

OBTENCIÓN DE POLIÓXIDO DE PROPILENO DE BAJO PESO MOLECULAR MEDIANTE EL SISTEMA $(Et)_3In-(Et)_2AlCl/AIPO_4$.

OBTAINING POLYOXIDE OF PROPYLENE OF DOWN MOLECULAR WEIGHT BY MEANS OF THE SYSTEM $(Et)_3In-(Et)_2AlCl/AIPO_4$.

José Lías¹, Hugo Martínez²

RESUMEN

Se preparó el sistema catalítico $Et_3In-Et_2AlCl/AIPO_4$ para polimerizar el óxido de propileno vía coordinación. El organometal (Et_3In) se obtuvo a partir de $InCl_3$ haciendo uso de un reactivo de Grignard. El soporte del organoindio sobre el $AlPO_4$ se realizó por impregnación, con una solución del Et_3In en éter dietílico en un exceso de n-heptano por tres horas a 36 °C. El sistema catalítico fue preparado agregando cantidades del organoindio soportado y Et_2AlCl en un reactor con exceso de n-heptano conectado a una línea de vacío. La polimerización se llevó a cabo en sistema sellado y al vacío, con medidas de óxido de propileno adicionados al reactor que contenía el sistema catalítico. Se estudiaron los parámetros concentración del monómero, temperatura, tiempo de polimerización y las relaciones molares Al/In y OP/In . Los resultados óptimos obtenidos fueron: $T=70^\circ C$, $t=48$ h, $[OP]=0,715$ moles, $Al/In=1.242$ y $OP/In=50.000$. Los polímeros obtenidos se caracterizaron por las técnicas de FT-IR, RMN-¹H, RMN-¹³C unidimensional, DSC, TGA y viscosimetría.

Palabras Claves: polióxido de propileno, aluminofosfato, sistema catalítico, organoindio, catálisis heterogénea.

ABSTRACT

The $Et_3In-Et_2AlCl / AlPO_4$ catalyst system was prepared to polymerize propylene oxide via coordination. Organometal (Et_3In) was obtained from $InCl_3$ using a Grignard reagent. The organoindium support on $AlPO_4$ was made by impregnation, with a solution of Et_3In in diethyl ether in an excess of n-heptane for three hours at 36 °C. The catalytic system was prepared by adding amounts of the supported organoindium and Et_2AlCl in a reactor with excess n-heptane connected to a vacuum line. The polymerization was carried out in sealed and vacuum system, with measurements of propylene oxide added to the reactor containing the catalytic system. The parameters monomer concentration, temperature, polymerization time and molar ratios Al/In and OP/In were studied. The optimal results obtained were: $T=70^\circ C$, $t=48$ h, $[OP]=0,715$ mol, $Al/In=1.242$ and $OP/In = 50.000$. The polymers obtained were characterized by the techniques of FT-IR, ¹H-NMR, ¹-D-NMR, DSC, TGA and viscosimetry.

Key words: propylene polyoxide, aluminophosphate, catalytic system, organoindium, heterogeneous catalysis.

Recibido: Julio/2017

Aceptado: Diciembre/2017

Publicado: Septiembre/2018

¹Universidad Nacional Experimental de los Llanos Occidentales Ezequiel Zamora. UNELLEZ. Programa Ciencias del Agro y del Mar. Subprograma Ingeniería Agroindustrial. Barinas-Venezuela Apartado postal: 5201. (joseliasdiaz@unellez.edu.ve)

²Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Polímeros. Mérida-Venezuela; Apartado postal 5101.

INTRODUCCIÓN.

El término de catálisis, se emplea para describir la influencia promotora que ejercen ciertas sustancias sobre la velocidad de un proceso químico. A estas sustancias se les ha llamado catalizadores y pueden definirse como especies que pueden acelerar la velocidad de una reacción química bajo ciertas condiciones adecuadas, sin causar casi alteración en la energía libre de los cambios involucrados (Del castillo 1.983). El hecho de mejorar cada vez más un sistema catalítico que tendría su aplicación en el sector industrial ha sido motivo de estudios desde hace varias décadas, no solo para los científicos, sino también para los industriales que buscan a través de sistemas químicos mejorar el producto que se obtiene, en un tiempo más eficiente.

