

Comparación de técnicas analíticas para la determinación de titanio en catalizadores Ziegler-Natta

Juan Chirinos*, Alexander Guarenas, Alicia Chirinos, Tamara Rajmankina
y Alvaro Parada

Laboratorio de Polímeros, Departamento de Química, Facultad Experimental de Ciencias
Universidad del Zulia. Apartado 526. Maracaibo 4001-A. Venezuela

Recibido: 02-10-97 Aceptado: 23-09-98

Resumen

La cuantificación del contenido de titanio soportado sobre distintos catalizadores Ziegler-Natta se realizó empleando las técnicas analíticas de espectrometría de absorción atómica EAA y espectrofotometría UV-Visible. EUVV, previo proceso de mineralización ácida. Los espectros W-V entre 190-520 nm de patrones acuosos de titanio presentaron una estrecha similitud con las soluciones digeridas de los catalizadores, lo que evidenció la formación total de la misma especie peroxititanato de interés analítico. El rango lineal de trabajo encontrado fue más amplio para la EAA que para la EUVV. Se encontró una alta precisión de los resultados obtenidos por EUVV y una excelente correlación lineal entre ambas técnicas. Estos resultados demuestran que no existe ninguna ventaja en la aplicabilidad de la EAA o EFRX respecto a la EUVV en la determinación del titanio contenido en catalizadores Ziegler-Natta.

Palabras clave: Catalizadores Ziegler-Natta; colorimetría; contenido de Ti; espectrometría de absorción atómica.

Comparison of analytical techniques for determination of titanium content on Ziegler-Natta catalysts

Abstract

Quantification of supported titanium content on several Ziegler-Natta catalyst was carried out using analytical procedure of the atomic absorption spectrometry and UV-Visible spectrophotometry. previous acidic mineralization process. The spectral scans between 190-520 nm of aqueous standard of titanium was closely related with digested catalysts solutions, evidencing total formation of the same peroxititanate specie of analytical interest. Linear range of work for EAA was more width. High precision of the results obtained by EUVV and an excellent Linear correlation between two techniques was found. These results showed that it does not exist advantage in the applicability of the EAA or EFRX respecting EUVV for determination of titanium content on Ziegler-Natta catalysts.

Key words: Atomic absorption spectrometry; colorimetry; titanium content; Ziegler-Natta catalysts.

✉ Autor para la correspondencia. e-mail: jchirino@solidos.ciens.luz.ve

Introducción

La actividad catalítica de los catalizadores Ziegler-Natta en base a $TiCl_4$ soportados sobre $MgCl_2$, utilizados para la polimerización de olefinas, depende esencialmente de la cantidad de titanio adsorbido por el soporte. El contenido de titanio soportado en este tipo de catalizadores oscila entre 0,4 a 15% p/p (1-4). Este amplio rango es consecuencia de la heterogeneidad con la cual el titanio se adhiere al soporte. En trabajos anteriores (2,5) hemos reportado que el porcentaje de titanio soportado no solo depende de la relación Ti/Mg establecida para la impregnación del soporte sino también del tipo de tratamiento aplicado al soporte, ya que el tratamiento determina la dispersión efectiva de los sitios activos del titanio.

La técnica de análisis más empleada en la cuantificación del titanio soportado en estos catalizadores es la espectrofotometría UV-Visible (EUVV), previa revelación colorimétrica del Ti con peróxido de hidrógeno en medio ácido (1, 2, 5-9). Esto se debe a su precisión, sencillez, rapidez y economía. Choi y col. (1) y Parada y col. (2), reportan la determinación de titanio, en catalizadores ZN en base a $TiCl_4$ soportado sobre $MgCl_2$ recristalizado, empleando EUVV previa conversión total de los iones de titanio a una especie tetravalente con H_2O_2 . Yang (8) y Chirinos y Col. (5) cuantifican el contenido de titanio en catalizadores Ziegler-Natta modificados con bases internas, empleando la misma técnica. La principal desventaja en la aplicación de esta técnica está asociada con la heterogeneidad que presentan las especies de titanio en el catalizador. Esto puede afectar la reproducibilidad, ya que la técnica depende de la especiación química del analito.

