadas con respecto a las del monómero, debido a que en los polímeros la movilidad de los átomos disminuye y la vibración de los enlaces es más restringida. Así mismo, los estudios de RMN-¹H

también muestran la presencia de señales entre 5 y 6 ppm, lo que indica que la reacción no es estereoselectiva.

Tabla 6. Principales bandas del espectro FTIR del monómero 5-vinil-2-norborneno y del poli(5-vinil-2-norborneno) P3.

<i>Bandas</i>	<i>Absorción (cm⁻¹) Monómero</i>	<i>Intensidad</i>	<i>Absorción (cm⁻¹) polímero (P3)</i>	<i>Intensidad</i>
Tensión = C-H	3.063	Débil	3.064	Débil
Tensión C-H	2.870-3.000	Moderada	2.850-3.000	Fuerte
Sobretonos	1.819	Fuerte	Desaparece	Desaparece
Tensión C = C del grupo vinilo	1.636	Débil	1.637	Fuerte
Tensión C = C endocíclico	1.571	Fuerte	1.575	Muy débil
Deformación C-H (en el plano)	1.335-1.447	Moderada	1.356-1.451	Débiles
Deformación = C-H (fuera del plano)	714-991	Moderadas	718-917	Débiles
Deformación = CH ₂ (fuera del plano)	908	Fuertes	915	Moderada

El monómero bajo estudio, el 5-vinil-2-norborneno, presenta dos isómeros: endo y exo, cuya clasificación se establece en función de la posición del doble enlace vinílico: cuando se encuentra dispuesto de forma ecuatorial se clasifica como isómero endo el de mayor proporción, mientras que si se encuentra en posición axial es clasificado como exo.

Tabla 7. Principales asignaciones en el RMN-¹H del isómero endo del 5-vinil-2-norborneno.

<i>Señales</i>	<i>Desplazamiento químico σ (ppm)</i>	<i>Multiplicidad</i>	<i>Constante de acoplamiento J (Hz)</i>
a	6,04	dd	5,7 ; 3,1
b	5,91	dd	5,8 ; 3,0
c	5,50	ddd	17,3; 10,1; 8,7
d	5,12	ddd	17,1; 1,81; 0,9
e	4,91	dd	10,2 ; 2,1
f	2,72	s (ancho)	————
g	2,63	s (ancho)	————
h	2,57	m	————
i	1,70	ddd	11,7; 9,1; 3,7
j	1,40	dc	8,1 ; 1,9
k	1,08	dt	8,1
l	0,80	ddd	11,7; 4,4; 2,5

Las señales de interés, en la Figura 13, son las ubicadas entre 5 y 6 ppm puesto que corresponden a ambos dobles enlaces, y con la desaparición de alguna de ellas se podría conocer cuál es el preferido durante el proceso de polimerización; sin embargo, la Figura 14, correspondiente al polímero P3, muestra señales bastante superpuestas y no bien definidas en las regiones de interés, propias de materiales poliméricos. Por ese motivo se hace muy difícil, a simple vista, observar las señales provenientes de los dobles enlaces.

