

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Inorgânica

Dissertação de Mestrado

**Reativação *in situ* de um catalisador industrial de
hidroformilação de olefinas (Rh/TPP)**

Sandra Cecília Bannwart

Orientadora : Prof^a . Dr^a. Regina Buffon

Campinas – SP

Fevereiro / 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP

B227r Bannwart, Sandra Cecília.
Reativação *in situ* de um catalisador industrial de
hidroformilação de olefinas (Rh/TPP) / Sandra Cecília
Bannwart. -- Campinas, SP: [s.n], 2011.

Orientadora: Profa. Dra. Regina Buffon.

Mestrado - Universidade Estadual de Campinas,
Instituto de Química.

1. Catálise. 2. Hidroformilação de olefinas.
3. Reativação de catalisador. I. Buffon, Regina.
II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de
Química. III. Título.

Título em inglês: *In situ* reactivation of an industrial catalyst for the hydroformylation of
olefins (Rh/TPP)

Palavras-chaves em inglês: Catalysis, Hydroformylation of olefins, Reactivation of
catalyst

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestre em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora: Profa. Dra. Regina Buffon (orientadora), Prof. Dr. Ulf Friedrich
Schuchardt (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Ricardo Gomes da Rosa (IQ-UFRGS)

Data de defesa: 25/02/2011

Dedico esta dissertação
a Deus, aos meus pais, Admar e Maria Benvinda
ao meu marido, Daniel,
e a minha filha Maria Cecília.

“Só os que se arriscam a ir longe demais
são capazes de descobrir o quão longe se
pode ir”.
Thomas Stearns Eliot

Agradecimentos

À Prof^a Dr^a Regina Buffon, por sua orientação, ajuda e apoio para o desenvolvimento deste trabalho;

À Elekeiroz, nas pessoas de Ademir e Miltes, pelo apoio e compreensão;

Aos colegas e amigos de laboratório, Ari, Bob, Guilherme, Ricardo, Vanderlei, e Eduardo, pela ajuda, sugestões e amizade, em especial à Cintia que com boa vontade, conselhos e amizade muito me ajudou na concretização deste mestrado;

À Deuma, pelos conselhos, amizade e carinho;

Aos técnicos, funcionários e alunos do Instituto de Química da Unicamp que de alguma forma, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho, em especial Rita, Valeska, Raquel, Helena, Pimpim, Bel;

À Prof^a Dr^a Carla Beatriz Grespan Bottoli e ao Prof. Dr. Fábio Cesar Gozzo pela ajuda, boa vontade e sugestões, além do empréstimo de reagentes e equipamentos.

Sandra Cecília Bannwart

Dados Pessoais

Filiação: Admar Antônio Bannwart e Maria Benvinda Amgarten Bannwart

Nacionalidade: Brasileira

Nascimento: 18/07/1976, Campinas – SP

Formação Acadêmica

2011 - Mestrado em Química

Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Área: Química Inorgânica

Título da Dissertação: Reativação in situ de um catalisador industrial de hidroformilação de olefinas (Rh/TPP).

Orientadora: Prof^a Dr^a Regina Buffon

1999 – Bacharel em Química

Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Experiência Acadêmica

1999 – Iniciação Científica em Química Analítica

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/IQ

Emprego de sistemas mecanizados para mineralização em linha de amostras de interesse clínico.

Orientador: Prof. Dr. Marco Aurélio Zezzi

1997-1998 – Iniciação Científica em Química Orgânica

Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP/IQ

Síntese da parte lateral alquílica do Ácido Zaragózico.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Samenho Moran

Produção Acadêmica

Souza, Renato H.; Sales, Samira F. C.; Vieira, Sergio L.; Franchi, Silmar J. S.; Solano, Rudi V.; Bannwart, Sandra C.; Meneghetti Eduardo M.; Freitas, Flavio S.; Reis, Adriano S.; Grando, Silvia R.; Lizárraga, Carlos R. E. M.; Campos, Tomas M. O.; Giovanini, Jigia; Moreno, Sergio C.; Filho, Pedro F. S.; “***A periodicidade e a ligação química nos compostos de boro abordadas em nível de pós-graduação***”, Revista Brasileira de Ensino de Química – Rebeq, Vol. IV, n. 2. (2010).

Resumo

REATIVAÇÃO *IN SITU* DE UM CATALISADOR INDUSTRIAL DE HIDROFORMILAÇÃO DE OLEFINAS (Rh/TPP)

Analisou-se a solução catalítica de um catalisador industrial de hidroformilação de olefinas através de espectroscopia RMN de ^{31}P , eletroforese capilar, cromatografia em camada delgada, cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas e espectrometria de massas de alta resolução, a fim de tentar determinar a natureza das espécies de ródio presentes na solução e entender o que estaria causando a desativação do catalisador. Contudo, as únicas afirmações que podem ser feitas é que a solução contém trifenilfosfina livre (TPP) e seu óxido. Análises da solução do catalisador reciclado antes e após lavagem com trietanolamina (TEA), por espectrometria de massas de alta resolução, mostraram a diminuição do pico em 515 m/z após a lavagem do catalisador reciclado (de 52 % no catalisador reciclado antes da lavagem para 9% após a lavagem com TEA), sugerindo que a espécie associada a esse pico seria a responsável pela desativação. Entretanto, sua análise por MSMS permitiu a identificação apenas da TPP livre, confirmando a grande complexidade do sistema.

Como segunda etapa deste trabalho, foram avaliados diferentes tratamentos realizados na solução catalítica (que contém um catalisador industrial de hidroformilação de olefinas (Rh/TPP), também denominado de catalisador reciclado) capazes de reativá-la. Dentre os tratamentos empregados, destaca-se a solução de TEA – 10% (1 parte catalisador : 1 parte solução TEA - 10% (massa) em água (v/v)). Testes catalíticos na hidroformilação do 1-hexeno mostraram que, sem tratamento, o catalisador reciclado permitiu alcançar um TON de 20.773 em 4 h e que, após tratamento com esta solução, o aumento do TON foi significativo (29.995), equiparando-se ao número de *Turnover* do catalisador Padrão, que está livre de desativadores (TON = 29.057). Esses resultados permitem concluir que a desativação ocorre principalmente devido à presença de cloretos ou ácidos carboxílicos e que o processo desenvolvido é eficiente para a reativação do catalisador.

ABSTRACT

IN SITU REACTIVATION OF AN INDUSTRIAL CATALYST FOR THE HYDROFORMYLATION OF OLEFINS (Rh / TPP)

A solution of an industrial catalyst for the hydroformylation of olefins was analyzed by ^{31}P NMR spectroscopy, capillary electrophoresis, thin layer chromatography, gas chromatography/mass spectrometry and high resolution mass spectrometry in order to investigate the nature of the rhodium species and try to understand the causes of catalyst deactivation. However, only free triphenylphosphine (TPP) and its oxide could be precisely detected. Analyses of the recycled catalyst before and after washing with triethanolamine (TEA), by high resolution mass spectrometry, showed a decrease of the peak in 515 m/z after washing (52% of the recycled catalyst before washing to 9% after washing with TEA), suggesting that this peak could be associated to the species responsible for catalyst deactivation. However, MSMS analysis of this peak showed only free TPP, confirming the complexity of the system under study.

In the second phase of this study, different treatments of the catalytic solution (containing the industrial catalyst for hydroformylation of olefins (Rh / TPP), also called recycled catalyst), susceptible to reactivate it, were evaluated. Among the tested treatments, a solution of TEA - 10% (1 part catalyst / 1 part solution TEA-10% (mass) in water (v / v)) showed good results. Without this treatment, the recycled catalyst presented a TON = 20.773, in 4 h, in the hydroformylation of 1-hexene. After treatment, the observed TON was 29.995, similar to that obtained with a standard catalyst, free of deactivators (TON = 29.057). Therefore, we can conclude that deactivation takes place mainly due to the presence of chlorides or carboxylic acids, and the developed procedure is effective for the reactivation of the catalyst.

Índice

Lista de Abreviaturas	xii
Lista de Tabelas	xiv
Lista de Figuras	xv
1. Introdução	1
2. Objetivos	9
3. Parte Experimental	10
3.1 Reagentes	10
3.1.1 Ácidos e Bases	10
3.1.2 Solventes	11
3.1.3 Gases	11
3.2 Técnicas de Análise	11
3.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	11
3.2.1.1 RMN em Solução	11
3.2.2 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)	12
3.2.3 Cromatografia em Fase Gasosa acoplada a Espectrometria de Massas (CGMS)	13
3.2.4 Espectrometria de Massas de alta resolução	13
3.2.5 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-EAS)	14
3.2.6 Eletroforese Zona Capilar (CZE)	14
3.2.7 Espectroscopia no infravermelho	15
3.3 Síntese e caracterização da trifenilfosfina monosulfonada (TPPMS)	15
3.4 Extração do Rh inativo	16
3.5 Preparação da solução catalítica “padrão” na relação molar (1:440 – Rh:TPP)	16
3.6 Tratamento para reativação das soluções catalíticas	17
a) Ácido Acético/ Álcool Propargílico e Solução de Trietanolamina – 10% (4 partes solução catalítica: 1 parte solução TEA – 10%	17

	(massa) em água (v/v))	
b)	b) Solução de TEA – 10% (1 parte solução catalítica: 1 parte solução TEA – 10% (massa) em água (v/v))	17
c)	Ácido Acético/ Álcool Propargílico e Solução de TEA – 10% (1 parte solução catalítica: 1 parte solução TEA – 10% (massa) em água (v/v))	18
3.7	Testes Catalíticos	18
3.8	Eletroforese Zona Capilar (CZE)	19
3.9	Cromatografia em Camada Delgada	20
4.	Resultados e Discussões	21
4.1	Análise da solução contendo o catalisador inativo, na tentativa de se determinar a natureza das espécies de ródio	22
4.1.1	Cromatografia em Camada Delgada	22
4.1.2	Eletroforese Zona Capilar	28
4.1.3	Espectrometria de Massas de alta resolução	31
4.2	Resultados obtidos nos testes catalíticos	34
5.	Conclusões	38
6.	Bibliografia	39

Lista de Abreviaturas

ACN: Acetonitrila

ALTEA: Água de lavagem com TEA – 10% (massa) em água (v/v)

Solução Catalítica Inativa: É a parte na qual não se esperaria atividade catalítica, sendo obtida (em laboratório) pela extração da solução contendo o catalisador reciclado com TPPMS.

Solução Catalítica Padrão: Catalisador preparado em laboratório, livre de possíveis desativadores, já que não passou pelo processo fabril. Este catalisador é o que se esperaria apresentar o maior TON e servirá de comparação para os tratamentos dos demais catalisadores (no caso o reciclado e o inativo).

Solução Catalítica Reciclada: Catalisador após uso na planta industrial. Apresenta certa desativação, ou seja, possui espécies de Rh ativo e inativo.