La Espectrofotometría de absorción atómica en llama (EAA), también ha sido reportada como una técnica muy útil en la determinación del contenido de titanio en estos catalizadores (10,11). En principio, para concentraciones bajas esta técnica posee una alta reproducibilidad, pero a concentra-

ciones elevadas presenta fuertes desviaciones de la linealidad que pueden afectar notablemente la reproducibilidad y la exactitud. Por otra parte, la atomización de elementos refractarios como el Ti requiere de gases de combustión tipo óxido nitroso/acetileno para aumentar la temperatura de la llama. Esto último eleva el costo del análisis.

Otra de las técnicas que pueden ser empleadas en la cuantificación del contenido de titanio en catalizadores Ziegler-Natta es la Espectrometría de Fluorescencia de Rayos-X (EFRX). Sin embargo, los trabajos reportados y la aplicación de esta técnica de análisis en estos catalizadores, con fines académicos y de investigación, es sorprendentemente escasa. Ferreira (12), reporta un método de análisis empleando EFRX en el cual el catalizador se dispersa en polvo de polipropileno, para preparar probetas (por fundido del polipropileno) que pueden ser analizadas en el equipo de EFRX. Este método resultó ser preciso y de un tiempo de análisis muy corto, lo que convierte a la técnica en una de las más ventajosas a nivel industrial. Sin embargo pueden señalarse como desventajas características de ésta, la baja sensibilidad de la misma para elementos con número atómicos menores de 23 (Vanadio) y el elevado costo del equipo, de la fuente de radiación y el mantenimiento de éste. Por otra parte, una de las principales ventajas de la EFRX es que ella representa una técnica de análisis no destructiva, pero debido a la metodología empleada en este procedimiento (preparación de una probeta con el catalizador y polipropileno) la muestra se destruye y se requieren de altas cantidades de ésta para el análisis.

Aunque numeroso trabajos citan algunas de las dos primeras técnicas descritas anteriormente (1-11) para el análisis de titanio en catalizadores Ziegler-Natta, en éstos no se reportan el porqué de la aplicación de una de las técnicas en particular o la conveniencia de una respecto a otra, ni el tratamiento de mineralización aplicado al catalizador. En la literatura no se reporta un estu-

dio sistemático que permita establecer diferencias y ventajas analíticas en la aplicación de estas técnicas para la cuantificación del titanio contenido en estos catalizadores.

En este trabajo se determinó el contenido de titanio soportado sobre catalizadores Ziegler-Natta, obtenidos por diferentes técnicas de impregnación y/o tratamiento aplicado al soporte, empleando la técnica EUVV y la EAA. Se estudió la reproducibilidad en diferentes rangos de concentración y se establecieron correlaciones experimentales entre ambas técnicas, para establecer criterios analítico de conveniencia de una técnica respecto a otra. Además, se describe el proceso de mineralización de diferentes catalizadores y la técnica de cuantificación empleada.

Materiales y Métodos

Materiales

Todo el material de vidrio utilizado fue lavado y enjuagado con H_2O destilada y puesto en remojo en una solución acidificada de H_2O/HNO_3 en relación 3:1 durante 24 horas, posteriormente fueron enjuagados con H_2O destilada y secados. El H_2SO_4 utilizado fue suministrado por J.T. Baker. El H_2O_2 grado analítico fue suministrado por la Merk. Los patrones acuosos de titanio se prepararon a partir de una solución de 1.000 ppm (Aldrich).

Metodología

Preparación de catalizadores:

El $MgCl_2$ se secó al vacío a $150^\circ C$ durante 48 horas. Se pesaron cerca de 2 g y se disolvieron en una mezcla de hexanol/isooctano (1:1) en presencia de etilbenzoato (EB) o dioctilftalato (DOF) como base interna, en relación molar EB o DOF/ $Mg = 0,16$. Luego se puso en reflujo a $110^\circ C$ durante tres horas hasta disolución parcial. Este paso es común en todos los catalizadores y previo al proceso de recristalización del soporte por la técnicas que se explican a continuación.