En la catálisis heterogénea la reacción tiene lugar en el límite de separación de las fases; es decir en la superficie del cuerpo sólido y transcurre a través de una serie de pasos físicos y químicos como difusión-adsorción de los reactantes sobre la superficie del catalizador y desorción-difusión de los productos a través de los poros y la superficie del catalizador, hacia la masa del fluido. Los catalizadores heterogéneos son muy utilizados en la industria, tanto para las polimerizaciones de olefinas como de epóxidos. Consisten en metales u óxidos metálicos adsorbidos o formando complejos con la superficie de un portador sólido, conocido como soporte. Estos son más fáciles de emplear y obviamente son de gran interés comercial por sus consideraciones económicas y obtención máxima de utilidad de la actividad catalítica del metal.

Desde mediados del siglo XX, se ha producido poli(óxido de propileno) POP utilizando cloruro férrico como catalizador de coordinación. Desde entonces para la polimerización del óxido de propileno se han utilizado una gran variedad de catalizadores del tipo coordinación como lo son los alquilos metálicos, una gran variedad de alcóxidos (Sandler y Karo 1.992), halogenuros (Colak y Akgün 1.999) y metales de tierras raras (Tan y Hsu 1.993). Muy frecuentemente, para la polimerización por coordinación, se utiliza el catalizador soportado sobre la superficie de un sólido (Billmeyer 1.975). El

Recibido: Julio/2017

Aceptado: Diciembre/2017

Publicado: Septiembre/2018

¹Universidad Nacional Experimental de los Llanos Occidentales Ezequiel Zamora. UNELLEZ. Programa Ciencias del Agro y del Mar. Subprograma Ingeniería Agroindustrial. Barinas-Venezuela Apartado postal: 5201. (joseliasdiaz@unellez.edu.ve)

²Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Polímeros. Mérida-Venezuela; Apartado postal 5101.

aluminofosfato (AlPO_4) es uno de los sólidos utilizados como soporte catalítico (Marcelin y col. 1.983) debido a su similitud estructural con la sílica, la alta porosidad que presenta y considerando que tanto los átomos de aluminio como los de fósforos se encuentran enlazados en forma tetraédrica a los átomos de oxígeno, lo que lo hace muy conveniente para ser utilizado como soporte catalítico.

MATERIALES Y MÉTODOS

Preparación del soporte AlPO_4 .

Para la preparación del soporte AlPO_4 se utilizó nitrato de aluminio nohidratado de la marca Riedel-de Haën 98% de pureza, NH_4OH al 25% marca CER DIAGNÓSTICO y H_3PO_4 marca B & A de 85% de pureza. El procedimiento seguido para la síntesis del mismo fue el descrito por Marcelin y Swift (1.983).

Preparación del organoindio.

El reactivo de Grignard fue preparado siguiendo el procedimiento descrito por Pavia (1.982) y valorado con una solución de 2-Butanol en xileno 1N, usando como indicador 2,2-diquinolina. Una vez obtenido el reactivo de Grignard, se procedió a preparar el organoindio, mezclando 1,1g de InCl_3 en 30 mL de éter dietílico colocados en un balón de tres bocas en un sistema de reflujo, haciendo pasar flujo continuo de gas nitrógeno y enfriado a $-40\text{ }^\circ\text{C}$ con N_2 líquido. Seguidamente se adiciona el reactivo de Grignard, bromuro de etilmagnesio (EtMgBr) en éter dietílico preparado previamente a través de un embudo de adición, dejando caer muy lentamente (aproximadamente 1 gota cada 5-8 seg.). Culminada la adición del reactivo de Grignard se deja con agitación vigorosa por 24 horas. La mezcla final se adiciona en un balón dentro de una bolsa seca con gas N_2 para su preservación.

