

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Este exemplar corresponde a  
redação final da Tese defendida  
por Flávio Teixeira da Silva e  
aprovado pela Comissão Julgadora  
13/07/87 Ulf Schuchardt

ESTUDOS DE FORMAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO DO DIFORMIA  
TO DE ETILENOGLICOL, NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE  
FORMIATO DE SÓDIO.

TESE DE MESTRADO

FLÁVIO TEIXEIRA DA SILVA

Orientador: Ulf F. Schuchardt

Abril - 1987

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais,

Maria Leonor e Manuel

## AGRADECIMENTOS

- À Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelo apoio dado para a realização deste trabalho.
- À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), pela bolsa de iniciação científica concedida.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Comissão de Aperfeiçoamento de Professores do Ensino Superior (CAPES), pelas bolsas de Mestrado concedidas.
- À Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), pelos auxílios concedidos através do Instituto de Química da UNICAMP.
- À Fundação de Tecnologia Industrial (FTI), pelo apoio concedido durante a redação deste trabalho.
- Ao Prof. Carlos Alberto Luengo, pelo cromatógrafo de condutividade térmica do Laboratório de Carvões.
- Ao Prof. Dr. Marco A. De Paoli, pela amizade e colaboração.
- Ao Prof. Dr. José Augusto Rosário Rodrigues, pelas sugestões e discussões.
- À Elsa, pela amizade e por ceder parte de seu tempo no cromatógrafo.
- Ao André, pelas sugestões e leitura deste trabalho.
- À Lucinha, pela datilografia e ajuda na montagem final deste trabalho.
- Aos amigos, que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho.
- À minha esposa, Chinca, pela revisão, carinho e incentivo.
- Ao Prof. Dr. Ulf Schuchardt pela amizade e ajuda para a realização deste trabalho.

## ÍNDICE

	pag.
I - INTRODUÇÃO .....	1
I.1 - Aspectos Gerais .....	1
I.2 - Sobre a Obtenção do Diformiato de Etilenoglicol .....	3
I.3 - Sobre a Decomposição do Diformiato de Etilenoglicol ..	10
I.4 - Sobre a Decomposição do Etilenoglicol .....	13
I.5 - Sobre a Transferência de Hidrogênio .....	16
I.6 - Sobre a Liquefação de Biomassas e Carvões Minerais ...	19
II - OBJETIVOS .....	23
III - PARTE EXPERIMENTAL .....	25
III.1 - Aparelhagem Utilizada .....	25
1.1 - Síntese do Diformiato de Etilenoglicol .....	25
1.2 - Destilação a Vácuo .....	25
1.3 - Extração Líquido-Líquido .....	26
1.4 - Reações de Decomposição .....	26
1.5 - Coleta de Gases .....	27
1.6 - Cromatografia Gasosa .....	27
1.7 - Medidas Espectroscópicas .....	27
III.2 - Material .....	28
III.3 - Procedimentos .....	28
3.1 - Síntese do Diformiato de Etilenoglicol (Método 1) .....	28
3.2 - Síntese do Diformiato de Etilenoglicol (Método 2) .....	30

	pag.
3.3 - Métodos de Separação do Di- e Monoformiato de Etilenoglicol .....	31
3.3.1 - Destilação Fracionada .....	31
3.3.2 - Cromatografia Líquida .....	31
3.3.3 - Reação com Hidreto de Cálcio .....	32
3.3.4 - Extração Líquido-Líquido .....	32
3.4 - Preparação dos Reagentes Utilizados nas Reações .....	33
3.4.1 - Ácido Fórmico .....	33
3.4.2 - Etilenoglicol .....	33
3.4.3 - Tolueno .....	33
3.4.4 - Formiato de Sódio .....	34
3.5 - Reações de Decomposição do Etilenoglicol e do Diformiato .....	34
3.6 - Análise dos Gases .....	35
3.6.1 - Método para Determinar a Composição da Mistura Gasosa .....	36
3.7 - Análise dos Líquidos .....	38
3.8 - Avaliação da Precisão das Medidas .....	40
IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
IV.1 - Obtenção do Diformiato de Etilenoglicol .....	42
1.1 - Esterificação do Etilenoglicol .....	42
1.2 - Separação do Diformiato de Etilenoglicol .....	44
IV.2 - Reações de Decomposição do Etilenoglicol .....	46
2.1 - Reações na Ausência de Formiato de Sódio .....	46
2.2 - Reações na Presença de Formiato de Sódio .....	57

	pag.
IV.3 - Reações de Decomposição do Diformiato de Etilenoglicol .....	81
3.1 - Considerações Gerais .....	81
3.2 - Reações na Ausência de Formiato de Sódio .....	82
3.3 - Reações na Presença de Formiato de Sódio .....	97
3.4 - Outros Aspectos Observados nas Reações de Decomposição do Diformiato de Etilenoglicol .....	114
V - CONCLUSÕES .....	117
VI - BIBLIOGRAFIA .....	120
VII - ANEXOS .....	127

## GRÁFICOS

	pag.
GRÁFICO 1 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 60 min .....	47
GRÁFICO 2 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 350°C .....	54
GRÁFICO 3 - Porcentagem molar do etilenoglicol convertido na presença e ausência de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 15, 30 e 60 min .....	58
GRÁFICO 4 - Porcentagem molar do etilenoglicol convertido na presença e ausência de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 250, 300 e 350°C .....	59
GRÁFICO 5 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 15 min .....	61
GRÁFICO 6 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 30 min .....	65
GRÁFICO 7 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 60 min .....	68
GRÁFICO 8 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 250°C .....	69

GRÁFICO 9 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 300°C .....	71
GRÁFICO 10 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 350°C .....	72
GRÁFICO 11 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função da temperatura, na presença de formiato de sódio, com 15 min .....	74
GRÁFICO 12 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função da temperatura, na presença de formiato de sódio, com 30 min .....	75
GRÁFICO 13 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função da temperatura, na presença de formiato de sódio, com 60 min .....	76
GRÁFICO 14 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 250°C .....	78
GRÁFICO 15 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 300°C .....	79
GRÁFICO 16 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 350°C .....	80
GRÁFICO 17 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol	



	convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio em função da temperatura , para as reações com 15 min .....	83
GRÁFICO 18 -	Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio em função da temperatura , para as reações com 30 min .....	84
GRÁFICO 19 -	Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio em função da temperatura , para as reações com 60 min .....	85
GRÁFICO 20 -	Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 250°C .....	91
GRÁFICO 21 -	Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 300°C .....	92
GRÁFICO 22 -	Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função da temperatura, na ausência de formiato de sódio, com 30 min .....	94
GRÁFICO 23 -	Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função do tempo, na ausência de formiato de sódio, a 300°C .....	96
GRÁFICO 24 -	Porcentagem molar do diformiato de etilenoglicol convertido na presença e ausência de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 15, 30 e 60 min .....	98
GRÁFICO 25 -	Porcentagem molar do diformiato de etilenoglicol convertido na presença e ausência de formiato	

	to de sódio em função do tempo, para as reações a 250 e 300 <sup>o</sup> C .....	99
GRÁFICO 26	- Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 15 min .....	102
GRÁFICO 27	- Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função da temperatura , para as reações com 30 min .....	103
GRÁFICO 28	- Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 250 <sup>o</sup> C .....	106
GRÁFICO 29	- Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio, em função do tempo, para as reações a 300 <sup>o</sup> C .....	107
GRÁFICO 30	- Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função da temperatura, na presença de formiato de sódio, com 15 min .....	109
GRÁFICO 31	- Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função da temperatura, na presença de formiato de sódio, com 30 min .....	110
GRÁFICO 32	- Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 250 <sup>o</sup> C .....	112
GRÁFICO 33	- Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 300 <sup>o</sup> C .....	113

## TABELAS

	pag.
TABELA 1 - Condições testadas para a destilação a vácuo do diformiato de etilenoglicol, no processo de purificação .....	127
TABELA 2 - Fatores de correção para os gases, relativos ao benzeno .....	127
TABELA 3 - Condições de operação usadas na análise dos líquidos por CG .....	128
TABELA 4 - Fatores de correção para os líquidos, relativos a acetona .....	128
TABELA 5a - Reprodutibilidade das medidas cromatográficas dos gases .....	129
TABELA 5b - Reprodutibilidade das medidas cromatográficas dos líquidos .....	130
TABELA 6a - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Massa dos reagentes introduzidos nos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação .....	131
TABELA 6b - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Volume dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação .....	132
TABELA 7a - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Quantidade molar de etilenoglicol decomposto e dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação .....	133
TABELA 7b - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Porcentagem molar dos produtos formados, em função da temperatura e	

	pag.
do tempo de reação .....	134
TABELA 8 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 250°C durante 60 min .....	135
TABELA 9 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300°C durante 30 min .....	135
TABELA 10 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300°C durante 60 min .....	136
TABELA 11 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 350°C durante 15 min .....	136
TABELA 12 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 350°C durante 30 min .....	137
TABELA 13 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 350°C durante 60 min .....	138
TABELA 14a - Reações de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Massa dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave (em massa), em função da temperatura e do tempo de reação .....	139
TABELA 14b - Reações de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Volume dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação .....	140
TABELA 15a - Reações de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Quantidade molar de etilenoglicol convertido e dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação..	141

TABELA 15b	- Reações de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Porcentagem molar dos produtos formados, em função da temperatura e do tempo de reação .....	142
TABELA 16	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C durante 15 min .....	143
TABELA 17	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C durante 30 min .....	144
TABELA 18	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C durante 60 min .....	145
TABELA 19	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C durante 15 min .....	146
TABELA 20	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C durante 35 min .....	147
TABELA 21	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C durante 60 min .....	148
TABELA 22	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 350°C durante 15 min .....	149
TABELA 23	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 350°C durante 30 min .....	150
TABELA 24	- Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 350°C durante 60 min .....	151
TABELA 25	- Reações de decomposição do diformiato de etile-	

	noglicol, na ausência de formiato de sódio. Massa dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação .....	152
TABELA 26a	- Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Quantidade molar de diformiato convertido e dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação .....	153
TABELA 26b	- Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Porcentagem molar dos produtos formados, em função da temperatura e do tempo de reação.....	154
TABELA 27	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 250 <sup>o</sup> C durante 15 min .....	155
TABELA 28	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 250 <sup>o</sup> C durante 30 min .....	156
TABELA 29	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 250 <sup>o</sup> C durante 60 min .....	157
TABELA 30	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 275 <sup>o</sup> C durante 15 min .....	158
TABELA 31	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 275 <sup>o</sup> C durante 30 min .....	159
TABELA 32	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300 <sup>o</sup> C durante 15 min .....	160
TABELA 33	- Balanço de massa. Reação de decomposição do di -	

	formiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300 <sup>o</sup> C durante 30 min .....	161
TABELA 34	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300 <sup>o</sup> C durante 60 min .....	162
TABELA 35a	- Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Massa dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação .....	163
TABELA 35b	- Quantidade de formiato de sódio não recuperado nas reações de decomposição do diformiato .....	164
TABELA 36a	- Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Quantidade molar do diformiato convertido e dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação .....	165
TABELA 36b	- Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Porcentagem molar dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação .....	166
TABELA 37	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250 <sup>o</sup> C durante 15 min .....	167
TABELA 38	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250 <sup>o</sup> C durante 30 min .....	168
TABELA 39	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250 <sup>o</sup> C durante 60 min .....	169
TABELA 40	- Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300 <sup>o</sup> C durante 15 min .....	170

TABELA 41 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio, a 300°C durante 30 min .....	171
TABELA 42 - Outras reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol. Massa dos reagentes e dos compostos retirados da autoclave, em função das condições de reação .....	172
TABELA 43 - Outras reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol. Quantidade molar do diformiato convertido e dos compostos formados, em função das condições de reação .....	172
TABELA 44 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C durante 60 min, com o sistema de autoclave pré-aquecido à 100°C .....	173
TABELA 45 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de piche a 300°C durante 60 min.....	174



## ESPECTROS E CROMATOGRAMAS

		pag.
ESPECTRO 1	Produto final da esterificação do etilenoglicol com ácido fórmico .....	175
ESPECTRO 2	Amostra do diformiato de etilenoglicol eluído em coluna empacotada com sílica gel .....	176
ESPECTRO 3	Diformiato de etilenoglicol após extração líquido-líquido e destilação à vácuo .....	177
CROMATOGRAMA 1	Gases produzidos na reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 275°C, 15 min. Coluna Porapak-Q de 4,5 m x 1/8" .....	178
CROMATOGRAMA 2	Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C, 60 min. Compostos presentes na fase contendo o etilenoglicol e separados na coluna Porapak-Q de 1,5 m x 1/8" .....	179
CROMATOGRAMA 3	Líquidos formados na decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C, 60 min. Coluna Porapak - Q de 1,5 m x 1/8" .....	180
CROMATOGRAMA 4	Líquidos formados na decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C, 60 min. Coluna SP-2330 de 3,0 m x 1/8" .....	181

## SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

Me <sub>2</sub> CO	-	Acetona
MeOH	-	Metanol
EtOH	-	Etanol
EG	-	Etilenoglicol
EG <sub>i</sub>	-	Etilenoglicol inicial
DEG	-	Dietilenoglicol
DF	-	Diformiato de etilenoglicol
MF	-	Monoformiato de etilenoglicol
ØCH <sub>3</sub>	-	Tolueno
Crom	-	Cromatograma
<sup>1</sup> H-RMN	-	Ressonância Magnética nuclear de próton
<sup>13</sup> C-RMN	-	Ressonância Magnética nuclear de carbono 13
IV	-	Espectroscopia Infravermelho
CG	-	Cromatografia Gasosa
P	-	Pressão
T	-	Temperatura
eq	-	equação
ex	-	exemplo
1 bar	-	10 N/cm <sup>2</sup> = 0,1 MPa

ESTUDOS DE FORMAÇÃO E DECOMPOSIÇÃO DO DIFORMIATO DE ETILENOGLICOL,  
NA PRESENÇA E AUSÊNCIA DE FORMIATO DE SÓDIO

Autor: Flávio Teixeira da Silva  
Orientador: Ulf Friedrich Schuchardt

Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas  
C. Postal 6154 - 13081 - Campinas - SP  
Abril - 1987

O diformiato de etilenoglicol foi obtido pela esterificação do etilenoglicol com excesso de ácido fórmico e remoção da água formada, por mistura azeotrópica com um solvente orgânico. Os rendimentos obtidos com benzeno, tolueno e diclorometano, em presença de ácido p-toluenosulfônico como catalisador, foram insatisfatórios, mesmo com ácido fórmico 98%. Com éter diisopropílico e ácido fórmico comercial 80% observamos 100% de conversão de etilenoglicol e rendimentos de 90% em diformiato. A purificação do diformiato por destilação fracionada, cromatografia líquida e reação com hidreto de cálcio não foi possível. A extração líquido-líquido com água e posterior destilação a vácuo forneceu o diformiato seco com pureza mínima de 98%.

Estudamos a decomposição do etilenoglicol em tolueno, na presença e ausência de formiato de sódio, entre 250 e 350°C, durante 15, 30 e 60 min. Na ausência do íon formiato a conversão máxima a 300°C foi de 1,6% e a 350°C de 9,3%. Água foi produzida como produto principal, na proporção de 1:1 em relação ao etilenoglicol convertido. A presença do íon formiato acelerou fortemente a conversão do etilenoglicol. A 250°C e 350°C sua conversão foi cerca de 30 e 10 vezes maior, respectivamente. Constatamos a formação de etanol, metanol, dióxido e monóxido de carbono, hidrogênio e hidrocarboneto leves em maior quantidade, além da formação de monoxo e diformiato e de dietilenoglicol.

A decomposição do diformiato de etilenoglicol em tolueno, foi estudada na presença e ausência de formiato de sódio entre 250° e 300°C, durante 15, 30 e 60 min. Constatamos, que a 300°C 100% de conversão foram alcançados após 30 min na presença e 90% após 60 min na ausência do íon formiato. O principal composto formado foi o monoformiato, gerado pela hidrólise de seu precursor, mas foram detectados ainda monóxido e dióxido de carbono, água e etileno. Formaram-se também hidrogênio e a 300°C etilenoglicol, etanol e etano. Constatamos que o formiato de sódio catalisa fortemente as reações de hidrólise e de gás d'água.

Pelos balanços de massa verificamos que, em geral, as reações de decomposição são acompanhadas de polimerização em maior ou menor grau. As possíveis reações envolvidas nos processos estudados são discutidos, com base na quantidade dos produtos obtidos e nos balanços de massa.

Studies on the Formation and Decomposition of Ethyleneglycol  
Diformate in the Presence and Absence of Sodium Formate

Author: Flávio Teixeira da Silva  
Supervisor: Ulf F. Schuchardt

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas  
C. Postal 6154 - 13.081 - Campinas - SP  
April 1987

Ethyleneglycol diformate was obtained by esterification of ethyleneglycol with an excess of formic acid using an azeotropic mixture with organic solvent to remove the water. The yields obtained with benzene, toluene and dichlorometane as reaction solvents, in the presence of p-toluenesulfonic acid as a catalyst, were unsatisfactory, even using 98% formic acid. With diisopropylether and commercial 80% formic acid we obtained 100% conversion of ethyleneglycol and 90% yield of the diformate. The purification of the diformate by fractional distillation, liquid chromatography, or reaction with calcium hydride was not possible. Liquid-liquid extraction with water followed by vacuum distillation furnished the dry diformate with a minimum purity of 98%.

The decomposition of ethyleneglycol was studied in toluene, in the presence and absence of sodium formate, between 250°C and 350°C for 15, 30 and 60 min. In the absence of sodium formate, the maximum conversion was 1.6% at 300°C and 9.3% at 350°C. The principal product was water in a proportion of 1:1 to the converted ethyleneglycol. The presence of the formate ion strongly accelerated the conversion. At 250°C and 350°C its conversion was approximately 30 and 10 times higher respectively. The formation of ethanol, methanol, carbon dioxide and monoxide, hydrogen and light hydrocarbons was observed in lower quantities, besides the formation of ethyleneglycol mono- and diformate.

The decomposition of ethyleneglycol diformate was studied in toluene in the presence and absence of sodium formate between 250°C and 300°C for 15, 30 and 60 min. 100% of conversion was observed after 30 min at 300°C in the presence and 90% after 60 min at 300°C in the absence of sodium formate. The principal product, formed by hydrolysis of its precursor, was the monoformate, but carbon monoxide and dioxide, water and ethylene were also detected. At 300°C hydrogen, ethyleneglycol, ethanol and ethane were also formed. Sodium formate strongly catalyzed the hydrolysis reactions and the water-gas shift reaction. It was verified through mass balances that, in general, the decomposition reactions are accompanied by polymerization to smaller and larger extents. The possible reactions involved in the processes are discussed based on the quantities of the products obtained and on the mass balances.

## I. INTRODUÇÃO

### I.1 - Aspectos Gerais

Os processos de liquefação de biomassas produzem uma mistura oleosa composta por substâncias de menor peso molecular resultantes da degradação de seus componentes, isto é, da lignina, das hemiceluloses e da celulose. A conversão dos polissacarídeos produz ácido acético, ácido oxálico, ácido propiônico, furfural e outros compostos de baixo peso molecular, solúveis em água e os produtos de conversão das ligninas são, principalmente, compostos aromáticos, fenólicos e ácidos carboxílicos em menor quantidade (1).

Vários sistemas redutores tem sido usados para este fim, incluindo a aplicação direta de hidrogênio molecular, monóxido de carbono/água, monóxido de carbono/água/base e formiato de diversos metais, incluindo os de transição (2-14).

Mostramos que vários materiais lignocelulósicos podem ser transformados em óleos pesados com bons rendimentos, quando reagidos em suspensão aquosa com monóxido de carbono, na presença de cal virgem (2). Da mesma forma, Matos e Schuchardt (3-5) mostraram que o bagaço de cana pode ser liquefeito empregando-se formiato de sódio em substituição ao monóxido de carbono e a base. Estes autores (6,7), mostraram que o sistema de reação formiato de sódio/gás inerte apresenta vantagens, quando comparado com os sistemas monóxido de carbono/base ou base/gás inerte, para a liquefação direta do bagaço de cana. Usando formiato eles obtiveram conversões superiores e melhores rendimentos de óleo pesado, operando-se em temperaturas mais brandas. Os estudos realizados com celulose purificada e com lignina

proveniente da hidrólise ácida de celulose, indicaram que os ácidos carboxílicos não extraíveis, originam-se principalmente da parte celulósica e que os produtos da conversão da lignina podem ser retirados para a fase orgânica, em clorofórmio, com rendimentos superiores a 90% (15). Schuchardt (16), mostrou ainda a ação redutora do formiato, comparando os resultados das reações na presença deste íon, com a hidrólise alcalina do bagaço de cana. Neste trabalho foram obtidos óleos pesados com até 60% de rendimento e peso molecular médio em torno de 300, com uma relação hidrogênio/carbono (H/C) de cerca de 1,3 contra 1,1 a 1,2 na hidrólise alcalina, a qual ainda proporcionou rendimentos inferiores em óleo pesado. As diferenças nas relações H/C para as duas reações mostram a ação redutora do formiato neste tipo de sistema, onde é fundamental a transferência de hidrogênio.

Estes trabalhos mostram a maior eficiência do sistema formiato/água para biomassas, sobre os outros sistemas redutores, porém não elucidam como este íon age nestas reações. Para tal, Schuchardt (17) estudou a formação e decomposição dos íons formiato nas condições usadas para a liquefação da biomassa. Neste trabalho estudou também a influência de compostos orgânicos e a sua possível participação na reação de monóxido de carbono com bases, onde foi constatado que compostos orgânicos oxigenados facilitam a decomposição dos formiatos. Por outro lado, a transferência de hidrogênio para o composto orgânico, foi somente observada para o álcool furfurílico. Como foi obtida uma variedade muito grande de produtos, não foi possível postular um mecanismo, o que mostra que nas condições de liquefação prevalecem "reações não estequiométricas", ou seja, não há reações paralelas e consecutivas simples, mas uma grande va-

riedade de diferentes reações que são influenciadas pelos reagentes e produtos formados.

Entretanto, no início de nossos trabalhos acreditávamos que o íon formiato interagia com a biomassa formando um éster intermediário, o qual, em seguida sofria uma reação redox, eliminando dióxido de carbono e transferindo seu hidrogênio para o composto aceptor. Assim, reagimos vários compostos modelo da celulose, como glicose e polióis, além dos formiatos destes últimos, nas condições empregadas na liquefação de biomassas (2,7), porém os produtos, obtidos formaram uma mistura complexa, não permitindo esclarecer os mecanismos de sua formação, nem fechar o balanço de massa. Com a finalidade de simplificar o sistema reacional, foram estudadas as reações de etilenoglicol e seu diformiato em meio aprótico, em presença e ausência de formiato de sódio, usando tolueno como solvente (18,19). Conseguimos esclarecer nestes sistemas os mecanismos de transferência de hidrogênio do formiato para o etilenoglicol, obtendo como produtos etanol, metanol, etano, metano e outros.

## I.2 - Sobre a Obtenção do Diformiato de Etilenoglicol

Os ésteres carboxílicos são preparados, em geral, pela reação do álcool com o ácido carboxílico ou com os seus derivados, tais como, nitrilas, amidas ou cloretos de ácido (20).

Como primeiro membro da série homóloga dos ácidos orgânicos, o ácido fórmico apresenta propriedades físicas e químicas diferentes dos demais, e por isso não produz bons resultados frente aos métodos usuais de síntese de ésteres. O uso de seus derivados para este propósito nem sempre é possível, pelos motivos abaixo: o

anidrido fórmico é instável à temperatura ambiente (21,22) e foi caracterizado somente em 1979 por espectroscopia nuclear de próton ( $^1\text{H}$ -RMN) e de carbono 13 ( $^{13}\text{C}$ -RMN), ambos a  $-40^\circ\text{C}$ , além de espectroscopia infravermelho (IV) a  $-78^\circ\text{C}$  (23); o anidrido misto dos ácidos fórmico e acético foi utilizado há muitos anos na síntese de formiatos (24), porém os produtos são contaminados com acetatos (25); o cloreto de formila é estável apenas por poucas horas, a  $-60^\circ\text{C}$  (26); e as reações de álcool com formamida não são apropriadas para uso geral em laboratório, uma vez que esta é obtida pela reação de monóxido de carbono com a amônia liberada nas reações de esterificação de álcoois com amidas superiores (27), ou pela reação entre ácido sulfúrico com ácido cianídrico, que além de ser bastante exotérmica requer longo tempo de reação (28).

Vários processos não convencionais tem sido propostos. A inserção de monóxido de carbono ao grupo hidroxila dos álcoois, sob pressão, é comentada na Enciclopédia de Química Técnica de Ullmann (29) e outros caminhos tem sido descritos para a obtenção de ésteres fórmicos de álcoois simples, originando uma série de patentes e artigos (30-38). No conjunto, são reportadas a decomposição de complexos organometálicos envolvendo formiatos, a obtenção via gás de síntese, até a esterificação direta do ácido fórmico com álcoois.

O nosso interesse está particularmente voltado para os processos de obtenção dos ésteres fórmicos do etilenoglicol, mais precisamente o diformiato, o qual pode ser obtido por reações similares às descritas para os formiatos de álcoois simples. Em 1946, Bartlett (39) patenteou um processo de obtenção de mono- e diformiato de etilenoglicol, por tratamento do álcool com monóxido de carbo



no, em autoclave. Usou como catalisador sais de metais alcalinos ou alcalinos-terrosos, ou um alcóxido destes metais. As pressões usadas variam entre 200 e 400 bar, com temperaturas mantidas entre 70 e 100°C, durante 5,5 h. Entretanto, informações sobre conversão e rendimento não são descritas nesta patente.

Fleming (40) obteve diformiato de etilenoglicol oxidando dioxano, com oxigênio puro ou ar, em solução de ciclopentano. Empregou acetato de cobalto (II) como catalisador em quantidades inferiores a 1%, em relação à massa de dioxano, a 100-150°C e 24,1 - 34,5 bar, durante 5 a 10 h em batelada e 10 a 60 min em processo contínuo.

Guest e Kiff (41) obtiveram ésteres fórmicos e acéticos oxidando poliéteres, na presença de metais pesados. Os formiatos foram obtidos por oxidação de trietilenoglicolmonoetiléter, com ar, e uma solução contendo 6% de naftenato de cobalto. A reação foi efetuada em um reator a 100°C e 10,3 bar, por 5 h, e posterior elevação da temperatura à 135°C por 2 h adicionais. A destilação convencional rendeu 29% de diformiato de etilenoglicol, 9% de monoformiato de etilenoglicol, 23% de monoformiato de dietilenoglicol, 15% do glicol que não reagiu e 8,5% de compostos de alto ponto de ebulição.

Rakhmankulov et al. (42) prepararam monoformiato de etilenoglicol tratando 1,3-dioxolano com um hidroperóxido na presença de haletos metálicos, como catalisadores. O processo foi aperfeiçoado usando-se uma parte de hidroperóxido de cumeno para 4 a 8 partes de dioxolano e 10 a 30% de brometo de cobre (I), entre 60 e 80°C. Em outros trabalhos os autores (43,44) descrevem a oxidação de 1,3-dioxolano pelo sistema água oxigenada - ferro (II)-ferro (III) pro-

duzindo o monoformiato de etilenoglicol. A reação se processa entre 5 e 10°C formando o monoéster com 55% de rendimento sobre aproximadamente 40% de conversão da 1,3-dioxolona (44).

Bartlett et al. (45) e Kearns (46) produziram quantitativamente diformiato de etilenoglicol a partir da clivagem foto-oxidativa do p-dioxeno. Schaap (47) estudou esta reação pela adição de oxigênio singlete em uma solução 0,1 M de p-dioxeno, à -78°C. Este procedimento levou ao intermediário cis-1,4,5,6-tetraoxabicyclo [4,2,0]octano, que sofre decomposição térmica, a 60°C, produzindo o diformiato de etilenoglicol com rendimento quantitativo.

Kao e Sheng (30,31) obtiveram formiato de 2-bromoetila, 1,2-dibromoetano e pequenas quantidades de diformiato de etilenoglicol, através da decomposição térmica do diformiato de bis(2-bromoetil)telúrio, em atmosfera de nitrogênio entre 100 e 200°C.

Koinuma et al. (48,49) produziram monoformiato, diformiato e carbonato de etilenoglicol na proporção aproximada de 4:1:2, reagindo óxido de etileno, hidrogênio e dióxido de carbono, na presença do catalisador de Wilkinson  $[RhCl(PPh_3)_3]$ . A reação foi feita em uma autoclave de aço inóx de 100 ml com 20 ml de óxido de etileno, 40 bar de dióxido de carbono e 40 bar de hidrogênio a 100°C por 40 h.