- Reducción de temperatura (catalizadores tipo **An**). El soporte disuelto se bajó del reflujo y se colocó en un baño frigorífico a $-5^\circ C$ hasta la formación de un gel blanco.
- Evaporación del solvente (catalizadores tipo **Bn**). El soporte se bajó del reflujo y se le hizo vacío por cinco minutos hasta la formación de un sólido blanco.
- Precipitación con $SiCl_4$ (catalizadores tipo **Cn**). Después del reflujo se agregó una mezcla de $SiCl_4$ /hexano 1:1, en un volumen diez veces mayor que el peso del $MgCl_2$. Se formó un precipitado blanco gelatinoso.
- Precipitación con $TiCl_4$ (catalizadores tipo **Dn**). El soporte se bajó del reflujo y se le añadió $TiCl_4$ puro en relación molar $Ti/Mg = 1$. Se colocó nuevamente en reflujo a $80^\circ C$ durante dos horas.

Después de la precipitación del soporte con algunas de las técnicas descritas los soportes se lavaron tres veces con hexano. La impregnación del titanio se llevó a cabo mediante la adición de $TiCl_4$ en relación molar $Ti/Mg = 1$. Finalmente los catalizadores se lavaron varias veces con hexano para remover el exceso de $TiCl_4$ en suspensión.

Tratamiento de las muestras:

Los patrones acuosos de titanio se prepararon mediante las diluciones necesarias de estándares de 500 y 100 ppm de Ti obtenidas de una solución de 1.000 ppm. Las muestras de los catalizadores para el análisis se prepararon de la siguiente manera: se pesaron 40 mg del catalizador respectivo, previamente secados y estabilizados térmicamente. Estas masas de catalizadores fueron disueltas y digeridas en reflujo con una mezcla de H_2O/H_2SO_4 3:1 a $90^\circ C$ en vasos de precipitados tapados con vidrios de reloj. Las digestiones se llevaron a cabo por espacio de 4 horas o hasta dilución total sin permitir la sequedad. Las soluciones digeridas se dejaron enfriar y luego se transfirieron a

sendos balones volumétricos de 50 ml. Los vasos de precipitados y vidrios de reloj utilizados en las digestiones fueron lavados con pequeñas y sucesivas porciones de agua destilada. Las lavadas se recogieron en los balones respectivos y en algunos casos fue necesario filtrar. Finalmente todos los balones fueron aforados. Estas soluciones se dividieron en dos porciones iguales para ser utilizadas en el análisis colorimétrico y el de absorción atómica.

Para la determinación colorimétrica se traspasaron 5 ml de las soluciones digeridas a sendos balones volumétricos de 25 ml y se añadieron 10 ml de peróxido de hidrógeno al 3% v/v. Estos balones se aforaron con agua destilada y se dejaron en reposo durante 15-20 minutos para permitir la revelación completa del color. Las muestras preparadas de esta manera fueron leídas a 410 nm en un Espectrofotómetro UV/Visible Lambda 3 acoplado a una micro computadora Epson PC AX2e con software PECSS y una impresora Epson EX800. La concentración de estas muestras se calcularon tomando la altura de pico a 410 nm (Absorbancia), empleando el método de la curva de calibración a diferentes rangos de concentración. Los barridos espectrales se tomaron a 60 nm/min y la resolución fue de 1 nm. Simultáneamente se tomaron porciones de cada una de las muestras para ser leídas en un Espectrofotómetro UV/Visible Spectronic 20 de Bausch and Lomb.

Las lecturas por absorción atómica se realizaron mediante aspiración directa de las soluciones digeridas, utilizando un Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin-Elmer 460, con llama de óxido nitrroso-acetileno a una longitud de onda de 464,3 nm y ranura de 0,5 nm. Estas medidas se realizaron bajo las condiciones analíticas recomendadas por el fabricante Perkin-Elmer.

Resultados y Discusión

En la Tabla 1 se muestran los límites de detección, la desviación estándar relativa y el rango lineal de trabajo encontrados para la determinación de titanio por las diferentes técnicas espectrofotométricas empleadas. El rango lineal de trabajo se determinó mediante la evaluación del coeficiente de regresión lineal ($r \geq 0,998$) de curvas de calibración construidas con patrones acuosos de titanio a diferentes rangos de concentración. Se encontró una excelente reproducibilidad para las técnicas empleadas con valores de %RSD menores de 1,5%. Como puede observarse en las condiciones analíticas establecidas, el rango lineal de trabajo encontrado para la EAA se extiende a niveles de concentración más altos que el encontrado para la EUVV.