CCD: Cromatografia em Camada Delgada

CG: Cromatografia em Fase Gasosa

CGMS: Cromatografia gasosa acoplada à espectrômetro de massas

CR: Catalisador reciclado

CRTEA: Catalisador reciclado após lavagem com solução de TEA – 10% (massa) em água (v/v)

CZE: Eletroforese Zona Capilar

D₂O: Água Deuterada

EM: Espectrometria de massas

EPA: Etilpropil acroleína ou 2-etil hexenal

FE: Fase estacionária

FM: Fase móvel

FID: Detector por Ionização em Chama

ICP-EAS: Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado

IS: Índice de similaridade

RMN de ³¹P {¹H}: Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear de ³¹P {¹H}
Desacoplado de ¹H

TEA: Trietanolamina

THF: Tetrahidrofurano

TON: Número de Turnover (número de mols do substrato convertido por número de mols de Rh)

TPP: Trifenilfosfina

TPPTS: Trifenilfosfina meta-sulfonada

TR: Tempo de retenção

Lista de Tabelas

Tabela 1	Gases utilizados nas análises cromatográficas (CG)	12
Tabela 2	Condição de análise para o substrato monitorado nos testes catalíticos	12
Tabela 3	Condições de análise (CGMS)	13
Tabela 4	Resultados obtidos por CCD em diferentes FMs	22
Tabela 5	Resultados obtidos com as fases móveis CCDs 1, 2 e 3	23
Tabela 6	Resultados obtidos por CCD em diferentes FMs	24
Tabela 7	Resultados obtidos por CCD após prévia extração com Hexano e separação do Grupo 1	26
Tabela 8	Resultados dos Tempos de Migração para os padrões de Rh	28
Tabela 9	Comparação entre δ e os respectivos compostos	31
Tabela 10	Resultados Catalíticos	35

Lista de Figuras

Figura 1	Reação de hidroformilação	1
Figura 2	Mecanismo da reação de hidroformilação catalisada por complexos de Rh	3
Figura 3	Mecanismo de desativação do complexo de ródio por 3-buten-2-ona	5
Figura 4	Adição oxidativa de uma ligação P-C ao átomo de ródio	6
Figura 5	Cromatograma da Solução Catalítica Inativa	21
Figura 6	Eletroferograma da Amostra C	29
Figura 7	Eletroferograma da Fase Inativa	29
Figura 8	“Amostra C” - RMN de ^{31}P { ^1H } (101 MHz, D_2O)	30
Figura 9	Espectro de massas da solução catalítica reciclada antes da lavagem com TEA – 10%	32
Figura 10	Espectro de massas da solução catalítica reciclada após lavagem com TEA – 10%	32
Figura 11	Espectro de RMN de ^{31}P da solução catalítica reciclada antes da lavagem com TEA–10%	33
Figura 12	Espectro de RMN de ^{31}P da solução catalítica reciclada após lavagem com TEA–10%	33

1. Introdução

Hidroformilação

Otto Roelen, em 1938, nos laboratórios da Ruhrchemie AG, Alemanha, visando obter um aumento na cadeia de hidrocarbonetos (processo Fischer-Tropsch (FT)) através da passagem de uma mistura de etileno e gás de síntese sobre um catalisador contendo cobalto, a 150 °C e 100 bar de pressão detectou, isolou e caracterizou uma pequena quantidade de propanal, descobrindo uma nova reação química, a hidroformilação de olefinas. Atualmente, são produzidos cerca de 8 milhões de toneladas/ano de produtos baseados nesta reação [1-8].

A reação de hidroformilação consiste na adição de uma molécula de CO e outra de H₂ a uma olefina (**Figura 1**) levando à formação de aldeídos, que podem ser lineares ou ramificados. Como produtos de reações secundárias, pode haver a formação de álcoois (hidrogenação de aldeídos) e de produtos de hidrogenação/isomerização da olefina inicial. É uma reação catalítica em fase homogênea de grande relevância mundial [9], podendo ser catalisada por complexos de metais de transição, no caso ródio ou cobalto [1-8,10-21]. Os metais de transição (M) são capazes de formar espécies metal-carbonila e metal-hidreto, sendo que estes podem ser modificados pela adição de outros ligantes (L), formando uma estrutura [H_xM_y(CO)_zL_n] [1]. Os complexos de ródio são os catalisadores mais eficientes para as reações de hidroformilação em termos de atividade e seletividade [21].

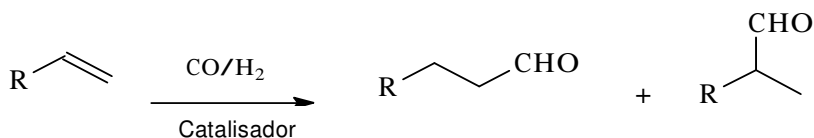


Figura 1: Reação de hidroformilação.

Existem alguns limites no processo homogêneo para a hidroformilação de olefinas grandes. Um ponto importante é a dificuldade na separação do catalisador a partir de misturas reacionais. No caso de sistemas bifásicos água/solvente orgânico, que facilitariam a recuperação e o reciclo do catalisador [22], torna-se difícil uma alta conversão por causa da baixa solubilidade das olefinas maiores na fase aquosa, ou seja, quanto maior a olefina menor a solubilidade, portanto menor a atividade catalítica [7,8,23].

Os primeiros processos industriais de hidroformilação (BASF, ICI, Kuhlmann, Ruhrchemie) utilizavam exclusivamente cobalto como catalisador. O precursor catalítico utilizado nestes processos era o $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$, o qual, em presença de H_2 , produz a espécie ativa $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$. Esses processos exigem condições drásticas de reação: pressões entre 200 e 350 bar e temperaturas entre 150 e 180 °C [1].

Os principais problemas enfrentados por esses sistemas são as condições reacionais e a baixa seletividade. Uma evolução foi a descoberta, em 1960, por pesquisadores da Shell, que a adição de fosfinas (ou arsinas) permite a utilização de condições mais brandas de reação, com aumento na seletividade do sistema para aldeídos lineares [1-2]. Surgiram, então, os processos denominados de segunda geração, que combinam as vantagens da adição dos ligantes acima citados com a substituição do cobalto pelo ródio como catalisador. A primeira aplicação comercial de sistemas ródio-fosfina ocorreu em 1974, pela Celanese Corporation (atual Hoechst Celanese Corporation).

Por analogia ao composto de cobalto $[\text{HCo}(\text{CO})_4]$, Vaska, em 1963, sintetizou e caracterizou estruturalmente o complexo $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$. Cinco anos depois, Wilkinson mostrou que esse complexo é ativo em hidroformilação do propeno utilizando $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ em fase homogênea, cujo processo intitulava-se “processo Oxo de Baixa pressão”, ou simplesmente LPO [23].

Assim, catalisadores à base de ródio/fosfinas permitem condições brandas de reação (menores valores de temperatura e pressão) [2,24,25] associadas a altas conversões e seletividades. O papel da fosfina está associado à estabilização do complexo de ródio, a uma orientação preferencial da olefina no sítio de coordenação, e à inibição de reações paralelas de isomerização do

substrato (quando este tiver mais do que 3 átomos de carbono). Estes efeitos podem ser melhor compreendidos a partir do mecanismo da reação (**Figura 2**).

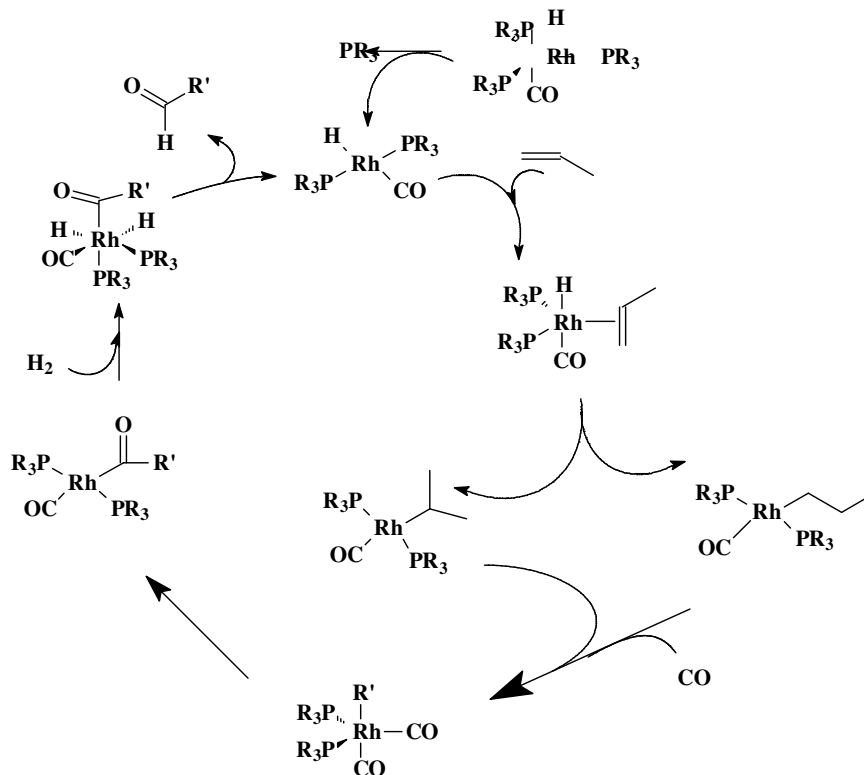


Figura 2: Mecanismo da reação de hidroformilação catalisada por complexos de Rh [adaptada da referência 3].

Qualquer que seja o complexo precursor [normalmente um sal de ródio(I) ou (III)], nas condições reacionais seria formada a espécie $[HRh(CO)(PR_3)_2]$, à qual se coordenaria o substrato. Efeitos estéricos exercidos pelo ligante fosforado orientariam a inserção da olefina na ligação metal-hidreto, orientação essa que definirá se o aldeído resultante será linear ou ramificado. Assim, grande excesso de fosfina (que compete com o reagente CO pelo sítio de coordenação) garante a formação de intermediários difosforados, promovendo a seletividade desejada.

Fazendo-se uma comparação dos processos de primeira geração (baseados em Co) com os de segunda (baseados em Rh /fosfina), observou-se um avanço com relação à questão energética, ou seja, enquanto que os primeiros precisavam de condições drásticas de reação, os outros eram ativos em

condições brandas. Mas, no que se refere à separação entre catalisador e produtos, assim como à reciclagem do catalisador, não se obteve avanço. Desta forma, por volta de 1980, iniciaram-se estudos visando a resolução de tais problemas. Surgiram então os catalisadores de terceira geração. A idéia básica foi a utilização de fosfinas solúveis em água como ligante, transferindo a hidroformilação para a fase aquosa [1]. A catálise bifásica aquosa é uma tecnologia interessante em que o catalisador permanece na fase aquosa enquanto os produtos e substratos ficam na fase orgânica. A possibilidade de recuperação e reciclo do precursor catalítico a partir da mistura reacional conduziu à oportunidade do uso de catalisador bifásico em processos industriais [17,26,27]. Em 1984 foi implantado um processo industrial pela Ruhrchemie/Rhône-Poulenc baseado nesta idéia: substituiu-se a PPh_3 pela trifenilfosfinatrisulfonada (TPPTS), na forma de sal de sódio, como ligante, produzindo o catalisador solúvel em água $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{TPPTS})_3]$, análogo ao anteriormente utilizado em sistemas monofásicos, $[\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3]$ [23].

Uma área importante de pesquisa relacionada com a reação industrial de hidroformilação de olefinas catalisada por complexos de ródio é a desativação do catalisador.

A estabilidade, a desativação e a regeneração do catalisador são, juntamente com a atividade e seletividade, importantes questões na catálise homogênea [28-29]. O número de *Turnover* (*TON*) de um catalisador, que é um reflexo da estabilidade do mesmo, é um dos parâmetros essenciais para a implementação de um processo. A desativação pode ocorrer por muitos caminhos, mas às vezes a desativação é somente temporária e a atividade catalítica é restaurada. Para uma performance do catalisador por longo tempo em uma reação de hidroformilação, evitar a desativação do catalisador causada por impurezas reativas presentes no alceno de alimentação é de grande importância. Estas impurezas podem levar o catalisador ativo de ródio a um estado inativo (temporário ou permanente) [28-29].

Os dienos (cuja hidroformilação é muito mais lenta que a dos alcenos) e os alcinos, são venenos para muitos processos catalíticos envolvendo alcenos [28-

30]. Estudos de desativação de catalisadores por espectroscopia no infravermelho *in situ* [29] mostraram que dienos, alcinos e enonas, como impurezas dos alcenos, podem retardar a hidroformilação do 1-alceno. A adição de 1-octino, bem como das cetonas 3-buten-2-ona e 2-ciclohexen-1-ona causam a formação de novas espécies de ródio, retardando ou interrompendo a velocidade da hidroformilação. Contudo, à medida que as cetonas são consumidas na reação, a espécie de ródio original do catalisador vai sendo regenerada, tornando-se novamente a espécie predominante. A **Figura 3** representa o mecanismo proposto para a desativação do catalisador de Rh pela presença de 3-buten-2-ona.