Greskam (32) reagiu monóxido de carbono e hidrogênio (1:1) a 184-242°C e 3000 bar, em presença de água e 0,035 g de acetato de cobalto (II) e obteve uma mistura com principalmente o diformiato de etilenoglicol e triformiato de glicerina. Com monóxido de carbono e hidrogênio na proporção de 2:1 a 225-246°C os mesmos produtos são obtidos, juntamente com ésteres de baixo ponto de ebulição, como os formiatos de etila e propila. O autor descreve, ainda,

a utilização de outros catalisadores, tais como, naftenato de manganês, cromito de cobre, zinco e manganês ou acetato de zinco. Além desta, algumas outras patentes descrevem a obtenção de formiatos do etilenoglicol via gás de síntese, empregando-se monóxido de carbono e hidrogênio (1:1) na presença de complexos carbonílicos de cobalto e ródio. Assim, Walker et al. (33) obtiveram uma mistura contendo principalmente monoformiato de etilenoglicol e formiato de metila, reagindo estes gases com uma solução de complexos de dicarbonilródio, 2-hidroxipiridina e formiato de césio, em glicoldimetiléter a 220°C e 420-506 bar. Com este tipo de catalisador, Cawse (34) obteve principalmente etilenoglicol e metanol, com pequenas quantidades de formiato de metila e monoformiato de etilenoglicol pela hidrogenação de monóxido de carbono ou ainda de uma mistura de monóxido e dióxido de carbono a 190-220°C e 1240 bar. Keim et al. (35) obtiveram os mesmos compostos a 230°C e 2000 bar, usando tolueno e N-metilpirrolidona como solventes, sendo o monoformiato de etilenoglicol um sub-produto com rendimentos de 1,1 a 2,7%. Finalmente, Wilkinson et al. (50) produziram o monoformiato de etilenoglicol com 60% de seletividade a 150°C e pressão inicial de 130 bar, empregando dicobaltooctacarbonilo como catalisador e dietilenoglicoldimetiléter como solvente.

Em todos os trabalhos citados ficou bastante claro que ou os rendimentos em diformiato de etilenoglicol são baixos, ou as condições bastante severas, ou utilizou-se catalisadores organometálicos sensíveis ao oxigênio do ar. Portanto, procuramos um processo de obtenção mais viável a nível de laboratório para a síntese deste éster.

Mas recentemente, Romanova et al. (51) sintetizaram

monoésteres do etilenoglicol por reação dos sais do ácido carboxílico e etilenocloridrina, na presença de trimetilamina. O rendimento para os monoésteres dos ácidos alifáticos encontraram-se entre 88 e 94% com tempo de reação de 1,5 a 2 h a 130°C. Excessão foi observada para o monoformiato que apresentou um rendimento em torno de 50%, reforçando a dificuldade de se obter ésteres com o primeiro membro da série homóloga dos ácidos carboxílicos.

Para a síntese dos diésteres empregaram dois métodos diferentes. Reagiu-se o etilenoglicol, no primeiro, com o ácido carboxílico na presença de ácido sulfúrico e no segundo com haletos do ácido orgânico em éter etílico, na presença de piridina como acceptor de ácido clorídrico. Dos ésteres obtidos pelo primeiro método o que apresentou maior rendimento foi o diformiato de etilenoglicol com 45%. Segundo os autores o segundo método apresentou resultados superiores para os dois únicos cloretos de ácido testados (os cloretos dos ácidos acético e isopropilênico com 50 e 63%, respectivamente). Entretanto, não é possível obter o diformiato de etilenoglicol pelo segundo método, tendo em vista a instabilidade do cloreto de formiato. De qualquer forma, a utilização de ácido sulfúrico nas reações de esterificação de álcoois com ácido fórmico não é conveniente. Como catalisador o ácido sulfúrico é desnecessário, pois o fórmico é relativamente forte e age como tal. Além disto, o ácido sulfúrico não deve ser usado para remover a água formada durante a reação, pois decompõe o ácido fórmico para monóxido de carbono e água (20,38).

Deve ser salientado, ainda, que para o diformiato de etilenoglicol estes autores obtiveram um rendimento de somente 45 % na esterificação, enquanto Lato (36) em 1965 obteve o diformiato com 87,9%, empregando diclorometano para remover a água produzida duran

te a reação. Romanova et al. (51) deixaram de considerar em seu trabalho que na esterificação com cloreto de ácido eles usam um aceptor de ácido clorídrico (piridina), enquanto que na esterificação direta, a água produzida não é retirada, pois o ácido sulfúrico foi empregado em quantidades catalíticas e o equilíbrio, consequentemente, não é deslocado no sentido da formação do éster. Talvez por isso que o rendimento encontrado por Lato (36) seja praticamente o dobro. Por outro lado, o rendimento obtido por este autor nos parece muito elevado e difícil de reproduzir, pois o uso de diclorometano não fornece resultados muito satisfatórios. Isto porque o emprego deste composto para a extração de água não é muito eficiente, uma vez que forma um azeótropo ternário, contendo somente 1,5% de água (que entra em ebulição a 38,1°C (38). Adicionalmente a água e o ácido fórmico formam um azeótropo destilando a 107,2°C e com 77,4% de ácido fórmico (52), o que traz dificuldades para o processo, pois este ácido é arrastado em grandes quantidades.

De qualquer forma os dados contidos na literatura até 1979 são insatisfatórios para a síntese de mono- e diformiato de etilenoglicol, no laboratório. Em 1980, Werner (37) patenteou um processo em que ésteres e amidas de ácidos carboxílicos alifáticos são preparados pela reação de ácidos e álcoois ou aminas, com concomitante remoção da água por destilação azeotrópica, empregando éter diisopropílico como solvente. Segundo Werner (38) a mistura azeotrópica binária formada entre o éter e a água, tem ponto de ebulição de 61,4°C contém 3,6% de água. O éter em questão apresenta boa separação da fase aquosa e não forma azeótropo ternário com o ácido fórmico. Consequentemente, a quantidade do ácido arrastada com a água é extremamente pequena. O rendimento para o diformiato de etilenogli-

col foi descrito como 74,1% (38), valor considerado bastante realista frente a outros encontrados na literatura.

Quanto à purificação do diformiato de etilenoglicol (p.e. de 198,3°C) por destilação esta torna-se bastante difícil, uma vez que o monoformiato (p.e. de 180°C) e o etilenoglicol (p.e. 174°C) tem pontos de ebulição bastante próximos. Este problema é agravado pela possível decomposição do diformiato de etilenoglicol para monoformiato, durante a destilação (53). A separação e purificação de etileno- e propilenoglicol dos seus respectivos ésteres tem sido motivo de várias patentes (54-57), onde o método empregado é a destilação azeotrópica. Em nosso trabalho encontramos um novo caminho que julgamos mais simples e prático e que não é descrito na literatura.

### I.3 - Sobre a Decomposição do Diformiato de Etilenoglicol

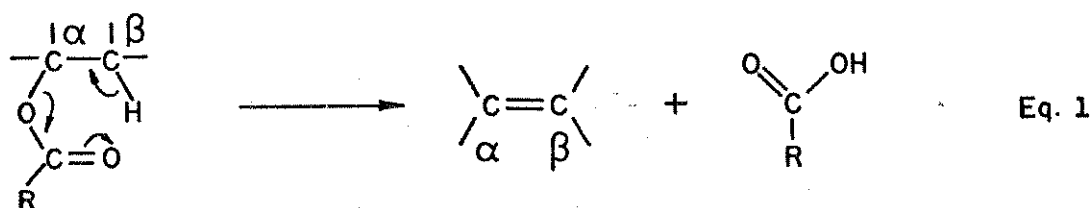
Sabe-se pouco sobre a decomposição térmica do diformiato de etilenoglicol. O primeiro artigo data de 1874 (58) e é o único trabalho sistemático publicado até hoje. Segundo o autor, o diformiato em sistemas fechados a 220-240°C se decompõe para monóxido de carbono, dióxido de carbono e etileno em quantidades aproximadas de 1:1:1. Forma-se, também, água que reage com o diformiato produzindo monoformiato, etilenoglicol e ácido fórmico, sendo estes dois últimos detectados em pequenas quantidades.

De 1930 a 1979 foram publicados vários artigos sobre a decomposição térmica de ésteres simples (59 - 68). Em 1939, Makens e Eversoles (61) estudaram a cinética da pirólise de formiato de etila para etileno e ácido fórmico, que nas condições de rea-

ção decompõe-se formando dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogênio, água e formaldeído. Em 1943, Anderson e Rowley (64), numa extensão do trabalho anterior, estudaram a decomposição térmica dos formiatos de n-propila e isopropila, obtendo propeno e ácido fórmico, que se decompõe para os mesmos produtos citados anteriormente. Em 1954, Blades (65) pirolizou formiato de etila e isopropila, encontrando apenas as respectivas olefinas e ácido fórmico, sem a posterior decomposição deste, o que pode ser explicado pelo tempo de contato curto, uso de pressão reduzida e diluição dos formiatos em tolueno. Em 1957, Trotman-Dickenson et al. (66) complementaram o estudo de Blades (65) pirolizando t-butilformiato. Foi observado que a decomposição é de 1ª ordem com a formação de isobuteno e ácido fórmico a 230 e 300°C. O mecanismo aceito foi proposto por Hurd e Blunck (60) que postularam um intermediário cíclico de seis membros, através da formação de uma ponte entre o hidrogênio ligado ao carbono  $\beta$  e o oxigênio carbonílico do grupo éster. Entretanto, até 1954 alguns autores sustentavam que a natureza do mecanismo era molecular (62), enquanto outros consideravam-no radicalar (59,63). Neste mesmo ano, Blades (65) publicou um artigo que define o mecanismo como um processo molecular, o que foi confirmado em 1957 por Trotman-Dickenson et al. (66), na pirólise do t-butilformiato.

A partir de então, foram publicados vários trabalhos sobre a decomposição térmica de ésteres, destacando-se os desenvolvidos por Taylor (67,68). Segundo este autor, o mecanismo de decomposição de ésteres é um processo cíclico concertado. O oxigênio carbonílico e o hidrogênio  $\beta$  são aproximadamente cis-coplanares e a natureza concertada do processo é afetada por todas as funções que constituem o anel de seis membros. A seguir (Equação 1) é apresenta

do o mecanismo em uma etapa proposto por Taylor (68).



Neste mesmo ano de 1979, uma patente japonesa (69) descreve a obtenção de compostos carbonílicos através da decomposição de ésteres fórmicos a 200-450°C na presença de zinco, cobre, níquel ou seus óxidos. Como exemplo é dado a obtenção de pentanona-3 com 63% de rendimento a partir de formiato de pentanol-3, a 420°C, com 98% de conversão. Outra patente japonesa de 1980 (70) reporta a descarbonilação térmica de ésteres fórmicos para álcoois, quando aquecidos em fase líquida na presença de formamida, acetamida ou derivados de pirrolidona. A reação por ex. de formiato de metila produz 96,7% de monóxido de carbono e 87,0% de metanol, sendo formados como sub-produtos, dióxido de carbono (1,0%) e hidrogênio (1,3%). Nestas patentes não encontramos exemplos sobre a decomposição de diformiato de etilenoglicol, porém, é claro que a descarbonilação de ésteres para álcoois não obedece ao mecanismo proposto por Taylor, sugerindo que a decomposição de formiatos deve ser melhor estudada. Por outro lado, não conhecemos detalhes destas patentes e acreditamos que a descarbonilação observada na última (70) seja decorrente da hidrólise do formiato de etila e da decomposição do ácido fórmico, gerado, monóxido de carbono e água que é consumida novamente na hidrólise e portanto pouco observada entre os produtos. Todavia, não



é de nosso conhecimento nenhum trabalho onde o carbono  $\beta$  sustente outro grupo éster, como no diformiato de etilenoglicol.

#### I.4 - Sobre a Decomposição do Etilenoglicol

As reações de decomposição do etilenoglicol tem sido descritas em diversas publicações. Passando etilenoglicol em uma espiral de platina, a  $90^{\circ}\text{C}$ , Trillat (71) obteve formaldeído, glicolaldeído e glioxal. O glioxal, que se decompõe para monóxido de carbono e hidrogênio foi, também, observado na desidrogenação do etilenoglicol, usando-se pentóxido de vanádio como catalisador (72-74). Em reações a altas pressões e temperaturas, metanol e etanol foram obtidos, como produtos principais, pela redução catalítica do etilenoglicol, na presença de níquel de Raney e cobre metálico, respectivamente (75). Metanol, monóxido de carbono e hidrogênio foram observados por Starks e Kennedy (76), quando etilenoglicol foi aquecido, em fase líquida, a  $200-300^{\circ}\text{C}$  com 1 a 15% de níquel metálico ou óxido de níquel por 2 a 4 h. A mesma reação foi, ainda, observada com a utilização de catalisadores de cobalto.

Herndon e Reid (77) estudaram a decomposição de vários compostos orgânicos entre  $300$  e  $525^{\circ}\text{C}$ , sob pressão, no intervalo de 2 a 48 h. Na decomposição de álcoois foram observadas, simultaneamente, a desidratação com subsequente polimerização do hidrocarboneto residual e a desidrogenação seguida por eliminação de monóxido de carbono e então polimerização. O etilenoglicol também foi estudado mas os produtos de sua decomposição não foram mencionados.

Sabatier (78) estudou a decomposição do etilenoglicol sobre alumina a  $400^{\circ}\text{C}$ , tendo como produto principal o acetaldeído, o

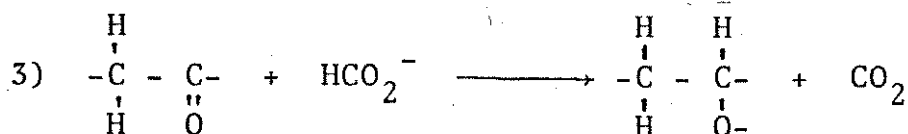
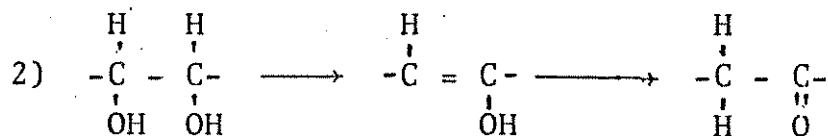
qual polimeriza-se parcialmente a paraldeído. Em 1950, Obolentsev e Gryazev (79) reagiram etilenoglicol entre 250 a 400°C, na presença de um aluminossilicato, como catalisador. Eles observaram a formação de dietilenoglicol, que por sua vez produz dioxano por desidratação. O dioxano sofre rearranjo, formando em equilíbrio 2-etil-1,3-dioxolano que decompõe-se para acetaldeído ou ácido acético e etileno. Da mesma forma, dioxano e 2-etil-1,3-dioxolano foram sugeridos como intermediários na formação de acetaldeído, pela decomposição do etilenoglicol na presença de ácido sulfúrico concentrado ou cloreto de zinco (80).

A decomposição do etilenoglicol na presença de pentóxido de vanádio, entre 250 e 400°C foi sistematicamente estudada por Drake e Smith (81). Eles observaram que até 297°C o etileno era o principal produto da reação, seguido pelo acetaldeído e que, acima desta temperatura, a ordem entre os dois foi invertida. Foram observados, ainda, a formação de monóxido de carbono, ácido acético, dióxido de carbono, metano e hidrogênio, como produtos secundários. Estes autores propuseram dois mecanismos para explicar a formação do acetaldeído, ambos considerando primeiro a desidratação do etilenoglicol, com a formação do vinilálcool ou do óxido de etileno, como intermediários. O primeiro intermediário sofre tautomerismo e o segundo rearranjo, que em ambos os casos levam à formação do acetaldeído. Baseados em informações de outros autores (82-85), eles postularam o óxido de etileno como o intermediário mais provável na desidratação do etilenoglicol. A produção de monóxido de carbono, hidrogênio e metano, nestas reações, foi justificada pela desidrogenação do etilenoglicol para glioxal, o qual se decompõe para monóxido de carbono e hidrogênio (72-74) e pela descarbonilação do acetaldeí

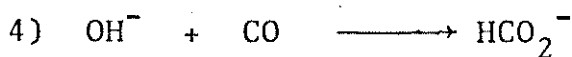
do para metano a temperaturas elevadas (86,87).

Estas citações mostram claramente que dependendo do catalisador e das condições empregadas, o etilenoglicol pode decompor-se para diferentes produtos, indicando a complexidade destas reações. Porém, as duas principais reações envolvidas são sempre a desidratação e a desidrogenação catalítica do álcool na presença de metais de transição.

Encontramos, ainda, dois outros trabalhos que descrevem a reação do etilenoglicol com monóxido de carbono(88,89).No primeiro Reddy e Rao(88)obtiveram ácido fórmico com 29% de rendimento, reagindo 20g de etilenoglicol com monóxido de carbono,a pressão inicial de 130bar,na presença de 2g de iodeto de níquel e 10g de carbonato de potássio,a 290°C.No segundo Wender et al.(89)estudaram a reação de etilenoglicol com monóxido de carbono na presença de carbonato de sódio e água,cômo composto modelo da conversão de carboidratos a óleos combustíveis. Eles encontraram que monóxido de carbono é mais efetivo que hidrogênio na redução de glicóis vicinais.Observaram que na presença de monóxido de carbono,etilenoglicol produz 18% de etanol em 15 min de reação a 380°C,contra 12% quando o hidrogênio foi usado nas mesmas condições.Com base nos resultados obtidos,estes autores(89)postularam um mecanismo para a conversão de carboidratos a óleos em quatro etapas(equação 2).A primeira consiste na reação do carbonato de sódio com o monóxido de carbono,para formiato de sódio;a segunda na desidratação das hidroxilas vicinais com a formação de uma cetona (ou acetaldeído no caso do etilenoglicol);a terceira na redução do grupo carbonílico formado com o formiato para o respectivo álcool;e finalmente a regeneração do formiato pela reação dos ânions hidróxido ou carbonato com o monóxido de carbono.



eq. 2



### I.5 - Sobre a Transferência de Hidrogênio

O hidrogênio de compostos doadores pode ser transferido para compostos orgânicos insaturados como alcenos, alcinos, nitrilas, imidas, hidrazonas, compostos carbonílicos e do tipo azo(90). Como doadores são utilizados compostos hidroaromáticos, álcoois e aminas cíclicas secundárias. Os catalisadores para esta reação de transferência de hidrogênio são, principalmente, compostos do grupo da platina, mas compostos de níquel, cobalto, zinco e óxidos de lantanídeos também são ativos. Nishiguehi et al.(91), por exemplo, descreveram reações de transferência de hidrogênio usando aminas, éteres, álcoois e compostos hidroaromáticos como doadores e olefinas como aceptores, na presença de cloreto de tris(trifenilfosfina)ródio(I), como catalisador.

Ácido fórmico e seus sais alcalinos e alcalino-terro

so também podem ser utilizados como doadores de hidrogênio. Blum et al. (92) descreveram reações de redução de cetonas  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturadas com ácido fórmico em solventes orgânicos, catalisadas por complexos de rutênio e irídio. Eles obtiveram compostos carboxílicos saturados com rendimento de 90 a 96%, à 97°C. Vol'pin et al. (93) relataram reações de redução de olefinas e acetilenos com ácido fórmico e formiato de lítio na presença de complexos trifenilfosfínicos de ródio, rutênio e irídio em dimetilformamida. Os rendimentos obtidos em hidrocarbonetos saturados são de até 100% em temperaturas de 60 a 100°C.

Os produtos da decomposição do ácido fórmico também podem ser usados na redução. Stenberg et al. (94) estudaram a redução de antraceno e quinolina por monóxido de carbono-água, monóxido de carbono-água-hidrogênio ou hidrogênio a 425°C e pressão inicial de 100 bar, observando a formação de 9,10-diidroantraceno, 1,2,3,4-tetraidroantraceno e metilbenzohidindano. As reações foram estudadas sem catalisador e na presença de carbonato de sódio e sulfeto de ferro, com conversões na faixa de 73 a 97% para antraceno e de 12 a 63% para quinolina, fornecendo principalmente tetraidroantraceno e 1,2,3,4-tetraidroquinolina, respectivamente.

Em 1980, King et al. (95) estudaram a decomposição do íon formiato na presença de crômio-, molibidênio- e tungsteniohexa-carbonilo, que são utilizados como catalisadores homogêneos para a reação de gás d'água, em condições básicas. Estes autores mostraram que os catalisadores formam pela adição do íon formiato ao complexo carbonílico o intermediário formiato de metalpentacarbonilo /  $[\text{HCO}_2\text{M}(\text{CO})_5]^-$ . Este formiato é descarboxilado para o hidreto correspondente, cujo hidrogênio ativo pode ser transferido para compostos insaturados.

Todavia, quando se trata da escolha entre o ácido fórmico e seus sais, como doadores de hidrogênio, vários autores tem observado que os últimos são melhores tanto em sistemas catalíticos ou não catalíticos. Bar e Sasson (96) observaram que ácido fórmico decompõe-se rapidamente para hidrogênio e dióxido de carbono na presença de metais de transição, e conseqüentemente, o rendimento na transferência de hidrogênio é relativamente baixo. Por outro lado, nas reduções com íon formiato a sua decomposição praticamente não ocorre, evitando-se assim reações competitivas. Porém, os íons formiato apresentam a desvantagem de serem insolúveis nos solventes orgânicos comuns, requerendo solventes polares como dimetilformamida ou dimetilsulfóxido que dificultam o processo e a separação dos produtos. Entretanto, isto pode ser evitado por transferência do íon formiato da fase aquosa para a fase orgânica empregando sais de fófonio ou amônio quaternários lipofílicos. Assim, Bar e Sasson(96) conseguiram a redução seletiva de 1,3-difenil-1-propeno-3-ona (chalcona) para 1,3-difenilpropano-3-ona, com formiato de sódio na presença de dicloreto de tris(trifenilfosfina)rutênio e sais quaternários, obtendo 99% de conversão com 100% de seletividade.

Em 1981, Cook e Maitlis (97) reagiram formaldeído com outros aldeídos ou cetonas, em meio aquoso, na presença de cloreto de bis(pentametilciclopentadienil)di-rutênio triidroxila, para a obtenção do álcool correspondente. Encontraram que esta reação é substancialmente acelerada na presença do álcali, que a torna estequiométrica. Seus autores a classificaram como uma nova reação de Cannizzaro catalisada por complexos metálicos. A reação produz, em meio neutro, álcool e ácido fórmico e, em meio básico, álcool e formiato, sendo considerado o primeiro trabalho de transferência de hidrogê -

nio catalisada por metais usando formaldeído como fonte.

El-Saied e Oelert (98) investigaram as reações de compostos orgânicos oxigenados com monóxido de carbono e água a 350°C, sem catalisadores. As conversões dos compostos foram altas, mas ocorreram reações laterais complexas formando uma grande variedade de compostos que não foram detalhadamente analisados. De qualquer forma, os trabalhos encontrados na literatura mostram a importância crescente do uso de formiatos e derivados do ácido fórmico nas reações de transferência de hidrogênio, para compostos orgânicos, e que a interação dos derivados do ácido fórmico com estes compostos não está bem esclarecida.

#### I.6 - Sobre a Liquefação de Biomassas e Carvões Minerais

A liquefação de biomassas e carvões minerais pelo processo "CO-steam" foi extensamente estudada (9-14, 99-105). Este processo consiste em reagir materiais carbonáceos, em suspensão aquosa, com monóxido de carbono a temperaturas de 300 a 400°C e foi primeiramente aplicado em 1921 por Fisher e Scharder (9), na conversão de carvões e posteriormente na liquefação de lignito. No final da década de 60, este método foi revisto por Appell et al. (10,11) na liquefação de carvão de baixo teor de carbono e desde então, um grande número de estudos sobre a liquefação de carvão e materiais celulósicos com monóxido de carbono e água tem sido descritos (12-14, 99-105).

Vários destes autores mencionaram que a reação de liquefação foi mais rápida e as conversões superiores, quando monóxido de carbono foi usado em lugar de hidrogênio (10-14). Acreditava-

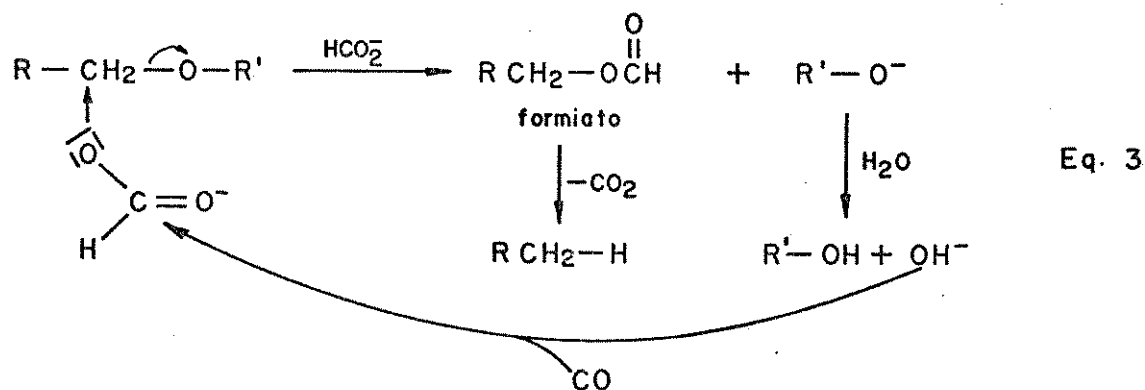
se que a reação de gás d'água deveria prover o hidrogênio ativo ou atômico para a hidrogenação ou a hidrogenólise (13). Appell et al. (102) observaram que a reação de gás d'água é catalisada pela presença de bases de metais alcalinos ou alcalino-terrosos e sugeriram a formação de formiatos destes metais como os intermediários catalíticos da reação. Aparentemente, Fischer e Schrader tiveram a mesma idéia, uma vez que em 1922 reagiram lignito, turfa e madeira com formiato em suspensão aquosa (106) e estudaram a formação de ácido fórmico a partir de água e monóxido de carbono (107).

Em 1980, reagimos vários tipos de biomassas, tais como, bagaço de cana, palha de arroz, lignina Kraft e de hidrólise ácida, madeira e celulose pura com formiato de sódio ou monóxido de carbono em água sob pressão (2). Observamos 100% de conversão e rendimentos em óleo pesado de até 90% para lignina de hidrólise ácida. Posteriormente, Schuchardt e Matos (7) estudaram a liquefação direta de bagaço de cana, através dos sistemas base/monóxido de carbono, formiato/gás inerte e base/gás inerte, concluindo que a aplicação direta de formiato apresenta vantagens até 300°C, quando comparados com o uso de monóxido de carbono, na presença de bases. No processo com monóxido de carbono, principalmente a temperaturas de até 250°C, o formiato é formado lentamente; já entre 250 e 300°C a formação é relativamente rápida, porém a decomposição do formiato em hidrogênio e dióxido de carbono é baixa. Entretanto, a faixa de temperatura de 250 a 300°C parece mais conveniente, visto a maior facilidade de transferência de hidrogênio do formiato para a biomassa. Por outro lado, à temperaturas acima de 300°C, observa-se a formação relativamente alta de hidrogênio molecular, que não é transferido para a biomassa, e assim, não é aproveitado no processo de redução (17).



Com a finalidade de quantificar estas observações, Schuchardt (17) desenvolveu sua tese de livre docência, estudando a formação e decomposição de formiatos produzidos pela reação de monóxido de carbono com diferentes bases, em função da temperatura e nas condições de hidrogenólise de biomassas. Adicionalmente, estudou também compostos orgânicos modelo, nas mesmas condições, para constatar se sofrem hidrogenação ou hidrogenólise.

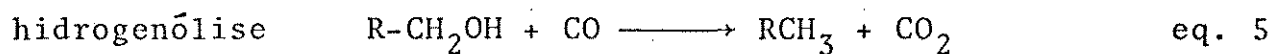
Segundo a literatura (98) a quebra de ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio em compostos orgânicos, nas condições utilizadas na hidrogenólise de biomassas, pode ser explicada pela interação do formiato com biomassas e carvões, através do ataque aos carbonos eletrofílicos em posição  $\alpha$  ao oxigênio. Desta forma, acredita-se que o íon formiato interage com as ligações do tipo éter e éster presentes na biomassa e que a ruptura das ligações carbono-oxigênio ocorra pela formação de um éster fórmico, que se desproporciona para dióxidos de carbono, transferindo o seu hidrogênio (equação 3). A hidrogenólise é favorecida por este íon e este é um dos motivos pelo



qual ele é utilizado vantajosamente, em lugar do monóxido de carbono e hidrogênio, na transferência de hidrogênio ativo para a biomassa

sa, pois produz o éster fórmico como intermediário.

Tanto na hidrogenação como na hidrogenólise o conteúdo de oxigênio dos produtos é reduzido em relação ao conteúdo inicial da biomassa, quer pela eliminação de água no primeiro processo, quer pela eliminação de dióxido de carbono no segundo. Em ambos os processos a relação H/C não muda, como pode ser visto nos dois exemplos abaixo (equação 4 e 5); tipicamente a relação H/C (bagaço 1,7) baixa na liquefação para 1,3 devido a desidratação. Importante é, portanto, a eliminação de oxigênio porque o valor calorífico de um



combustível é inversamente proporcional ao conteúdo de oxigênio. Assim, a hidrogenólise em relação a hidrogenação é favorecida por ser um processo mais rápido e pelas condições de temperatura e pressão menos drásticas.

