

Obtenção de propenilcarbonato cíclico a partir de uréia e óxidos de metais de transição.

Manoel I. Viera de Carvalho¹ (IC), Ricardo H. Valdes^{1,2} (PQ), Daniela De Luna Martins³ (PG), O. A. C. Antunes^{3,4} (PQ), Edna S. Oliveira⁴ (TC), Frederico A. L. Silva^{1,5} (PG) Heiddy M. Alvarez^{1*} (PQ). heiddy2000@yahoo.com

¹Faculdade de Tecnologia e Ciências FTC-SSA, Salvador, Bahia, 41457-02, Brasil.

²Universidade Estadual de Feira de Santana, UEFS, Feira de Santana, Bahia, , Brasil.

³Núcleo de Pesquisas de Produtos Naturais, UFRJ, CCS, Bloco H, Rio de Janeiro, RJ 21941-590, Brasil

⁴Instituto de Química, UFRJ, CT, Bloco A, Laboratório 641, Rio de Janeiro, RJ 21945-970, Brasil.

⁵Comanche Biocombustíveis da Bahia Ltda, Simões Filho, Bahia, 42700-000, Brasil.

Palavras Chave: propenilcarbonato, uréia, óxidos metálicos, FTIR.

Introdução

Os carbonatos cíclicos são compostos muito versáteis utilizados na fabricação de fibras de poliacrilonitrila, como aditivos para combustíveis e como diluentes de poliuretanos e resinas epóxi¹.

A síntese dos carbonatos cíclicos tem sido muito estudada. Eles podem ser obtidos a partir de dióis por reação direta com: fogênio (COCl_2); tricloroacetato de alquila (Cl_3CCOR); dióxido de carbono²⁻⁴ (CO_2) ou uréia⁵ (H_2NCONH_2). Outro método utilizado é a oxidação de olefinas com CO_2 ⁶ e a transesterificação de glicol com alquilcarbonato.^{2,7}

Recentemente, Li e colaboradores⁵ testaram a atividade catalítica de vários óxidos metálicos na obtenção de carbonato de etileno a partir de uréia e etilenoglicol a altas pressões, observando que o ZnO mostrava alta atividade neste tipo de reação.

Baseados no trabalho de Li, nos propusemos estudar a atividade catalítica de diferentes óxidos de metais de transição (CuO , ZnO , Fe_2O_3 , V_2O_5) e NH_4VO_3 na obtenção de carbonato de propileno num sistema aberto, Figura 1.

A interação dos óxidos metálicos com a uréia foi estudada através da espectroscopia no infravermelho.

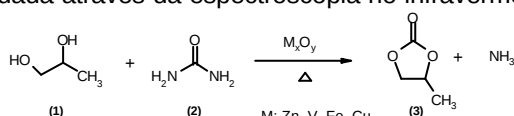


Figura 1. Obtenção de carbonato de propenila a partir do propilenoglicol, uréia e óxidos de metais de transição.

Resultados e Discussão

A reação de obtenção de carbonato de propenila foi realizada em banho de óleo controlando a temperatura entre 423 – 443K. Para cada óxido observaram-se mudanças significativas de cor, além do desprendimento de um gás, provavelmente amoníaco (NH_3).

Além dos óxidos de metais de transição, foi testado o vanadato de amônio (NH_4VO_3), já que este sal produz V_2O_5 (pentóxido de vanádio) e NH_3 por aquecimento direto, barateando o processo de produção de carbonato de propenila.

Todas as reações foram monitoradas por cromatografia gasosa. O carbonato de propenila foi identificado através da utilização de padrão de carbonato de propileno (MERCK). Na tabela I se observam alguns dos resultados parciais obtidos até a presente data.

Tabela I. Obtenção do propenilcarbonato a partir de uréia

Ent	Óxidos	T (°C)	(NH_4) $_2$ CO $_3$	Conversão (1) ^a (%)	Seletividade (3) ^a (%)
1	ZnO	168	0,048g	59	68
2	ZnO	165	-	28	19
3	NH_4VO_3	158	0,048g	50	52
4	NH_4VO_3	154	-	23	42
5	V_2O_5	154	0,048g	38	79
6	V_2O_5	161	-	39	76
7	CuO	164	0,048g	42	61
8	CuO	169	-	47	41
9	Fe_2O_3	165	0,048g	44	62
10	Fe_2O_3	168	-	76	76

^a) Análise por CG. Condições: uréia (0,3 g), propilenoglicol (0,55 mL), óxido (0,1 mmol), T= 423-443 K, t= 4h.

Conclusões

Os óxidos de metais de transição estudados foram ativos na transformação de propilenoglicol em carbonato de propenila na presença de uréia. O catalisador mais ativo foi o óxido férrico (Fe_2O_3). Um estudo mais detalhado deve ser feito com o NH_4CO_3 a fim de analisar o seu efeito sobre cada catalisador.

Agradecimentos

A FAPESB, CNPq, FAPERJ.

¹ Shaikh, A.-A.G, Sivaram, S. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 951.

² Aresta, M; Dibenedetto, A.; Nocito, F; Pastore, C. J. *Mol. Catal. A Chem.* **2006**, 257, 149.

³ Tomishige, K. Yasuda, H. Yoshida, Y. Nurunnabi, M. Li, B. Kunimori, K. *Catal. Lett.* **2004**, 95, 45.

⁴ Huang, S. Ma, J. Li, J. Zhao, N. Wei, W. Sun, Y., *Catal Comm.* **2008**, 9, 276.

⁵ Li, Q. Zhang, W. Zhao, N. Wei, W. Sun, Y. *Catal. Today* **2006**, 115, 111.

⁶ Aresta, M. Dibenedetto, A. Tommasi, I. *Appl. Organometal. Chem.* **2000**, 14, 799.

⁷ Feng, Y. X.; Yin, N.; Li, Q. F.; Wang, J. W.; Kang, M. Q.; Wang, X. K. *Catal Lett* **2008**, *121*, 97.