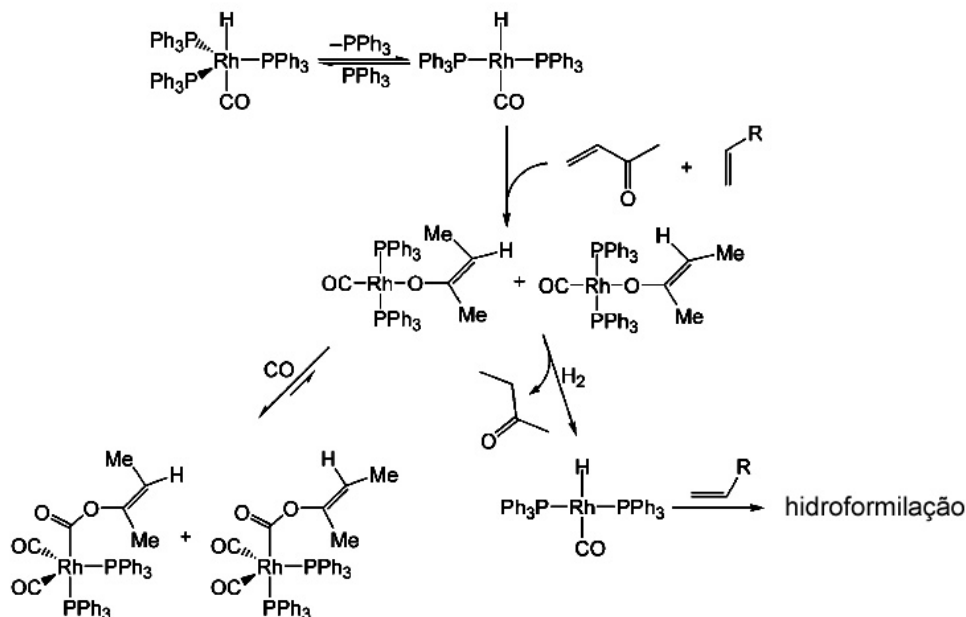


Figura 3: Mecanismo de desativação do complexo de ródio por 3-buten-2-ona [29].

Este esquema indica a formação de dois produtos de inserção isoméricos, ambos contendo duas unidades equivalentes de trifenilfosfina. Quando a reação do catalisador de Rh com a 3-buten-2-ona foi completada e a mistura dos dois isômeros foi formada, a adição da mistura CO/H_2 ou somente CO ao meio reacional leva à completa conversão destes isômeros e formação de novas espécies pentacoordenadas (inativas em hidroformilação). É a formação destas

espécies pentacoordenadas que causam o retardo ou mesmo a não ocorrência da hidroformilação do alceno estudado (no caso, o 1-octeno). Somente à medida em que a enona 3-buten-2-ona vai sendo convertida para butanona é que o catalisador da hidroformilação é restaurado. O catalisador de hidroformilação é recuperado por hidrogenação, o que explica porque o efeito de inibição pode ser reduzido por alta pressão de H_2 [31-32 e 38].

A degradação dos ligantes fosforados (TPP) é mais uma provável causa para a desativação e perda do ródio. Durante a reação, formar-se-iam clusters (grupos), contendo fragmentos Rh-CO unidos por pontes de fosfidos, inativos como catalisadores de hidroformilação [33-35]. Além disso, seriam geradas fosfinas altamente doadoras, que se coordenariam fortemente ao ródio, envenenando o catalisador. O mecanismo de desativação seria iniciado pela adição oxidativa de uma ligação P-C ao átomo de ródio, ilustrada na **Figura 4** para o ligante TPP.

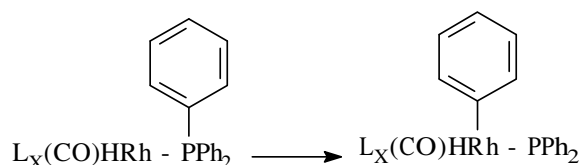


Figura 4: Adição oxidativa de uma ligação P-C ao átomo de ródio.

Reações subseqüentes deste complexo com o substrato, no caso, o propeno, resultariam na formação do composto propildifenilfosfina, um ligante fortemente doador de densidade eletrônica que, ao coordenar-se ao ródio, levaria à formação de espécies pentacoordenadas altamente estáveis, e conseqüentemente, inativas [34].

Cloretos, H_2S , ácidos carboxílicos, além de etilpropil acroleína (EPA) também são considerados venenos para o catalisador de hidroformilação (desativação extrínica) [36-37].

Métodos para reverter a desativação intrínica (causada pela formação de clusters) apresentam pouco ou nenhum efeito na reversão da desativação

catalítica causada pelo envenenamento por haletos ou ácidos carboxílicos. Acredita-se que esta desativação seja devida à formação de complexos inativos de ródio-haletos e/ou complexos de ácidos carboxílicos com ródio [37]. Desta forma, a presença destes venenos na reação de hidroformilação deve ser evitada, mas nem sempre isto é possível. Os haletos e/ou os ácidos carboxílicos podem entrar na reação de hidroformilação como impurezas presentes nos reagentes, como na olefina de alimentação e/ou no gás OXO (CO/H_2). Os ácidos carboxílicos também podem estar presentes como resultado da oxidação dos aldeídos e/ou dos subprodutos de condensação formados durante a hidroformilação devido à contaminação por oxigênio. Entretanto, foi descoberto que a solução aquosa de uma amina terciária pode ajudar na reativação do catalisador de hidroformilação, através da formação de sais solúveis dos haletos e/ou ácidos carboxílicos com a amina [37]. Preferencialmente, a quantidade de amina terciária empregada deve ser suficiente para neutralizar todo o haleto e/ou ácido carboxílico presentes na mistura catalítica. A reação dos complexos Rh-Cl com a solução aquosa de amina é rápida e pode ser completada assim que o contato é feito entre as fases aquosa e orgânica [37]. Dentre todos os haletos venenosos, que são capazes de complexar com o ródio do catalisador, desativando-o, o mais comum é o cloro.

É considerado que cerca de uma parte por milhão (ppm) de cloreto, calculado como cloro livre, irá desativar cerca de três partes por milhão de ródio, calculado como metal livre. Assim, pode-se considerar que cerca de 10 partes por milhão de cloreto irão causar a desativação de cerca de 30% do ródio ativo de um catalisador em uma reação de hidroformilação típica, que contém cerca de 100 partes por milhão de ródio. É considerado que cerca de 30% de toda a desativação sofrida pelo catalisador seja devido à contaminação por cloretos e/ou ácidos carboxílicos [37].

No processo Mitsubishi (que opera de maneira análoga a outros processos de baixa pressão), a mistura líquida, contendo aldeídos, produtos de condensação e o catalisador, passa por colunas de resfriamento, de separação líquido/gás e, finalmente, de destilação, quando uma solução contendo o catalisador é separada e retornada ao reator de hidroformilação. Portanto, a fim de assegurar um

rendimento constante para o processo, uma fração do catalisador usado é substituída por um novo lote.

Considerando-se o alto custo do catalisador e a escassez de ródio na natureza, um estudo sobre a reativação do catalisador *in situ* é de grande importância.

Assim, faz-se necessário conhecer a natureza do material reciclado a fim de se obter informações que permitam avaliar a possibilidade de reativação e como fazê-la¹.

¹ Esta dissertação de mestrado surgiu da necessidade/interesse da empresa Elekeiroz S.A. (situada em Várzea Paulista – SP) de entender o que realmente acontece com seu catalisador de hidroformilação, e a partir daí tomar as devidas providências para reativá-lo.

2. Objetivos

Analisar a solução contendo o catalisador já utilizado industrialmente, tentando determinar a natureza das espécies de ródio nela presentes. Avaliar diferentes tratamentos da solução que contém o catalisador reciclado e da parte inativa do mesmo, que possam transformar espécies inativas em ativas.

3. Parte Experimental

Todas as reações foram realizadas sob atmosfera de argônio em vidraria seca em estufa.

Os solventes utilizados foram previamente tratados segundo Morita e Assumpção [39].

3.1 Reagentes

- ♦ álcool propargílico (99% mínimo, Fluka);
- ♦ ciclooctano (99%, Fluka);
- ♦ tricloreto de ródio(III) trihidratado (38% Rh, Merck);
- ♦ acetilacetona dicarbonil ródio(I) (99%, Strem Chemicals);
- ♦ carbonila cloro bis(trifenilfosfina) ródio(I) (99,99%, Aldrich);
- ♦ carbonila hidreto tris(trifenilfosfina) ródio(I) (97%, Aldrich);
- ♦ 1-hexeno (97%, Aldrich);
- ♦ pentóxido de fósforo (98%, Merck);
- ♦ dissulfato de potássio (97,5 - 100%, Merck);
- ♦ solução metanólica de acetato de ródio(III) ($4,9 \text{ gL}^{-1}$ Rh, Elekeiroz);
- ♦ trietanolamina (TEA) (99% mínimo, Merck). Atenção! Produto Tóxico: use luvas ao manuseá-lo!;
- ♦ trifenilfosfina (TPP) (99%, Aldrich).

3.1.1 Ácidos e bases

- ♦ ácido acético glacial (100%, J.T.Baker);
- ♦ ácido sulfúrico fumegante (106%, Nitroquímica);
- ♦ ácido sulfúrico (98%, Nuclear);
- ♦ hidróxido de sódio (99% mínimo, Allkimia);
- ♦ solução tampão ácido fosfórico (50 mmol^{-1}).

3.1.2 Solventes

- ♦ acetato de etila (Synth);
- ♦ acetonitrila (ACN) (Tedia);
- ♦ n-hexano (Nuclear);
- ♦ metanol (Merck);
- ♦ tetrahidrofurano (THF) (Merck);
- ♦ tolueno (Merck).

3.1.3 Gases

- ♦ monóxido de carbono (CO) (2.0, White Martins);
- ♦ hidrogênio (H₂) (5.0, White Martins).

3.2 Técnicas de Análise

3.2.1 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

3.2.1.1 RMN em Solução

Os espectros de RMN de ^{31}P foram obtidos no aparelho Varian Gemini 300. Foi utilizado tolueno como solvente e capilar de água deuterada (D₂O) nas amostras analisadas por RMN de ^{31}P { ^1H } e por RMN de acoplamento ^{31}P { ^1H } x ^{31}P { ^1H } (Cosy), utilizando-se como referência capilar de ácido fosfórico. A frequência do núcleo ^{31}P analisada por RMN foi de 101 MHz.

3.2.2 Cromatografia em Fase Gasosa (CG)

Para a realização das análises por CG foi utilizado um cromatógrafo HP 5890 serie II, munido de coluna capilar HP-5 (30 m) e detector por ionização em chama (FID).

Fluxo de gás na coluna: 1,2 mL/minuto

Temperatura do Injetor: 280 °C

Temperatura do Detector: 280 °C

Tabela 1: Gases utilizados nas análises cromatográficas (CG).

Gás	Especificação	Vazão (mL/min)
Nitrogênio (gás de arraste)	N50	46,5
Hidrogênio	N50	30
Ar sintético	N50	286

Tabela 2: Condição de análise para o substrato monitorado nos testes catalíticos.

Composto	Temp. inicial do forno	Tempo de Início da 1ª Rampa de Temp.	1ª Rampa de Temp.	Temp. Final do Forno	Tempo de Retenção (min.)
Ciclooctano	40 °C	2 minutos	20 °C/min	280 °C	6,4
1-hexeno					2,6

3.2.3 Cromatografia em Fase Gasosa acoplada à Espectrometria de Massas (CGMS)

Para a realização das análises por CGMS foi utilizado um cromatógrafo HP 6890 N, munido de coluna capilar HP-5 (30 m). O MS utilizado foi um quadrupolo com fonte de ionização EI (ionização de elétrons).

Vazão de gás na coluna: 1,2 mL/minuto

Temperatura do Injetor: 280 °C

Tabela 3: Condições de análise (CGMS).

Temp. inicial do forno	Tempo de Início da Rampa de Temp.	Rampa de Temp.	Temp. Final do Forno	Tempo Total
50 °C	2 min	20 °C/min	200 °C	9,5 min

3.2.4 Espectrometria de Massas de alta resolução

O equipamento utilizado foi o Espectrômetro de Massas Xevo Q-Tof da Waters. A técnica empregada foi a ESI-MS no modo positivo. Para os espectros de MS foram utilizados os seguintes parâmetros instrumentais: voltagem do capilar 2,5 kV, voltagem do cone 50 V, temperatura da fonte 150°C, temperatura de dessolvatação 300 °C. As amostras analisadas foram diluídas na razão de 1 µL de amostra para 1 mL da solução (ACN:H₂O) 1:1. As energias de colisão variaram entre cada amostra em uma faixa de 20 a 40 eV.