## II - OBJETIVOS

Sabe-se muito pouco sobre o mecanismo de interação do íon formiato com biomassas e carvões, não existindo nenhum trabalho sistemático sobre o assunto. Entretanto, acredita-se que a interação do formiato com a celulose e a lignina ocorra, através de mecanismos diferentes, devido ao caráter aromático desta última.

O objetivo deste trabalho é estudar a interação do íon formiato com a celulose nas condições de liquefação de biomassas. Como reações preliminares desta substância com o formiato produziram uma variedade muito grande e complexa de produtos, resolvemos estudar este assunto a partir de compostos modelo da celulose com estrutura mais simples. Assim, reagimos glicose com formiato e observamos a formação de uma massa escura e viscosa, além da formação de ácidos, em grandes quantidades. Não foi possível analisar esta mistura. Reagimos então glicerina e etilenoglicol nas mesmas condições e constatamos que estes são bastante estáveis no intervalo de 200 a 300°C, apresentando conversões muito baixas. Baseados na hipótese de que o formiato reage com biomassas através da formação de ésteres fórmicos, como intermediários, iniciamos uma série de experimentos com triformiato de glicerina e diformiato de etilenoglicol, com e sem formiato de sódio, em meio aquoso, seguindo as condições empregadas na liquefação de biomassas. Constatamos que na presença de água prevalecem as reações de hidrólise, impossibilitando a avaliação de reações da transferência de hidrogênio.

Finalmente, iniciamos uma série de reações em meio aprótico, utilizando tolueno como solvente. Foram estudadas as reações de etilenoglicol e seu diformiato na ausência e presença de for

miato de sódio, em função da temperatura e do tempo de reação.

A partir destes reações pretendíamos estudar se o íon formiato consegue hidrogenar ou desoxigenar o etilenoglicol: se ésteres fórmicos são formados nas condições estabelecidas e se o íon formiato tem alguma influência na clivagem da ligação carbono-carbono.

Através das reações com diformiato de etilenoglicol pretendíamos estudar, se haveria reações semelhantes as envolvidas na decomposição do etilenoglicol; se haveria descarboxilação ou descarbonilação do diéster e se haveria mudanças muito significativas em relação a estabilidade dos dois compostos. Adicionalmente, qual seria a influência do formiato iônico na decomposição do diformiato, ou seja, entre os formiatos qual seria o mais importante na formação dos produtos: o formiato iônico ou o formiato orgânico.

Por último, gostaríamos de verificar se seria possível tirar destes resultados alguma conclusão sobre as reações de biomassas com formiato.

### III - PARTE EXPERIMENTAL

#### III.1 - Aparelhagem Utilizada

##### 1.1 - Síntese do Diformiato de Etilenoglicol

As reações de obtenção do diformiato de etilenoglicol foram feitas em um sistema composto de um balão de fundo redondo de 4.000 ml, equipado com um coletor de água e um condensador de refluxo, conectados por juntas 24/40. Para o aquecimento do balão foi utilizado uma placa aquecedora com agitação magnética, através de um banho de óleo e a temperatura controlada por um termômetro de contato. O condensador de refluxo foi resfriado com etanol comercial a  $-10^{\circ}\text{C}$  utilizando um criostato.

##### 1.2 - Destilação a Vácuo

As destilações nos processos de separação e purificação dos reagentes utilizados nas reações, foram realizadas em um sistema composto de balões de fundo redondo, na faixa de 50 a 2000 ml, uma coluna de Vigreux, uma cabeça de destilação simples, um destilador e balões com saída lateral (Schlenck) de 50 a 1000 ml, conectados por juntas 24/40. O sistema foi evacuado com uma bomba de vácuo de duplo estágio, conectada a um sistema equipado com "trap" de segurança, resfriado com nitrogênio líquido e ligado à saída lateral do Schlenck. Para o aquecimento do balão foi utilizado um banho de óleo, sobre uma placa de aquecimento e agitação magnética. O resfriamento do condensador foi feito com etanol comercial a  $-10^{\circ}\text{C}$ , em um criostato.

### 1.3 - Extração Líquido-Líquido

As extrações com solventes foram realizadas em funis de separação convencionais, com torneiras de teflon e capacidade entre 250 e 1000 ml.

### 1.4 - Reações de Decomposição

As reações foram realizadas em uma autoclave de aço 316, com capacidade de 178 ml, construída para operar a pressões de até 500 bar a 350°C (108), montada sobre uma mesa de agitação oscilante com frequência de 1 Hz e aquecida por uma resistência elétrica de 2000 W. A temperatura da autoclave foi medida com um termopar de ferro/constantâneo e o controle de temperatura de reação foi feito manualmente utilizando-se um reostato.

A capacidade total da autoclave foi medida enchendo-a com água destilada, posteriormente pipetada e aferida em uma proveta graduada. A autoclave sofreu agitação tanto durante o tempo de aquecimento, quanto durante a reação e o resfriamento. Como a cabeça da autoclave tem uma temperatura um pouco menor que o corpo, as temperaturas observadas no registrador precisaram ser corrigidas. A curva de calibração para estas correções foi obtida por medidas de pressão de vapor da água, com um manômetro suficientemente sensível, para as temperaturas das reações descritas.

A autoclave foi aquecida utilizando-se a potência máxima da manta, para diminuir o tempo de aquecimento e restringir ao máximo as reações durante este período. Assim, 250°C foram atingidos em 20 min, 300°C em 30 min e 350°C em 45 min. Uma vez atingida a

temperatura final, esta foi mantida num intervalo de  $\pm 5^{\circ}\text{C}$  durante o tempo de reação. O resfriamento da autoclave até a temperatura ambiente, de aproximadamente 6 h, não foi forçado.

### 1.5 - Coleta dos Gases

Os gases produzidos durante as reações foram armazenados em recipientes de polietileno equipados com uma válvula de entrada e saída lateral, ligada a uma mangueira de látex, contendo uma torneira em sua extremidade.

Os gases foram transferidos da autoclave para o coletor de gases após a conexão da válvula de gases da autoclave com a mangueira do coletor. A válvula da autoclave foi aberta lentamente e após a transferência total dos gases a torneira do coletor fechada, para em seguida ser ligada a válvula de injeção do cromatógrafo a gás.

### 1.6 - Cromatografia Gasosa

As análises cromatográficas foram feitas em um cromatógrafo Varian, modelo 1400, equipado com colunas empacotadas, detector de condutividade térmica, válvula de amostragem para gases e um registrador Linear, modelo 252 A.

### 1.7 - Medidas Espectroscópicas

Os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN foram obtidos em um espectrômetro Varian, modelo T-60, sem uso de solvente ou com clorofórmio  $-d_1$ .

### III.2 - Material

- Etilenoglicol 99,8% PA, Merck
- Ácido fórmico 99,8% PA, Merck
- Ácido fórmico comercial 80%, Colombina
- Éter diisopropílico PA, Merck
- Formiato de sódio PA, Merck
- Tolueno PA, Merck
- Sulfato de sódio anidro PA, Merck
- Cloreto de cálcio anidro PA, Merck
- Potássio metálico
- Peneira molecular 4A<sup>0</sup>
- Benzeno PA, Merck
- Diclorometano PA, Merck

### III.3 - Procedimentos

#### 3.1 - Síntese do Diformiato de Etilenoglicol (Método 1)

Foram transferidos 370 ml de etilenoglicol (6,5 moles), 1770 ml de ácido fórmico 80% (39,0 moles) e cerca de 500 ml de éter diisopropílico, com uma proveta de 500 ml para um balão de 4 l. O sistema de reação foi montado e o balão aquecido lentamente, sob agitação magnética constante até que o banho de óleo atingisse a faixa de 100-110<sup>0</sup>C, permanecendo neste intervalo até o final da reação. A água formada durante o processo foi removida do meio reacional com o éter diisopropílico e coletada no separador de água a uma taxa de 20 a 40 ml/h. Após cessar a separação de fases entre o



éter e a água, o aquecimento foi desligado e a mistura resfriada à temperatura ambiente. Uma porção foi retirada com uma pipeta e caracterizada por  $^1\text{H-RMN}$ . Quando observada a presença de etilenoglicol, mais ácido fórmico foi adicionado prosseguindo-se a reação até total consumo do álcool. Nas condições usadas, o tempo de reação foi de 48 h, sem necessidade de readicionarmos ácido fórmico. A análise por  $^1\text{H-RMN}$  indicou a conversão total do etilenoglicol com um rendimento bruto de 90% em diformiato e 10% de monoformiato.

O condensador de refluxo e o coletor de água foram retirados e em seu lugar montada a aparelhagem de destilação à vácuo. O aquecimento foi ligado e o éter diisopropílico juntamente com o excesso de ácido fórmico destilados sob vácuo controlado, de forma a ebulirem com a temperatura do banho de óleo fixada na faixa de 95 a  $100^\circ\text{C}$ . A destilação prosseguiu com estes parâmetros fixos, até a destilação completa destes compostos. A mistura restante, contendo o di- e o monoformiato de etilenoglicol foi então destilada, reduzindo-se a pressão para 40 mbar e elevando-se a temperatura do banho de óleo para  $110^\circ\text{C}$ . Assim, a mistura destilou a  $85^\circ\text{C}$ , sem decomposição térmica dos ésteres, restando apenas 5 ml de produtos mais pesados, que foram desprezados.

O destilado, contendo o di- e o monoformiato, foi tratado por extração líquido-líquido para a separação dos dois componentes, eliminando-se o monoformiato, de acordo com o item III.3.3.4.

O diformiato foi então purificado por destilação fracionada a 1,8 mbar, com o banho de óleo aquecido a  $63^\circ\text{C}$ , destilando a  $40^\circ\text{C}$ . Desta forma, a pequena quantidade de água solubilizada no diformiato foi retirada do sistema e retida no trape de segurança,

imerso em nitrogênio líquido. O diformiato foi recolhido em um balão de fundo redondo com saída lateral e armazenado em um freezer, sob atmosfera de argônio e com peneira molecular de 4Å.

A análise por cromatografia gasosa, aplicando-se os fatores de correção, indicou que o diformiato estava totalmente seco, com grau de pureza de 98%. O rendimento da reação foi superior a 85%.

### 3.2 - Síntese do Diformiato de Etilenoglicol (Método 2)

O diformiato de etilenoglicol foi preparado como descrito no item anterior, substituindo-se o éter diisopropílico por benzeno ou tolueno, na ausência e presença de 1% de ácido p-tolueno-sulfônico, e por diclorometano, sem catalisador. Em todos os experimentos a conversão do etilenoglicol foi total e os rendimentos brutos em diformiato foram de 70% com benzeno e com tolueno, sem alteração pelo catalisador; e de 80% com diclorometano. Os tempos de reação foram mais longos e a quantidade de ácido fórmico requerida, maior, uma vez que estes solventes arrastam menos água do sistema. Adicionalmente, a água e o ácido fórmico formam uma mistura azeotrópica que destila a 107,2°C, com 77,4% de ácido fórmico (52), sem que o benzeno ou o tolueno a desfaça. Com diclorometano a mistura azeotrópica formada contém somente 1,5% de água, destilando a 38,1°C e arrasta quantidades significativas de ácido fórmico. Portanto, grandes quantidades do ácido foram arrastadas, junto com a água no coletor, sendo necessário empregar-se ácido fórmico 98%.

Para a separação e purificação do diformiato obtido nestas reações foi empregado destilação fracionada à vácuo. Com uma

coluna Hempel alcançou-se redução de apenas 1% do seu conteúdo em monoformiato que foi considerado insatisfatório para os nossos propósitos, pois a pureza alcançada foi acrescida em apenas 1%. O rendimento em diformiato foi estimado em 65% com benzeno e tolueno e em 75% com diclorometano.

### 3.3 - Métodos de Separação do Di- e Monoformiato de Etileno glicol

#### 3.3.1 - Destilação Fracionada

Uma porção (100 ml) da mistura contendo os ésteres (obtidos no ítem III.3.2) foi destilada usando-se 3 colunas diferentes: Vigreux e Widner, ambas de 30 cm; e Hempel de 55 cm, empacotada com anéis de vidro oco de 1/8". As destilações foram feitas às pressões: atmosférica, 40, 10, 8,0 e 1,8 mbar e os formiatos destilados a 174-180, 85, 68, 59 e 40°C, respectivamente. Foram desprezados os primeiros 5% e as frações subsequentes apresentaram uma redução de apenas 1% do seu conteúdo em monoformiato, quando utilizada a coluna Hempel à 40,0 mbar e 85°C (Tabela 1). Quanto as demais colunas não foi notado alteração dos resultados.

#### 3.3.2 - Cromatografia Líquida

Uma coluna de vidro de 65 cm de comprimento por 3 cm de diâmetro foi empacotada com uma suspensão de 50 g de silicagel de granulometria 0,063-0,200 mm, ativada em estufa a 130°C por 3 h, em éter etílico. A coluna foi empacotada passando-se o solvente sob pres -

são pela coluna e batendo um pedaço de borracha na lateral da coluna. A mistura de di- e monoformiato de etilenoglicol foi aplicada no topo da coluna e eluída com éter etílico. Foram coletadas várias frações de 10 ml cada, que foram analisadas por  $^1\text{H-RMN}$ . Somente a primeira fração contendo aproximadamente 10% da mistura aplicada, apresentou o diformiato puro. O mesmo procedimento foi repetido usando-se carvão ativo e alumina neutra, apresentando resultados negativos.

### 3.3.3 - Reação com Hidreto de Cálcio

Uma fração (100 ml) de diformiato de etilenoglicol contendo 10% de monoformiato (obtida no ítem III.3.1), foi colocada com cerca de 5 g de hidreto de cálcio, sob agitação por 48 h. Posteriormente, uma alíquota de aproximadamente 2 ml foi pipetada e analisada por  $^1\text{H-RMN}$ . A mistura apresentou-se totalmente seca, sem que o monoformiato sofresse reação. Tempos de contacto superiores a uma semana decompõem parte do diformiato para produtos não identificados ( $^1\text{H-RMN}$ ).

### 3.3.4 - Extração Líquido-Líquido

O destilado (obtido no ítem III.3.1) contendo o di- e monoformiato, foi resfriado a zero  $^{\circ}\text{C}$  e transferido para um funil de separação. O monoformiato foi extraído várias vezes com pequenas porções de água gelada ( $0^{\circ}\text{C}$ ) e a fração aquosa contendo o monoéster desprezada. A fase orgânica foi analisada por  $^1\text{H-RMN}$  e as extrações prosseguiram até que os espectros não mostrassem mais sinais significativos e relativos ao monoformiato.

### 3.4 - Preparação dos Reagentes Utilizados nas Reações

#### 3.4.1 - Ácido Fôrmico

O ácido fôrmico comercial, usado nas reações de esterificação, foi previamente destilado a vácuo para remoção das impurezas sólidas. A análise por  $^1\text{H}$ -RMN mostrou que o mesmo apresentava pureza de 80%.

#### 3.4.2 - Etilenoglicol

O etilenoglicol utilizado nas reações de decomposição, por ser altamente higroscópico, foi purificado por destilação a vácuo e seco com sulfato de sódio anidro, filtrado e redistilado fracionadamente. A primeira fração que contém toda a água, foi desprezada e o restante coletado sobre peneira molecular 4A<sup>o</sup> e armazenado sob atmosfera de argônio, em um balão equipado com saída lateral.

#### 3.4.3 - Tolueno

O tolueno foi seco com cloreto de cálcio anidro, filtrado e destilado fracionadamente na faixa de 110-111<sup>o</sup>C, sendo armazenado em aparelhagem de destilação de solvente sobre potássio metálico. Para cada reação o mesmo foi refluxado por 2 h e destilado para uso imediato, sendo este equipamento usado em trabalhos de rotina no laboratório.

#### 3.4.4 - Formiato de Sódio

O formiato de sódio foi seco em estufa a 130°C por 3 h e resfriado em dessecador na presença de sílica gel. Este procedimento foi efetuado antes de cada reação.

#### 3.5 - Reações de Decomposição do Etilenoglicol e do Diformiato

Para evitar a absorção de água da atmosfera e remover a película de água impregnada na superfície do aço, a autoclave foi seca a 130°C durante 3 h, retirada quente da estufa, fechada com a tampa e resfriada, sob atmosfera de argônio seco. Em seguida 50 ml de tolueno, 50 ml de etilenoglicol ou diformiato de etilenoglicol e, quando usado, 5 g de formiato de sódio foram transferidos para a autoclave sob fluxo de argônio.

Depois de fechada, a autoclave foi montada sobre a mesa oscilante e a reação iniciada. O tempo de reação na temperatura final variou entre 15 e 60 min e a temperatura de reação entre 250 e 350°C. Durante a reação a pressão foi acompanhada pelo manômetro montado na autoclave.

Após o resfriamento a pressão final da autoclave foi lida, para determinar a quantidade dos gases formados, a válvula de entrada e saída dos gases foi cuidadosamente aberta e os gases expandidos para o saco de polietileno hermeticamente fechado, onde foram armazenados para análise cromatográfica posterior. Em seguida a autoclave foi aberta e os líquidos cuidadosamente e o mais completo possível transferidos com uma pipeta de 100 ml, para uma proveta

graduada e previamente aferida. Os líquidos foram ainda pesados e armazenados em frascos hermeticamente fechados e lacrados com fitas de polietileno ("para-film"), sendo guardados em freezer para análise cromatográfica.

Nas reações em que o formiato de sódio foi utilizado e permaneceu insolúvel, tomou-se o cuidado de pipetar somente os líquidos. O formiato de sódio residual, foi então retirado com uma espátula e colocado em um vidro de relógio previamente tarado e seco em estufa a  $130^{\circ}\text{C}$  até peso constante. Posteriormente foi determinada a massa dos voláteis e do sólido remanescente.

Com a finalidade de permitir a comparação dos resultados obtidos nos diferentes experimentos, todas as reações foram realizadas de maneira idêntica.

### 3.6 - Análise dos Gases

Os gases foram analisados no cromatógrafo usando - se uma coluna de aço com  $1/8''$  de diâmetro interno e comprimento de 4,5 m, empacotada no laboratório com Porapak-Q (80-100 mesh). O hélio foi empregado como gás de arraste a uma vazão de 20 ml/min. O bloco de injeção foi aquecido a  $200^{\circ}\text{C}$ , a temperatura do detector a  $220^{\circ}\text{C}$  e a corrente do filamento do detector de condutividade térmica regulada para 150 mA.

Foram analisados os gases formados nas reações e armazenados no saco de polietileno, o qual foi conectado ao cromatógrafo, através da mangueira de látex. Com a válvula de amostragem fechada os gases foram pressionados sobre uma superfície plana, com uma pequena tábua. Com a adição sucessiva de várias massas, foi a -

justado o fluxo de gás a ser analisado até que a vazão se igualasse à do gás de arraste, isto é, 20 ml/min. Uma vez alcançadas estas condições, a válvula de amostragem foi aberta e 1 ml dos gases injetado na coluna. A identificação dos gases foi alcançada pela comparação dos tempos de retenção dos gases da amostra com os tempos de retenção de padrões.

As injeções foram feitas com a tampa do forno aberta e à temperatura ambiente. Após a saída do monóxido de carbono - aproximadamente após 2 min - a tampa do forno foi fechada e este aquecido à 200°C com uma taxa de 15°C/min, onde foi mantido durante 10 minutos. A separação da mistura gasosa pode ser vista no cromatograma 1.

Cada medida foi feita pelo menos 5 vezes, e escolhidos três cromatogramas, com uma variação percentual menor que 3%. Os picos foram recortados dos cromatogramas com uma régua e um estilete e pesados em balança analítica.

### 3.6.1 - Método para Determinar a Composição da Mistura Gasosa

Para relacionar a área dos picos cromatografados com as concentrações dos gases foi usado o procedimento descrito a seguir: o volume ocupado pelos gases dentro da autoclave foi determinado subtraindo-se o volume ocupado pelos líquidos, ao final da reação, da capacidade total do reator. No caso das reações na presença de formiato de sódio, em que este apresentou-se insolúvel, o volume ocupado por este sal foi avaliado considerando-se que, quando adicionado aos líquidos, 5 g do mesmo ocupa 3 ml. Conhecido o volume ocupado pelos gases na autoclave e a pressão final, após a reação e



o resfriamento, o volume por eles ocupado nas condições normais foi calculado pela equação dos gases ideais. Desta forma, o número de moles total foi determinado considerando-se que nas condições normais 1 mol de gás ocupa 22,4 l.

O número de moles de hidrogênio formado nas reações foi calculado pela transformação do seu volume, aplicando-se a equação dos gases ideais. Uma vez que para este gás não existe fator de correção descrito na literatura, seu volume foi obtido pelo método da calibração absoluta (109). Assim, uma curva padrão foi construída plotando-se a massa do pico, em gramas, versus o volume do gás injetado no cromatógrafo, em ml, utilizando-se válvulas de amostragem de 0,5, 1,0 e 5,0 ml. O volume de hidrogênio formado nas reações foi obtido interpolando-se a massa relativa ao seu pico na curva padrão.

O número de moles dos gases restantes foi calculado subtraindo-se o número de moles de hidrogênio do número de moles total dos gases formados. De posse deste dado a porcentagem molar de cada gás foi calculado a partir dos fatores de correção encontrados na literatura (109-111). Como estes fatores são dados em massa, os mesmos foram convertidos em fatores molares pela equação 6 (112). Os resultados obtidos pela transformação encontram-se na tabela 2.

$$f_{ni} = f_{mi} \frac{M_p}{M_i} \quad \text{eq. 6}$$

- $f_{ni}$  é o fator molar do componente i
- $f_{mi}$  é o fator peso do componente i
- $M_p$  é o peso molecular do padrão (benzeno)
- $M_i$  é o peso molecular do componente i

Com estes fatores, as massas dos picos recortados dos

cromatogramas foram normalizadas e a porcentagem molar de cada gás calculada, segundo a equação 7.

$$\%_i = \frac{A_i f_{ni}}{\sum A_i f_{ni}} \quad \text{eq. 7}$$

$\%_i$  é a porcentagem molar do componente  $i$   
 $A_i$  é a massa do pico referente ao componente  $i$

Uma vez, calculada a porcentagem molar de cada gás o número de moles foi determinado pela equação 8.

$$n_i = \frac{n_{\text{gases}} \times \%_i}{100} \quad \text{eq. 8}$$

$n_i$  é o número de moles do gás  $i$   
 $n_{\text{gases}}$  é o número de moles da mistura exceto o hidrogênio

### 3.7 - Análise dos Líquidos

Os líquidos foram analisados pelo mesmo sistema cromatográfico empregado para os gases. Foram usadas duas colunas de aço de 1/8" de diâmetro por 1,5 e 3,0 m de comprimento, empacotadas com Porapack-Q e com 3% de fase estacionária SP2330 sobre Chromosorb-Q (80-100 mesh), respectivamente. As condições de operação estão listadas na tabela 3.

Quando não houve formação de di- ou monoformiato, os produtos das reações do etilenoglicol foram separados pela coluna Porapack-Q. Nas reações de decomposição ou formação do di- e monoformiato, os líquidos foram analisados em ambas as colunas, visto que não dispunhamos de uma única coluna que separasse todos os componentes. Na coluna Porapack-Q a separação do monoformiato, diformiato e tolueno é difícil, devido à proximidade de seus tempos de re-

tenção, marcadamente entre o tolueno e o monoformiato, porém entre os demais componentes a separação foi perfeita. Por outro lado, na coluna SP2330, houve a sobreposição do pico relativo ao tolueno com os compostos de pontos de ebulição inferiores ou próximos ao do tolueno, além da sobreposição dos picos do monoformiato e do etilenoglicol, mas a separação entre o pico do tolueno e os picos do di- e do monoformiato de etilenoglicol foi excelente. ( ver cromatogramas 2-4).

O número de medidas para cada amostra analisada e o critério de escolha dos cromatogramas foram os mesmos que para os gases.

O cálculo da composição percentual dos componentes de cada amostra foi feito aplicando-se a equação 7. Como os fatores de correção para os líquidos não foram encontrados na literatura, estes foram calculados utilizando-se a acetona como padrão interno.

Para determinar os fatores de correção preparou-se uma solução padrão, contendo quantidades conhecidas de acetona, água, etanol, metanol, di- e monoformiato de etilenoglicol, dietilenoglicol e etilenoglicol e outra contendo acetona e tolueno. Estas soluções foram preparadas injetando-se os compostos em um pequeno frasco de vidro previamente tarado e lacrado com um septum, o qual, após a injeção de cada componente foi pesado em balança analítica, para determinar a massa injetada. Em seguida, cerca de 1  $\mu$ l de amostra foi injetada no cromatógrafo, os picos foram recortados dos cromatogramas e a massa de cada um ( $m_{pi}$ ) determinada em balança analítica. Conhecidas as massas dos componentes da solução padrão ( $m_{ci}$ ) e as massas dos picos correspondentes ( $m_{pi}$ ), a razão  $m_{pi}/m_{ci}$  foi calculada para cada componente e o fator de correção em massa ( $f_{mi}$ ) deter-

minado pela divisão entre a relação  $m_{pi}/m_{ci}$  pela mesma relação encontrada para o padrão (acetona)  $m_{pac}/m_{cac}$ . Os fatores calculados por nós estão apresentados na tabela 4.

Como nas reações do etilenoglicol houve a separação de fases entre os produtos de reação, a utilização dos fatores de correção em massa não foi possível, pois a mistura retirada da autoclave foi pesada conjuntamente. Nestes casos, a porcentagem de cada composto foi calculada com os fatores de correção em volume ( $f_{vi}$ ), considerando-se o volume de cada fase. A transformação do fator de correção em massa para volume foi feita pela equação 9. Estes fatores encontram-se apresentados na tabela 4.

$$f_{vi} = f_{mi} \frac{d_p}{d_i} \quad \text{eq. 9}$$

$f_{vi}$  é o fator de correção em volume do componente  $i$   
 $d_p$  é a densidade do padrão (acetona)  
 $d_i$  é a densidade do componente  $i$

### 3.8 - Avaliação da Precisão das Medidas

Para uma avaliação dos desvios médios das medidas cromatográficas, relativas aos gases, tomamos como exemplo as porcentagens molares da reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C, 15 min (reação A) e da reação de decomposição do diformiato, na ausência do formiato de sódio a 300°C, 30 min (reação B); os resultados são mostrados na tabela 5a. Os desvios médios foram calculados aplicando-se a equação 10.

$$d = \frac{\sum \left| \%_i - \bar{\%} \right|}{n} \quad n = 3 \text{ ou } 4 \quad \text{eq. 10}$$

Comparando-se os valores encontrados para as reações A e B observamos que os desvios médios para os gases analisados foram em geral menores de 3%. Os maiores desvios foram de  $\pm 5,42\%$  e  $\pm 2,56\%$ , relativos ao etano para as reações A e B, respectivamente. No entanto, estas discrepâncias são atribuídas a pequena área dos picos cromatografados, o que aumenta o erro de sua medida, acarretando maiores desvios quando estes são calculados.

Este mesmo problema é detectado na tabela 5b, que mostra exemplos para a análise cromatográfica da fase líquida contendo o etilenoglicol, obtida a partir das reações de decomposição do etilenoglicol. Novamente, observamos que os maiores desvios ocorrem para os compostos que são obtidos em quantidades extremamente pequenas, como por exemplo o tolueno. Porém, devido as suas baixíssimas concentrações estes desvios deixam de ocasionar erros significativos.

Deve-se, também, considerar a existência de outros fatores que não permitem uma boa precisão. Acreditamos, que as medidas de pressão trazem o maior erro, devido aos manômetros utilizados (da classe 1,5) que introduzem uma imprecisão de cerca de 10%, na leitura da pressão final. Finalmente, deve-se considerar um erro de 3% nos cálculos das quantidades dos gases produzidos, não se aplicando a equação de Van der Waals para gases reais, visto que são obtidas misturas de gases cujas constantes de correção a e b são desconhecidas.

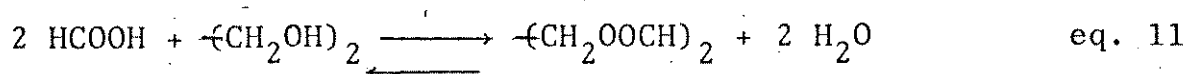
Considerando os fatores citados, concluímos que os dados aqui apresentados podem ter uma imprecisão de até 15%. Portanto, os valores devem ser discutidos em conjunto para mostrar tendências e efeitos, e não avaliados separadamente, uma vez que estes desvios deve obedecer a mesma tendência, permitindo a comparação dos dados entre as diversas experiências.

## IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO

## IV.1 - Obtenção do Diformiato de Etilenoglicol

## 1.1 - Esterificação do Etilenoglicol

Na primeira parte do trabalho, tentamos a esterificação azeotrópica do etilenoglicol com ácido fórmico, em ausência e presença de ácido p-toluenosulfônico, empregando benzeno e posteriormente tolueno para a remoção da água formada. Na presença do catalisador o equilíbrio da reação é rapidamente estabelecido, ocorrendo o mesmo quando excesso de ácido fórmico é utilizado (equação 11). Este equilíbrio pode ser deslocado no sentido da formação do éster pela lei da ação das massas e pela remoção azeotrópica da água for-



mada. Assim, excesso de ácido fórmico foi usado, bem como um solvente para a remoção da água. Como os rendimentos brutos em diformiato foram muito baixos (70%), introduzimos ácido p-toluenosulfônico sem alteração dos resultados, confirmando que o ácido fórmico é relativamente forte e age como seu próprio catalisador (20). Os baixos rendimentos e a presença de quantidades superiores a 10% de monoformiato de etilenoglicol detectadas por  $^1\text{H}$ -RMN, podem ser explicados pela formação de uma mistura azeotrópica entre o solvente orgânico, o ácido fórmico e a água. Esta mistura arrasta juntamente com a água grandes quantidades de ácido, prejudicando o deslocamento do equilíbrio no sentido da formação do éster, mesmo com ácido fórmico 98%.

Em vista dos resultados e de acordo com os dados de um artigo publicado por Lato (36), substituímos o benzeno e o tolueno por diclorometano. Os resultados mostraram-se insatisfatórios apesar do aumento de 10% no rendimento bruto do diformiato (80%), pois o diclorometano forma uma mistura azeotrópica contendo somente 1,5% de água. Novamente, os espectros de  $^1\text{H-RMN}$ , ao final da reação, mostraram uma grande quantidade de monoformiato de etilenoglicol e quantidades consideráveis de ácido fórmico arrastadas com a água.

Foi então que finalmente empregamos éter diisopropílico para a destilação azeotrópica da água (38). A mistura azeotrópica formada entre o éter e a água tem ponto de ebulição de  $61,4^\circ\text{C}$ , contém 3,6% de água e a quantidade de ácido fórmico arrastada é extremamente pequena ( $^1\text{H-RMN}$ ). Além disto, o éter apresenta uma boa separação da fase aquosa facilitando sua remoção.

As experiências demonstraram que empregando-se o éter diisopropílico o ácido fórmico comercial (80%), pode ser usado sem prejuízo no rendimento bruto da reação (90%). Adicionalmente, o tempo teórico para a esterificação de 6,5 moles de etilenoglicol, na presença de 39 moles de ácido fórmico 100%, seria de 6 h, caso a água formada durante a reação fosse removida a 40 ml/h. Com o ácido a 80%, os mesmos cálculos mostram que o tempo previsto seria de 15 h. Contudo considerando-se que a taxa de remoção da água não é constante, sofrendo variações em função da temperatura de reação\*, e que o tempo desta se prolonga sobretudo ao final da mesma\*\*, o tempo de 48 h

---

\* com o banho de óleo a  $100^\circ\text{C}$  a taxa inicial de remoção da água cai a metade, isto é, 20 ml/h.

\*\* com a aproximação do término da reação a separação de fases entre a água e o éter torna-se cada vez mais lenta, pela diminuição da quantidade de água produzida.

encontrado por nós se aproxima bastante do valor calculado. Neste caso, os espectros de  $^1\text{H}$ -RMN indicaram 100% de conversão do glicol e a formação de diformiato de etilenoglicol contendo apenas 10% de monoformiato (Espectro 1).

## 1.2 - Separação do Diformiato de Etilenoglicol

A separação do etilenoglicol e seus respectivos formiatos por destilação fracionada é inconveniente, devido a proximidade de seus pontos de ebulição (174; 180 e 198,3<sup>o</sup>C para o di-, o mono - formiato e o etilenoglicol, respectivamente) e porque o diformiato de etilenoglicol se decompõe nas proximidades de seu ponto de ebulição (53). Este último fato obriga que as destilações sejam feitas a pressões reduzidas, diminuindo a diferença entre os pontos de ebulição dos componentes e conseqüentemente tornando a separação por destilação fracionada mais difícil.

Na tentativa de separar os formiatos de etilenoglicol (obtidos no ítem III.3.2) por destilação, utilizamos três colunas diferentes: Vigreux e Widner ambas de 30 cm e uma coluna Hempel de 55 cm, empacotada com anéis de vidro oco de 1/8". Com as colunas Vigreux e Widner, a composição das frações, após a destilação, praticamente não foi alterada. Os melhores resultados foram obtidos com a coluna Hempel a 40,0 mbar e 85<sup>o</sup>C (tabela 1). Desprezamos os primeiros 5 ml e as frações subsequentes apresentaram uma redução de apenas 1% no seu conteúdo de monoformiato, que foi considerado insatisfatório para os nossos propósitos.

Tentamos a purificação do diformiato por cromatografia líquida em colunas empacotadas com carvão ativo, alumina neutra e



sílica gel. Com as duas primeiras não houve separação. Em sílica, somente, a primeira fração, correspondendo a aproximadamente 10 % da mistura aplicada, continha o diformiato puro ( $^1\text{H-RMN}$ ). As demais frações eluídas mostraram que o monoformiato não é retido pela coluna, apresentando apenas tempo de retenção maior que o diformiato de etilenoglicol. Como a quantidade de material de empacotamento necessário era muito grande o método foi abandonado. (Espectro 2).

Tentamos, também, remover o monoformiato da mistura pela reação com hidreto de cálcio. Observamos a remoção de traços de água, mas não a reação com o monoformiato. A mistura foi deixada em contato com o hidreto por mais de uma semana e observamos que parte do diformiato se decompõe para produtos não identificados ( $^1\text{H-RMN}$ ).

Finalmente, a separação entre o mono- e o diformiato de etilenoglicol foi conseguida aproveitando-se da diferença de solubilidade em água. Enquanto o monoformiato apresenta boa solubilidade, o diformiato é pouco solúvel. Desta forma, a separação foi feita por extração líquido-líquido, seguida de destilação fracionada a vácuo. A pequena porcentagem de água dissolvida no diformiato foi arrastada para o "trap" de segurança imerso em nitrogênio líquido e o diformiato obtido seco com pureza mínima de 98% ( $^1\text{H-RMN}$ -Espectro 3).

Os rendimentos em diformiato, empregando-se o segundo método, foram de 65% com benzeno e tolueno e 75% com diclorometano. Nestes casos as maiores perdas foram devidas ao processo de separação dos formiatos (destilação fracionada a vácuo).

O rendimento líquido em diformiato (obtido em III.3.1), no processo integral de obtenção e purificação foi de  $87 \pm 3\%$ . Podemos afirmar de maneira categórica que as maiores perdas estão ligadas à etapa de extração do monoformiato com água. Porém, estas fo -

ram bastante minimizadas com o resfriamento da mistura a  $0^{\circ}\text{C}$ , durante a extração, reduzindo a solubilidade do diformiato na água.

Comparando-se os resultados obtidos fica bastante clara a influência do éter diisopropílico sobre a esterificação do etilenoglicol. Ao contrário dos outros métodos este apresenta a vantagem de podermos utilizar o ácido fórmico comercial 80%, diminuindo o tempo de reação e aumentando o rendimento do processo. Devemos ressaltar que Werner (38) conseguiu 74,1% de diformiato através da destilação dos produtos em uma coluna Vigreux. Este artigo não nos forneceu maiores informações sobre o processo global, uma vez que o trabalho foi objeto de uma patente (37). Todavia, o rendimento por nós alcançado é significativamente superior ao descrito por Werner e acreditamos que isto se deva ao processo de separação por nós desenvolvido, fornecendo o diéster com pureza superior a 98%.

#### IV.2 - Reações de Decomposição do Etilenoglicol

##### 2.1 - Reações na Ausência de Formiato de Sódio

Nas tabelas 6a e 6b são apresentadas as condições, as massas e os volumes dos compostos utilizados e retirados da autoclave, para as reações de decomposição do etilenoglicol na ausência de formiato de sódio.

Os dados obtidos nestas decomposições em função da temperatura (tabelas 7a e 7b) são apresentados no gráfico 1, que mostra a quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados, para as reações a 60 min. A inclinação das curvas entre  $250$  e  $300^{\circ}\text{C}$  revela que as reações, neste intervalo, ocorrem lenta-

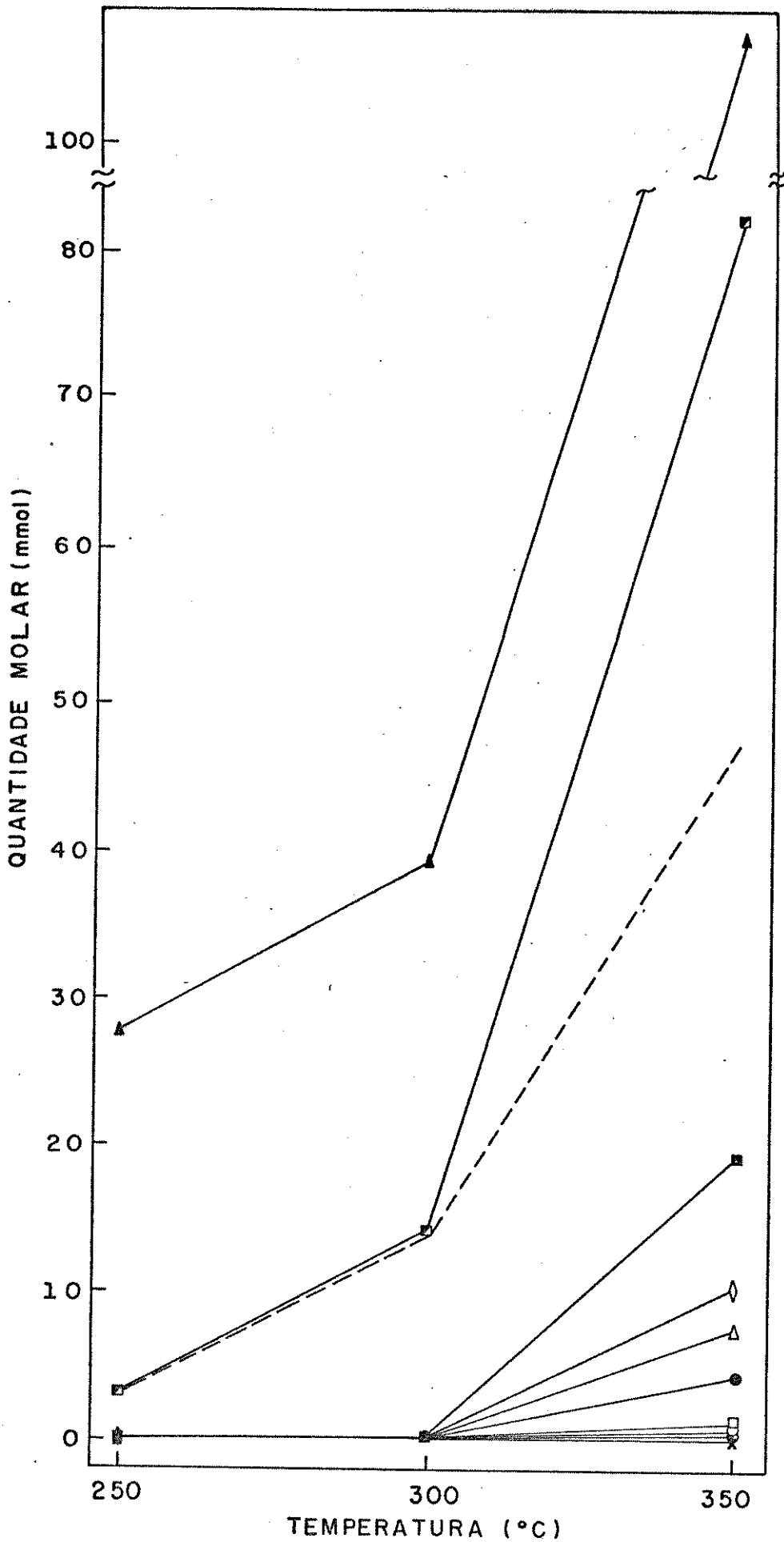


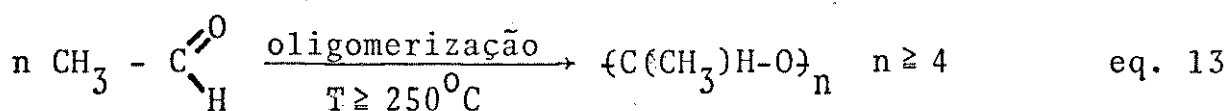
GRÁFICO 1 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio, em função da temperatura, para as reações com 60 min.  
 ▲-água, ■-etilenoglicol, ---oligômeros, ■-etanol, ◇-metanol, Δ-monóxido de carbono, ●-hidrogênio, □-dióxido de carbono, ○-etileno, ⊙-metano, X -etano.

mente. O etilenoglicol é bastante estável e não há formação de gases (tabela 7a). A conversão máxima é de 1,6% e o único produto detectado em quantidades apreciáveis é a água. Já no intervalo entre 300 e 350°C a decomposição do etilenoglicol cresce significativamente. A conversão após 60 min é de 9,3% (tabela 7a) acompanhada da formação de 15 mmoles de gases (tabela 7a). Além da água observamos a formação de etanol e metanol como produtos principais e a presença de monóxido de carbono, hidrogênio e dióxido de carbono e hidrocarbonetos leves.

A 250°C, praticamente, toda a água detectada é absorvida da atmosfera pelo etilenoglicol, o qual é bastante higroscópico. Isto pode ser visto pelo balanço de massa (tabela 8). Ao contrário do esperado a massa inicial dos elementos hidrogênio e oxigênio é inferior à observada no final da reação. Os cálculos, tomando-se as diferenças para cada elemento, mostram que a água absorvida é igual a 20,0 e 21,2 mmoles, contra os 28,0 mmoles detectados nesta reação (tabela 7a). Pelo mesmo raciocínio, resultados semelhantes são alcançados para a reação a 300°C (tabela 10), que pela estimativa feita a partir da diferença entre o oxigênio inicial e final indica a absorção de 11,9 mmoles de água. Somadas a estas evidências observamos no gráfico 1 que a diferença entre as curvas de consumo do etilenoglicol e da água detectada em todas as temperaturas, é cerca de 25 mmoles. Assim, podemos concluir que aproximadamente esta quantia é absorvida do meio ambiente e conseqüentemente, durante as reações a água é formada na proporção aproximada de 1:1 em relação ao etilenoglicol convertido.

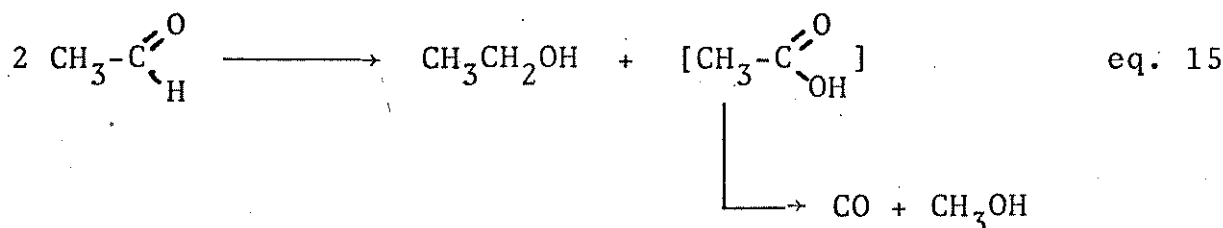
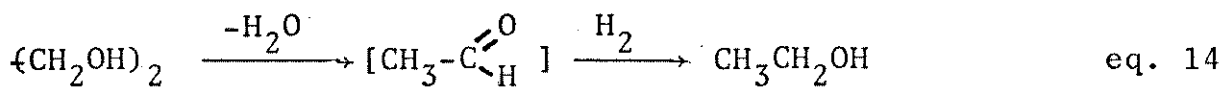
A água produzida pode ser explicada pela reação de desidratação do etilenoglicol para acetaldeído, representada na equa-

ção 12. Entretanto, como este composto não foi detectado em nenhuma reação, acreditamos que o mesmo sofra oligomerização para metalaldeído (114) e compostos mais pesados (equação 13), que não podem ser analisados por cromatografia gasosa.



A oligomerização é verificada pelas diferenças entre a massa dos compostos introduzidos na autoclave e a massa retirada ao final da reação. Estas diferenças nas reações a 60 min são de 1,86, 2,46 e 4,05g para as temperaturas de 250, 300 e 350°C, respectivamente (tabela 6a). Devemos acrescentar que a mesma tendência é observada para a quantidade de carbono, a partir dos dados referentes ao balanço de material (tabelas 8, 10 e 11). Como esta perda de massa crescente não está incluída na fração líquida nem na gasosa, concluímos que os produtos de oligomerização ficam retidos nas paredes da autoclave. Cabe salientar, ainda, que Sabatier (78) observou a 400°C, em reator aberto, e desidratação do etilenoglicol para acetaldeído com polimerização parcial deste à paraaldeído.

A formação do etanol pode ser explicada através da hidrogenação do acetaldeído (equação 14) ou pelo seu desproporcionamento (reação de Cannizzaro), com a formação simultânea de ácido acético como intermediário, que sofre descarbonilação formando metanol (equação 15).

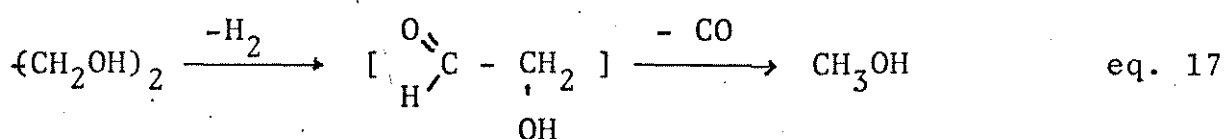


A formação de metanol também pode ser explicada pela quebra da ligação carbono-carbono do etilenoglicol e posterior hidrogenação. À primeira vista esta reação (equação 16) parece bastante difícil, mas é relatada na literatura (75).

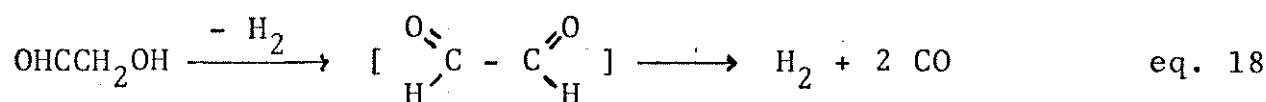


A reação de Cannizzaro normalmente necessita da presença de base e deve formar etanol, metanol e monóxido de carbono na proporção de 1:1:1, o que não foi verificado. A hidrogenação simultânea do acetaldeído para etanol e seu desproporcionamento não é provável, pois o metanol e o monóxido de carbono não são formados em quantidades equimolares, nas reações a 350°C (tabela 7a). Portanto, achamos que parte do metanol é formado pela hidrogenação do etilenoglicol. Mizuguchi et al. (75) obtiveram em reações similares a altas pressões e temperaturas, metanol e etanol como produtos principais, através da redução catalítica do etilenoglicol, na presença de níquel de Raney ou cobre metálico, respectivamente. Isto nos leva a crer que as paredes da autoclave ou sais dela dissolvidos catalisam a clivagem da ligação carbono-carbono do etilenoglicol.

Uma outra possibilidade para a formação de metanol é a desidrogenação do etilenoglicol para glicolaldeído e a sua descarboxilação (equação 17). Esta reação foi observada por Stark e Kennedy



(76), quando etilenoglicol foi aquecido em fase líquida a 200-300°C na presença de níquel metálico ou seu óxido. Como a 350°C há formação de hidrogênio, que em parte é consumido na formação do etanol, acreditamos que esta reação pode ocorrer. Este consumo de hidrogênio explica porque o monóxido de carbono é sempre encontrado em quantias superiores ao hidrogênio, mas não justifica a quantidade total de etanol formado, pois o hidrogênio produzido pela desidrogenação do etilenoglicol não seria suficiente para produzi-lo nas quantidades detectadas. Por isso, acreditamos que o hidrogênio também é formado pela desidrogenação do glicolaldeído para glioxal que é decomposto de acordo com a equação 18. A maior quantidade de hidrogênio produzido pela reação abaixo justifica o fato de encontrarmos etanol em quanti-

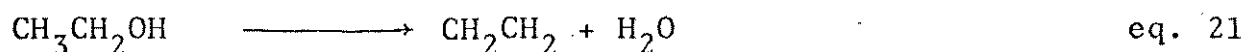
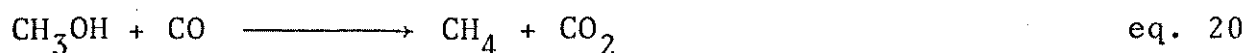
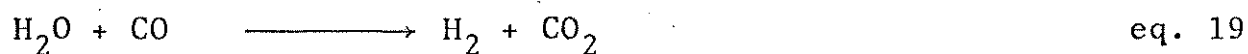


dades superiores ao metanol e monóxido de carbono em relação ao hidrogênio, já que este último é em parte consumido na hidrogenação do acetaldeído (equação 14).

As reações de desidrogenação e clivagem, carbono-carbono postuladas anteriormente, necessitam de um catalisador. Verificamos, então, a presença de íons de metais de transição no meio reacional e detectamos a presença de íons  $\text{Fe}^{+3}$  e  $\text{Ni}^{+2}$ , através da reação com tiocia-

nato de sódio e dimetilglioxima, respectivamente, que podem ter sido solubilizados das paredes da autoclave. Conforme a literatura (71-76, 78, 81-87) a presença de metais e seus óxidos explica as reações observadas.

A formação dos produtos secundários pode ser explicada da seguinte maneira: dióxido de carbono pela reação de gás d'água (equação 19) e pela reação do metanol com monóxido de carbono (113) (equação 20); etileno pela desidratação de parte do etanol (equação 21); etano pela hidrogenação do etileno (equação 22) e metano pela descarbonilação do acetaldeído (equação 23).



Devemos salientar que pelos balanços de massa outros produtos são formados. Conforme argumentado, estes produtos devem ser oligômeros do acetaldeído, cuja quantidade foi estimada de duas maneiras: a partir das diferenças entre as massas de carbono inicial e final, nos balanços de massa ou pela diferença do número de moles de etilenoglicol convertido e dos compostos formados pelas equações 14 a 23. Dentro do erro experimental os dois métodos levam as mesmas quantidades de oligômeros representadas pela curva pontilhada no gráfico 1.



A quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados em função do tempo para as reações a  $350^{\circ}\text{C}$ , é mostrada no gráfico 2. Novamente, a água aparece em quantidades superiores ao etilenoglicol convertido. Esta diferença é atribuída a higroscopicidade do diálcool e acreditamos que a curva da água deva ser corrigida para acompanhar a inclinação da curva do etilenoglicol.

A grande distância encontrada entre a curva de decomposição do etilenoglicol e dos produtos formados sugere a formação de oligômeros, como discutido anteriormente, observados nas quantidades de 2,27; 3,11 e 4,05 g, para os tempos de 15, 30 e 60 min, respectivamente (tabela 6a).

As curvas de formação do oligômero, do etanol e do metanol se acompanham ao longo do tempo. A quantidade de cada composto permanece praticamente constante entre 15 e 30 min e cresce significativamente entre 30 e 60 min. Considerando a maior quantidade do oligômero em relação ao etanol e metanol, pode-se concluir que a desidratação do etilenoglicol para acetaldeído, seguida de oligomerização (equação 13), é mais favorecida que as reações de hidrogenação do acetaldeído a etanol (equação 14) e do etilenoglicol a metanol (equação 16). Entretanto, isto já era esperado pois a formação destes álcoois depende do hidrogênio formado pelas reações de desidrogenação (equação 17 e 18) e de gás d'água (equação 19), que são bastante desfavorecidas nas temperaturas inferiores a  $350^{\circ}\text{C}$  (gráfico 1).

A  $350^{\circ}\text{C}$ , as condições de reação favorecem as reações de desidrogenação paralelamente à desidratação do etilenoglicol para acetaldeído e passam a fornecer o hidrogênio necessário à formação de etanol e metanol.

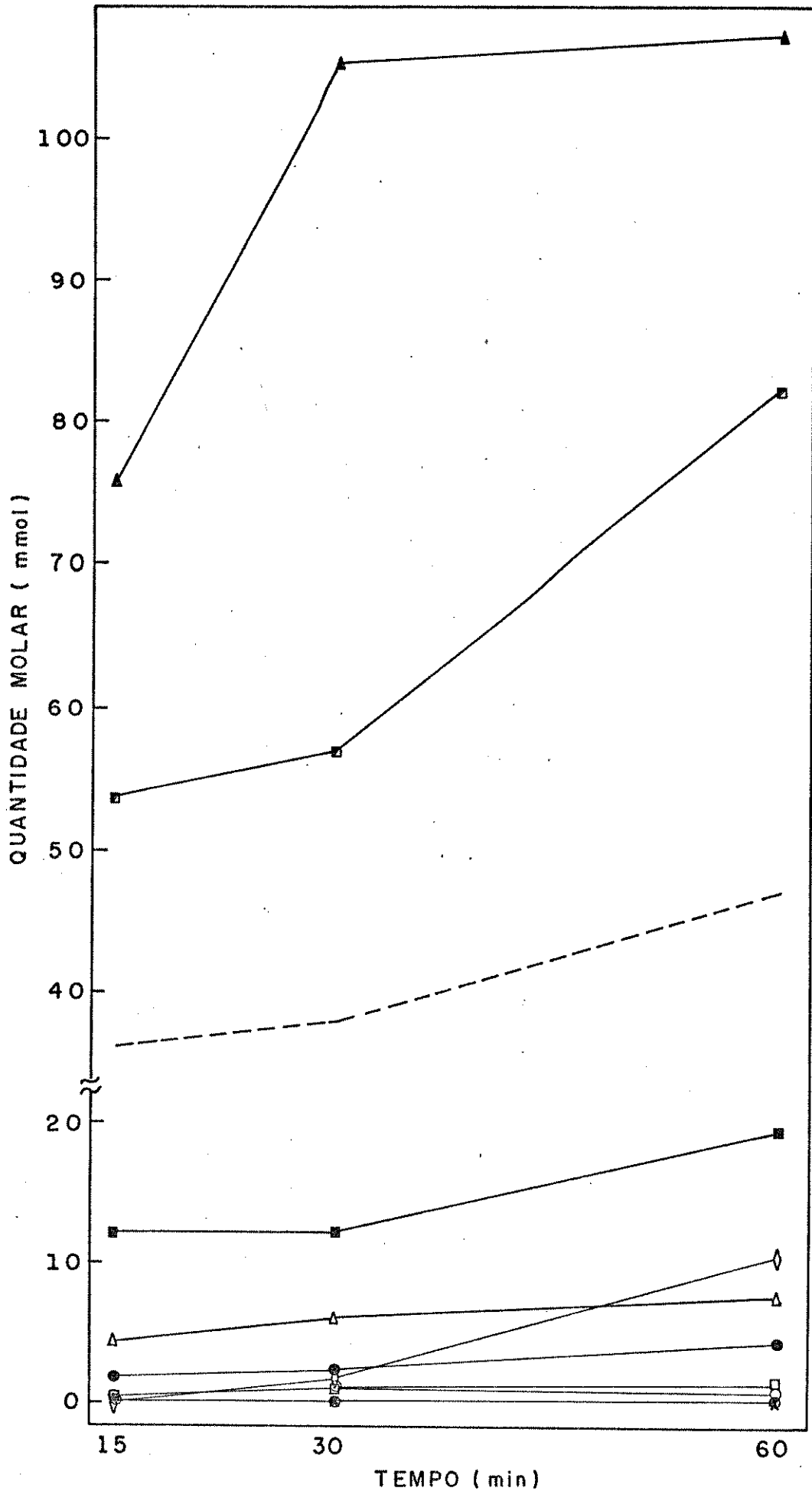


GRÁFICO 2 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio, em função do tempo, para as reações a 350°C.  
 ▲ - água, ◻ - etilenoglicol, --- - oligômeros, ■ - etanol, ◇ - metanol, Δ - monóxido de carbono, ● - hidrogênio, ◻ - dióxido de carbono, ○ - etileno, ⊙ - metano, x - etano.