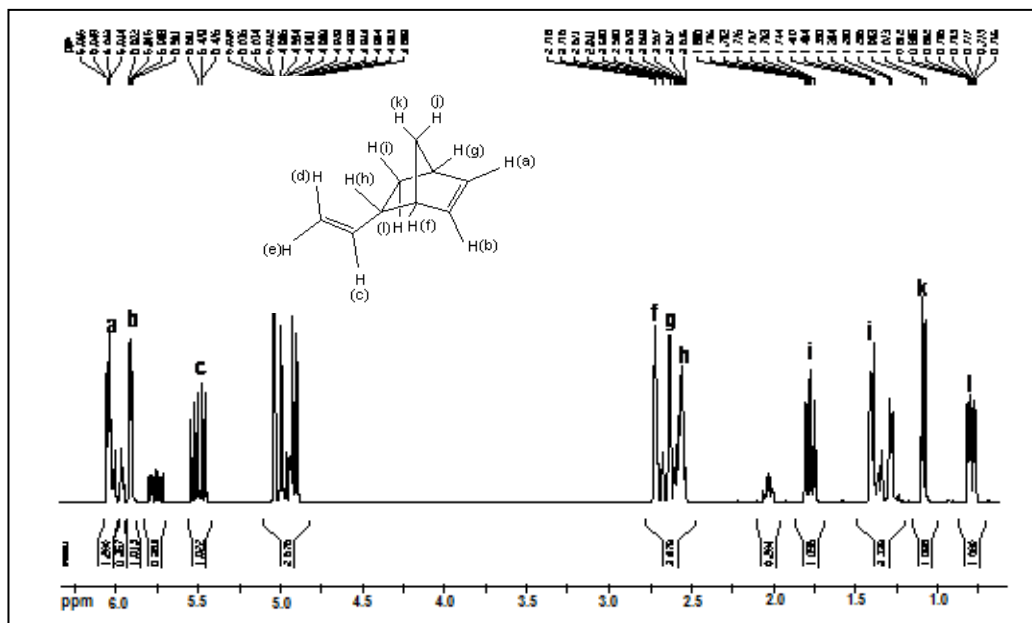


Figura 13. Espectro de RMN-¹H del 5-vinil-2-norborneno.

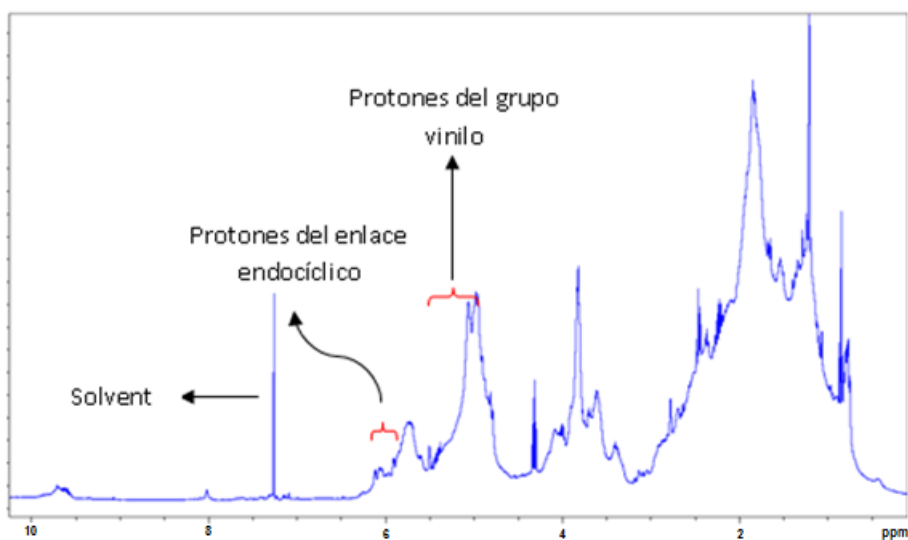


Figura 14. Espectro de RMN-¹H del poli(5-vinil-2-norborneno)

En contraste con las micrografías realizadas al AlPO₄ y al sistema catalítico, en las Figuras

15 y 16 se observa que el polímero P3, en una gran proporción, presenta una superficie lisa.