3.2.5 Espectroscopia de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-EAS)

As análises de teor de ródio das soluções catalíticas foram feitas por ICP-EAS.

As amostras foram abertas em béqueres de quartzo com prévia digestão com ácido sulfúrico concentrado, e em seguida, calcinadas em mufla a 600 °C até completa mineralização (cerca de 1 hora). Ao sólido restante, adicionaram-se 15 g de dissulfato de potássio, levando em seguida à fusão em Bico de Bunsen até total dissolução do resíduo. Adicionou-se uma solução de ácido clorídrico 10%, aqueceu-se a amostra até total dissolução do dissulfato de potássio, avolumou-se e esta solução resultante foi analisada.

O aparelho utilizado foi um Perkin Elmer Optima 3000 DV e a técnica de ICP contínuo.

3.2.6 Eletroforese Zona Capilar (CZE)

As análises foram realizadas no equipamento Agilent CE da Agilent Technologies equipado com um computador para aquisição de dados e software Agilent ChemStation. O capilar utilizado era constituído de sílica e poliamida com 50 µm de diâmetro interno e 59 cm de comprimento. As condições de análise foram: voltagem de +30 kV, detecção no UV em 200 nm, temperatura 25 °C, injeção hidrodinâmica = 20 mbar / 3 seg. Condicionamento do capilar “virgem”: NaOH 1 molL⁻¹, água deionizada filtrada, tipo Milli-Q e tampão H₃PO₄ 50 mmolL⁻¹ pH = 2,5 todos com 30 minutos cada. Pós-condicionamento do capilar: mesmas soluções acima citadas, mas com um tempo de apenas 3 minutos para cada uma. O solvente utilizado foi THF².

² Não foi possível a utilização de nenhum marcador de fluxo, já que todos os testados apresentaram algum tipo de interação com os padrões.

3.2.7 Espectroscopia no infravermelho

As análises foram realizadas em pastilha de KBr (usando 16 varreduras) no Espectrômetro Bomem MB-Series.

3.3 Síntese e caracterização da trifenilfosfina monosulfonada (TPPMS) [40]

Em um erlenmeyer de 250 mL resfriado em água gelada contendo 50 mL de ácido sulfúrico fumegante (230 mmol de SO_3 livre), adicionaram-se aos poucos 20 g (76,3 mmol) de TPP triturada. Após cada adição, tampou-se o erlenmeyer com tampa de vidro para evitar a saída de gases.

Colocou-se o erlenmeyer no topo de um banho-maria, deixando-o sobre este por 75 minutos, com agitação ocasional. Após resfriamento à temperatura ambiente, o conteúdo do erlenmeyer foi vertido sobre 400 g de gelo picado. Com o recipiente em um banho de gelo, iniciou-se a neutralização do produto com NaOH 50% até pH 3-4. O pH da mistura foi sendo monitorado após as adições de NaOH com um papel indicador de pH da Merck. Deixou-se o produto sob repouso de uma noite à temperatura ambiente. Filtrou-se o precipitado resultante. Transferiu-se este sólido para um schlenk contendo 800 mL de água deionizada quente. Sob atmosfera de argônio, iniciou-se uma filtração a baixa pressão em uma coluna de Silicagel (menos de 0,08 mm para cromatografia em coluna). Na silicagel, deveria ficar retida a TPP não sulfonada e outros sub-produtos da reação. Após uma noite sob refrigeração e em atmosfera de argônio, verificou-se a precipitação dos cristais de TPPMS. Os cristais brancos obtidos foram secos em dessecador sobre P_2O_5 . Rendimento de 7,47g (24,49%). Na literatura, o rendimento foi de 51%. Caracterização: IV (KBr): $\nu(\text{SO}_3)$ 1196 cm^{-1} ; RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (121,5 MHz, D_2O): δ -5,0 ppm (s).

3.4 Extração do Rh inativo

Pipetaram-se 100,0 mL da solução do catalisador reciclado para um funil de separação de 250 mL. Este volume foi submetido a 20 extrações (de 50 mL cada) com uma solução de TPPMS a 8% (massa) em água. Observou-se que as primeiras extrações apresentavam uma coloração bem amarelada, caracterizando a extração do Rh ativo para a fase aquosa. A fase orgânica resultante contém o Rh inativo.

Foram determinados por EAS – ICP os valores de concentração de Rh para as soluções catalíticas estudadas.

Solução Catalítica Reciclada: 322 ppm Rh

Solução Catalítica Inativa: 80,6 ppm Rh

3.5 Preparação da solução catalítica “padrão” na relação molar (1:440 – Rh:TPP)³

Em um schlenk de 50 mL munido de barra magnética, e em atmosfera inerte, adicionaram-se os seguintes reagentes nesta ordem: 1,33g (5,07 mmol) de TPP, 24 μL ($1,151 \cdot 10^{-2}$ mmol de Rh) de solução metanólica de acetato de ródio (4,9 gL^{-1}) e 10 mL de tolueno. Para garantir a completa solubilização da solução de acetato de ródio em tolueno, deixou-se a mesma sob aquecimento em banho-maria a uma temperatura de aproximadamente 90°C e agitação por 24 horas.

³ Esta relação molar foi obtida por RMN de ^{31}P do catalisador reciclado. No início do processo, o catalisador apresentava uma relação molar de 1:660 - Rh:TPP e após o uso industrial, como parte da fosfina foi oxidada, determinou-se por RMN de ^{31}P que a razão real era de 1:440 – Rh:TPP.

3.6 Tratamento para reativação das soluções catalíticas

a) ácido acético/ álcool propargílico e solução de trietanolamina – 10% (4 partes solução catalítica: 1 parte solução TEA – 10% (massa) em água (v/v)). [41]

Adicionaram-se a um tubo de schlenk, 20 mL da solução catalítica (reciclada ou inativa). Logo após, sob agitação, a uma temperatura de 90 °C, acrescentou-se ácido acético glacial e álcool propargílico, como segue:

- Solução Catalítica Reciclada: 98 µL (1,72 mmol) de ácido acético glacial e 102 µL (1,72 mmol) de álcool propargílico;
- Solução Catalítica Inativa: 25 µL (0,43 mmol) de ácido acético glacial e 26 µL (0,43 mmol) de álcool propargílico;

Iniciou-se agitação vigorosa a 90 °C por 16 horas. Resfriou-se o banho para 70 °C. Sob agitação, adicionaram-se 5 mL de solução aquosa de TEA a 10% (massa). Agitou-se vigorosamente por 15 minutos. Em seguida, parou-se a agitação para a separação das fases (a 70 °C). Retirou-se a fase aquosa (inferior). Adicionaram-se 5 mL de água deionizada, e o sistema foi mantido sob agitação vigorosa por mais 15 minutos. A fase orgânica (superior) foi retirada e acondicionada sob argônio, em um recipiente plástico.

b) solução de TEA – 10% (1 parte solução catalítica: 1 parte solução TEA – 10% (massa) em água (v/v)). [42]

Em um tubo de schlenk de 60 mL, foram adicionados 20 mL da Solução Catalítica (reciclada ou inativa). Aqueceu-se a 70 °C. A seguir, adicionaram-se sob agitação, 20 mL de solução de TEA – 10% (massa) em água. Deixou-se sob agitação a 70 °C por 2 (duas) horas. Ao final deste período, parou-se a agitação para a separação das fases (a 70 °C). A fase inferior (aquosa) do schlenk foi retirada. A fase orgânica restante foi submetida a duas lavagens com água deionizada (cada uma de 20 mL) sob agitação por 15 minutos e a 70 °C. Após

este tempo de agitação iniciou-se a separação das fases. Retirou-se a fase superior (orgânica) do schlenk acondicionando-a sob argônio em um recipiente plástico.

c) ácido acético/ álcool propargílico e solução de TEA – 10% (1 parte solução catalítica: 1 parte solução TEA – 10% (massa) em água (v/v)).

Como descrito no item **a**, exceto que ao atingir a temperatura de 70 °C adicionaram-se sob agitação, 20 mL de solução de TEA – 10% (massa) em água. Manteve-se sob agitação a 70 °C por duas horas. Ao final deste período, interrompeu-se a agitação, mantendo-se a temperatura a 70 °C. Retirou-se a fase inferior (aquosa) do schlenk. A fase orgânica foi submetida a duas lavagens com água deionizada, segundo **b**.

3.7 Testes Catalíticos [43]

Os testes catalíticos foram realizados em um reator de aço inoxidável (Parr, 100 mL) munido de tacômetro e de um sensor de pressão digital, permitindo o controle da velocidade de agitação e da pressão, respectivamente. A temperatura no interior do reator foi controlada através de um termopar. Todos os testes catalíticos foram realizados na reação de hidroformilação do 1-hexeno. Em uma reação típica (relação molar Rh: Olefina = 1:35.000), foram adicionados ao reator :

- Solução Catalítica Reciclada: 167 µL de ciclooctano (Padrão Interno), 0,55 mL de 1-hexeno (4,43 mmol), 5 mL de uma solução do catalisador em tolueno ($1,25 \cdot 10^{-4}$ mmol Rh) e 25 mL de tolueno como solvente;
- Solução Catalítica Padrão: 167 µL de ciclooctano (Padrão Interno), 0,50 mL de 1-hexeno (4,03 mmol), 100 µL ($1,15 \cdot 10^{-4}$ mmol Rh) do catalisador e 25 mL de tolueno como solvente;

- Solução Catalítica Inativa: 167 μL de ciclooctano (Padrão Interno), 0,50 mL de 1-hexeno (4,03 mmol), 147 μL ($1,15 \cdot 10^{-4}$ mmol Rh) do catalisador e 25 mL de tolueno como solvente.

O reator foi, em seguida, pressurizado a 20 bar com uma mistura $\text{CO}:\text{H}_2$ na proporção 1:1, sendo 10 bar/ H_2 e 10 bar/ CO . A seguir, o reator foi aquecido a 110 $^{\circ}\text{C}$ utilizando-se um forno elétrico e iniciada a agitação mecânica a uma rotação de 300 rpm por 4 horas. Ao final deste tempo, o reator foi resfriado à temperatura ambiente e despressurizado. Os testes catalíticos foram monitorados por cromatografia em fase gasosa, acompanhando-se o desaparecimento do reagente (1-hexeno). Todas as reações foram realizadas em triplicata.

3.8 Eletroforese Zona Capilar (CZE)

Dentre os padrões disponíveis em laboratório e que foram utilizados, havia espécies de Rh(I) e (III), como seguem:

- P1** – solução metanólica de acetato de ródio(III) ($4,9 \text{ gL}^{-1}$ de ródio)
- P2** – carbonilaclorobis(trifenilfosfina)ródio(I)
- P3** – carbonilahidretotris(trifenilfosfina)ródio(I)
- P4** – tricloreto de ródio(III) trihidratado
- P5** – acetilacetonaodicarbonilaródio(I)
- P6** – acetato de ródio(III)/trifenilfosfina em tolueno – ($1,151 \cdot 10^{-2}$ mmol de Rh) / (5,07 mmol de TPP)

As “Amostras A e C” utilizadas para análise foram preparadas via extração Soxhlet: preparou-se uma mistura de sílica e solução inativa (catalisador), na proporção 1:2 (m/m) (5g sílica:10g catalisador), a qual, após homogeneização, permaneceu em repouso por dois dias. Após este período, preparou-se um cartucho desta mistura, utilizando papel de filtro para envolvê-la.

Primeiramente foi feita a extração do cartucho com acetato de etila, a qual originou a solução denominada “Amostra A”. Posteriormente, o mesmo cartucho foi submetido a uma nova extração, desta vez com hexano. Finalmente, o

cartucho sofreu uma última extração com metanol, resultando na solução denominada “Amostra C”. Todas as soluções obtidas após as lavagens foram concentradas através de destilação simples dos solventes⁴.

