

Palavras-Chave: Catálise – Ródio – Hidroformilação de Olefinas.

➤ Introdução [1]

Os catalisadores usados atualmente nos processos industriais de hidroformilação de olefinas (visando a obtenção de aldeídos, conforme o ciclo catalítico apresentado na *figura 1* abaixo) atuam em fase homogênea, e consistem em complexos de Ródio e Fosfinas. Ao longo do processo, tais catalisadores sofrem desativação, cujas causas mais prováveis são a degradação por oxidação dos ligantes fosfinas ou o envenenamento do catalisador (formação de complexos altamente estáveis). Contudo, o processo de desativação e a forma do catalisador em seu estado inativo ainda são desconhecidos, impossibilitando o estabelecimento de rotas de recuperação eficaz para o catalisador, de grande interesse econômico e acadêmico.

Neste estudo foi feita a análise do catalisador de Rh/TPP após ser usado no processo industrial de hidroformilação de olefinas da empresa Eleikeroz, visando a caracterização das espécies de ródio presentes no Catalisador Inativo através de técnicas como separação de fases por Extração Soxlet e especiação de Rh via Eletroforese Capilar (CZE). A técnica de especiação (CZE) e o estudo comparativo com padrões prévios foram escolhidos em virtude da complexidade da amostra trabalhada (uma vez que o Catalisador Inativo contém diversos compostos orgânicos e de coordenação oriundos do processo), que inviabiliza e limita técnicas mais “diretas” para a elucidação de estruturas e composição. O trabalho focou a comparação de comportamento da Amostra perante alguns padrões de Ródio selecionados em análises via CZE, assim como, paralelamente, a identificação e separação das fases nela encontradas.

➤ Metodologia [2,3]