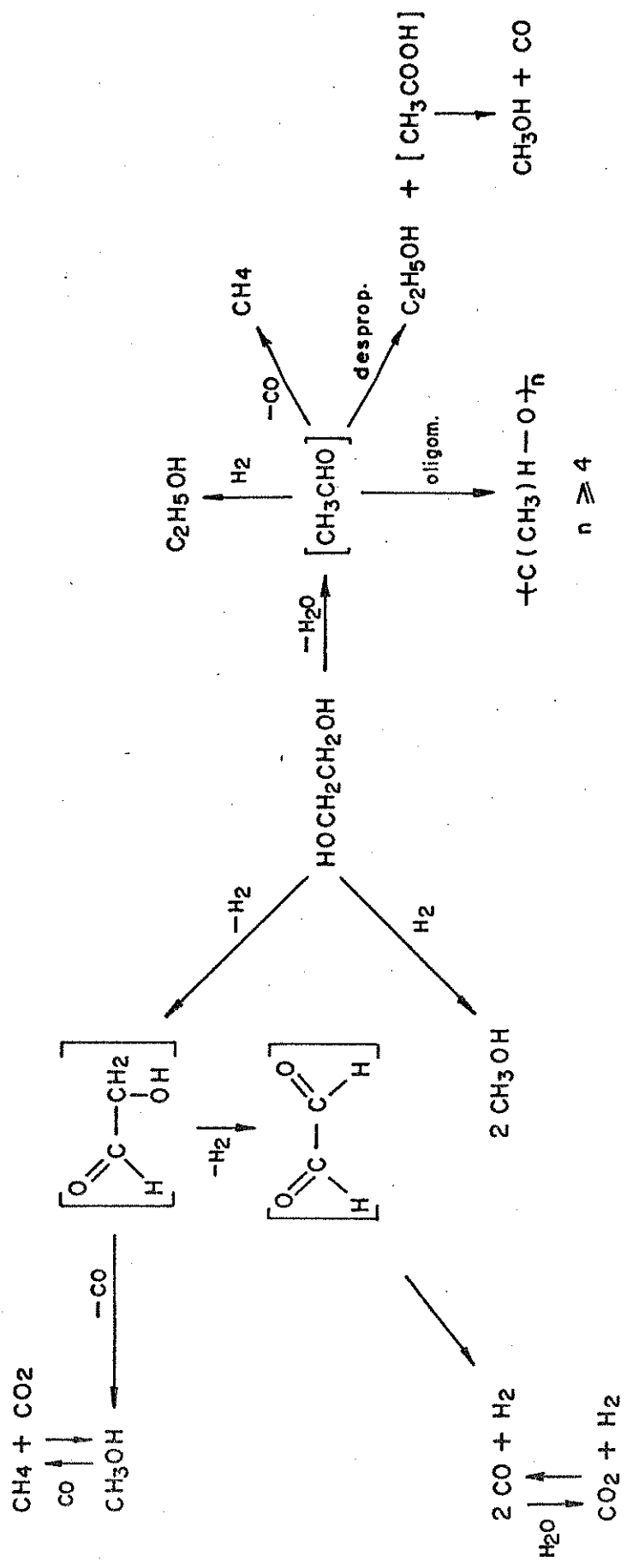
A presença de etanol em quantidades superiores ao metanol mostra, também, que no início da reação, a hidrogenação do acetaldeído é bem mais favorável que a hidrogenação do etilenoglicol para metanol, que envolve a quebra das ligações carbono-carbono. Porém, uma vez iniciada, esta é bastante acelerada em função do tempo de reação. A curva deste composto (gráfico 2), mostra que com 15 minutos de reação são detectados somente traços; com 30 minutos ele já supera os três hidrocarbonetos e o dióxido de carbono e com 60 minutos aparece logo abaixo do etanol, com 10,5 mmoles, tornando-se um dos principais produtos gerados. Neste ponto, sua quantidade é aproximadamente seis vezes maior à encontrada para 30 minutos.

O monóxido de carbono e o hidrogênio crescem linearmente com o tempo. Suas curvas só não são paralelas porque parte do primeiro é consumido pela reação de gás d'água (equação 19) e por isso entre 30 e 60 min observamos uma inclinação menor para a sua curva. A menor quantidade de hidrogênio detectado em relação ao monóxido de carbono é devido ao seu consumo nas reações de hidrogenação mencionadas.

A comparação entre os gráficos 1 e 2 mostra que as conversões dependem mais fortemente da temperatura que do tempo de reação. Consequentemente, a energia de ativação para a decomposição do etilenoglicol é elevada e as velocidades das reações envolvidas no processo são lentas.

O conjunto das reações propostas para a decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio, pode ser visto no esquema 1.

ESQUEMA I



## 2.2 - Reações na Presença de Formiato de Sódio

As condições de reação da decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio, as massas e os volumes dos compostos introduzidos e retirados da autoclave são apresentados nas tabelas 14a e 14b.

No gráfico 3 são apresentadas as porcentagens molares do etilenoglicol convertido na presença do íon formiato (tabela 15a), em função da temperatura, para os tempos de 15, 30 e 60 min. Neste gráfico também são apresentadas as curvas de conversão, na ausência do íon formiato (tabela 7a) para fins comparativos. Como esperado, pela alta energia de ativação, a decomposição do etilenoglicol aumenta exponencialmente com a temperatura de reação, como pode ser observado pela inclinação das curvas entre 250 e 300°C, que é bastante inferior à observada no intervalo de 300 a 350°C. Esta tendência independe do emprego do formiato de sódio. Sempre que comparamos uma curva e outra para o mesmo tempo de reação, observamos que o íon formiato acelera fortemente a conversão do etilenoglicol. A 350°C a quantidade convertida, na presença de formiato de sódio é no mínimo 10 vezes maior. Com 60 min de reação a conversão atinge 93%, contra apenas 9,3% sem formiato. A comparação entre os dados a 250°C, 60 min mostra uma conversão de 12,1%, com formiato, contra somente 0,355%, o que equivale a uma conversão aproximadamente 30 vezes maior. Relações próximas a estas são também observadas para as reações a 300°C.

As porcentagens molares do etilenoglicol convertido, em função do tempo são mostradas no gráfico 4. Na ausência de formiato de sódio a conversão sofre pouca influência do tempo de reação, o que é indicado pela inclinação das curvas quase constante em todo

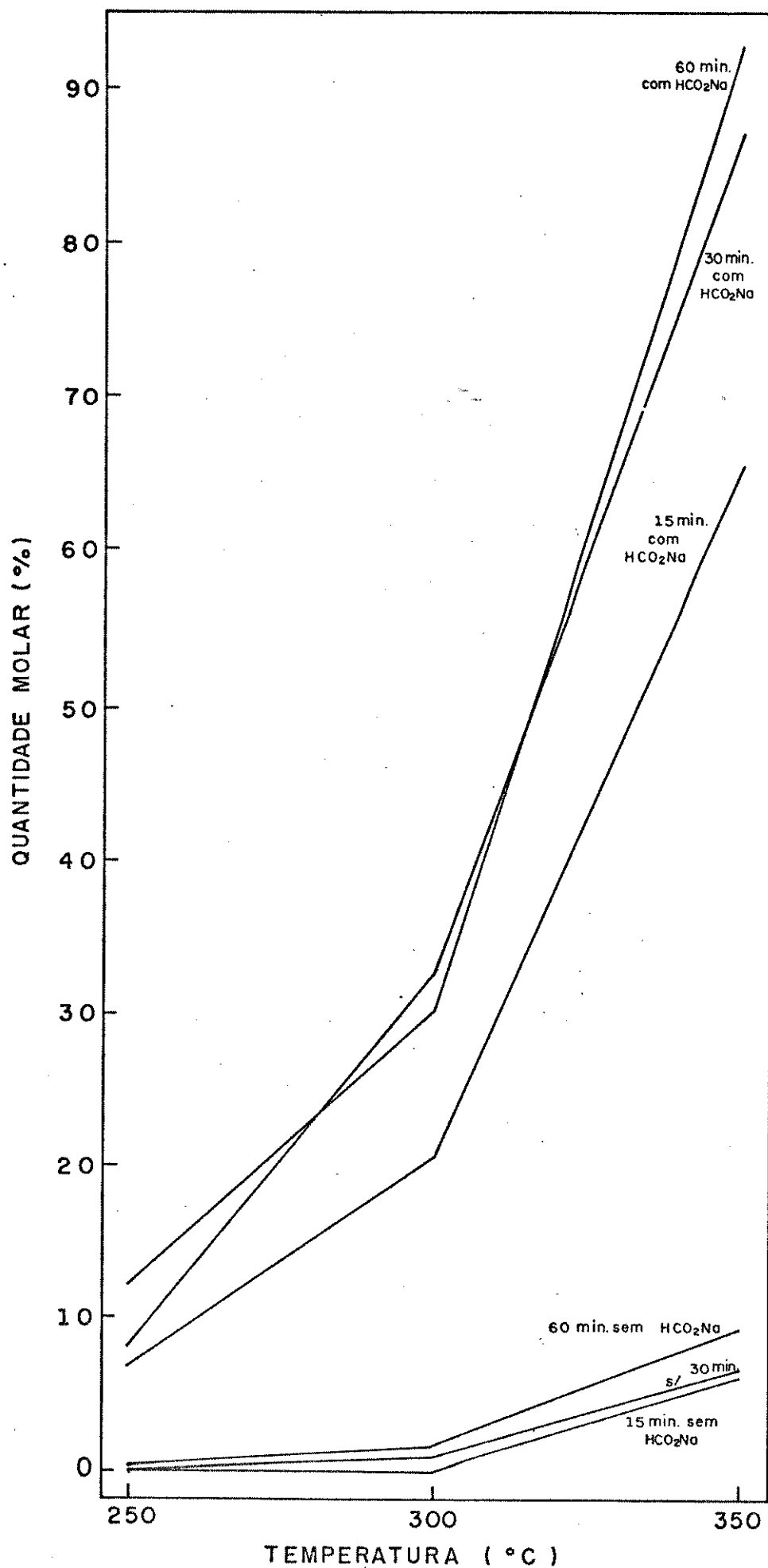


GRÁFICO 3 - Porcentagem molar do etilenoglicol convertido na presença e ausência de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 15, 30 e 60 min.

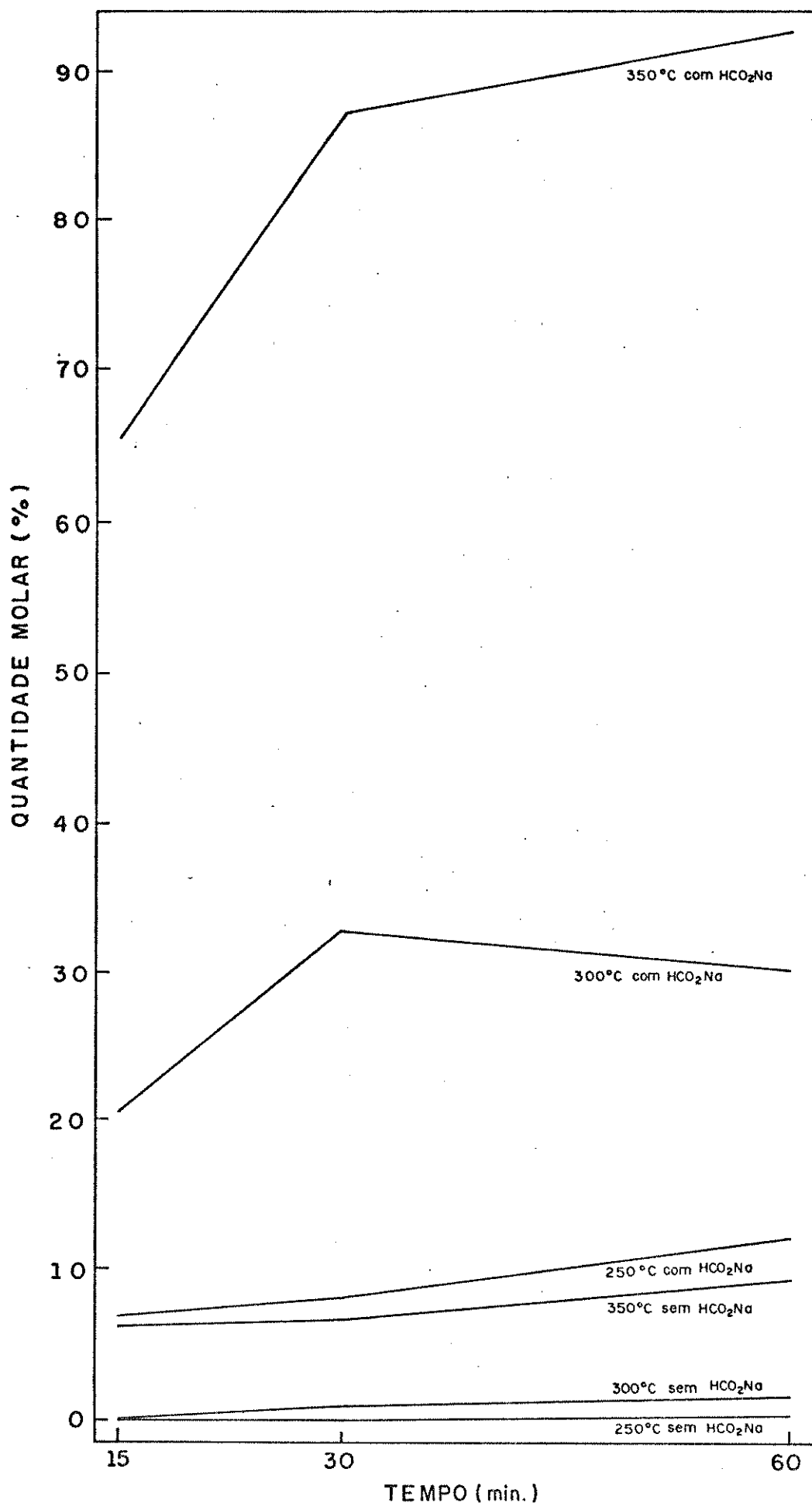
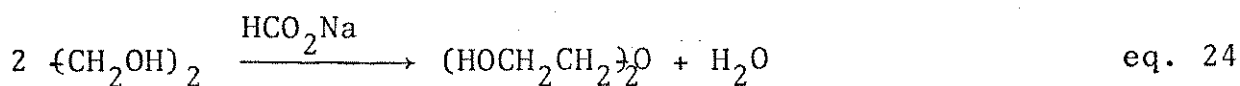


GRÁFICO 4 - Porcentagem molar do etilenoglicol convertido na presença e ausência de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 250, 300 e 350°C.

o intervalo de tempo estudado. Na presença do formiato, somente a curva para as reações a 250°C, mantém tendência semelhante. À temperaturas superiores, a conversão aparentemente é favorecida nos primeiros 15 min, sofrendo uma queda bastante acentuada entre 30 e 60 min. A mudança de inclinação das curvas, neste último intervalo, sugere que um produto da reação se decompõe formando novamente etilenoglicol, o que será discutido posteriormente. Esta mudança é observada, principalmente, para as reações a 300°C, onde a porcentagem de conversão a 60 min é inferior à de 30 min.

A influência do formiato de sódio sobre os produtos da reação do etilenoglicol foi estudada em função da temperatura e do tempo de reação. As quantidades molares do etilenoglicol convertido e dos compostos formados (tabela 15a) são apresentadas nos gráficos 5 a 10.

O gráfico 5 mostra os resultados obtidos nas reações efetuadas com 15 min. A 250 e 300°C os principais produtos formados são a água e o dietilenoglicol. Até 300°C a quantidade deste último composto corresponde à metade do etilenoglicol convertido e é explicada pela equação 24. Entretanto, a água detectada não corresponde à estequiometria da reação, pois foi em parte absorvida pelo etilenoglicol. Este fato, também observado na ausência de formiato de sódio (gráficos 1 e 2), se repete em todas as demais reações e volta



a ser justificado pelos dados obtidos nos balanços de massa (tabelas 16-24).



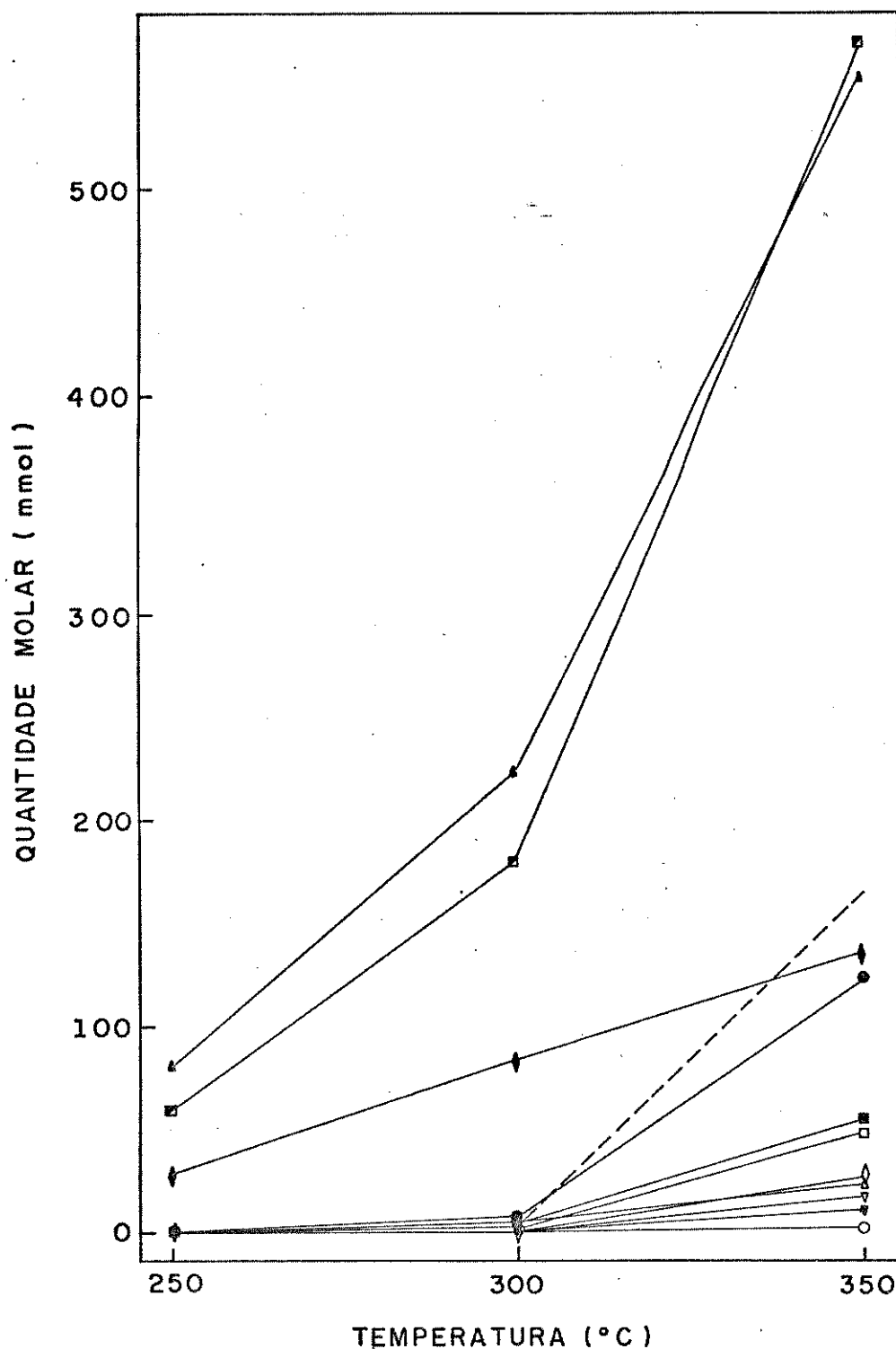


GRÁFICO 5 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 15 min. ■- etilenoglicol, ▲- água, --- oligômeros, ■- diálcool, ●- hidrogênio, ■- etanol, □- dióxido de carbono, ◇- metanol, △- monóxido de carbono, ▽- monoformiato de etilenoglicol, ▼- diformiato de etilenoglicol, ○- etileno.

No intervalo de 300 a 350°C a inclinação da curva do dietilenoglicol é praticamente a mesma. A reação mostra dependência pouco acentuada da temperatura e a quantidade deste composto cresce linearmente. Por outro lado, há um aumento acentuado da conversão do etilenoglicol, acompanhado pela formação de outros produtos que concorrem com a sua desidratação para o referido éter.

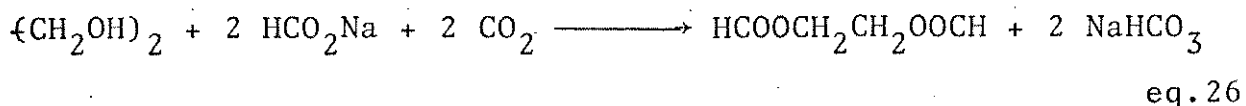
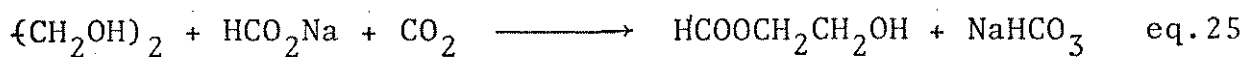
A partir de 300°C, a influência do formiato de sódio sobre a formação de hidrogênio é bastante acentuada. A 350°C o hidrogênio torna-se um dos principais produtos de reação, sendo a quantidade formada deste composto pouco inferior a do dietilenoglicol. A grande quantidade de hidrogênio revela que à temperaturas mais altas, o íon formiato favorece fortemente a desidrogenação do etilenoglicol para glioxal, como intermediário, que sofre descarbonilação, levando a formação de mais hidrogênio (equação 18). Da mesma forma, o formiato de sódio favorece a reação de gás d'água (equação 19), que é responsável por boa parte do hidrogênio formado e uma menor quantidade de monóxido de carbono em relação ao dióxido de carbono.

A quantidade de etanol e metanol encontrada a 350°C indica a ocorrência de hidrogenação do acetaldeído e do etilenoglicol, paralelamente às reações de desidrogenação do último. No intervalo de 300 a 350°C estes álcoois formam-se por um processo rápido, com o etanol acompanhando de perto a reação de gás d'água. A origem do etanol pode ser explicada pela desidratação do etilenoglicol para acetaldeído e sua posterior hidrogenação (equação 14) e o metanol pela hidrogenação do etilenoglicol, através da quebra da ligação carbon-carbono (equação 16), que é uma reação difícil, justificando a menor quantidade de metanol em relação ao etanol.

Concomitantemente à formação de etanol podemos obser -

var a oligomerização de parte do acetaldeído para metaldeído e compostos mais pesados (equação 13). Como observado na ausência de formiato de sódio, estes não foram detectados na forma livre em nenhuma reação. Entretanto, detectamos uma perda de material bastante acentuada entre 300 e 350°C. A diferença entre a massa introduzida na autoclave e a retirada após as reações foi de 2,60 e 4,92 g, respectivamente (tabela 14a). Adicionalmente, o balanço de massa para a reação a 350°C, 15 min (tabela 22) mostra uma perda em carbono de aproximadamente 17%, o que enfatiza a ocorrência de oligomerização. Além destes fatos verificamos que a soma do número de moles dos compostos formados, nestas condições é inferior ao número de moles de etilenoglicol convertido, reforçando mais uma vez esta observação. Vale salientar que para o mesmo tempo de reação, a 250 e 300°C, não observamos perda de carbono (tabelas 16 e 19), levando-nos a concluir que nestas temperaturas não há polimerização.

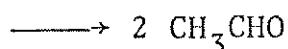
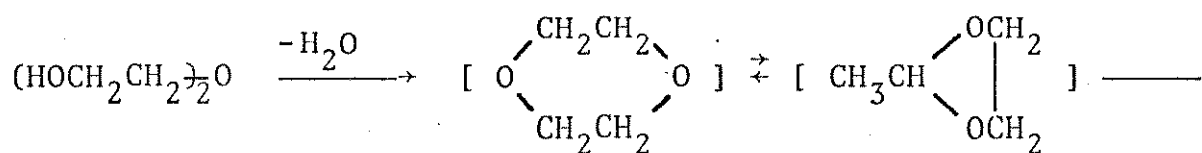
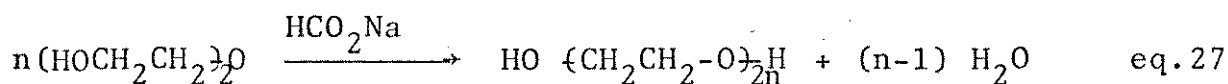
Finalmente observamos que a 350°C, também, há formação de mono- e diformiato de etilenoglicol, formados pela esterificação do etilenoglicol de acordo com as equações 25 e 26. Estas reações



devem ser favorecidas pela maior quantidade de dióxido de carbono formado a partir de 300°C e supomos que a quantidade dos formiatos produzidos é ainda maior, mas foram em parte decompostos como será mostrado no ítem IV.3.3.

Portanto, a temperaturas mais brandas (250-300°C) o formiato de sódio favorece: a formação de dietilenoglicol e, a temperaturas mais elevadas, a desidratação do etilenoglicol para acetaldeído; as reações de desidrogenação e descarbonilação concomitantemente à hidrogenação e a esterificação do etilenoglicol.

O gráfico 6 mostra as quantidades molares dos compostos formados nas reações efetuadas com 30 min. Em geral, o perfil das curvas é semelhante ao observado no gráfico 5. Excessões são observadas para o dietilenoglicol e o monóxido de carbono, que apresentam um aumento em suas quantidades molares entre 250 e 300°C com um decréscimo entre 300 e 350°C. A mudança de inclinação na curva do monóxido de carbono indica o consumo deste pela aceleração da reação de gás d'água (equação 19), acompanhada da formação de dióxido de carbono. A mudança de inclinação na curva do dietilenoglicol mostra que entre 300 e 350°C o mesmo é consumido e acreditamos que isto se deva a sua oligomerização (equação 27) ou à sua desidratação para dioxano, que conforme descrito por Obolentsev e Gryazev (79), está em equilíbrio com o 2-etil-1,3-dioxolano, nas mesmas condições de reação. Este último se decompõe para acetaldeído de acordo com a equação 28. Entre os dois caminhos acreditamos que o segundo seja o



eq. 28

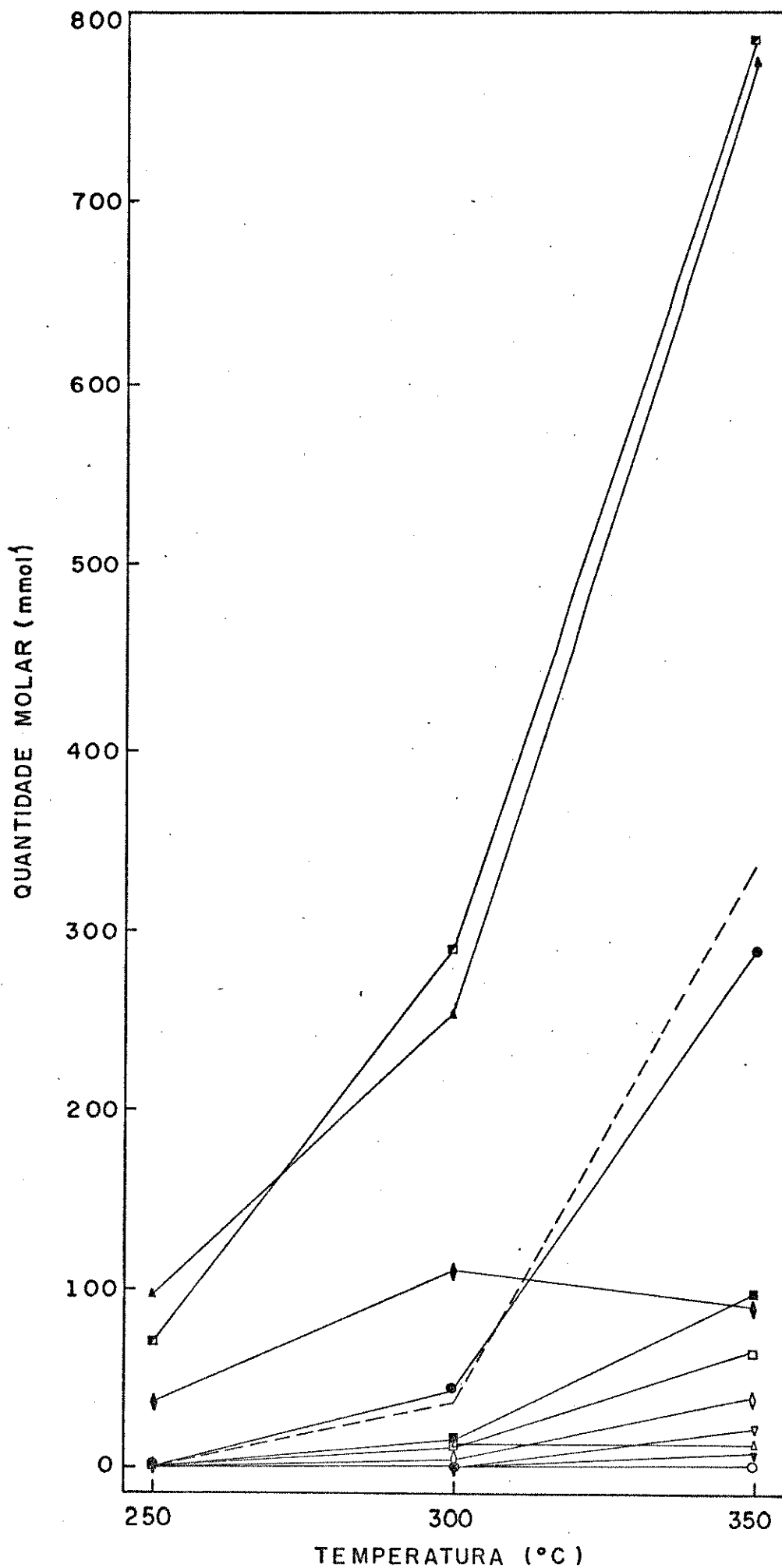


GRÁFICO 6 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 30 min.