En la Figura 1 se presentan los espectros de absorción UV/Visible correspondientes a patrones acuosos de titanio de diferentes concentraciones obtenidos con ba-

Tabla 1
Comparación de parámetros analíticos de las técnicas de EAA y EUVV para la determinación de titanio en soluciones acuosas

Técnica	Parámetros			
	LD mg L ⁻¹	R.S.D.%	R.L.T. mg L ⁻¹	r
Absorción Atómica	0,03	1,2	0,03 - 85	0,9996
Colorimetría	0,03	1,2	0,03 - 65	0,9993

LD: Límites de Detección (3). RSD%: Reproducibilidad como Desviación Estándar Relativa.
RLT: Rango Lineal de Trabajo. r: Coeficiente de Regresión lineal.

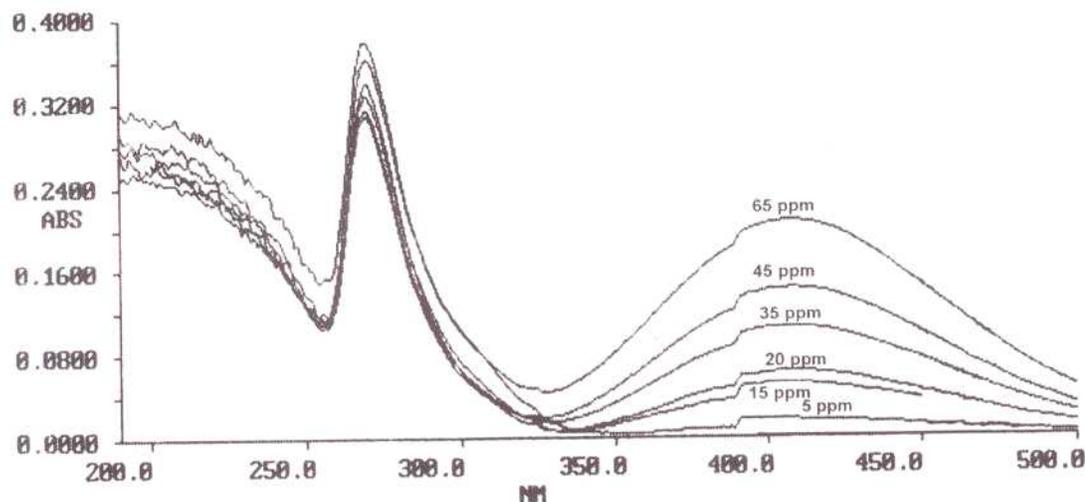
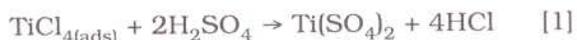


Figura 1. Espectros de absorción UV-Visible de las soluciones acuosas de titanio de diferentes concentraciones.

rridos espectrales a 60 nm/min en la región comprendida entre 190-520 nm. En esta Figura se observan principalmente tres características: a) las amplias bandas de absorción del agua (disolvente) en la región cercana a los 200 nm, b) las estrechas bandas con máximos de absorción en 270 nm de intensidad constante y c) las bandas de absorción entre 350-480 nm con máximos de absorción en 410 nm y desplazamientos hipsocrómico a concentraciones bajas. Estas últimas son producidas por la absorción de la especie de peroxititanato $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]\text{SO}_4$ formadas mediante la reacción (13):



Los espectros de absorción UV/Visible de diferentes muestras de catalizadores en estudio son similares al de los estándares correspondientes mostrados en la Figura 2. Estos espectros se tomaron en las mismas condiciones instrumentales empleadas para los estándares acuosos. De igual ma-

nera no se observan absorciones de fondo que interfieran o enmascaren la señal analítica de interés. Esta característica se debe al adecuado tratamiento de los catalizadores para obtener el equiparamiento de las matrices y la conversión total de las especies de titanio a la especie absorbente peroxititanato: $[\text{TiO}(\text{H}_2\text{O}_2)]\text{SO}_4$ (Ecuaciones 1, 2 y 3). Nuestra experiencia indica que la total conversión se logra mediante la adición de un exceso de H_2O_2 a las soluciones digeridas en un medio fuertemente ácido