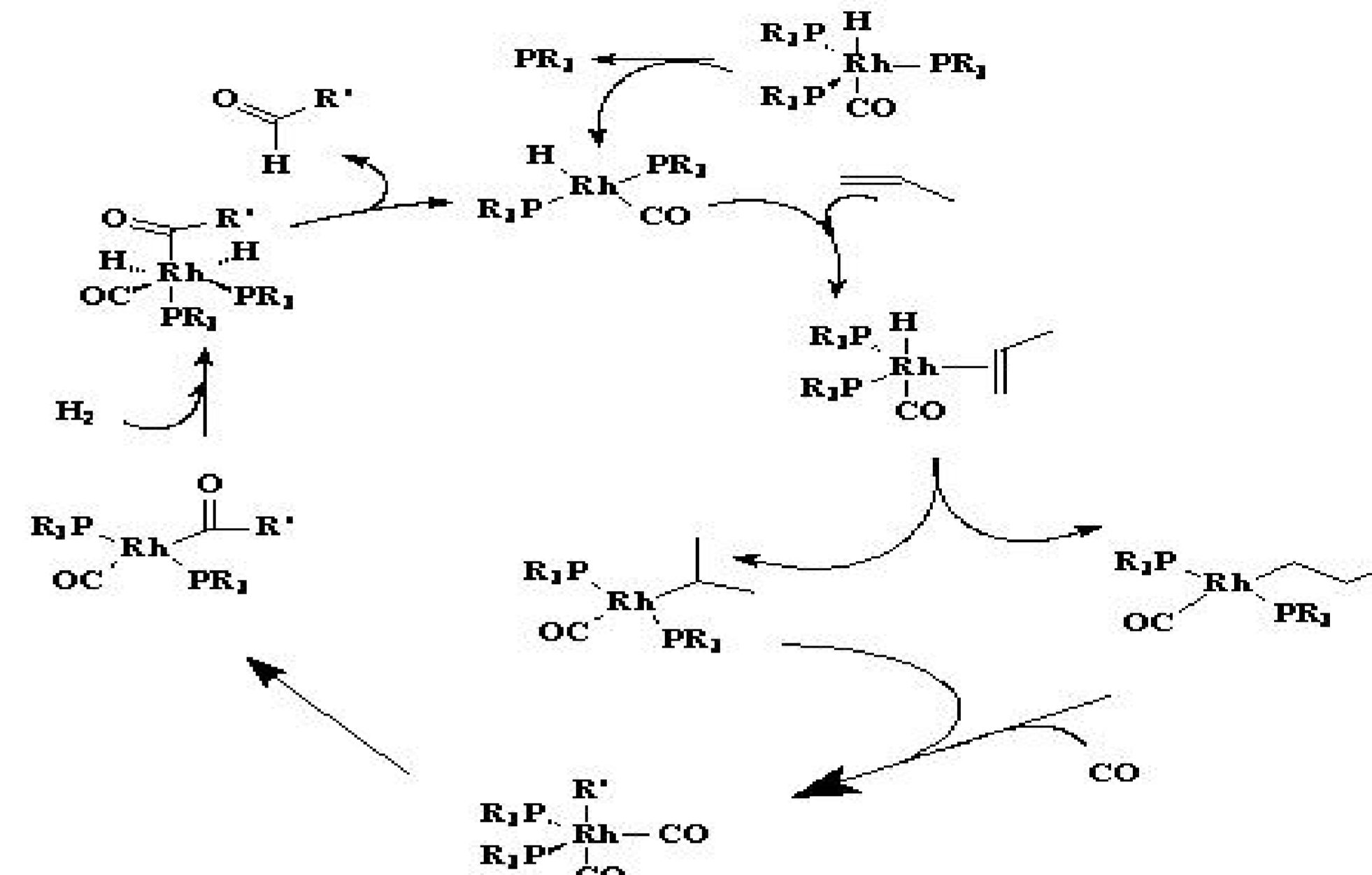
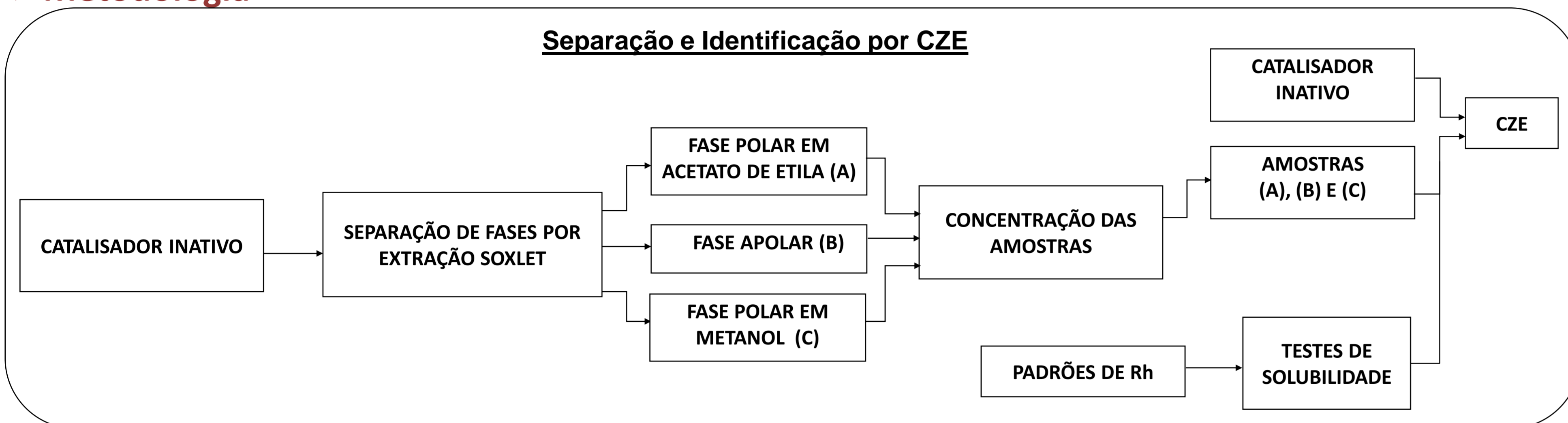


Figura 1: Mecanismo da Reação de Hidroformilação Catalisada por Rh/TPP.

➤ Resultados

Todas as análises de CZE aqui apresentadas foram feitas nas seguintes condições: Capilar de Sílica (50microm e 59cm); Tampão H_3PO_4 50mM, pH 2,5; Sem o uso de Marcador de Fluxo, em virtude da reatividade dos compostos testados na presença deste.

Padrões:

Os 6 padrões distintos de Rh utilizados no estudo são: **1)** Acetato de Rh em Metanol – Rh(III); **2)** $Rh(CO)(Cl)(PPh_3)_2$ – **3)** $Rh(III)$; $HRh(CO)(PPh_3)_3$ – **4)** $Rh(III)$; $RhCl_3 \cdot 3H_2O$ – **5)** $Rh(III)$; Dicarbonilacetilacetato de Rh(I) – Rh(I); **6)** Acetato de Rh/TPP em Tolueno – Rh(III).

Os testes de solubilidades (qualitativos) indicaram o THF como solvente comum para todos os padrões, viabilizando a análise via CZE, cujos eletroferogramas são mostrados na *figura 2* abaixo*.