■- etilenoglicol, ▲- água, --- oligômeros, ●- hidrogênio,  
 ■- etanol, ◆- dietilenoglicol, □- dióxido de carbono, ◇-  
 metanol, ▽- monoformiato de etilenoglicol, ▼- diformiato,  
 ○- etileno, △- monóxido de carbono.

mais provável, uma vez que a reação proposta assume que o dioxano e o 2-etil-1,3-dioxolano são os intermediários na formação do acetaldeído a partir do dietilenoglicol, na presença de bases (80).

A 250°C, a água e o dietilenoglicol são os principais produtos. A 300°C este vem acompanhado de quantidades significativas de hidrogênio, etanol, dióxido e monóxido de carbono e uma pequena quantidade de metanol. Nesta temperatura a soma dos compostos formados pela decomposição do etilenoglicol é inferior à quantidade convertida, indicando o início da reação de polimerização, a qual mais uma vez é evidenciada por uma perda em carbono superior em 4 % (tabela 19).

A 350°C o hidrogênio é um dos principais produtos detectados, superando a quantidade de dietilenoglicol, ao contrário do observado para a mesma reação a 15 min (gráfico 5). Esta elevada quantidade de hidrogênio formada acelera a hidrogenação do acetaldeído para etanol cuja a quantidade é praticamente duplicada, em relação à anterior. Adicionalmente, o aumento entre a distância da curva do etanol e do dióxido de carbono mostra que esta reação de hidrogenação sofre um aumento significativo, em relação a reação de gás d'água (equação 19).

O gráfico 6 mostra, ainda, que semelhantemente à formação do hidrogênio, a oligomerização do acetaldeído é bastante favorecida a 350°C, onde a soma do número de moles dos compostos formados na decomposição do etilenoglicol é inferior em cerca de 100 mmoles, à sua quantidade convertida. Mais uma vez esta oligomerização é evidenciada pela perda de carbono; a diferença observada no balanço de massa (tabela 23) é superior a 44%.

O gráfico 7 mostra as quantidades molares dos compostos formados nas reações efetuadas com 60 min. O comportamento das curvas é bastante semelhante ao mostrado no gráfico 6. Comparando-os, observamos um pequeno aumento na concentração do dietilenoglicol a 250°C e uma queda significativa a 300 e a 350°C. A 300°C a quantidade de hidrogênio formado praticamente dobra e é quase igual à do dietilenoglicol. A 350°C a quantidade de hidrogênio detectado é levemente superior à da reação com 30 min (gráfico 6); a quantidade de etanol, metanol e monoformiato de etilenoglicol permanece constante e a quantidade de dióxido de carbono dobra, ultrapassando a do etanol. Estes fatos podem ser explicados considerando-se que, após 60 min a 350°C, quase todo o etilenoglicol foi convertido (93 %). Desta forma, as reações de desidrogenação e descarboxilação tendem ao fim e favorecem a reação de gás d'água, responsável pela quantidade de dióxido de carbono superior a do etanol.

A diferença entre o número de moles de etilenoglicol convertido e da soma dos compostos formados na sua decomposição mostram o início da reação de oligomerização a 250°C. Esta cresce significativamente a 300 e 350°C, onde, após 60 min observamos a perda de 16 a 133 mmoles de compostos, respectivamente. Constatamos pelo balanço de massa a perda de 7% de carbono a 300°C (tabela 21) e de 50,7% a 350°C (tabela 24), devido a esta reação.

O gráfico 8 mostra a dependência das quantidades molares dos compostos formados nas reações efetuadas a 250°C, em função do tempo. Além da água, o dietilenoglicol é o principal composto, formado com uma velocidade constante. Entre 15 e 30 min as curvas do etilenoglicol e dietilenoglicol são paralelas e a altura da segunda corresponde exatamente à metade da primeira, de acordo com a este -

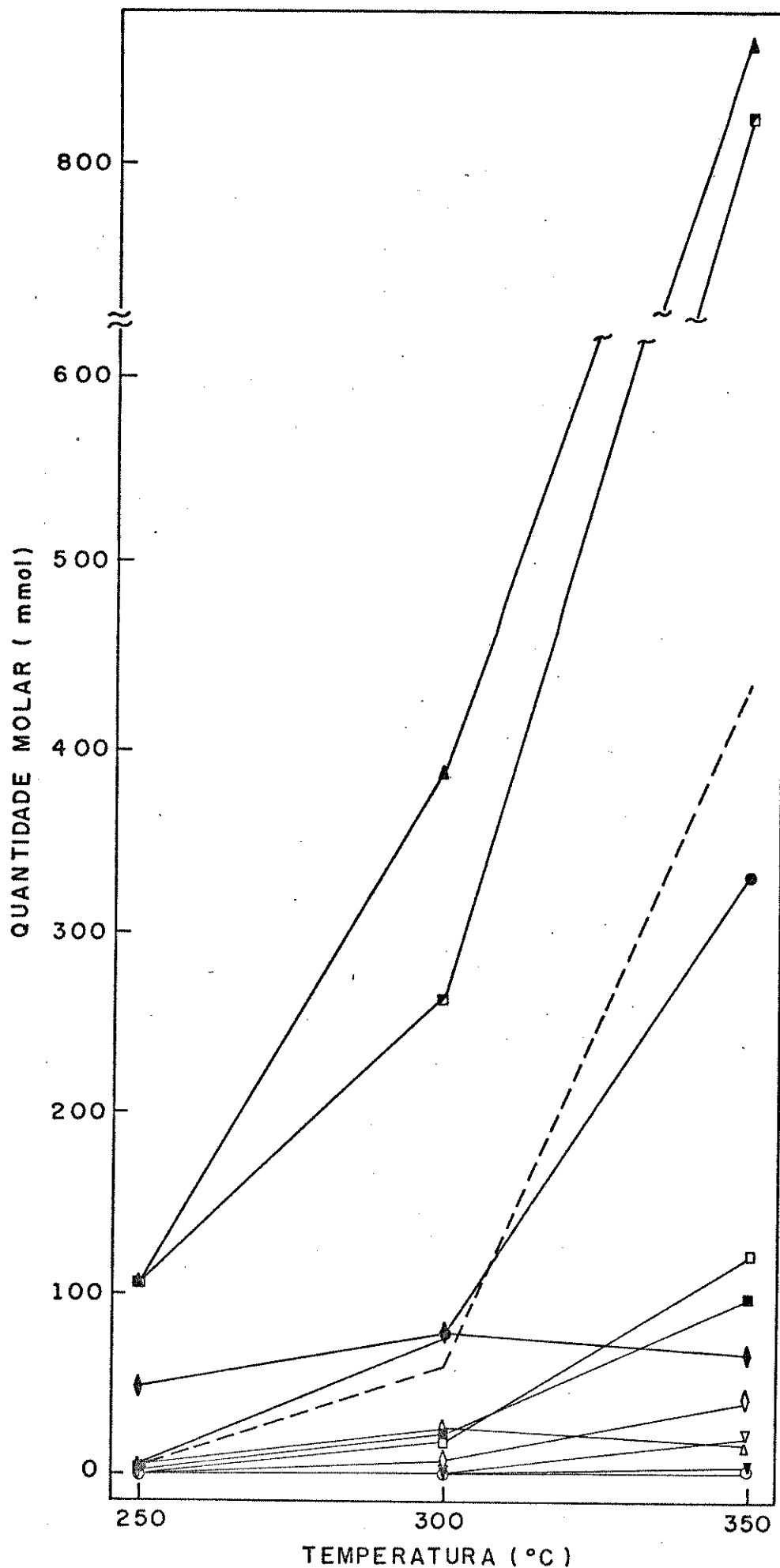


GRÁFICO 7 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função da temperatura, para as reações com 60 min.  
 ▲ - água, ■ - etilenoglicol, --- - oligômeros, ● - hidrogênio, □ - dióxido de carbono, ■ - etanol, ◆ - dietilenoglicol, ◇ - metanol, ▽ - monoformiato de etilenoglicol, △ - monóxido de carbono, ▽ - diformiato de etilenoglicol, ○ - etileno.



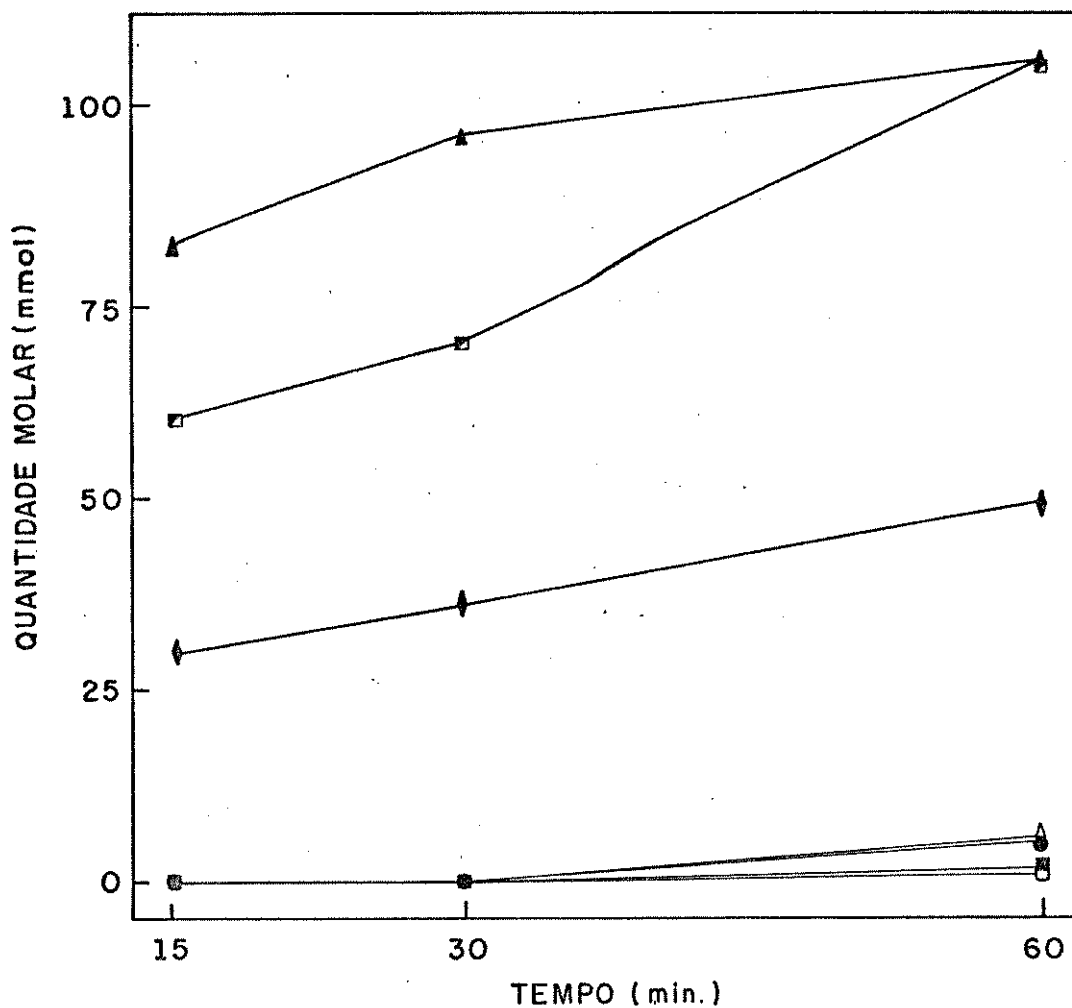


GRÁFICO 8 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 250°C.  
 ▲- água, ◻- etilenoglicol, ◆- dietilenoglicol, Δ- monóxido de carbono, ●- hidrogênio, ■- etanol, ◻- dióxido de carbono, ○- etileno.

quiometria proposta (equação 24). No intervalo entre 30 e 60 min a inclinação da curva do etilenoglicol sofre um suave aumento, atribuído à desidrogenação do mesmo acompanhada pela formação de hidrogênio e monóxido de carbono.

O efeito do tempo para as reações efetuadas a 300°C é mostrado no gráfico 9. As curvas para o etilenoglicol e dietilenoglicol apresentam um pequeno aumento em suas inclinações entre 15 e 30 min, sendo que o consumo do primeiro cresce mais rapidamente que a formação do segundo, e um decréscimo entre 30 e 60 min. Isto sugere que neste intervalo a elevada quantidade de água formada pela decomposição do etilenoglicol, hidrolisa o dietilenoglicol invertendo a equação 24. Adicionalmente, observamos através dos dados da tabela 14a, que entre 15 e 30 min há um aumento na massa não recuperada e no intervalo de 30 e 60 min uma diminuição desta diferença, indicando que possivelmente haja recuperação do etilenoglicol devida à hidrólise de seus oligômeros mais pesados. Entretanto, deveríamos observar o consumo de água e, portanto, uma queda na inclinação de sua curva entre 30 e 60 min. Como isto não foi observado, acreditamos que a quantidade de água detectada a 30 min, deva ser reconsiderada e acompanhe a tendência observada para as reações com 15 e 60 min (gráfico 8 e 10). Quanto a formação dos demais compostos, as curvas do gráfico 9 mostram que de maneira geral as velocidades das reações são pouco dependentes do tempo e são um pouco maiores no intervalo de 15 e 30 min.

A 350°C (gráfico 10) as curvas mostram que a maior parte dos produtos é formada durante os primeiros 30 min de reação. As curvas de conversão do etilenoglicol e de formação do hidrogênio são paralelas, comprovando as reações de desidrogenação do etilenoglicol. A mesma tendência é observada para as curvas de formação de

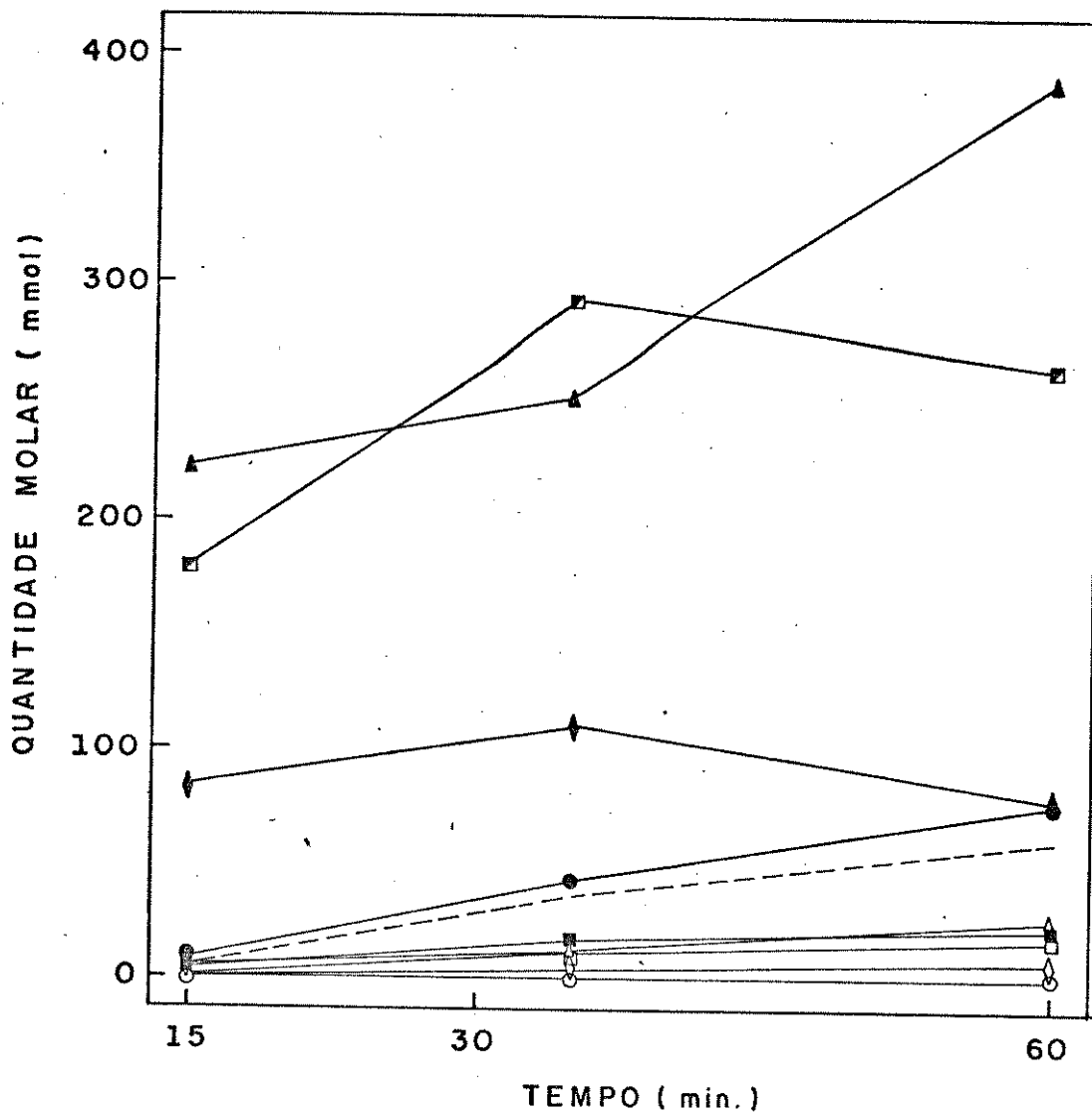


GRÁFICO 9 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 300°C.

▲ - água, ■ - etilenoglicol, ◆ - dietilenoglicol, ● - hidrogênio, --- - oligômeros, Δ - monóxido de carbono, ▣ - etanol, □ - dióxido de carbono, ◇ - metanol, ○ - etileno.

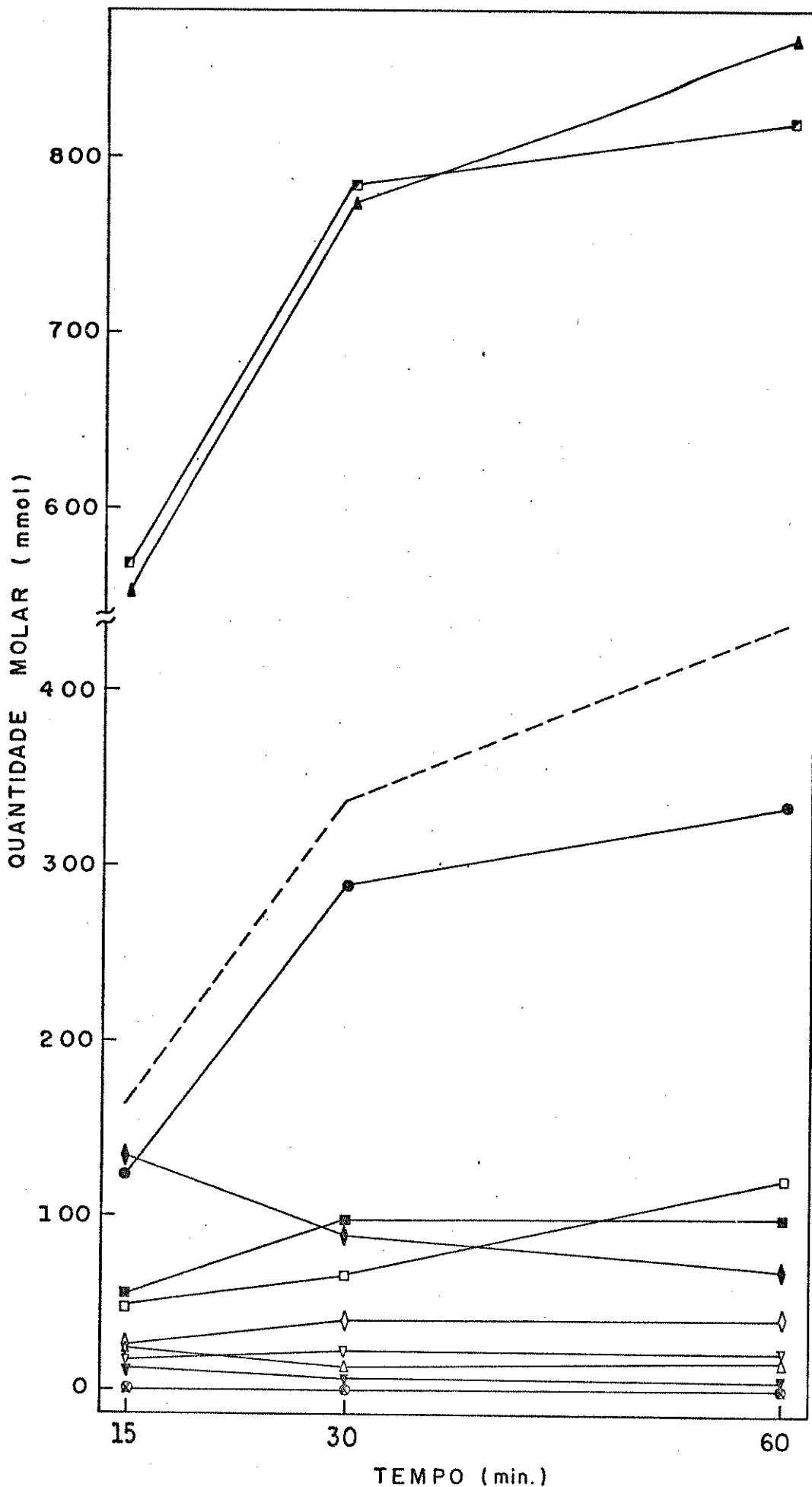


GRÁFICO 10 - Quantidade molar do etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio em função do tempo, para as reações a 350°C.  
 ▲- água, ■- etilenoglicol, ---oligômeros, ●-hidrogênio, □- dióxido de carbono, ▣-etanol, ◆-diétilenoglicol, ◇-metanol, ▽- monoformiato de etilenoglicol, Δ- monóxido de carbono, ▾- diformiato de etilenoglicol, ○-etileno, ⊙-metano, X-etano.

água e dos oligômeros, mostrando uma relação direta entre a desidratação do etilenoglicol para acetaldeído e a sua oligomerização. Devido à grande quantidade de água formada a  $350^{\circ}\text{C}$ , a quantidade do dietilenoglicol diminuiu durante todo o intervalo estudado.

A queda da curva relativa à quantidade do monóxido de carbono e o aumento da curva do dióxido de carbono mostram o consumo do primeiro pela reação de gás d'água durante a reação.

As curvas do etanol e metanol mostram que entre 15 e 30 min estes são formados mais rapidamente que entre 30 e 60 min, onde as quantidades destes compostos permanecem inalteradas, uma vez que 87% do etilenoglicol já foi convertido e basicamente são observadas as reações secundárias.

As porcentagens molares dos compostos formados (tabela 15b) são apresentadas em função da temperatura nos gráficos 11, 12 e 13, para as reações de 15, 30 e 60 min, respectivamente. Ao compararmos os três gráficos observamos que as curvas para cada composto apresentam tendências semelhantes independentemente do tempo empregado nas reações.

Estes gráficos mostram que com o aumento da temperatura, a reação de formação do dietilenoglicol dá lugar a desidratação e desidrogenação do etilenoglicol. O hidrogênio formado é em parte consumido na hidrogenação do acetaldeído para etanol e do etilenoglicol para metanol. A reação de gás d'água, favorecida principalmente entre  $300$  e  $350^{\circ}\text{C}$  é fortemente catalisada pelo formiato de sódio, onde a queda da porcentagem molar do monóxido de carbono e o aumento acentuado da porcentagem molar do dióxido de carbono, neste intervalo, são uma prova deste fato.

As porcentagens dos compostos formados (tabela 15b), em função do tempo de reação são apresentadas nos gráficos 14, 15 e 16, para as reações a  $250$ ,  $300$  e  $350^{\circ}\text{C}$ , respectivamente.

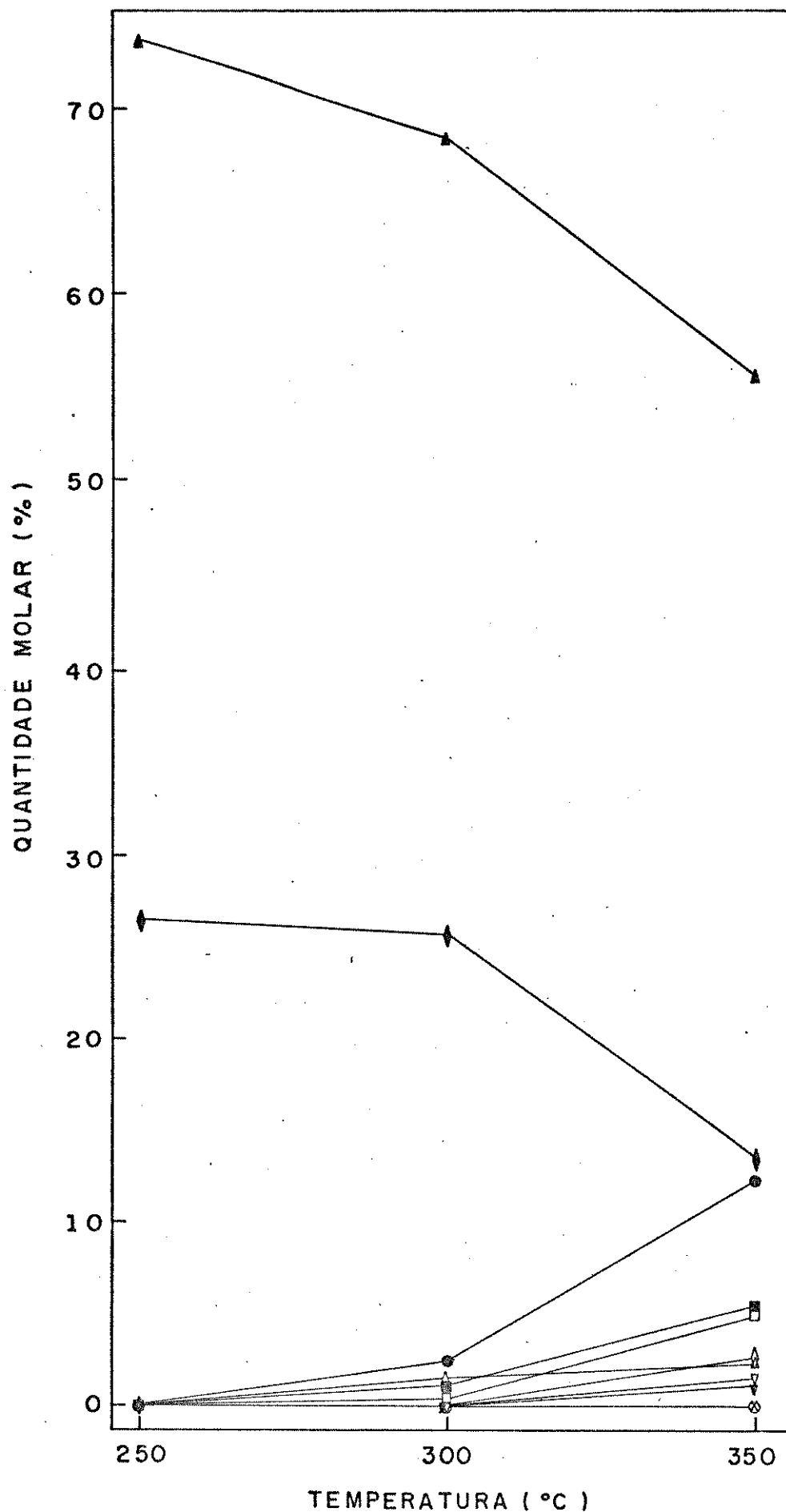


GRÁFICO 11 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função da temperatura, na presença de formiato de sódio, com 15 min.  
 ▲- água, ◆- dietilenoglicol, ●- hidrogênio, ■- etanol, ◻- dióxido de carbono, ◇- metanol, Δ- monóxido de carbono, ▽- monoformiato de etilenoglicol, ▽- diformiato de etilenoglicol, ○- etileno, ●- metano, x- etano.