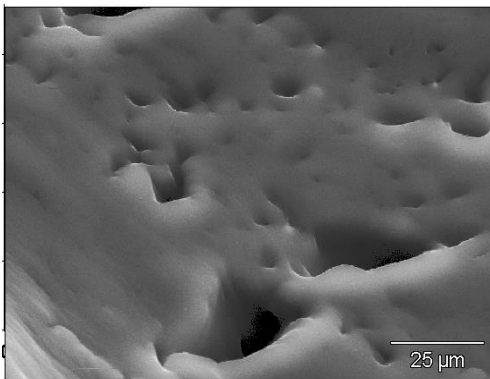


Figura 15. Micrografía del polímero P₃ (25 μm)

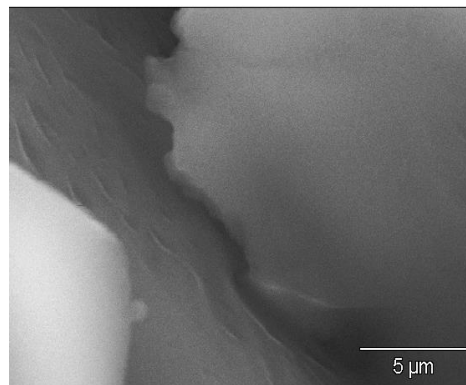


Figura 16. Micrografía del polímero P₃ (5 μm)

CONCLUSIONES

Los sistemas metalocénicos del tipo ZrCp₂Cl₂-MAO/AlPO₄ presentan actividad catalítica, frente al monómero 5-vinil-2-norborneno.

Las condiciones de reacción óptimas para obtener la mayor cantidad de polímero son: relación Al/Zr = 1.730,81; T = 60°C y t = 2 h; con una relación molar Al/P = 1,37 para el AlPO₄ sintetizado

La cantidad de polímero sintetizado tiene un máximo para la relación Al/Zr de 1.730,8 y, a partir de este valor disminuye paulatinamente.

El proceso de polimerización del 5-vinil-2-norborneno, utilizando el sistema catalítico ZrCp₂Cl₂-MAO/AlPO₄, se llevó a cabo tanto a través del doble enlace endocíclico como del exocíclico.

Agradecimientos. Los autores desean agradecer al *Ministerio de Ciencia y Tecnología FONACIT*, de la *República Bolivariana de Venezuela*, el financiamiento otorgado a través del proyecto S-1.2602, al *Consejo de Desarrollo Científico Humanístico, tecnológico y Arte de la Universidad de Los Andes CDCHTA* por el financiamiento otorgado a través del proyecto C-1639-08-08-F, así como al M.Sc. *Carlos Torres Guzmán* y al técnico microscopista *Jorge Fernández* por el apoyo brindado durante la realización de este trabajo de investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Morillo Á, Parada A, Ibarra D, Chirinos J, Rajmankina T “complejos metallocenos soportados y no soportados y su influencia en la morfología de polietilenos”, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **10(4)**, 177 (2009)

- [2] Muñoz F, González L, Ramírez M, Martínez H, Mora A “*Síntesis del poli(5–vinil–2–norborneno) mediante polimerización tipo Ziegler–Natta*” *Revista Iberoamericana de Polímeros*, **12(3)**, 136 (2011)
- [3] Muñoz F “*Síntesis y caracterización de soportes usados en catalizadores heterogéneos tipo Ziegler–Natta*”, IX Escuela Venezolana para la Enseñanza de la Química, Universidad de Los Andes, Mérida–Venezuela (2007)
- [4] Marcelin G, Vogel R, Swift H “Alumina–aluminum phosphate as a large–pore support and its application to liquid phase hydrogenation”, *J. Catalysis*, **83**, 42 (1983)
- [5] Kaminsky W “Highly active metallocene catalysts for olefin polymerization”, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* (1998)
- [6] Kitao O, Demiralp E, Cagin T, Dasgupta S, Mikami M, Tanabe K, Goddard III W “*The MS–Q Force Field for Aluminophosphate Zeolites*”. Theoretical Studies on VPI–5. 3. California Institute of Technology, California 91125 USA (2014)
- [7] Ferraro J “*Low frequency vibration on inorganic and coordination compounds*”. Editorial Plenum Press. New York. 1971
- [8] Medina F, Hidalgo M, Sánchez R, Rajmankina T, Parada A, *Revista Téc. Ing.*, **19**, 97 (1996)