Tem-se, portanto as denominações:

- Fase Inativa: solução catalítica inativa
- Amostra A: é a solução catalítica inativa que misturada homogeneamente em sílica sofreu apenas uma extração em Soxhlet com acetato de etila.
- Amostra C: é a solução catalítica inativa que passou por três extrações em Soxhlet, iniciando com acetato de etila, em seguida com hexano e por último, metanol.

3.9 Cromatografia em Camada Delgada

A solução contendo o catalisador inativo foi submetida a processos de separação por Cromatografia em Camada Delgada, com a utilização de diversas fases móveis de diferentes polaridades. A fase estacionária utilizada foi Silicagel HF₂₅₄ seg. Stahl (tipo 60) para cromatografia em camada fina. Inicialmente, parte da solução inativa foi diluída em tolueno e injetada em cromatógrafo a gás para visualização da quantidade de compostos e tempos de retenção. A partir do cromatograma⁵ obtido, foi possível agrupar os compostos de acordo com suas diferenças de polaridade conforme foi se obtendo os resultados de eluição nas placas de CCD. A partir de uma análise descritiva do cromatograma, foi possível classificar os compostos contidos na solução catalítica em 3 grupos de acordo com seus TRs:

Grupo 1 = compostos cujos TRs são menores que 13 minutos

Grupo 2 = compostos cujos TRs estão no intervalo: 13min < TRs < 18 min

Grupo 3 = composto cujo TR = 23 min

⁴ Tempo de extração : 4 horas. Entre uma extração e outra deixou-se o cartucho secando ao ambiente por um período de 12 horas.

⁵ As condições empregadas da análise foram: $T_{\text{inicial}} = 40^{\circ}\text{C}$, Rampa = $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $t_{\text{inicial rampa}} = 2\text{min}$, $T_{\text{final}} = 250^{\circ}\text{C}$.

4. Resultados e Discussões

A solução contendo o catalisador inativo foi inicialmente analisada por CGMS (**Figura 5**), observando-se uma enorme quantidade de compostos que precisariam ser separados.

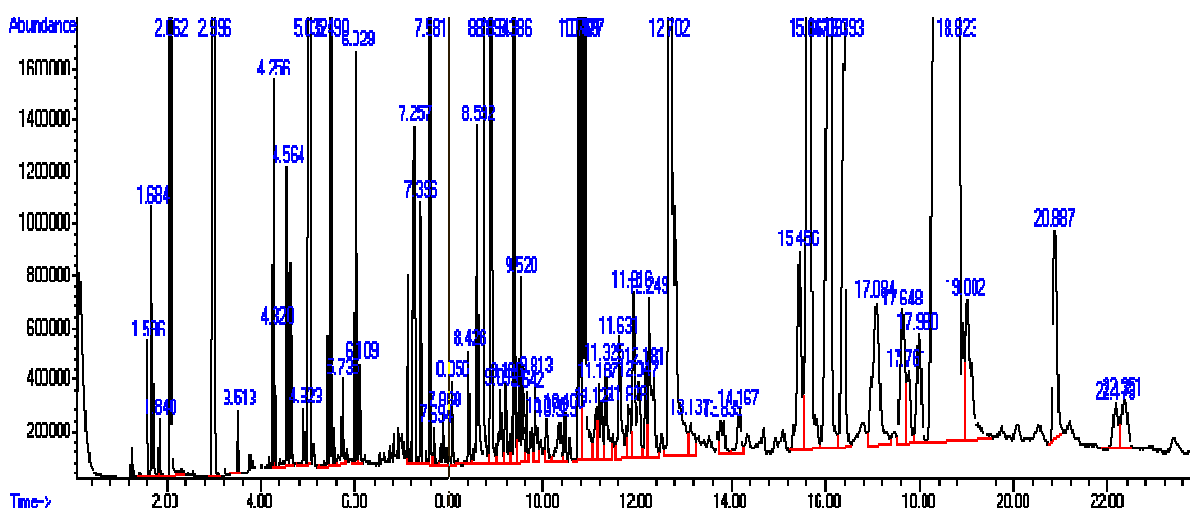


Figura 5: Cromatograma da Solução Catalítica Inativa.

Neste cromatograma, muitos compostos não são identificados, mas dentre os que o foram constam, além do solvente tolueno, 3 min (IS = 94%), álcoois como 2 metil propanol (IS = 93%), 1-butanol (IS = 91%), aldeídos (produtos reacionais) tais como butanal (IS = 92%), 2-etil hexanal (IS = 94%), 2-etil hexenal ou etilpropil acroleína - EPA (5,49 min, 0,62 % área CG, IS = 97%), propildifenilfosfina (11,63 min, 0,30% área CG, IS = 99%), trifenilfosfina (18,8 min, 55,60% área CG, IS = 96%), óxidos de fosfinas, além de outros compostos de alta massa molar.

Nota-se a presença de etilpropil acroleína, um composto que poderia provocar a inibição do catalisador, além de propildifenilfosfina, que, ao coordenar-se ao Rh pode levar à formação de espécies pentacoordenadas (inativas).

A fim de se tentar isolar e caracterizar as espécies de Rh presentes na solução catalítica inativa, foram feitas inicialmente diversas análises por CCD, utilizando solventes com características tipicamente polares e apolares.

4.1 Análise da solução contendo o catalisador inativo, na tentativa de se determinar a natureza das espécies de ródio.

A solução catalítica inativa é constituída de uma grande mistura de diferentes compostos, tais como resíduos de compostos orgânicos de polaridades diversas, fosfinas e seus óxidos, além das espécies de ródio. Desta forma, para se tentar caracterizar as espécies de ródio presentes, fez-se necessário que a solução catalítica estivesse a mais pura possível. Para isso, submeteu-se a mesma a processos de separação por Cromatografia em Camada Delgada.

Como a idéia era isolar as espécies de ródio presentes na solução catalítica inativa, o uso de uma fase estacionária polar poderia permitir a separação das espécies inativas polares, que ficariam retidas na FE enquanto que os demais resíduos orgânicos e complexos inativos predominantemente apolares, seriam arrastados por uma FM apolar.

Na **Tabela 4**, estão descritos os resultados obtidos para cada FM empregada.

4.1.1 Cromatografia em Camada Delgada

Tabela 4: Resultados obtidos por CCD em diferentes FMs.

CCD 1 FM = Hexano / Resultados obtidos	Observações
Mancha amarela na parte superior da placa (apolar): presença da grande maioria dos compostos do Grupo 1 , um único composto com TR = 17min (sinal de maior intensidade registrado) e pequena quantidade do composto do Grupo 3 (TR = 23min); Mancha marrom na parte inferior da placa (polar): presença dos compostos dos Grupos 2 e 3 .	Houve uma boa separação de compostos: apenas uma pequena fração do composto do Grupo 3 foi encontrada nas duas fases (não foi detectado presença de compostos do Grupo 2 na fase superior e de compostos do Grupo 1 na fase inferior).

Nota: Compostos da parte superior da placa: extraídos com hexano e os que não eluíram (parte inferior) extraídos com metanol.

CCD 2: FM = Hexano/Tolueno (1:1) Nota: Compostos da parte superior da placa: extraídos com tolueno e os da parte de baixo com metanol.	Em comparação com a CCD anterior, observou-se um menor deslocamento da mancha (amarela) na parte superior e obtenção de uma mancha inferior (marrom) um pouco mais clara.	A maior dispersão da mancha na parte superior da placa (evidenciada pelo maior alargamento vertical desta faixa em relação à obtida com hexano) indica uma mistura de aromáticos também no Grupo 1. Verificou-se por CG a presença dos compostos dos Grupos 2 e 3 em ambas as partes (superior e inferior). Isto fez com que fosse descartada a utilização desta mistura de solventes como FM.
--	--	--

CCD 3: FM = Hexano/Tolueno (80:20) Nota: Os compostos que ficaram retidos na base da placa foram extraídos com metanol, e os obtidos na parte de cima da placa foram extraídos com tolueno.	Houve o menor deslocamento da mancha colorida com esta FM. Isto pode ter se dado devido à menor quantidade de tolueno, dificultando a eluição das espécies aromáticas na placa.	O objetivo desta placa foi deixá-la mais apolar que a anterior, e talvez permitindo uma melhor separação dos compostos com relação às demais CCDs empregadas (hexano 100% e hexano/tolueno (1:1)).
---	--	---

A **Tabela 5** resume os resultados obtidos.

Tabela 5: Resultados obtidos com as fases móveis **CCDs 1, 2 e 3**.

Parte da Placa de CCD	Hexano 100% (CCD 1)	Hexano / Tolueno (1:1) (CCD 2)	Hexano/Tolueno (80/20) (CCD 3)
SUPERIOR	Grupo 1	Grupos 1, 2 e 3	Grupos 1, 2 e 3
INFERIOR	Grupos 2 e 3	Grupos 2 e 3	Grupos 2 e 3

De acordo com a **Tabela 5**, as fases superiores obtidas das misturas hexano/tolueno (1:1) e (80:20) diferem da obtida com FM hexano puro por meio da presença dos compostos dos **Grupos 2 e 3**. Os resultados da **Tabela 5** sugerem que os compostos dos **Grupos 2 e 3** tenham natureza aromática.

Separação entre as espécies MAIS POLARES da mistura dos Grupos 2 e 3.

A partir dos resultados preliminares obtidos em que se verificou o maior êxito na separação das espécies do **Grupo 1** dos **Grupos 2 e 3** apenas com a utilização de uma FM mais apolar (hexano), tentou-se encontrar uma FM que pudesse separar também os **Grupos 2 e 3**. A condição ideal seria encontrar uma composição de FM tal que, em uma única eluição, os 3 grupos pudessem ser separados em regiões distintas da placa.

A única informação a respeito dessas espécies que compõem os grupos polares é que devem se tratar de resíduos com alta massa molar, pois só deixam a coluna após a temperatura de forno de 250°C.

Desta forma, utilizaram-se fases móveis com maior polaridade, a fim de tentar verificar a ocorrência de uma separação total entre os 3 Grupos.

Tabela 6: Resultados obtidos por CCD em diferentes FMs.

Placas	Resultados obtidos	Observações
CCD 4: FM = Acetato de Etila / Hexano (1:1) Nota: Compostos da parte superior da placa: extraídos com acetato de etila e os que não eluíram (parte inferior) extraídos com metanol.	A utilização de acetato de etila na composição da FM fez com que todas as espécies polares (Grupos 2 e 3) e apolares (Grupo 1) fossem arrastadas de forma conjunta, não ocorrendo separação entre as mesmas e isto foi constatado via CG.	As manchas não apresentaram coloração.

CCD 5: FM = Acetato de Etila / Hexano (30:70)	Neste caso, foram analisadas 3 partes da placa, denominadas inferior, intermediária e superior, para melhor interpretação dos resultados, mesmo sem uma nítida separação das mesmas (as manchas não apresentaram coloração). Na parte inferior deste CCD foram encontrados apenas quantidades bem pequenas do composto do Grupo 3 e um composto do Grupo 1 (TR = 17min). Entretanto, a análise da parte intermediária forneceu sinais cromatográficos de altas intensidades para muitos dos compostos destes 2 grupos. Na parte superior, além de toda a gama de compostos apolares do Grupo 1, também foi detectado <u>apenas</u> o composto do Grupo 3.	Embora a utilização desta FM tenha proporcionado grande arraste dos compostos do Grupo 1, o objetivo de separar os Grupos 2 e 3 nas partes inferior e intermediária não foi alcançado, pois eles acabaram sendo eluídos de forma conjunta, sem ocorrência de separação.
---	---	---

CCD 6: FM = 2-Propanol/Hexano (1:1)	A separação dos três grupos nas três partes da placa (inferior, intermediária e inferior) não foi obtida, mas foi possível obter um pequeno sinal no CG do Grupo 2 (TR = 17min) na Fase Inferior, enquanto que na Fase Superior estavam presentes compostos dos três grupos analisados. Não foi verificada mancha colorida ao longo da placa.	Como a utilização de acetato de etila (solvente muito polar) não permitiu a separação requerida (Grupo 1 na parte superior, Grupos 2 ou 3 nas partes intermediárias ou inferiores), alíquotas da solução inativa foram submetidas a CCDs utilizando misturas álcoois/hexano como FM.
---	--	---

CCD 7: FM = Isobutanol/Hexano (1:1) Nota: A parte superior da placa foi extraída com hexano, a intermediária e inferior com metanol.	Conseguiu-se novamente obter apenas um sinal de TR = 17min, mas agora na parte intermediária da placa, onde se verificou a presença de uma mancha amarela clara.	A utilização do isobutanol permitiu um melhor isolamento de apenas 1 sinal do composto do Grupo 2 , na fase intermediária, do que quando se utilizou o 2-propanol, permitindo inclusive verificar que o mesmo apresenta cor.
---	--	---

Como não se obteve êxito na separação dos 3 grupos em uma única eluição, partiu-se para tentativas de separação dos mesmos através de duas etapas.