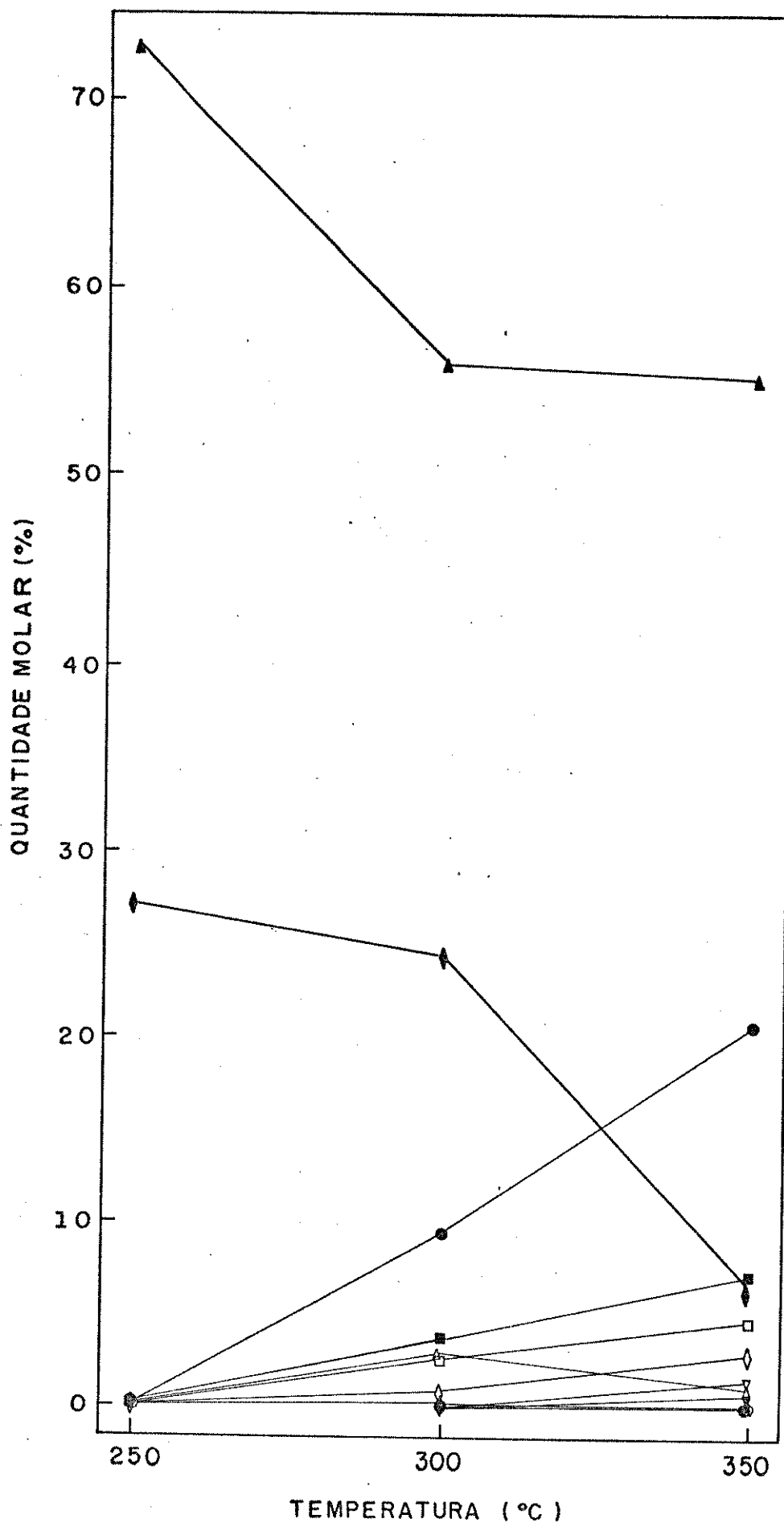


GRÁFICO 12 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função da temperatura na presença de formiato de sódio, com 30 min.  
 ▲- água, ●-hidrogênio, ■-etanol, ◆-diétilenoglicol, □-dióxido de carbono, ◇-metanol, ▼- monoformiato de etilenoglicol, △- monóxido de carbono, ▽- diformiato de etilenoglicol, ○-etileno, ⊙-metano, x-etano.

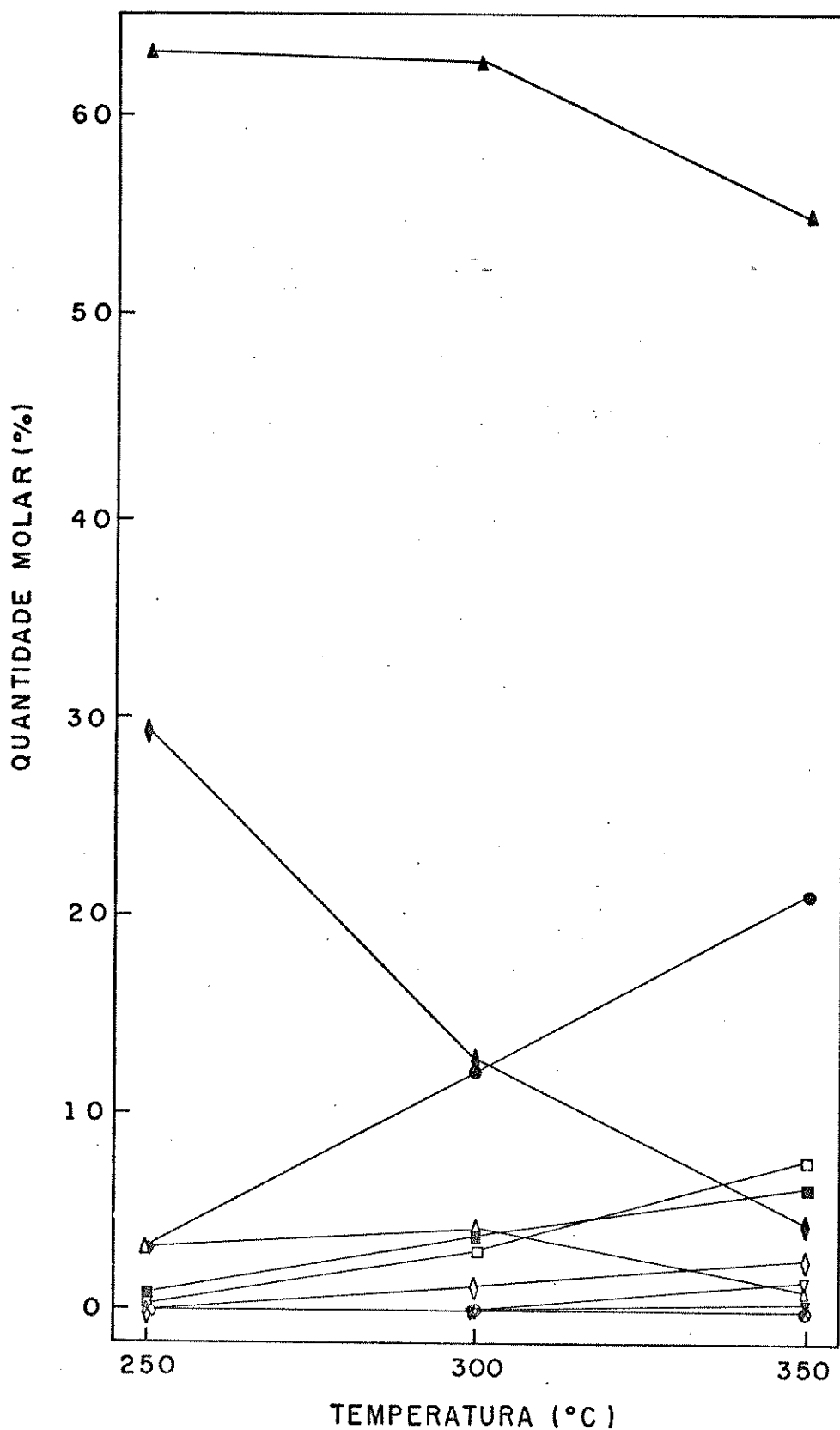


GRÁFICO 13 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função da temperatura na presença de formiato de sódio, com 60 min.  
 ▲- água, ●- hidrogênio, □- dióxido de carbono, ■- etanol, ◆- dietilenoglicol, ◇- metanol, ▼- monoformiato de etilenoglicol, Δ- monóxido de carbono, ▽- diformiato de etilenoglicol, ○- etileno, ⊙- metano, x- etano.



A 250°C o gráfico 14 mostra que a porcentagem do dietilenoglicol permanece praticamente inalterada durante todo o intervalo de tempo estudado e, portanto, a velocidade desta reação permanece constante. Entre 30 e 60 min as porcentagens do hidrogênio e do monóxido de carbono aumentam, mostrando o início das reações de desidrogenação e descarbonilação do etilenoglicol.

A 300°C (gráfico 15) a porcentagem de dietilenoglicol cai suavemente entre 15 e 30 min e drasticamente entre 30 e 60 min, mostrando que o aumento do tempo favorece a sua hidrólise. Paralelamente, o hidrogênio aumenta durante todo o intervalo, mostrando o favorecimento da desidrogenação do etilenoglicol. Em relação aos demais compostos observamos um aumento pouco acentuado de suas porcentagens entre 15 e 30 min e uma velocidade constante de suas formações entre 30 e 60 min.

A 350°C (gráfico 16) a porcentagem do dietilenoglicol cai drasticamente nos primeiros 30 min de reação e mais lentamente no período subsequente. A porcentagem de hidrogênio cresce bastante entre 15 e 30 min, permanecendo praticamente constante entre 30 e 60 min. Este fato é atribuído ao término das reações de desidrogenação e descarbonilação após 30 min, em função da conversão quase total do etilenoglicol. Em decorrência desta conversão, observamos um crescimento nas porcentagens do etanol e metanol entre 15 e 30 min e uma estagnação no período seguinte, mostrando que há uma relação direta entre as reações de desidrogenação e hidrogenação. Por último, notamos o favorecimento da reação de gás d'água, principalmente, entre 30 e 60 min, com o crescimento da porcentagem de dióxido de carbono acompanhado do decréscimo da porcentagem de monóxido de carbono.

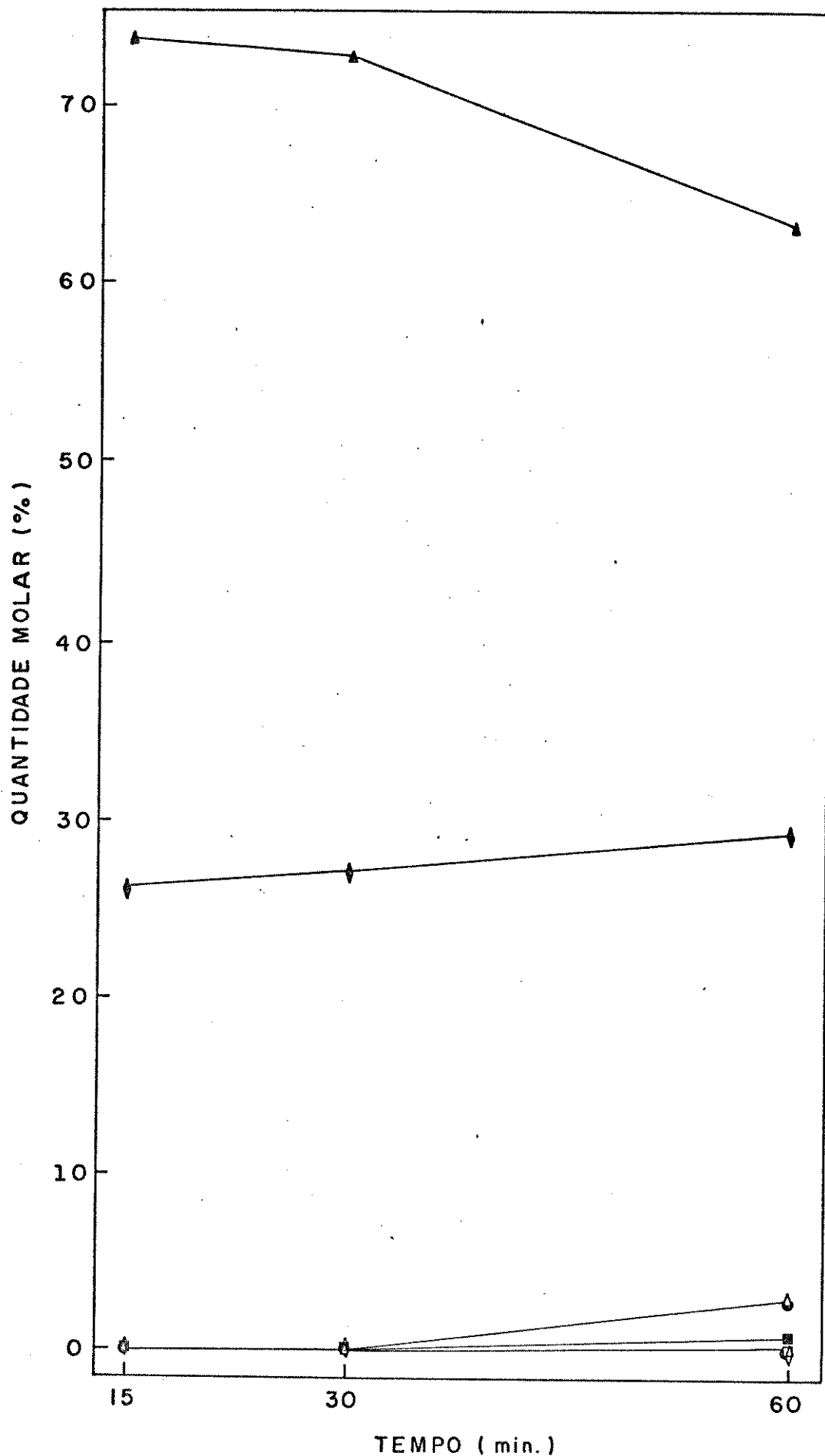


GRÁFICO 14 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 250°C.  
▲-água, ◆-di-etilenoglicol, △-monóxido de carbono, ●-hidrogênio, ■-etanol, □-dióxido de carbono, ○-etileno, ◇-metanol.

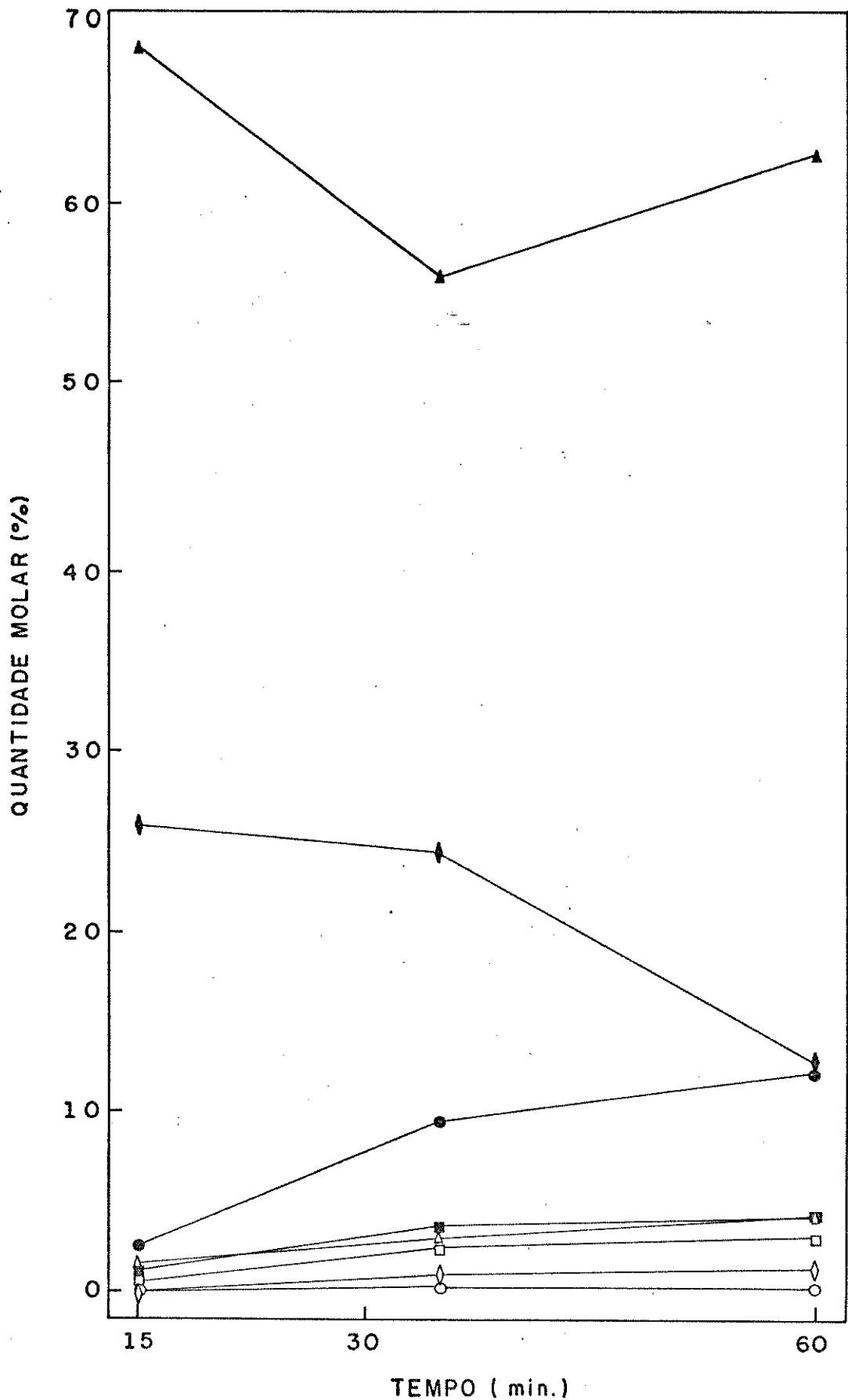


GRÁFICO 15 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 300°C.  
 ▲- água, ◆- di-etilenoglicol, ●- hidrogênio, ■- etanol, △- monóxido de carbono, □- dióxido de carbono, ◇- metanol, ○- etileno.

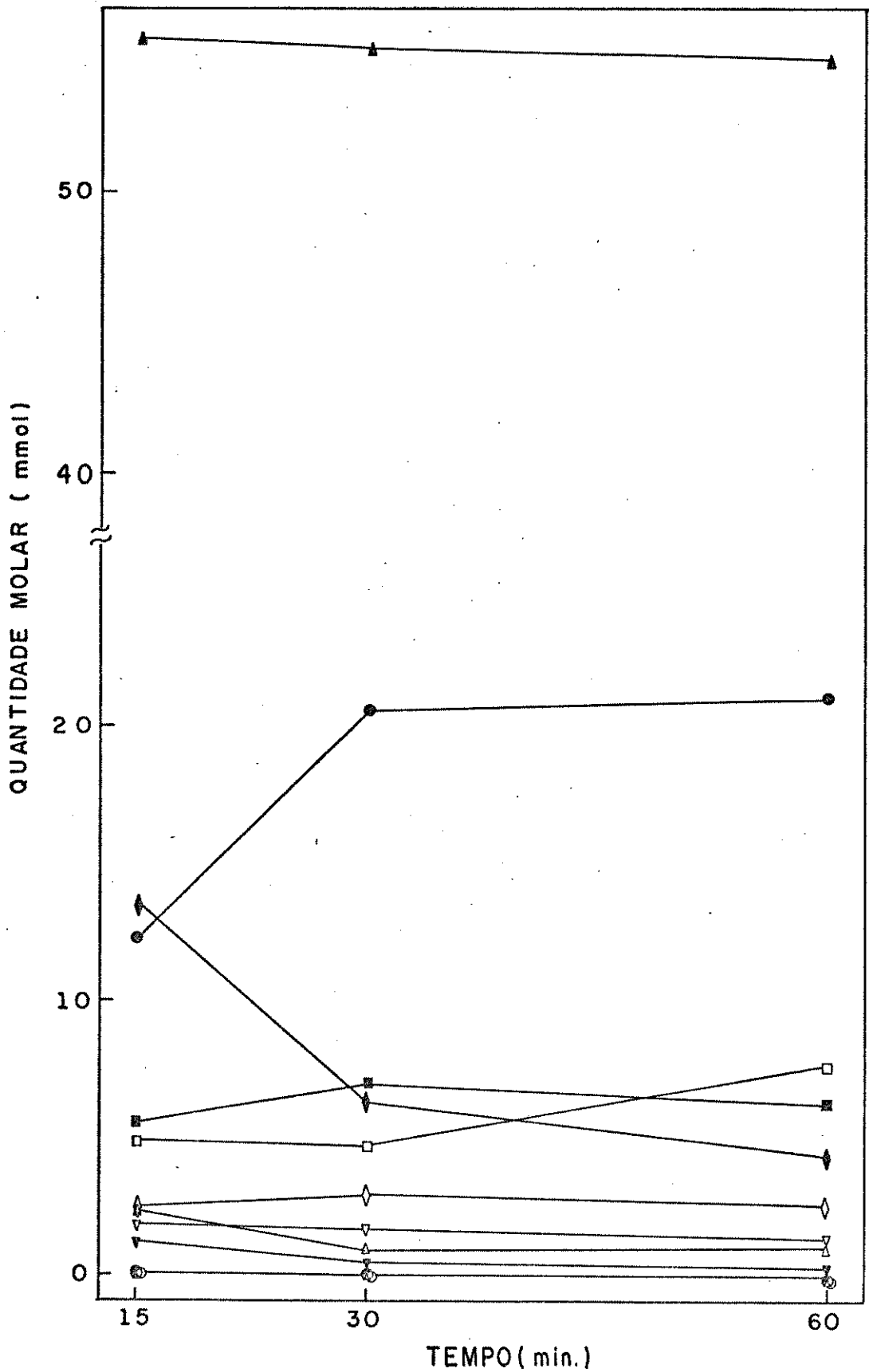


GRÁFICO 16 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 350°C.

▲-água, ●-hidrogênio, □-dióxido de carbono, ■-etanol, ◆-dietilenoglicol, ◇-metanol, ▼-monoformiato de etileno, Δ- monóxido de carbono, ▼-diformiato de etileno, ○- etileno, ⊙- metano, x-etano.

#### IV.3 - Reações de Decomposição do Diformiato de Etilenoglicol

##### 3.1 - Considerações Gerais

Estudamos a decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência e presença de formiato de sódio, variando o tempo e a temperatura. A princípio, estabelecemos para as reações como o diformiato, os mesmos parâmetros usados para o etilenoglicol, isto é, 250, 300 e 350°C e 15, 30 e 60 min, para cada temperatura. O objetivo era a comparação dos resultados, a fim de estabelecermos as possíveis relações entre os dois processos. Entretanto, alguns problemas nos impediram de realizar vários dos experimentos pretendidos. A 300°C com 30 min na presença e, com 60 min, na ausência de formiato de sódio, o manômetro registrou na autoclave uma pressão superior a 600 bar (tabela 34) e 495 bar (tabela 23), respectivamente. Como a autoclave foi projetada para operar até 500 bar e 350°C (108), as reações a 350°C não foram possíveis, por questão de segurança. Assim, ficou estabelecido como temperatura máxima, para as reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, o limite de 300°C, sacrificando-se, ainda, a reação a 60 min, na presença do íon formiato.

Resolvemos, então, estudar as reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol na temperatura intermediária de 275°C. Todavia, problemas com a manta aquecedora nos permitiram realizar somente os experimentos sem formiato de sódio, nos tempos de 15 e 30 min. Até então todas as reações tinham sido efetuadas com uma manta de 110 volts. Na impossibilidade de substituí-la por outra similar, utilizamos uma de 220 volts, de mesma potência, o que alterou a velocidade de aquecimento do reator e, desta forma, impediu a ob-

tenção de resultados comparativos. Esta mudança impossibilitou a realização das reações na presença de formiato de sódio a  $275^{\circ}\text{C}$  e da reação com 60 min, na ausência deste.

### 3.2 - Reações na Ausência de Formiato de Sódio

As condições de reação da decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio e as massas dos compostos introduzidos e retirados da autoclave, são apresentados na tabela 25.

As quantidades do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados (tabela 26a) são apresentadas, em função da temperatura, nos gráficos 17, 18 e 19, para as reações efetuadas com 15, 30 e 60 min, respectivamente. Em comparação com os gráficos da decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio, constatamos que o diformiato de etilenoglicol é bem mais reativo, mostrando conversões pelo menos 30 vezes maiores. Podemos observar através dos dois primeiros gráficos que a distribuição dos produtos é muito semelhante. Para as reações de 60 min (gráfico 19) foram feitos somente os experimentos a  $250$  e  $300^{\circ}\text{C}$ , mas acreditamos que a distribuição dos produtos acompanhe a mesma tendência observada nos anteriores.

Nas reações a  $250^{\circ}\text{C}$  a quantidade de monoformiato observado é superior ao diformiato de etilenoglicol convertido, devido à dificuldade inicial de purificação do composto de partida. Para estas reações foi usado o diéster contendo 10% de monoformiato, fazendo com que após 60 min de reação, este fosse registrado em quantidades superiores ao diéster consumido. Portanto, acreditamos que a

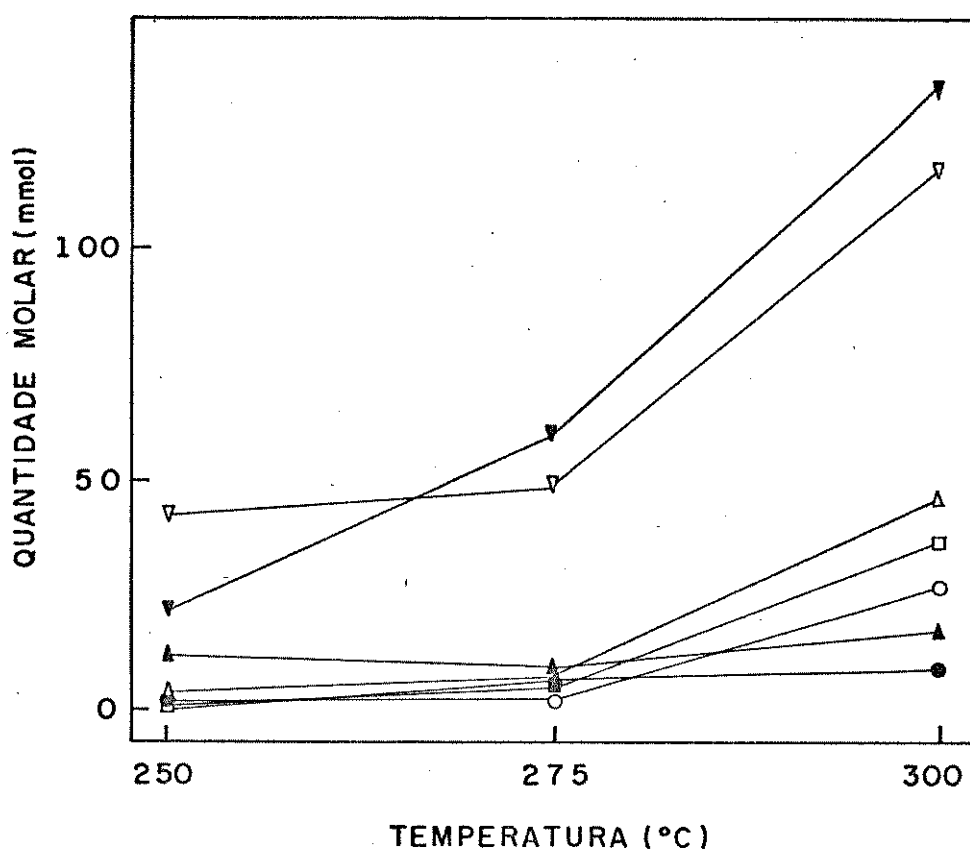


GRÁFICO 17 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio, em função da temperatura, para as reações com 15 min.

▼-diformiato de etilenoglicol, ▽- monoformiato de etilenoglicol, Δ- monóxido de carbono, ◻- dióxido de carbono, ○- etileno, ▲-água, ●-hidrogênio.