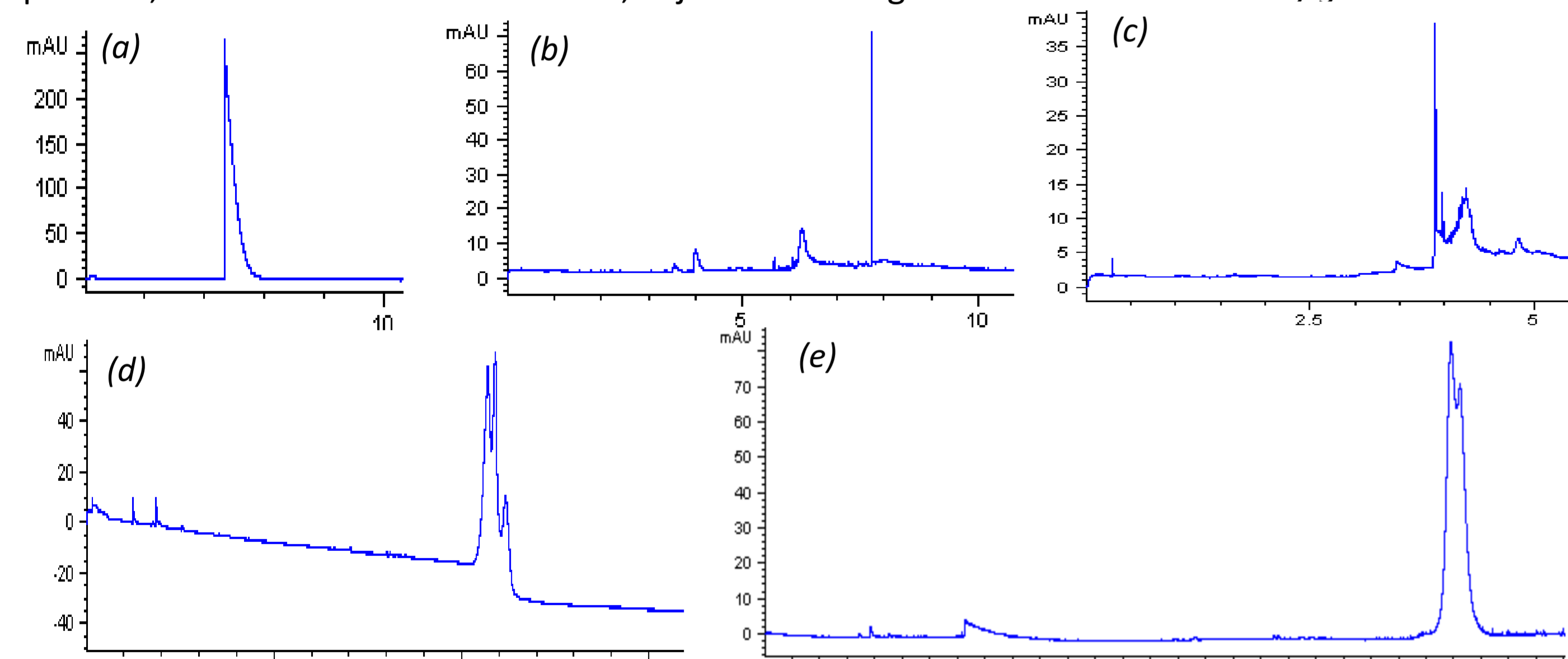


Figura 2: Eletroferogramas dos Padrões (a) 1; (b) 2; (c) 3; (d) 4; (e) 5.

* Os eletroferogramas obtidos com as análises do Padrão 6 mostraram-se ilegíveis, e portanto não são aqui apresentados.

➤ Referências Bibliográficas

- B. Cornils, W. A. Hermann (ed), "Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds", VCH, New York, V.1, 1996, p.29-104.
- S.S. Aleksenko, A.P. Gumenyuk, A.P. Mushtakova, L.F. Kozhina, A.R. Timerbaev; "Talanta", 61, 2003, 195-202.
- A.V.Jager, M.F.M.Tavares; "Química Nova", 24-3, 2003, 363-373.

➤ Agradecimentos

- Vanderlei Inácio de Paula (D) – Lab. de Organometálicos e Catálise (IQ, Unicamp).
- Profª Drª Carla Beatriz Grespan Bottoli, Mare Ponce (D) e Valeska Aguiar (M) – Lab. de Pesquisas em Cromatografia Líquida (IQ, Unicamp).
- Serviço de Apoio ao Estudante (SAE Unicamp)
- Programa Institucional de Bolsas de Iniciação Científica (PIBIC).

Amostras e Catalisador Inativo:

Os eletroferogramas das análises via CZE para o Catalisador Inativo e das fases extraídas em Acetato de Etila e Metanol (respectivamente, Amostras A e C), são mostrados na *figura 3**.

Tais análises não foram feitas em THF, assim como os Padrões, pois, após a adição do solvente houve instantânea formação de precipitado em todas elas (decorrente da presença de fosfinas).