Preparación del organoindio soportado en AlPO_4 .

Para ello se midió 1,0 de la solución de $\text{In}(\text{Et})_3$ en éter y se mezcló con 4,0 gramos de AlPO_4 en un balón de 100 mL que contenía 50 mL de n-Heptano. La disolución se coloca en reflujo por 3 horas a una temperatura de 36 °C. Posterior a esto el solvente es extraído por criodestilación y el sólido obtenido se guarda en una estufa al vacío a una temperatura de 40 °C. Para conocer la concentración del metal indio (In) soportado en el AlPO_4 se utilizó un equipo de espectroscopía de plasma acoplado inductivamente (ICP), marca VARIAN, modelo LYBERTY AX SEQUENTIAL ICP-AES. Para la preparación de la solución se pesaron 0,030g del soporte que contenía el $\text{In}(\text{Et})_3$ dentro de una bolsa seca la cual fue llenada con gas N_2 y se colocaron en un erlenmeyer pequeño. Luego se agregó 5 mL de una solución de HNO_3 al 1% con agitación suave por una hora a temperatura ambiente, se filtra y se realizan lavados consecutivos con porciones de agua 18 M Ω y el filtrado final se recoge en un balón de 25 mL y se lleva hasta el aforo para su análisis.

Tabla 1. Resultados de la determinación del metal (In) soportado en AlPO_4 .

Disolución	[In] (ppm)	%RDS	In/ AlPO_4 (g)	(In) $\times 10^5$ (g)
Estándar	50.000	1,20	—	—
Blanco	0,0000	68,2	—	—
Muestra 1	1,5190	0,40	0,03	3,78
Muestra 2	1,5405	0,70	0,03	3,85

Para la identificación y disposición de los hidrógenos del organoindio preparado se hizo uso de la técnica de RMN- ^1H , a través de un equipo espectrofotómetro marca Bruker, modelo DRX de 400 MHz, el cual permitió identificar las diferentes señales obtenidas de los hidrógenos, pertenecientes a los grupos etilos unidos al metal indio, debido a su ambiente químico y electrónico. Los espectros se realizaron en solución empleando benceno deuterado.

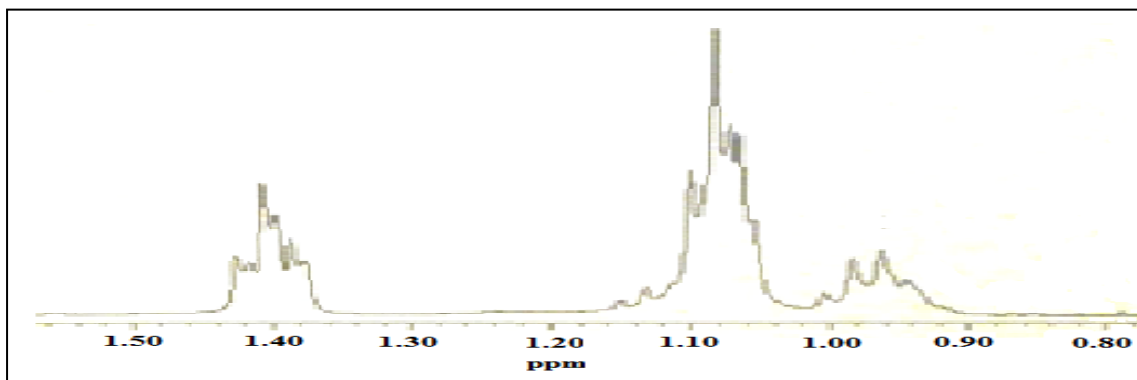


Figura 1. Zona ampliada del espectro de RMN-¹H del In(Et)₃.

Tabla 2. Desplazamientos químicos observados en RMN-¹H del In(Et)₃

Desplazamiento (ppm)	Asignación de señales	Multiplicidad
1,40	-CH ₃	m
0,97	-CH ₂ -	m

Polimerización del óxido de propileno.