La determinación colorimétrica del porcentaje de titanio contenido en los diferentes catalizadores llevadas a cabo en un Spectronic 20 a $\lambda = 410$ nm se reporta en la Tabla 2. Excepto para los catalizadores C3 y C4, los valores de desviación estándar relativa son menores del 2% lo que indica una buena reproducibilidad en las medidas. La baja reproducibilidad encontrada para los catalizadores C3 y C4 se debe a que el exceso de SiCl_4 empleado como agente precipitante del soporte no fue removido eficientemente. Esto trae como consecuencia que la digestión de la matriz no es total debido a la poca solubilidad de el SiCl_4 en ácido sulfúrico. Por otra parte la presencia de SiCl_4 o de especies de Si

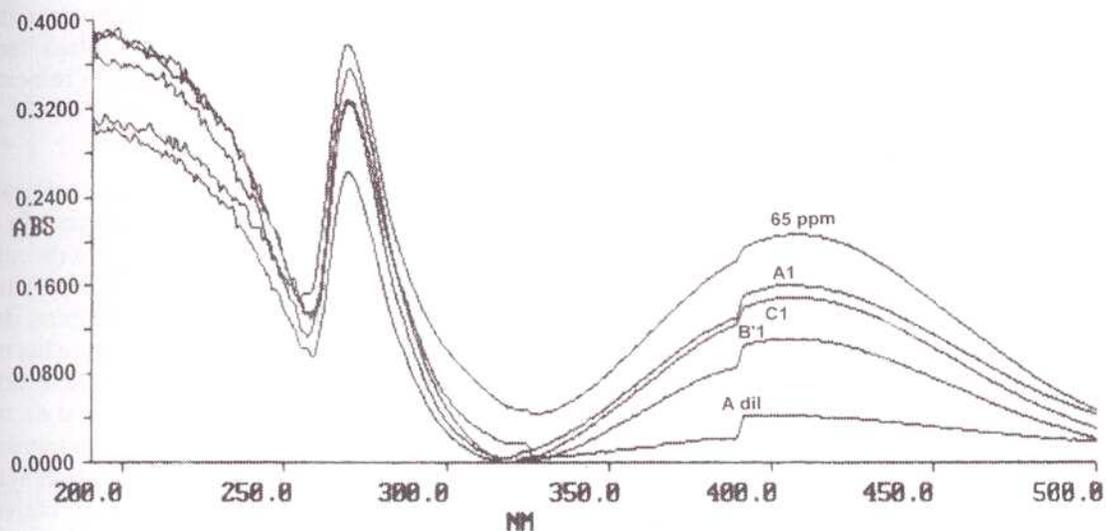


Figura 2. Espectros de absorción UV-Visible del patrón acuoso de titanio de mayor concentración (65 ppm) y de las soluciones de los catalizadores digeridos.

Tabla 2
Contenido de titanio presente en diferentes catalizadores Ziegler-Natta,
determinado por la técnica colorimétrica

Catalizador	%Ti P/P	%RSD (n=5)
^a A	7,02	0,83
^b A1	7,01	1,28
^b A2	1,97	1,37
^b A3	13,76	0,62
^a B	9,86	0,30
^b B1	8,81	0,90
^b B2	2,37	1,34
^b B3	3,12	1,67
^c B4	5,01	0,70
^{a,d} C	ND	-
^{b,d} C1	7,86	0,66
^{b,d} C2	9,00	0,36
^{b,e} C3	1,87	3,57
^{b,e} C4	1,52	7,68
^a D	6,94	0,90
^b D1	6,26	1,56
^b D2	9,79	1,62
^b D3	10,90	0,73
^c D4	12,90	0,89

a) Catalizador preparado sin adición de base interna (Etilbenzoato o Dioctilftalato). b) Base interna: Etilbenzoato.
c) Base interna: Dioctilftalato. d) Soporte lavado con un exceso de hexano. e) Soporte lavado con 40 ml de hexano.
ND: No detectable.

en las soluciones digeridas de estos catalizadores producen disparidad de las matrices respecto a los patrones acuosos de titanio empleados en la curva de calibración.