Na tentativa de separação entre as espécies polares dos **Grupos 2 e 3**, realizaram-se 2 separações por CCD consecutivas. A FM da primeira separação foi o hexano 100%, pois foi a que permitiu total separação dos compostos do **Grupo 1** (apolar) dos demais (**Grupos 2 e 3** - polares). Os compostos que ficaram retidos na base da placa foram extraídos com metanol.

Tabela 7: Resultados obtidos por CCD após prévia extração com hexano e separação do **Grupo 1**.

Placa	Resultados obtidos	Observações
CCD 8: FM = Acetato de Etila/Hexano (20:80)	Parte Superior da placa: presença de apenas 1 composto do Grupo 2 Parte Inferior da placa: presença de baixa quantidade do composto do Grupo 3 .	Como já foi verificado na CCD 1 , era esperado que mais compostos do Grupo 2 fossem encontrados em pelo menos uma parte da placa analisada.

A partir da análise dos resultados apresentados, os melhores solventes a serem utilizados para melhor separação das fases polar e apolar seriam hexano e acetato de etila. Assim, preparou-se uma coluna cromatográfica com Sílica Gel⁶ utilizando primeiramente o solvente acetato de etila (para retirar os orgânicos polares) e depois hexano (para retirar os apolares) como FMs. As alíquotas resultantes após cada extração foram analisadas por ICP-EAS a fim de se verificar se há espécies de Rh presentes nas mesmas, ou se o que interessa (espécies de Rh) estão todas aderidas à sílica.

A alíquota oriunda da 1^a extração com acetato de etila apresentou o resultado de 15 ppm de Rh, mas para a segunda alíquota (após extração com hexano), nada foi detectado. Verificou-se que o Rh estava na sílica através de análise via ICP-EAS.

Como a 1^a alíquota que apresentou Rh possui todos os demais compostos orgânicos polares e não sendo possível a separação destes dos compostos de Rh (não houve qualquer coloração que indicasse esta separação), decidiu-se tentar extrair as espécies de Rh aderidas à sílica com um solvente mais polar que o acetato de etila, decidindo-se assim pelo metanol, que apresentou bons resultados na extração dos orgânicos polares nas primeiras CCDs.

O produto desta extração com metanol foi analisado por ICP-EAS e o valor apresentado foi de 47 ppm de Rh. Uma vez confirmada a presença do Rh nesta alíquota, decidiu-se repetir todas as etapas acima descritas de extração⁷ (mas desta vez em Soxhlet) a fim de se obter maior quantidade de amostra para ser analisada por CZE e RMN de ³¹P (Amostra C).

⁶ Sílica Gel para coluna cromatográfica (menor que 0,08 mm), Marca Merck.

⁷ Todas as alíquotas após as extrações foram cuidadosamente concentradas por destilação simples do solvente.

4.1.2 Eletroforese Zona Capilar

A partir de pesquisas bibliográficas realizadas, surgiu a idéia da utilização da técnica de Eletroforese Zona Capilar. Esta é uma técnica instrumental de análise que utiliza essencialmente um capilar de sílica fundida, preenchido com uma solução de eletrólito. As extremidades do capilar ficam imersas em reservatórios contendo eletrólito, onde também ficam colocados dois eletrodos de platina, conectados a uma fonte de alta tensão, para a aplicação da diferença de potencial. Um sistema de detecção e um dispositivo que permita a introdução da amostra no capilar também são necessários [44-45].

Esta técnica apresenta grande vantagem frente às demais técnicas de separação, pois possui maior eficiência e resolução em um tempo menor de análise, além da utilização de volumes pequenos da amostra (1 – 10 nL por injeção) [46].

Nesta técnica, as espécies são separadas com base na diferença entre as mobilidades iônicas, que estão relacionadas com a razão carga-massa, e a fatores estruturais, como se observou em um artigo no qual um método rápido e efetivo para o estudo de complexos de Rh(III) com cloro em soluções ácidas (HCl), foi desenvolvido [47].

Para se poder comparar os tempos de migração das amostras analisadas, fizeram-se análises por CZE de 6 padrões distintos disponíveis em laboratório. Na **Tabela 8**, constam os tempos de migração médios para cada padrão⁸.

Tabela 8: Resultados dos Tempos de Migração para os padrões de Rh.

Padrões	Tempos de Migração (min)
P1 – solução metanólica de acetato de ródio(III)	5
P2 – carbonilaclorobis(trifenilfosfina)ródio(I)	5
P3 – carbonilaidretotris(trifenilfosfina)ródio(I)	3,5 – 5
P4 – tricloreto de ródio(III) trihidratado	22

⁸ Para os padrões **P5** e **P6** as análises via CZE foram insatisfatórias, não se conseguindo obter sinais legíveis, provavelmente devido à incompatibilidade destes com o solvente utilizado (THF).

A partir da análise dos eletroferogramas, observa-se que para o **P4** - tricloreto de ródio(III) trihidratado (espécie neutra), o tempo de migração fica em torno de 22 minutos, diferindo substancialmente dos demais padrões de Rh(I), também espécies neutras, que apresentam a distribuição de suas espécies complexadas por volta de 5 minutos.

Já para **P1** - solução metanólica de acetato de ródio(III) o tempo de migração é de 5 minutos, se igualando ao tempo dos demais padrões neutros de Rh(I). Isto pode sugerir que a molécula de acetato de ródio sofreu uma solvatação pelo metanol, tornando-a carregada positivamente, o que poderia justificar esta espécie ter um tempo de migração relativamente pequeno.

As **Figuras 6 e 7** apresentam os eletroferogramas da “Amostra C” e da “Fase Inativa”⁹.

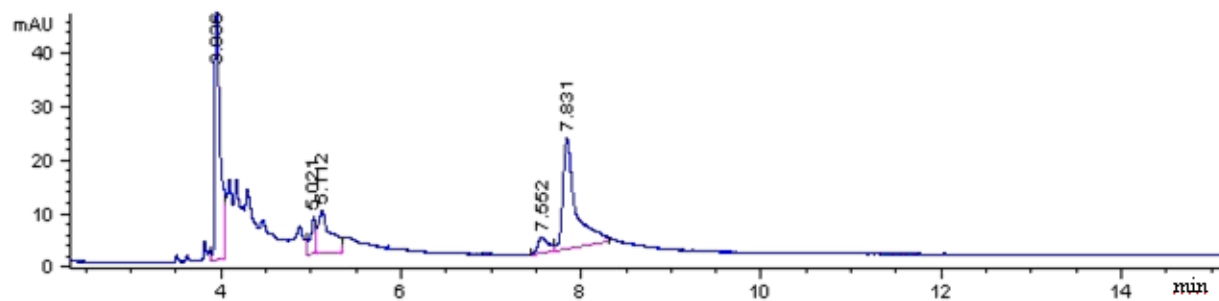


Figura 6: Eletroferograma da Amostra C

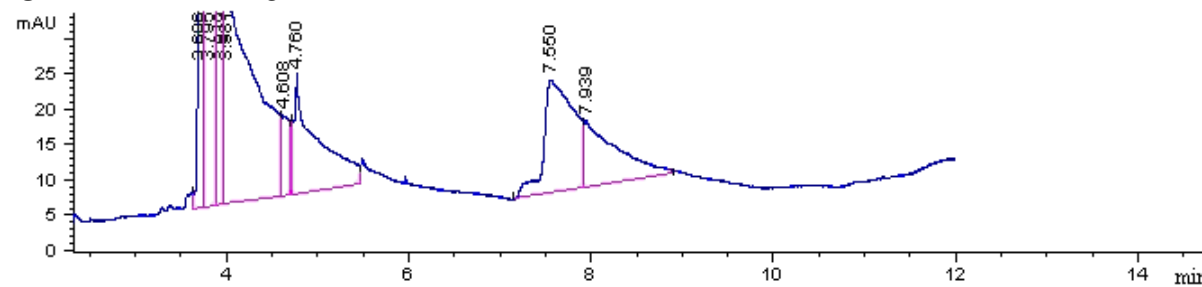


Figura 7: Eletroferograma da Fase Inativa

Analisando-se os eletroferogramas obtidos, observa-se que para a “Amostra C”, que é a solução catalítica inativa após três sucessivas extrações com

⁹ Para a “Amostra A” os eletroferogramas apresentaram-se ilegíveis, sem sinais, o que pode sugerir que nesta lavagem toda espécie de Rh foi removida durante o processo.

diferentes solventes, os picos estão com melhor resolução, concluindo-se que os processos de lavagem a que foi submetida esta amostra acabaram “limpando” a solução catalítica, removendo impurezas.

Assim, como nos eletroferogramas das **Figuras 6 e 7** não há nenhum sinal em um tempo de migração (min) em torno de 20 minutos, os resultados apresentados sugerem que na solução catalítica inativa não haja espécies de Rh(III) e que haveria pelo menos duas espécies diferentes de Rh(I).

Em paralelo, analisou-se a “Amostra C” por RMN de ^{31}P (**Figura 8**). Neste espectro, observa-se a presença de pelo menos duas espécies contendo fósforo, uma com deslocamento químico em δ 32 e a outra em δ 24,5. Uma análise de RMN P $\times$ P mostrou que não há correlação entre os dois sinais de P.

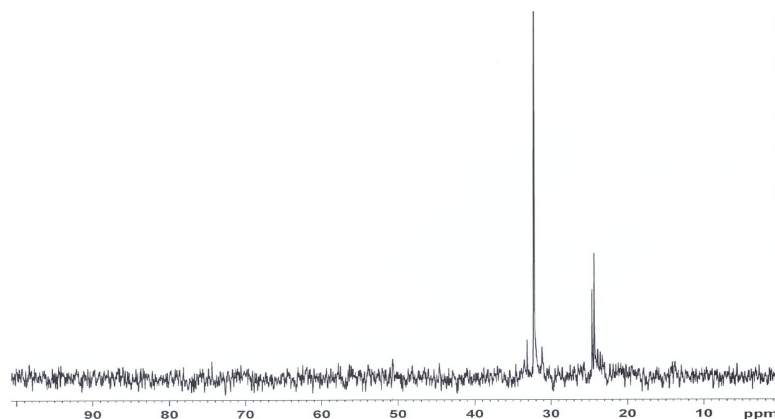


Figura 8: “Amostra C” - espectro de RMN de ^{31}P $\{^1\text{H}\}$ (101 MHz, D_2O).

Na **Tabela 9**, tem-se valores característicos de deslocamentos químicos de RMN de ^{31}P (obtidos experimentalmente) para compostos que fazem parte da composição das soluções catalíticas estudadas, exceto para o composto $[\text{HRhCO}(\text{PPh}_3)_3]$, para o qual δ foi obtido da literatura¹⁰[48].

¹⁰ Os deslocamentos obtidos experimentalmente foram obtidos em tolueno, e o da literatura em benzeno deuterado (C_6D_6).

Tabela 9: Comparação entre δ e os respectivos compostos.

Compostos	Deslocamento químico (δ)
PPh ₃ livre	-5,0
[Rh(PPh ₃) _n] (espécie majoritária no catalisador ativo)	27,2
Óxido da TPP	29,5
[HRhCO(PPh ₃) ₃] (precursor do ciclo de hidroformilação)	Dubleto 58,31 – 56,34 [J(Rh-P) = 160 Hz]

A partir da comparação dos valores de δ apresentados na **Tabela 9** com os obtidos na **Figura 8**, pode-se sugerir que as duas espécies encontradas não correspondem às relacionadas na **Tabela 9**.