Para la polimerización del monómero se utilizó óxido de propileno marca ALDRICH de 99% de pureza. Previamente se dispuso de un reactor de vidrio de 100 mL con una salida hembra esmerilada conteniendo dentro un agitador magnético; se mezclaron 20 mL de n-Heptano purificado y seco con un volumen del cocatalizador dietilcloroaluminio. Todo esto se realiza dentro de una bolsa seca con atmósfera de gas N₂. El reactor se conecta a una línea de vacío haciéndole pasar gas nitrógeno para mantener las condiciones de atmósfera inerte y se coloca en agitación por una hora a temperatura ambiente. Luego de este tiempo la mezcla se congela con N₂ líquido y se le adiciona el monómero (OP) lentamente con una jeringa, haciéndole pasar gas N₂ por el reactor a través de la línea. El reactor se sella al vacío con la disolución congelada y se deja que alcance la temperatura ambiente para ser colocado en un baño termostático a la temperatura de trabajo. Las cantidades de organoindio, cocatalizador, así como también la temperatura y el tiempo de reacción, dependieron de las condiciones a estudiar. Para finalizar las

Recibido: Julio/2017

Aceptado: Diciembre/2017

Publicado: Septiembre/2018

¹Universidad Nacional Experimental de los Llanos Occidentales Ezequiel Zamora. UNELLEZ. Programa Ciencias del Agro y del Mar. Subprograma Ingeniería Agroindustrial. Barinas-Venezuela Apartado postal: 5201. (joseliasdiaz@unellez.edu.ve)

²Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Polímeros. Mérida-Venezuela; Apartado postal 5101.

polimerizaciones, se adicionaban una cantidad de solución de ácido clorhídrico al 1% en metanol.

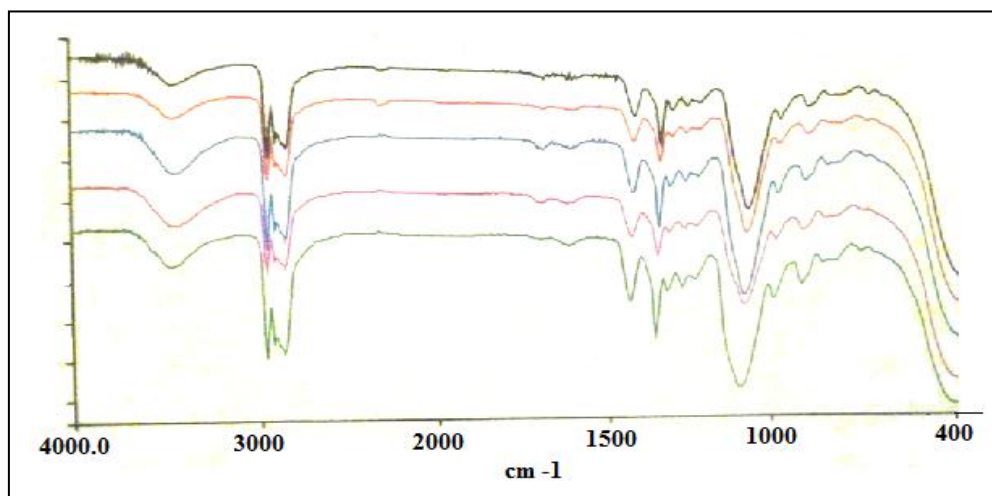


Figura 2. Espectros de IR de los poli(óxidos de propileno) obtenidos a distintas relaciones OP/In y Al/In. T=70 °C y 48 horas de reacción.

■ OP/In=42.058; Al/In=1.045, ■ OP/In=20.000; Al/In=497, ■ OP/In=20.000; Al/In=497, ■ OP/In=5.000; Al/In=124, ■ OP/In=50.000; Al/In=1.242

Tabla 3. Principales absorciones presentadas en los IR de los poli(óxidos de propileno) obtenidos.