Los porcentajes de titanio determinados mostraron una amplia distribución para todas las series estudiadas. Anteriormente, se mencionó que el contenido de titanio soportado depende del tratamiento aplicado al soporte y no solo de la relación Ti/Mg establecida para la impregnación (2-5). La serie de catalizadores tipo **Dn** presentan el mayor contenido de titanio promedio respecto a las otras series. Esto se debe a que el agente precipitante en esta serie de catalizadores es $TiCl_4$, lo que permite una mayor interacción entre éste y el soporte disuelto. En la serie de catalizadores tipo **Cn** se observa una gran diferencia del contenido de titanio entre los catalizadores C3, C4 y los C1, C2. Esta diferencia se debe a que los catalizadores C1 y C2 se lavaron con un exceso de hexano para remover el $SiCl_4$ utilizado como agente precipitante. Como se dijo antes, es posible, que en los catalizadores C3 y C4, la extracción del $SiCl_4$ realmente haya sido menos efectiva de tal manera que, el remanente del precipitante adsorbido sobre la superficie del soporte compite con el tetracloruro de titanio durante el proceso de impregnación, reduciendo así el porcentaje de titanio soportado. Por otra parte, en una misma serie de catalizadores obtenidos con una técnicas de precipitación particular, el contenido de titanio puede ser modificado mediante el control de las variables físicas de tratamiento, tales como la velocidad de agitación del soporte en solución, la rata de calentamiento y enfriamiento del soporte, etc.

La exactitud de estas medidas fue estimada mediante la correlación lineal encontradas entre los análisis de titanio obtenidos por EAA y los obtenidos por la EUVV empleando un Spectronic 20, mostrada en la Figura 3. En este gráfico se comparan los resultados obtenidos como % p/p de titanio en los catalizadores, cuando se aplicaron las técnicas de EAA y EUVV por separado. Se

obtuvo una alta correspondencia entre los resultados obtenidos por ambas técnicas con $r = 0.989$ y la ecuación de relación encontrada fue $[Ti]_{AA} = 0,089 + 1,007[Ti]_{col}$, con un nivel de confianza de 95%.

Al comparar la utilidad o conveniencia de las dos técnicas empleadas para la determinación de titanio en este tipo de catalizadores encontramos que no hay ninguna ventaja en el empleo de la técnica de EAA respecto a la EUVV, debido a que los niveles de concentración de titanio contenidos en estos se ubican en el rango lineal de trabajo para la EUVV y porque el tratamiento aplicado al soporte mediante digestión ácida disuelve la matriz y favorece la conversión cuantitativa del tetracloruro de titanio ($TiCl_4$) impregnado sobre el soporte a la especie peroxitánica absorbente en el UV (Ecuaciones 1-3). Sin embargo, los sistemas catalíticos Ziegler-Natta con titanio soportado sobre matrices más complejas (diferentes al $MgCl_2$), tales como arcillas, óxidos metálicos, silicato, etc. (11,14-16) requieren de tratamientos especiales con agentes fundentes y/u otros ácidos tales como la mezcla de HCl/H_3PO_4 , o de digestiones cerradas a altas temperaturas en recipientes de teflón encapsulados en reactores de alta presión con HF/H_3BO_3 , para garantizar la completa mineralización de la matriz. Los ácidos digestores empleados en estos tratamientos interfieren con el analito enmascarando la señal de interés en la EUVV (9).

En la Figura 4 se grafican las concentraciones de titanio encontradas en diferentes catalizadores empleando la técnica colorimétrica llevadas a cabo en un espectrofotómetro Lambda 3 contra las determinadas utilizando un Spectronic 20. Con esta comparación se examina la reproducibilidad de la técnica en diferentes condiciones instrumentales. El espectrofotómetro Lambda 3 empleado es menos susceptible a deflecciones instrumentales provocadas por parpadeo de la fuente debido a que el arreglo de doble haz le permita la compensación de este efecto. La alta correlación lineal encon-

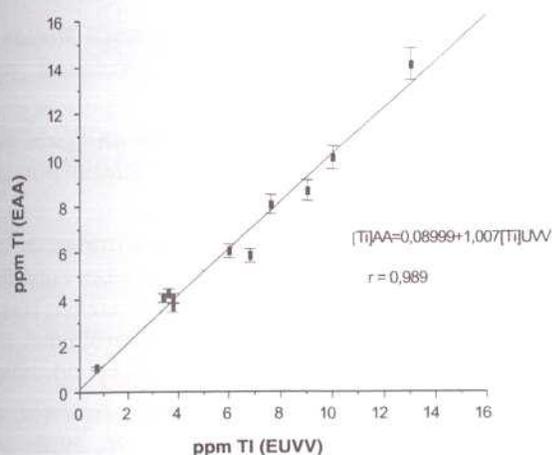


Figura 3. Correlación entre las concentraciones de titanio de diferentes catalizadores determinados por EAA y por EUVV empleando un Spectronic 20.