Diante destes resultados inconclusivos, partiu-se para a realização de novos estudos por espectrometria de massas da solução catalítica parcialmente inativa.

4.1.3 Espectrometria de Massas de alta resolução

A fim de se tentar identificar o(s) possível(es) desativador(es) constituinte(s) da solução catalítica em estudo, submeteu-se à análise de EM a solução catalítica reciclada e esta após lavagem com solução de trietanolamina – 10% (segundo tratamento **b**).

A princípio, os espectros obtidos são bem interessantes, demonstrando claramente a diminuição do pico 515 m/z na solução catalítica reciclada após lavagem com solução de trietanolamina – 10% (de 52% na solução catalítica reciclada antes da lavagem para 9% após a lavagem com TEA), o que poderia indicar que este seria o responsável pela desativação, uma vez que esta solução catalítica após esta lavagem fornece um número de Turnover semelhante ao da solução catalítica padrão (virgem) (ver 4.2). Além deste pico, há também um pico em 279 m/z, que também diminuiu na solução catalítica reciclada após lavagem

com TEA, sendo este identificado (pelas quebras características) como sendo o pico correspondente ao óxido de fosfina. Os demais picos mantêm-se relativamente iguais na solução catalítica antes e após a lavagem com TEA-10%.

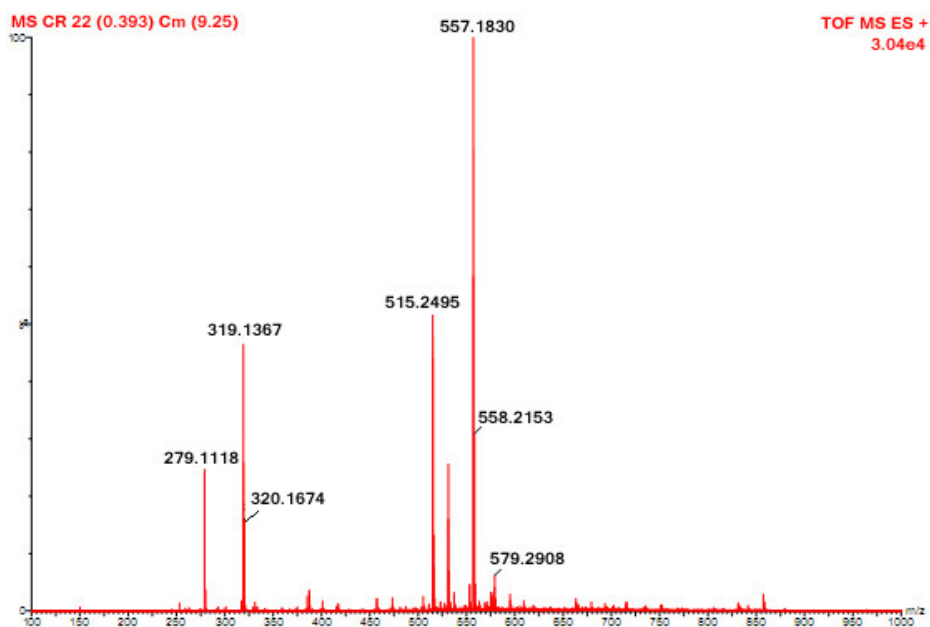


Figura 9: Espectro de massas da solução catalítica reciclada antes da lavagem com TEA – 10%.

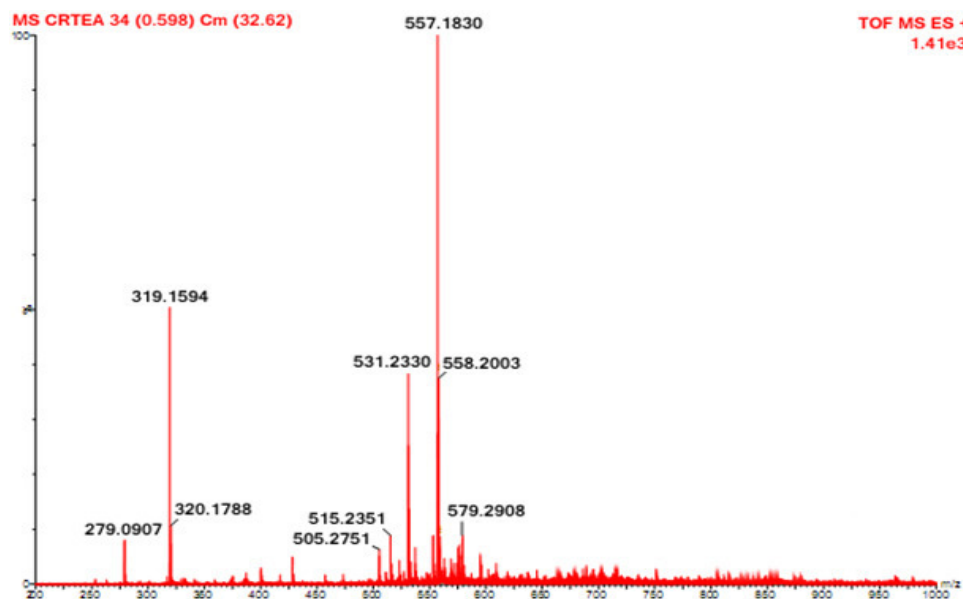


Figura 10: Espectro de massas da solução catalítica reciclada após lavagem com TEA – 10%.

Contudo, quando o pico em 515 m/z foi analisado por MSMS, a única quebra que se confirmou foi a da TPP livre. Paralelamente, obteve-se o espectro de RMN de ^{31}P destas duas amostras a fim de se comparar os espectros obtidos.

As **Figuras 11 e 12** apresentam os espectros da solução catalítica reciclada antes e após lavagem com TEA-10%, respectivamente.

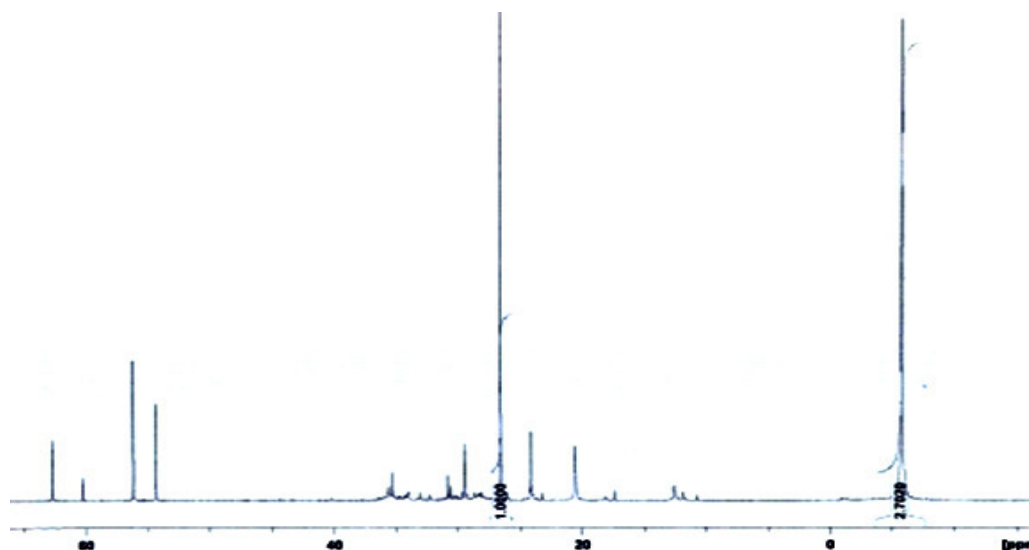


Figura 11: Espectro de RMN de ^{31}P da solução catalítica reciclada antes da lavagem com TEA-10%.

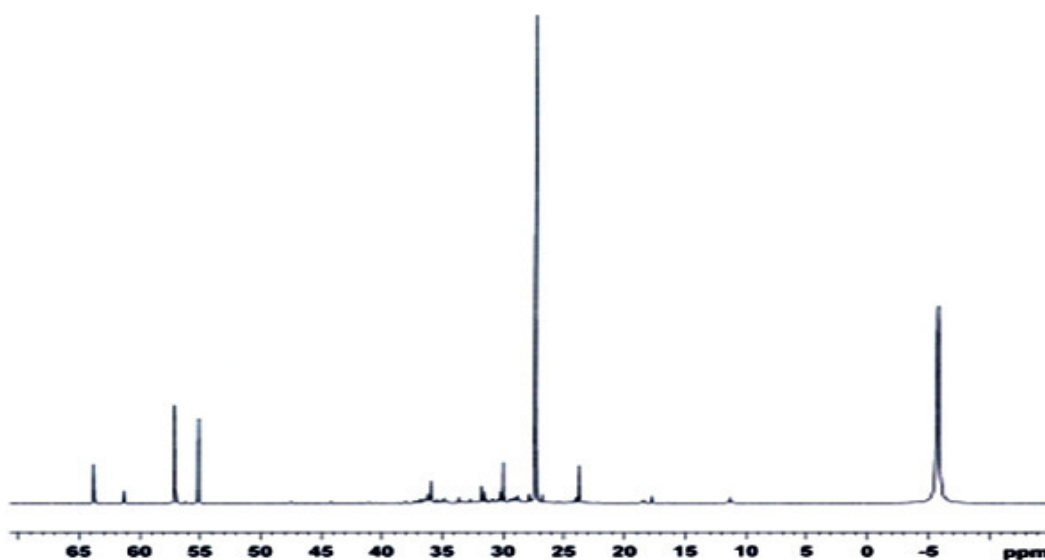


Figura 12: Espectro de RMN de ^{31}P da solução catalítica reciclada após lavagem com TEA-10%.

Analisando estes espectros de RMN obtidos, observa-se o desaparecimento de um pico significativo em 20,55 ppm na solução catalítica reciclada após lavagem com TEA – 10%. Este pico poderia corresponder à mesma espécie que apresenta pico em 515 m/z (no espectro de massas), que apresentou uma diminuição acentuada após lavagem com TEA – 10%. Contudo, não foi possível a identificação da(s) espécie(s) desativadora(s) presente(s) no catalisador Rh/TPP, confirmando a grande complexidade do sistema.

4.2 Resultados obtidos nos testes catalíticos

A partir de dados da patente [41], a empresa Elekeiroz iniciou alguns tratamentos internos na tentativa de reativação da solução catalítica (procedimento **b**) e foram obtidos resultados interessantes. No entanto, restava a dúvida quanto ao melhor tratamento: se este apenas com solução de trietanolamina-10% ou segundo **a**, com ácido acético/álcool propargílico, também citado na patente [41].

Os tratamentos de reativação das soluções catalíticas se iniciaram apenas com os procedimentos descritos nos itens **a** e **b**. Entretanto, observou-se que apenas lavando as soluções catalíticas com solução de trietanolamina-10% (segundo procedimento **b**), o número de *Turnover* já aumentava significativamente, ultrapassando o resultado catalítico da mesma solução catalítica tratada segundo procedimento **a**. A princípio, este resultado não era esperado, já que em **a**, além da lavagem com solução de TEA-10% (embora em menor proporção solução catalítica: TEA), há os reagentes ácido acético e álcool propargílico. Desta forma, iniciou-se um novo procedimento de tratamento das soluções catalíticas, denominado **c**, que foi a união dos dois tratamentos anteriores, a fim de comprovar se realmente o ácido acético/álcool propargílico estavam sendo efetivos ou se apenas com as lavagens com TEA-10% (na proporção solução catalítica: TEA – 1:1) já se obteriam resultados catalíticos similares aos de **b**. Os resultados catalíticos obtidos podem ser verificados na **Tabela 10**.

Tabela 10: Resultados Catalíticos.