Absorción (cm ⁻¹)	Modo vibración
2.976,07	Tensión asimétrica -CH ₃
2.870,81	Tensión simétrica -CH ₃
1.452,38	Deformación asimétrica -CH ₃
1.376,19	Deformación simétrica -CH ₃
1.338,09 – 1.257,14	Vibraciones de flexión -CH ₂ -
1.100	Tensión asimétrica y simétrica -C-O-

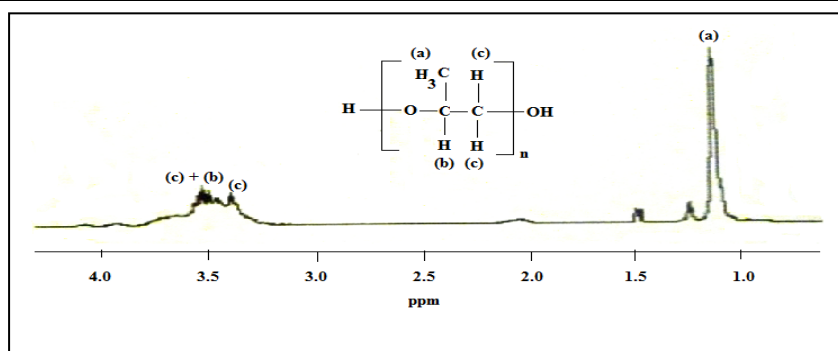


Figura 3. Espectro de RMN-¹H (400 MHz, CDCl₃) del poli(óxido de propileno) obtenido.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Recibido: Julio/2017

Aceptado: Diciembre/2017

Publicado: Septiembre/2018

¹Universidad Nacional Experimental de los Llanos Occidentales Ezequiel Zamora. UNELLEZ. Programa Ciencias del Agro y del Mar. Subprograma Ingeniería Agroindustrial. Barinas-Venezuela Apartado postal: 5201. (joseliasdiaz@unellez.edu.ve)

²Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Polímeros. Mérida-Venezuela; Apartado postal 5101.

Estudio del soporte AlPO_4 .

El sólido obtenido presentó un área superficial de 290,9 m^2/g , un área lo suficientemente grande como era de esperarse debido al proceso de pulverización a la que fue sometido, llevándolo a un tamaño de partículas muy diminutas para aprovechar una mayor área específica externa, tal como lo señalan Díaz y Roig (1976). El tamaño de porosidad promedio que presentó el AlPO_4 preparado fue de 35 Å encontrándose el valor obtenido dentro del intervalo que representa la mesoporosidad que va desde 25 Å a 500 Å , (Subrahmanyam *et al.* 2.002). Los valores de volumen y área superficial fueron obtenidos por método t-plot y el valor del diámetro de poro promedio por el método BJH (región de mesoporosidad). Este hecho fue evidenciado a través de las isotermas de adsorción-desorción del nitrógeno sobre el AlPO_4 en un estudio de fisorción realizado, mostrando una isoterma de tipo IV que presentaba fenómeno de histéresis, indicativo que el material presenta mesoporosidad y poros estrechos en grietas.

Tabla 4. Características físicas del soporte AlPO_4 sintetizado.

Característica Física	Valor Obtenido
Área superficial BET (m^2/g)	290,9
Volumen de poro (cm^3/g)	0,2589
Diámetro de poro promedio (Å)	35

Síntesis del organoindio

En el espectro de RMN- ^1H presentó una señal multiplete a campo alto entre 0,95-1,00 ppm correspondiente a los hidrógenos geminales (CH_2) del carbono que se encuentra unido directamente al metal indio (In), y otra señal multiplete a 1,40 ppm correspondiente a los hidrógenos de los grupos metilos de los tres etilos unidos al metal. El desdoblamiento de la señal se puede atribuir posiblemente, a la presencia de señales del organoindio coordinado con el oxígeno del éter.