trada $r = 0.998$ con intercepto en $y = -0,0014$ y pendiente $m = 1.002$ indica las óptimas condiciones de operatividad (estabilidad del equipo) del Spectronic 20, lo cual pone de manifiesto la alta reproducibilidad de esta técnica en diferentes condiciones instrumentales.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que la espectrofotometría de absorción UV-Visible permite la determinación del contenido de titanio soportado sobre catalizadores Ziegler-Natta con una alta reproducibilidad y exactitud, además de una excelente correlación respecto a la EAA. Sin embargo, la EUVV aventaja a la EAA en cuanto a sencillez y economía. Por otra parte, la pertinencia de la técnica de análisis debe ser determinada mediante criterios analíticos y depende de la naturaleza del soporte.

Agradecimiento

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y tecnológicas (CONICIT) y al

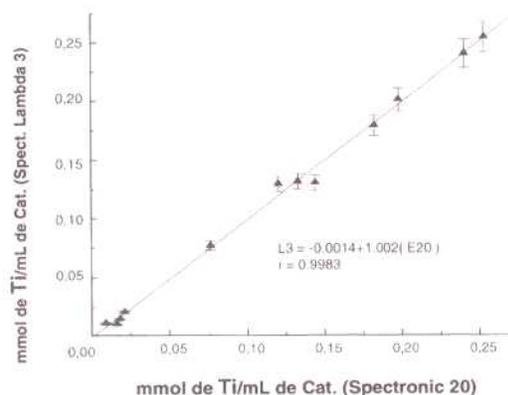


Figura 4. Concentración de titanio en diferentes catalizadores determinada por EUVV empleando un espectrofotómetro Lambda 3 versus las concentraciones obtenida por la misma técnica empleando un Spectronic 20.

Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico por el financiamiento de ésta investigación. Al Laboratorio de Instrumentación Analítica (LIA) y al Laboratorio de Espectroscopía Molecular y Atómica (LEMA) por permitirnos hacer las determinaciones por absorción atómica y UV-Visible, respectivamente.

Referencias Bibliográficas

1. CHOI J.H., CHUNG J.S., SHIN H.W., SONG IN., K LEEY.W., *Eur Polym J* 32(4): 405-410, 1996.
2. MEDINA F., HIDALGO M., RAJMANKINA T., PARADA A. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 19(2): 97-106, 1996
3. NORISTI L., BARBE P.C., BARUZZI G. *Makromol Chem* 192:1115-1127, 1991.
4. DUSSEAULT J., HSU C. *Journal Molecular Science Rev Macromol Chem Phys* 33(2): 103-145, 1993.
5. CHIRINOS J., HIDALGO M., RAJMANKINA T., PARADA A. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 20(3): 267-278, 1997
6. KYUNG-JUN C. *Macromolecular Report* A33:Suppl. 3&4: 145-152, 1996.

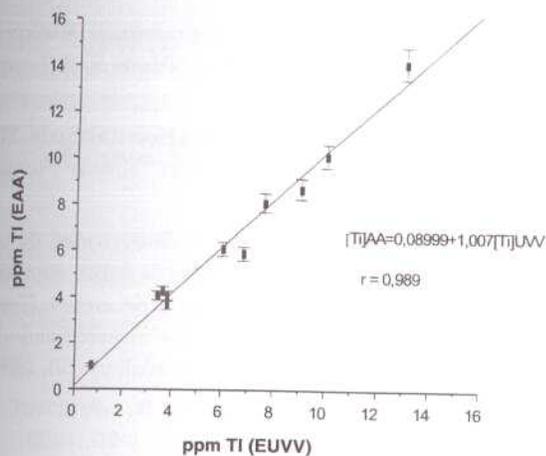


Figura 3. Correlación entre las concentraciones de titanio de diferentes catalizadores determinados por EAA y por EUVV empleando un Spectronic 20.

trada $r = 0.998$ con intercepto en $y = -0.0014$ y pendiente $m = 1.002$ indica las óptimas condiciones de operatividad (estabilidad del equipo) del Spectronic 20, lo cual pone de manifiesto la alta reproducibilidad de esta técnica en diferentes condiciones instrumentales.