A análise via CZE para a Amostra B (extraída em Hexano, e portanto de caráter apolar) não foi efetuada (estudos preliminares evidenciaram que a fase polar possui maior teor de Rh).

Pode-se observar uma semelhança significativa entre os sinais e tempos de migração entre a Amostra C e o Catalisador Inativo.

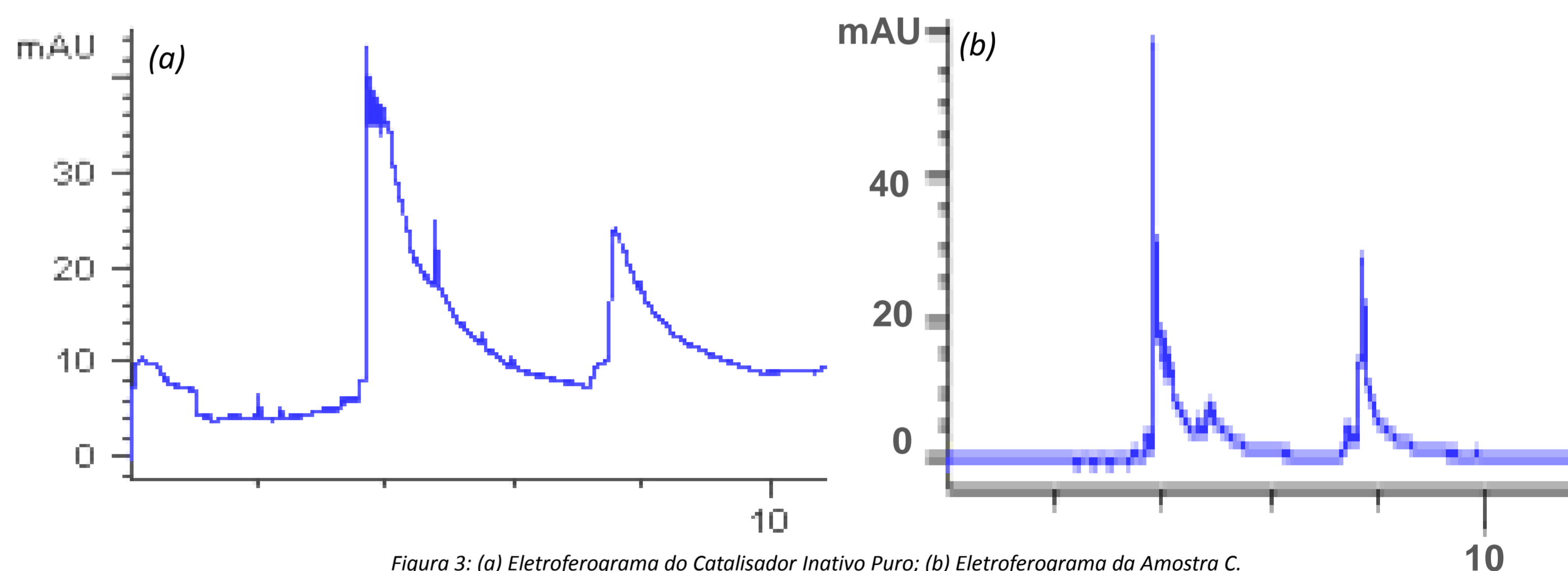


Figura 3: (a) Eletroferograma do Catalisador Inativo Puro; (b) Eletroferograma da Amostra C.

* Os eletroferogramas obtidos com as análises da Amostra A mostraram-se ilegíveis, e portanto não são aqui apresentados.

➤ Conclusões

A análise de CZE se mostrou uma técnica viável para a especiação de diferentes espécies de ródio (o tempo de migração das espécies varia conforme o tipo de ródio (I ou III) e o tipo dos ligantes à ele coordenados).

Conforme a comparação entre os eletroferogramas da amostra C e do Catalisador Inativo, há grande semelhança entre estes, o que confirma que o catalisador é composto majoritariamente por compostos de polaridade acentuada.

A análise comparativa entre o Catalisador Inativo e os padrões selecionados evidenciou que a maior parte do ródio está presente no Catalisador Inativo como Rh(I), e que há maior semelhança entre o catalisador e os padrões 2 [$Rh(CO)(Cl)(PPh_3)_2$] (principalmente) e 3 [$HRh(CO)(PPh_3)_3$].

Os resultados obtidos com a análise de CZE são promissores, mas também inconclusivos em termos de elucidação de estruturas ou determinação de rotas de desativação. Para tanto, seriam necessários estudos complementares envolvendo a busca e identificação de estruturas correspondentes àquelas do Padrão 2, ou também a aplicação de técnicas ainda mais elaboradas, como Análise de Massas de Alta Resolução ou Elétron Spray.