Con los valores de concentración obtenidos por la técnica de espectroscopía de plasma acoplado inductivamente, se determinó la cantidad del metal indio por volumen de disolución y a partir de éste se obtuvo la cantidad por gramo de muestra. La evaluación de los resultados arrojó que la cantidad del metal indio soportado correspondía a 0,13% en peso.

Estudio de la polimerización del óxido de propileno.

Según los resultados obtenidos reportados en la tabla 5, el rendimiento más alto obtenido en las polimerizaciones del monómero OP fue a un tiempo de reacción de 24 horas, posterior a este tiempo comienza una caída de la curva del porcentaje de conversión, que se atribuye posiblemente a la destrucción de los sitios activos del catalizador. Las condiciones en las que se llevaron a cabo estas reacciones de polimerización fueron las siguientes: $[OP]=0,0715$ moles, catalizador $(In)=2,22 \times 10^{-6}$ moles, relación $OP/Al=32.207$, relación $Al/In=800$ a una $T=60$ °C. El peso molecular promedio viscoso de los polímeros obtenidos, muestran una tendencia de aumento según transcurre el tiempo de reacción, obteniéndose el mayor peso molecular promedio viscoso a la temperatura de reacción de 70 °C (ver tabla 6). En cuanto a la mayor conversión de monómero a polímero, la temperatura que mejor presentó resultados fue a 80 °C, pero presentando un peso molecular promedio viscoso muy bajo con respecto al obtenido a 70 °C.

Tabla 5. Efecto del tiempo de polimerización del óxido de propileno.

Experimento	Tiempo (horas)	Conversión (%)	\bar{M}_v
M-9	12	13,40	1.500
M-5	24	35,67	12.000
M-6	48	26,23	47.000
M-7	72	14,17	

Recibido: Julio/2017

Aceptado: Diciembre/2017

Publicado: Septiembre/2018

¹Universidad Nacional Experimental de los Llanos Occidentales Ezequiel Zamora. UNELLEZ. Programa Ciencias del Agro y del Mar. Subprograma Ingeniería Agroindustrial. Barinas-Venezuela Apartado postal: 5201. (joseliasdiaz@unellez.edu.ve)

²Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Polímeros. Mérida-Venezuela; Apartado postal 5101.

Tabla 6. Efecto de la temperatura sobre la polimerización del óxido de propileno.

Experimento	Temperatura (°C)	Conversión (%)	\bar{M}_v
M-10	40	11,17	
M-11	50	24,80	10.000
M-8	60	33,80	12.000
M-12	70	41,70	15.000
M-14	80	43,68	4.600
M-15	100	41,21	

De las relaciones molares entre monómero y el metal indio (tabla 8), a medida que la cantidad de metal indio se disminuye en las reacciones, los rendimientos mejoran notablemente. Igual comportamiento se presentó con la relación del metal aluminio y el metal indio, que al disminuir la cantidad del metal (In), los rendimientos mostraban un aumento en sus resultados, llegando a presentarse un progreso del rendimiento de monómero producto de un 50%.

Los pesos moleculares promedio viscosos obtenidos a diferentes temperaturas, presentaron una tendencia de aumentar en el intervalo de temperatura comprendido entre 50 °C y 70 °C, el aumento del peso molecular del polímero, presenta una disminución en el valor de éste a temperaturas superiores a los 70 °C.

Tabla 7. Cantidades de monómero, metal In y metal Al.

Experimento	[OP] (moles)	[In] $\times 10^6$ (moles)	[Al] $\times 10^3$ (moles)
M-20	0,0715	1,43	1,78
M-16	0,0715	1,70	1,78
M-12	0,0715	2,22	1,78
M-17	0,0715	3,58	1,78
M-18	0,0715	7,15	1,78
M-19	0,0715	14,3	1,78

Tabla 8. Efecto de la relación OP/In y Al/In sobre las polimerizaciones.