<u>Soluções Catalíticas</u>	<u>Tratamentos</u>	<u>Nº Turnover</u>
Padrão	-	29.057
Reciclada	-	20.773
Reciclada	b - solução de TEA-10% (1 sol. cat : 1 TEA)	29.995
Reciclada	a - ác. acético/álc. propargílico /TEA (4 sol. cat : 1 TEA)	26.904
Reciclada	c - ác. acético/álc. propargílico /TEA (1 sol. cat : 1 TEA)	28.924
Inativa	-	4.480
Inativa	b	13.615
Inativa	a	10.458
Inativa	c	15.148

A razão Rh/substrato (Rh/1-hexeno) foi de 1:35.000 para os testes realizados.

Observa-se que para a solução catalítica padrão, aquela que deve apresentar o maior número de *Turnover* dentre as demais pelo fato de estar livre de possíveis desativadores, o valor apresentado está ligeiramente menor do que o da solução catalítica reciclada após o tratamento **b**. Esta diferença não é significativa, podendo estar dentro do erro experimental já que esta solução catalítica padrão (virgem) de Rh(III) precisaria de um certo tempo de ativação, o que não é o caso da solução catalítica reciclada Rh(I).

Pode-se verificar também que a solução catalítica inativa apresenta atividade, já que é muito difícil extrair toda a parte ativa presente na solução catalítica reciclada. Assim, a solução catalítica inativa apresenta certa atividade, menor que as demais, como esperado. Com os tratamentos realizados para esta solução, observa-se um aumento do nº de *Turnover*, mas não o suficiente para alcançar os obtidos pela solução catalítica reciclada após os tratamentos de reativação. Da mesma forma que para a solução catalítica reciclada, os melhores tratamentos também foram os denominados **b** e **c**.

Para a solução catalítica reciclada, observa-se que os resultados catalíticos obtidos nos tratamentos **b** e **c** foram próximos, atingindo o patamar esperado (valor próximo ao TON da solução catalítica padrão). Desta forma, pode-se afirmar

que apenas com a lavagem com TEA-10% segundo **b**, já se tem uma reativação satisfatória da solução catalítica reciclada.

Uma provável resposta ao fato do tratamento com ácido acético/álcool propargílico não ter correspondido às expectativas de reativação pode estar no fato das espécies de Rh presentes nas soluções catalíticas estudadas (tanto a reciclada como a inativa) não serem as mesmas descritas pela patente [41]. O álcool propargílico não estaria reagindo com o Rh para “quebrar” os seus clusters e levando à formação de novas e menores espécies ativas de ródio monoméricas [41].

Segundo as patentes [37 e 41], parte da restauração da atividade da solução catalítica reciclada se dá graças à “quebra” dos clusters de Rh, formando espécies ativas de ródio monoméricas (com álcool propargílico), enquanto que a outra parte se deve à remoção de haletos, principalmente cloretos, além de ácidos carboxílicos (formados a partir da oxidação dos aldeídos e/ou dos sub-produtos de condensação formados durante a hidroformilação), considerados como venenos para a solução catalítica (remoção esta realizada com a lavagem com TEA-10%) [37]. Embora os ácidos carboxílicos sejam considerados venenos, há a adição do ácido acético juntamente com o álcool propargílico para a restauração da atividade catalítica. A função do ácido acético empregado nesta etapa do processo de restauração da atividade catalítica é minimizar a oligomerização do álcool propargílico (este apresenta forte propensão para oligomerizar imediatamente para materiais poliméricos, reduzindo portanto a quantidade de álcool propargílico disponível no meio, afetando assim a reativação da solução catalítica). O ácido acético rapidamente complexa com as espécies monoméricas de ródio resultantes da quebra com o álcool propargílico para formar temporariamente um complexo de ródio menos ativo [41].

Desta forma, os resultados catalíticos obtidos para os tratamentos de reativação sugerem que apenas a remoção de haletos e/ou ácidos carboxílicos presentes nas soluções catalíticas foi efetuada, já que somente lavando com TEA-10% foram obtidos ótimos resultados catalíticos, enquanto que a adição de ácido

acético/álcool propargílico (**a**) nos tratamentos em nada aumentou a eficiência das soluções catalíticas.

Nas reações de hidroformilação realizadas, não se observou isomerização do 1-hexeno, o que era esperado em função do grande excesso de TPP presente no catalisador (razão Rh/TPP ~ 1:440).

5. Conclusões

A determinação da natureza das espécies de ródio presentes no catalisador de hidroformilação de olefinas Rh/TPP não foi obtida, sendo que as únicas afirmações que podem ser feitas é que estão presentes no mesmo, a trifenilfosfina livre (TPP) e seu óxido (através de Espectrometria de massas de alta resolução), embora em análise anterior por CG-MS tenha havido a identificação dos compostos EPA (etilpropil acroleína) e propildifenilfosfina, possíveis desativadores da solução catalítica. Em análise da solução catalítica reciclada antes e após lavagem com TEA por espectrometria de massas, observou-se a diminuição significativa de um pico (515 m/z) após a lavagem da solução catalítica reciclada, que teria seu correspondente na análise por espectroscopia de RMN de ^{31}P da mesma amostra em 20,55 ppm, o que poderia indicar que a(s) espécie(s) responsável(is) por esses picos seria(m) a(s) causadora(s) da desativação. Contudo, em análise por MSMS deste pico, dentre todas as quebras obtidas, a única que se identificou foi a da TPP livre, confirmando a grande complexidade do sistema.

Os testes catalíticos realizados demonstraram a eficiência dos tratamentos de reativação das soluções catalíticas estudadas, principalmente do tratamento **b** : a solução catalítica reciclada, após tratamento com esta solução, apresentou um aumento significativo no número de *Turnover* de 20.773 para 29.995, equiparando-se ao número de *Turnover* da solução catalítica Padrão, que está livre de desativadores (TON = 29.057), sugerindo portanto que nas soluções catalíticas reciclada e inativa não havia clusters, mas sim, haletos e/ou ácidos carboxílicos.

6. Bibliografia

- [1] B.Cornils, W. A. Hermann (ed), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, VCH, New York, V.1 (1996) 29.
- [2] D. Sémeril, D. Matt, L. Toupet, W. Oberhauser, C. Bianchini, *Chem. Eur. J.* 16 (2010) 13843 – 13848.
- [3] R.A. van Santen, P.W.N.M. van Leeuwen, J.A. Moulijn, B.A. Averill (ed), *Catalysis: an Integrated Approach*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam (2000) Capítulo 6
- [4] P.W.N.M. van Leeuwen, C.Claver (Eds.), *Rhodium Catalyzed Hydroformylation*, *Kluwer Academic Publishers*, Dordrecht, Netherlands (2000).
- [5] J. Falbe, *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Springer Verlag, Berlin (1980).
- [6] M. Torrent, M. Sola, G. Frenking, *Chem. Rev.* 100 (2000) 439.
- [7] M. Beller, B. Cornils, C.D. Frohning, C. W. Kohlpaintner, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 104 (1995) 17.
- [8] Z. Ma, X. Liu, G. Yang, C. Liu, *Fuel Process. Technol.* 90 (2009) 1241.
- [9] R. Vargas, A. B. Rivas, J. D. Suarez, I. Chaparros, M. C. Ortega, Á. J. Pardey, C. Longo, J. J. Pérez-Torrente, L. A. Oro, *Catal. Lett.* 130 (2009) 470.
- [10] L. Wenjing, Y. Maolin, F. Haiyan, L. Ruixiang, C. Hua, *Chin. J. Catal.* 30 (2009) 577.
- [11] E. G. Kuntz, *Chemtech* 17 (1987) 570.
- [12] B. Cornils, E. Wiebus, *Chemtech* (1999) 33.
- [13] B. Cornils, E. Kuntz, *J.Organomet. Chem.* 502 (1995) 117.
- [14] B. Cornils, W.A. Hermann, R.W. Eckl, *J. Mol. Catal.* 116 (1997) 27.
- [15] B. Cornils, W.A. Hermann, *Aqueous Phase Organometallic Catalysis. Concept and Application*, Wiley-VCH, Germany (1998).
- [16] B. Cornils, W.A. Hermann, in: B. Cornils, W.A. Hermann (Eds.), *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, 2nd ed., Wiley-VCH, Weinheim (2002) 603.
- [17] M. M. Alonso, V. Guanipa, L. G. Melean, M. Rosales, A. Gonzalez, P. J. Baricelli, *Appl.Catal. A : Gen.* 358 (2009) 211.
- [18] B. Cornils, W.A. Hermann, M. Rasch, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 33 (1994) 2144.
- [19] B. Cornils, W.A. Hermann, *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, Wiley-VCH, Weinheim (2000) 29.
- [20] A.A. Dabbawala, D.U. Parmar, H.C. Bajaj, R.V. Jasra, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 282 (2008) 99.
- [21] A.A. Dabbawala, H. C. Bajaj, R. V. Jasra, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 302 (2009) 97.
- [22] J. S. Milano-Brusco, R. Schomächer, *Catal. Lett.* 133 (2009) 273. [23] B. Driessen-Hölscher, *Adv. Catal.* 42 (1998) 483.

- [24] B. Cornils, in: J. Falbe (Ed.), *New Synthesis with Carbon monoxide*, Springer, Berlin (1980) 1.
- [25] J.A. Moulijn, P.W.N.M. van Leeuwen, R.A. van Santen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 79 (1993) 201.
- [26] Y. Tokitoh, T. Higashi, K.Hino, M. Murasawa, N. Yoshimura, US Patent N° 5.118.885 (Kuraray) (1992).
- [27] M. Matsumoto, N. Yoshimura, US Patent N° 4.510.332 (Kuraray) (1985). [28] P.W.N.M. van Leeuwen, *Appl. Catal. A: Gen.* 212 (2001) 61.
- [29] P.W.N.M. van Leeuwen, E.B. Walczuk, P.C.J.Kamer, *Angew. Chem. Int. Ed.* 42 (2003) 4665.
- [30] (a) P.W.N.M. van Leeuwen, C.F. Roobeek, *J. Mol. Catal.* 31 (1985) 345; b) A. van Rooy, J.N.H. de Bruijn, C.F. Roobeek, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Organomet. Chem.* 507 (1996) 69.
- [31] K.F. Muilwijk, P.C.J. Kamer, P.W.N.M. van Leeuwen, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74 (1997) 223.
- [32] P.C.J. Kamer, A. van Rooy, G.C. Schoemaker, P.W.N.M. van Leeuwen, *Coord. Chem. Rev.* 248 (2004) 2409.
- [33] W.R. Moser, C.J. Papile, S.J. Weininger, *J. Mol. Catal.* 41 (1987) 293.
- [34] W.A. Hermann, C.W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 32 (1993) 1524.
- [35] R.M. Deshpande, S.S. Divekar, R.V. Gholap, R.V. Chaudhari, *J. Mol. Catal.* 67 (1991) 333.
- [36] Apostila interna - Elekeiroz.
- [37] D. R. Bryant, J. E. Babin, J. C. Nicholson, D. J. Weintritt, European Patent Application – Application number : 92104607.4 (1992) – Reactivation of Hydroformylation Catalysts. Applicant : Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation.
- [38] P.C.Kamer, Anais do 12th International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, Itália (2005).
- [39] T. Morita, R.M.V. Assumpção, *Manual de Soluções, Reagentes & Solventes – Padronização, Preparação e Purificação*, 2^a ed., Editora Edgard Blücher Ltda, (1972).
- [40] M.Y. Darensbourg, *Inorg. Synth.* 32 (1998) 2.
- [41] J. E. Babin, D. R. Bryant, A. M. Harrison, United States Patent – US005237106A (1993) – Reactivation of Hydroformylation Catalysts. Assignee : Union Carbide Chemicals & Plastics Technology Corporation.
- [42] Procedimento interno – Elekeiroz.
- [43] J.D.R. de Campos, *Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP* (1999).
- [44] M.F.M. Tavares, *Química Nova* 19 (1996) 173 [45] M.F.M. Tavares, *Química Nova* 20 (1997) 493.
- [46] M.F.M. Tavares, A. V. Jager, *Química Nova* 3 (2001) 363.
- [47] J.M. Sánchez, M. Hidalgo, J. Havel, V. Salvadó, *Talanta* 56 (2002) 1061.
- [48] S.K. Sharma, V.K. Srivastava, R.S. Shukla, P. A. Parikh, R. V. Jasra, *New J. Chem.* 31 (2007) 277.