Conclusiones

En base a los resultados obtenidos en este trabajo se puede concluir que la espectrofotometría de absorción UV-Visible permite la determinación del contenido de titanio soportado sobre catalizadores Ziegler-Natta con una alta reproducibilidad y exactitud, además de una excelente correlación respecto a la EAA. Sin embargo, la EUVV aventaja a la EAA en cuanto a sencillez y economía. Por otra parte, la pertinencia de la técnica de análisis debe ser determinada mediante criterios analíticos y depende de la naturaleza del soporte.

Agradecimiento

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y tecnológicas (CONICIT) y al

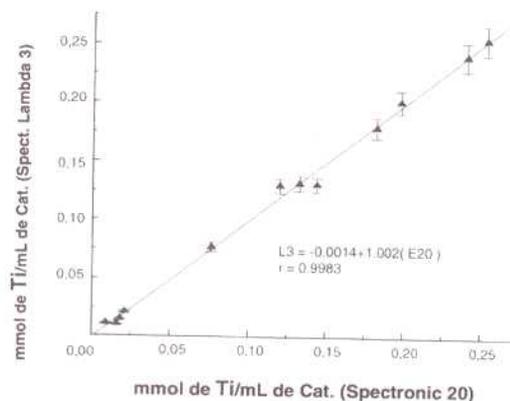


Figura 4. Concentración de titanio en diferentes catalizadores determinada por EUVV empleando un espectrofotómetro Lambda 3 versus las concentraciones obtenida por la misma técnica empleando un Spectronic 20.

Consejo de Desarrollo Científico y Humanístico por el financiamiento de ésta investigación. Al Laboratorio de Instrumentación Analítica (LIA) y al Laboratorio de Espectroscopía Molecular y Atómica (LEMA) por permitirnos hacer las determinaciones por absorción atómica y UV-Visible, respectivamente.

Referencias Bibliográficas

1. CHOI J.H., CHUNG J.S., SHIN H.W., SONG IN., K LEEY.W., *Eur Polym J* 32(4): 405-410, 1996.
2. MEDINA F., HIDALGO M., RAJMANKINA T., PARADA A. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 19(2): 97-106, 1996
3. NORISTI L., BARBE P.C., BARUZZI G. *Makromol Chem* 192:1115-1127, 1991.
4. DUSSEAUT J., HSU C. *Journal Molecular Science Rev Macromol Chem Phys* 33(2): 103-145, 1993.
5. CHIRINOS J., HIDALGO M., RAJMANKINA T., PARADA A. *Rev Téc Ing Univ Zulia* 20(3): 267-278, 1997
6. KYUNG-JUN C. *Macromolecular Report* A33:Suppls. 3&4: 145-152, 1996.

7. FERREIRA L.M., DAMIANI D.E. *J Poly Sci: Part A: Polymer Chemistry* 32: 1137-1147, 1994.
8. YANG C.B., HSU C.C. *Polymer Bulletin* 30: 529-530, 1993.
9. VOGEL A.I. *Quantitative inorganic analysis*. Longman, London (UK), pp. 778, 1961.
10. YOUNG-TAE J. *Makromol Chem* 191: 1487-1496, 1990.
11. KAZUO S., OHNISHI R., DOI Y. *Polymer Bulletin* 9: 229-304, 1983.
12. FERREIRA A. Desarrollo de nueva metodología de análisis para el catalizador TK con mejoras en el tiempo de repuesta.
13. ALEXEYEV V. *Quantitative analysis*. Mir Publishers, 2da. Edición. Moscú (Rusia), pp. 447-228, 1997.
14. BRACHO L. Estudio de la actividad de los catalizadores Ziegler-Natta sobre soportes mixtos de MgCl₂/arcilla y de arcilla. (Tesis de Lic. en Química), La Universidad del Zulia. Maracaibo (Venezuela), pp. 36, 1996.
15. KIOKA M., KASHIWA N. *Journal of Molecular Catalysis* 82:11-26, 1993.
16. WANG J. G., PANG D.R., CHENG X.T. *Makromol Chem* 194:211-221, 1993.