Experimento	Relación OP/In	Relación Al/In	Conversión (%)	\bar{M}_v
M-20	50.000	1.242	65,50	27.800
M-16	42.058	1.045	51,10	7.000
M12	32.207	800	41,70	15.000
M-17	20.000	497	31,60	16.500
M-18	10.000	248	25,23	15.400
M-19	5.000	124	23,27	25.500

CONCLUSIONES

En base a los resultados obtenidos en el desarrollo del trabajo experimental realizado, se puede decir que el AlPO_4 es un material que cumple con las expectativas como soporte para catalizadores de coordinación, presentando rendimientos medianamente aceptables en el sistema $\text{Et}_3\text{In}/\text{Et}_2\text{AlCl}$ para las polimerizaciones del óxido de propileno, comparadas con sistemas convencionales heterogenizados en soportes inorgánicos similares encontrados en la literatura, resultando ser activo a relaciones altas de Al/In.

La actividad del sistema catalítico estudiado en este trabajo, va a depender de las condiciones de temperatura, tiempo de reacción y relaciones monómero catalizador a las cuales se llevan las reacciones, presentándose un mejor rendimiento a menor concentración del metal indio. Igualmente los pesos moleculares promedios, mostraban un aumento cuando eran obtenidos a temperaturas entre $50\text{ }^\circ\text{C}$ y $70\text{ }^\circ\text{C}$, siendo las condiciones óptimas de polimerización las llevadas a cabo a temperatura de $70\text{ }^\circ\text{C}$ y una relación molar de $\text{Al/In} = 1242$, en un tiempo de reacción de 48 horas con un peso molecular promedio viscoso de 47.100.

Los polímeros obtenidos en su mayoría, presentaron cristalinidad en su estructura y bajo peso molecular, variando esta última según la condición de reacción empleada, presentando una alternativa interesante para la heterogenización de sistemas catalíticos basados en el uso del organoindio (III), produciendo polióxido de propileno de bajo peso molecular vía coordinación, similares a los obtenidos con soportes comerciales

Recibido: Julio/2017

Aceptado: Diciembre/2017

Publicado: Septiembre/2018

¹Universidad Nacional Experimental de los Llanos Occidentales Ezequiel Zamora. UNELLEZ. Programa Ciencias del Agro y del Mar. Subprograma Ingeniería Agroindustrial. Barinas-Venezuela Apartado postal: 5201. (joseliasdiaz@unellez.edu.ve)

²Universidad de Los Andes. Facultad de Ciencias. Laboratorio de Polímeros. Mérida-Venezuela; Apartado postal 5101.

convencionales, considerando de que es novedoso el hecho de utilizar In(III) para la polimerización de óxido de propileno.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- Billmeyer, F. (1975). *Ciencias de los polímeros*, Editorial Reverté, S.A., segunda edición, Barcelona, España.
- Colak, N.; Akgün, A. (1.999). *Polym-Plast. Technol. Eng.* **38**, 647-658.
- Del Castillo, H. (1983). *Trabajo de ascenso a la categoría de Profesor Asistente*. Facultad de Ciencias, U.L.A., Mérida.
- Díaz, Peña Roig, Muntaner. (1976). *Química Física*, Vol. 2, Madrid, España.
- Moad, G., Keddie, D., Guerrero, C., Rizzardo, E., Thang, S. (2015). *Macromolecular. Symp*, (350), 34-42.
- Marcelin, G.; Vogel, R., Swift, H. (1983). *Journal of catalysis*, 83, 42-49.
- Sandler, Stanley, Karo, Wolf. (1992). *Polymer Syntheses. Academy Press, INC., Vol.1. Second edition, San Diego, California.*
- Subrahmanyam, Ch., Louis, B., Rainone, F., Viswanathan, B., Renken, A. And Varadarajan, T.K. (2.002). *Catalysis communications*, 3, 45-50.
- Tan, C.; And Hsu, T. (1.997). *Macromolecules*, 30, 3147-3150.
- Pavia, D., Lampman, D. And Kriz, G. (1982). *Introduction to Organic Laboratory Techniques*, Second Edition, USA. Pg. 222.