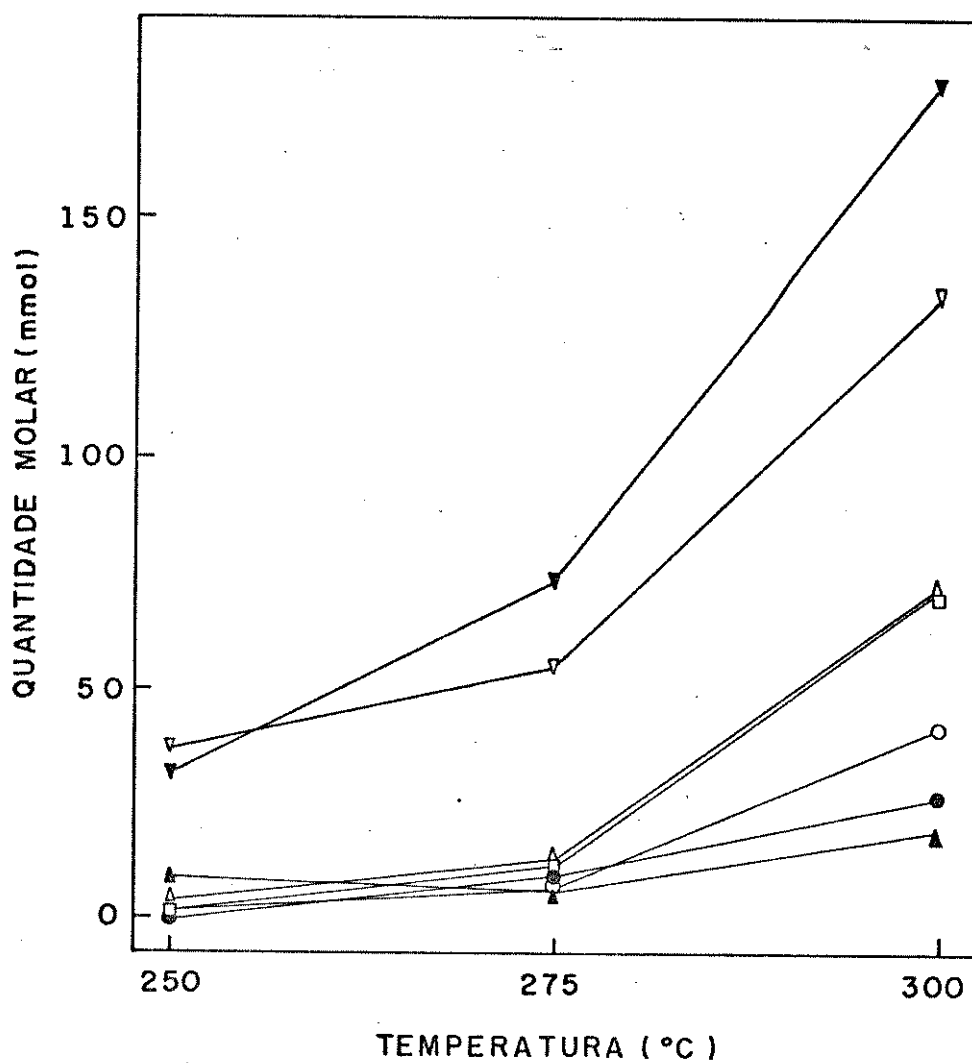


GRÁFICO 18 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio, em função da temperatura, para as reações com 30 min.

▼-diformiato de etilenoglicol, ▽- monoformiato de etilenoglicol, Δ- monóxido de carbono, ◻- dióxido de carbono, ○- etileno, ●- hidrogênio, ▲- água.



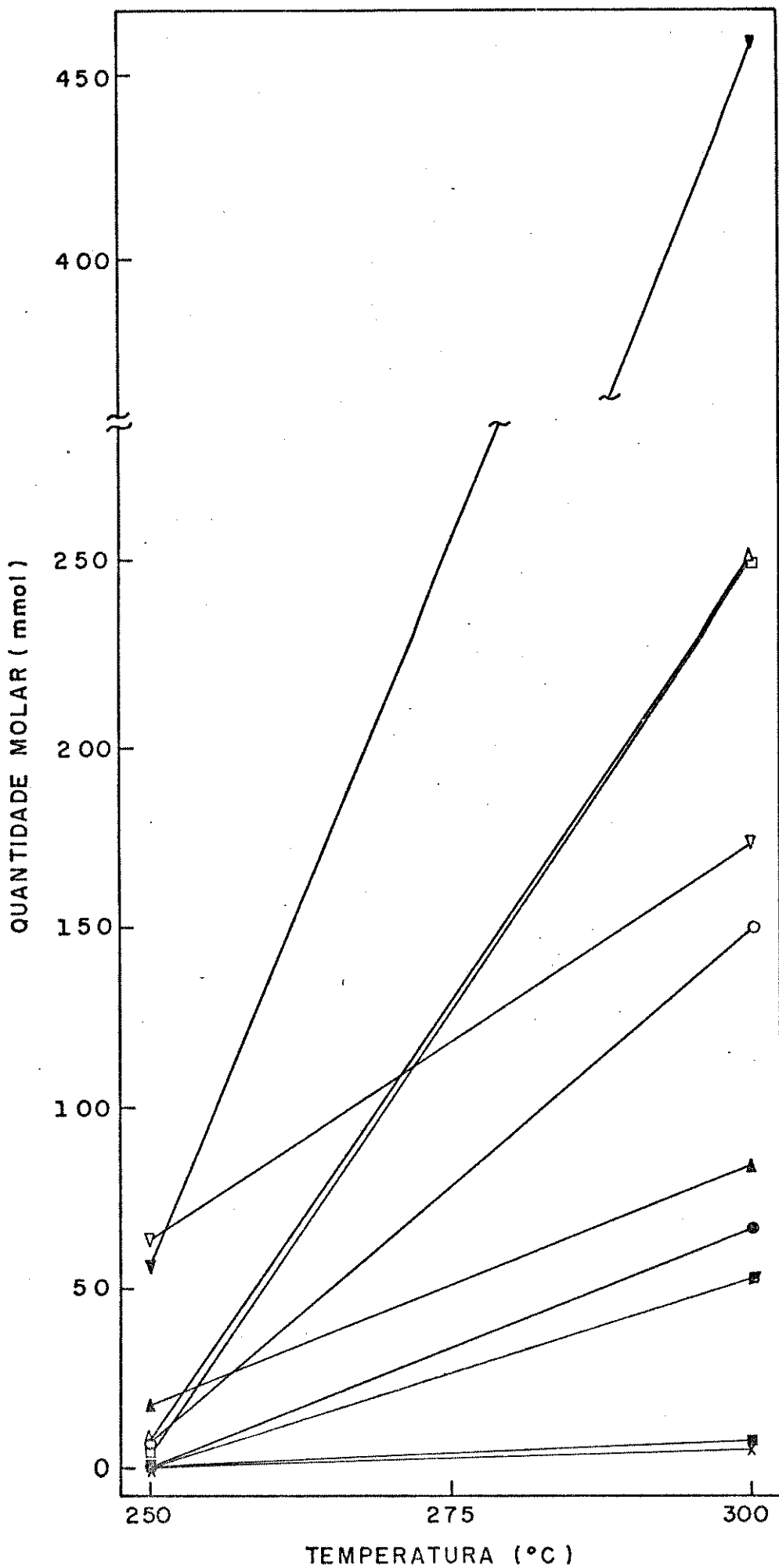
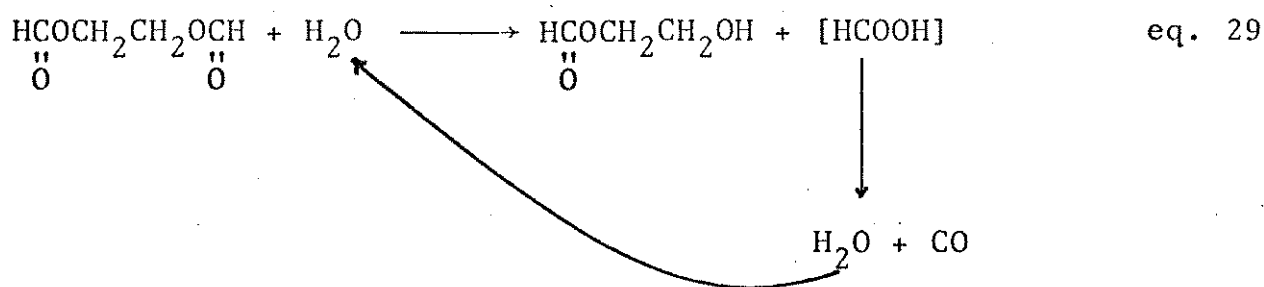


GRÁFICO 19 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio, em função da temperatura, para as reações com 60 min.

▽- diformiato de etilenoglicol, Δ- monóxido de carbono, □- dióxido de carbono, ▽- monoformiato de etilenoglicol, ○- etileno, ▲- água, ●- hidrogênio, ■- etilenoglicol, ■-

quantidade de monoformiato, formado durante a reação, é inferior a registrada. Nas reações a 275 e 300°C, quando utilizamos o diéster com pureza de 98%, realmente observamos uma quantidade de monoformiato menor que do diformiato convertido.

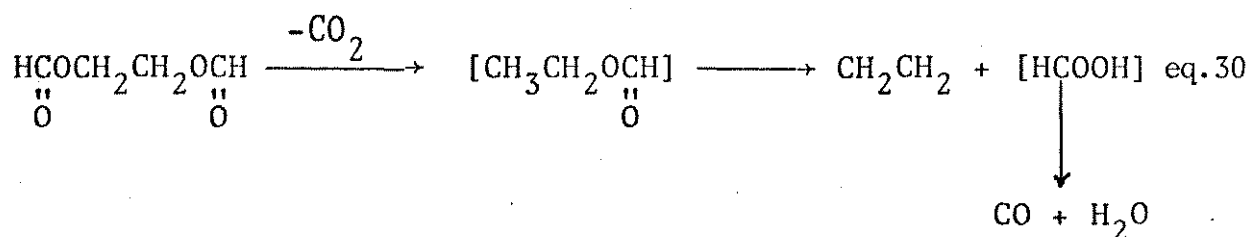
Nos gráficos 17 a 19 observamos que o principal produto da reação é o monoformiato de etilenoglicol, formado pela hidrólise do diformiato, como já descrito por Henninger em 1874 (58). O ácido fórmico produzido, como outro produto da hidrólise, é imediatamente decomposto para monóxido de carbono e água, a qual é consumida, novamente, na hidrólise (equação 29). Como resultado desta



reação observamos a descarbonilação do diformiato para monoformiato, reação semelhante à descrita, em uma patente, para o formiato de metila (70).

Até 275°C as quantidades de monóxido de carbono e água são semelhantes. De 275 a 300°C a quantidade do primeiro aumenta com a mesma inclinação do monoformiato, ao contrário do observado para a água que é consumida pela hidrólise (equação 29) e pela reação de gás d'água (equação 19). Isto é visto claramente, para as reações com 15 min (gráfico 17) e com 30 min (gráfico 18) no intervalo de 250 a 275°C onde a inclinação da curva é negativa e de 275 a 300°C onde a curva permanece praticamente constante.

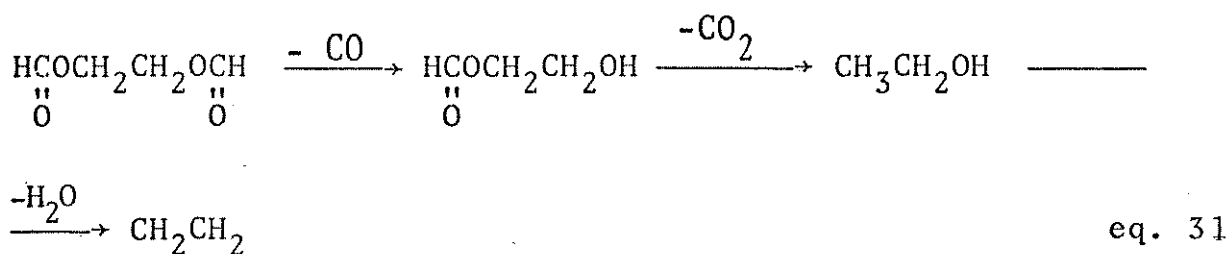
A 250°C as quantidades de dióxido de carbono e etileno são muito pequenas e praticamente iguais. A partir de 275°C observa-se uma aceleração da descarboxilação do diformiato para formiato de etila, como intermediário, o qual sofre decomposição para etileno e ácido fórmico, que nas condições de reação se decompõe para água e monóxido de carbono (equação 30). Devemos ressaltar que a partir do formiato de etila, os mesmos produtos foram observados por



outros autores (61, 65) e que a nossa proposta está de acordo com o mecanismo clássico proposto por Hurd e Blunck (60) e confirmado por Taylor (67, 68), para a decomposição de ésteres de ácidos carboxílicos com álcoois contendo hidrogênio na posição β. Conseqüentemente, a quantidade de dióxido de carbono e etileno aumenta entre 275 e 300°C.

Esperava-se que a quantidade de monóxido de carbono aumentasse mais fortemente que a do dióxido de carbono, entre 275 e 300°C, visto que o primeiro é produzido por duas reações independentes (equações 29 e 30). Porém, parte do monóxido de carbono é consumido pela reação de gás d'água, em função da maior produção de água com o início da descarboxilação do diformiato (equação 30). Isto faz com que a quantidade de dióxido de carbono observada seja maior que o etileno neste intervalo e que esta diferença corresponda a quantidade de hidrogênio produzido.

Há, ainda, um outro caminho que leva a formação de etileno e dióxido de carbono, com a mesma estequiometria da reação proposta pela equação 30, ou seja, a descarbonilação do diformiato para monoformiato e a descarboxilação deste para o etanol, que por desidratação leva a formação de etileno (equação 31). Entretanto, este caminho nos parece pouco provável, pois o etanol só é observado em pequenas quantidades à 300°C. Além disto, o monoformiato é formado

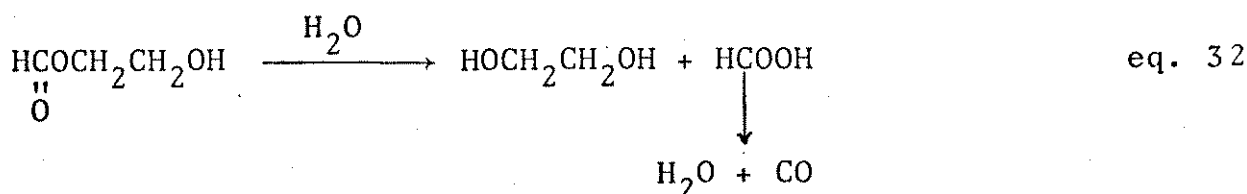


por hidrólise e não por descarbonilação direta, como discutido anteriormente. A descarboxilação do monoformiato é pouco provável tendo em vista que esta reação ocorre mais facilmente com o diformiato, mas é somente observada a temperaturas mais elevadas. Como resultado da descarboxilação do diformiato (equação 30), que leva a formação de etileno e não a de monoformiato, observamos a 300°C que a diferença entre a quantidade molar de monoformiato detectado e de diformiato convertido, corresponde a quantidade de etileno. Isto mostra a existência de duas reações paralelas.

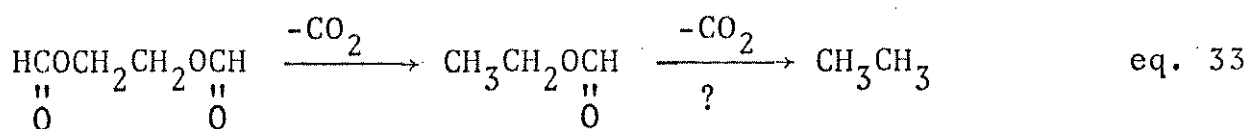
Nesta discussão não foi colocada a origem da água necessária para iniciar a hidrólise do diformiato, uma vez que os reagentes usados nestas reações estavam totalmente secos. Acreditamos que esta reação somente se inicia após a descarboxilação de pequena quantidade do diformiato, que produz água, além do etileno e monóxido de carbono (equação 30). Por outro lado, a 250°C com 15 e 30 min

(gráfico 17) e a 275°C com 15 min, a quantidade de água detectada é superior a de monóxido de carbono, quando deveria ser menor devido ao seu consumo na hidrólise. Porém, esta maior quantidade pode também ser justificada pelo diformiato ser higroscópico. Após as reações, com baixas conversões do diformiato, este absorve água interferindo na análise cromatográfica.

Após 60 min a 300°C observa-se ainda outros produtos secundários como etilenoglicol, etanol e etano em quantidades reduzidas. O etilenoglicol é formado pela hidrólise do monoformiato conforme a equação 32. O etanol, detectado em quantidades bem menores

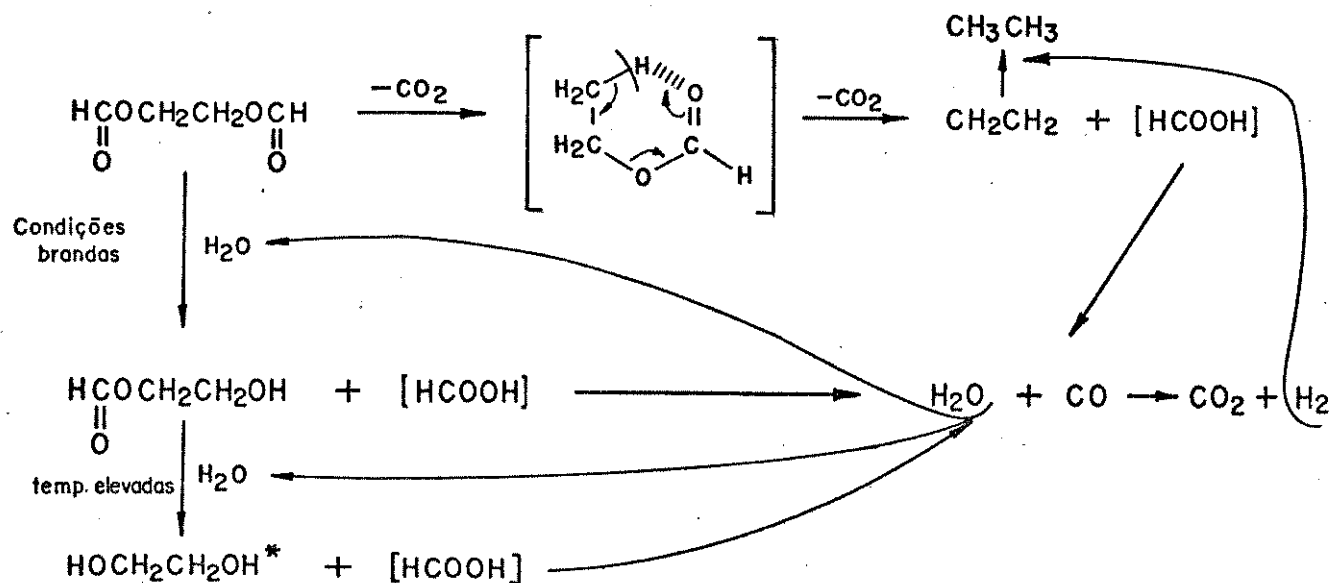


que o etilenoglicol, deve se formar a partir deste pela sua desidratação à acetaldeído e posterior hidrogenação como mostrado no esquema 1. Este argumento é reforçado pela elevada quantidade de hidrogênio, formado nestas condições, que também justifica a formação de etano provavelmente a partir do etileno. A descarboxilação dupla do diformiato para etano, conforme a equação 33, nos parece pouco provável, tendo em vista que o formiato de etila formado na primeira descarboxilação sofre mais facilmente a eliminação de etileno do que de dióxido de carbono.



O conjunto de reações propostas para a decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio, é apresentado no esquema 2.

ESQUEMA 2



\* reage conforme indicado no esquema 1 (pag 56)

Pelo esquema 2 fica claro que a formação do monoformiato pela hidrólise do seu precursor é mais rápida que a descarboxilação inicial, visto que a quantidade de monoformiato é bem mais alta que a do etileno. Esta observação se justifica pela autocatálise da hidrólise, uma vez que ambas as reações fornecem água, que é somente consumida pela reação de gás d'água em temperaturas mais elevadas. O monoformiato mostra-se bastante estável nestas condições; sua hidrólise é apenas observada a 300°C com tempos prolongados, formando o etilenoglicol que começa a sofrer as reações mostradas no esquema 1.

A influência do tempo sobre as reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol (tabela 26a) pode ser vista pelas curvas dos gráficos 20 e 21, referentes a 250 e 300°C, respectivamente.

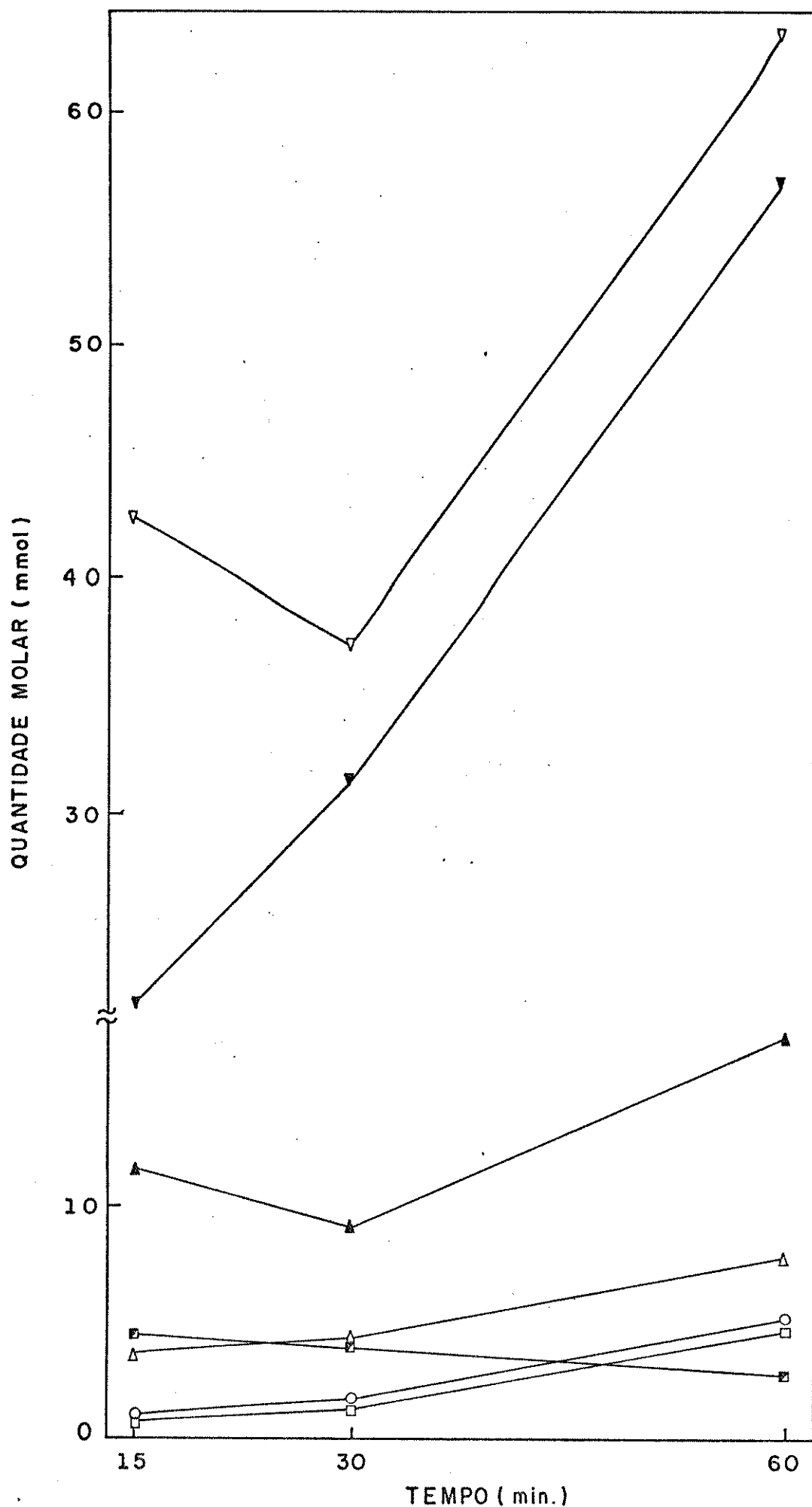


GRÁFICO 20 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio, em função do tempo, para as reações a 250°C. ▽-monoformiato de etilenoglicol, ▼-diformiato de etilenoglicol, ▲-água, △-monóxido de carbono, ○- etileno, □- dióxido de carbono, ■- etilenoglicol.

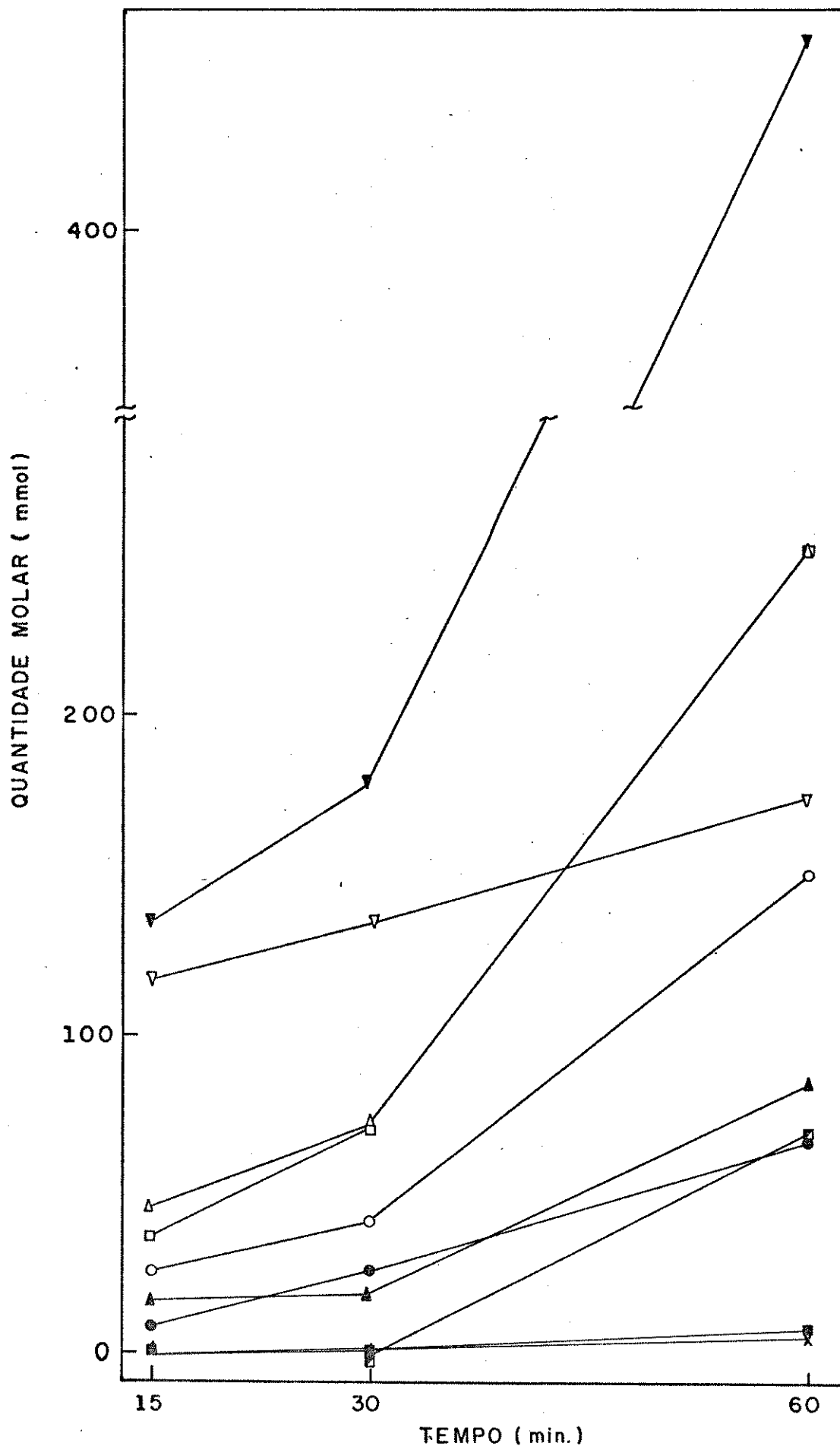


GRÁFICO 21 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na ausência de formiato de sódio, em função do tempo, para as reações a 300°C. ▼-diformiato de etilenoglicol, Δ-monóxido de carbono, ◻-dióxido de carbono, ▽-monoformiato de etilenoglicol, ○-etileno, ▲-água, ◼-etilenoglicol, ●-hidrogênio, ■-etanol, ×-etano.



Através das curvas do gráfico 20 podemos observar que a quantidade de monoformiato é superior ao diformiato, pois foi utilizado nestas experiências o diéster impuro, acrescido ainda de uma pequena quantidade de etilenoglicol, devido a dificuldade inicial de purificá-lo. Pela ausência de hidrogênio observamos que não há reação de gás d'água a  $250^{\circ}\text{C}$ . As quantidades de etileno e dióxido de carbono se acompanham por que são formadas pela mesma reação em quantidades equimolares (equação 30). A quantidade de monóxido de carbono é maior visto que é também formada pela hidrólise do diformiato (equação 29). A quantidade de água observada acompanha a de monoformiato que devem ser interpretadas em função das impurezas do diformiato usado.

A  $300^{\circ}\text{C}$  (gráfico 21) temos um comportamento regular para o monoformiato e água, já que o diformiato usado apresentava pureza de 98%. Podemos ver que o monoformiato continua sendo o principal produto de reação, mas é hidrolisado a uma velocidade relativamente rápida, para etilenoglicol e por isso não acompanha o consumo do diformiato. O monóxido de carbono, formado pela decomposição do ácido fórmico, é em parte consumido pela reação de gás d'água, produzindo dióxido de carbono e portanto estes gases apresentam-se em quantidades praticamente iguais, porém superiores a do etileno. Pode ser visto, ainda, que a diferença entre a quantidade de dióxido de carbono e etileno corresponde ao hidrogênio formado e a quantidade de água só não acompanha a do etileno devido a seu consumo pela reação de gás d'água.

O gráfico 22 mostra a porcentagem molar dos compostos detectados (tabela 26b) em função da temperatura para as reações com 30 min. É evidente o consumo de monoformiato e água com a formação

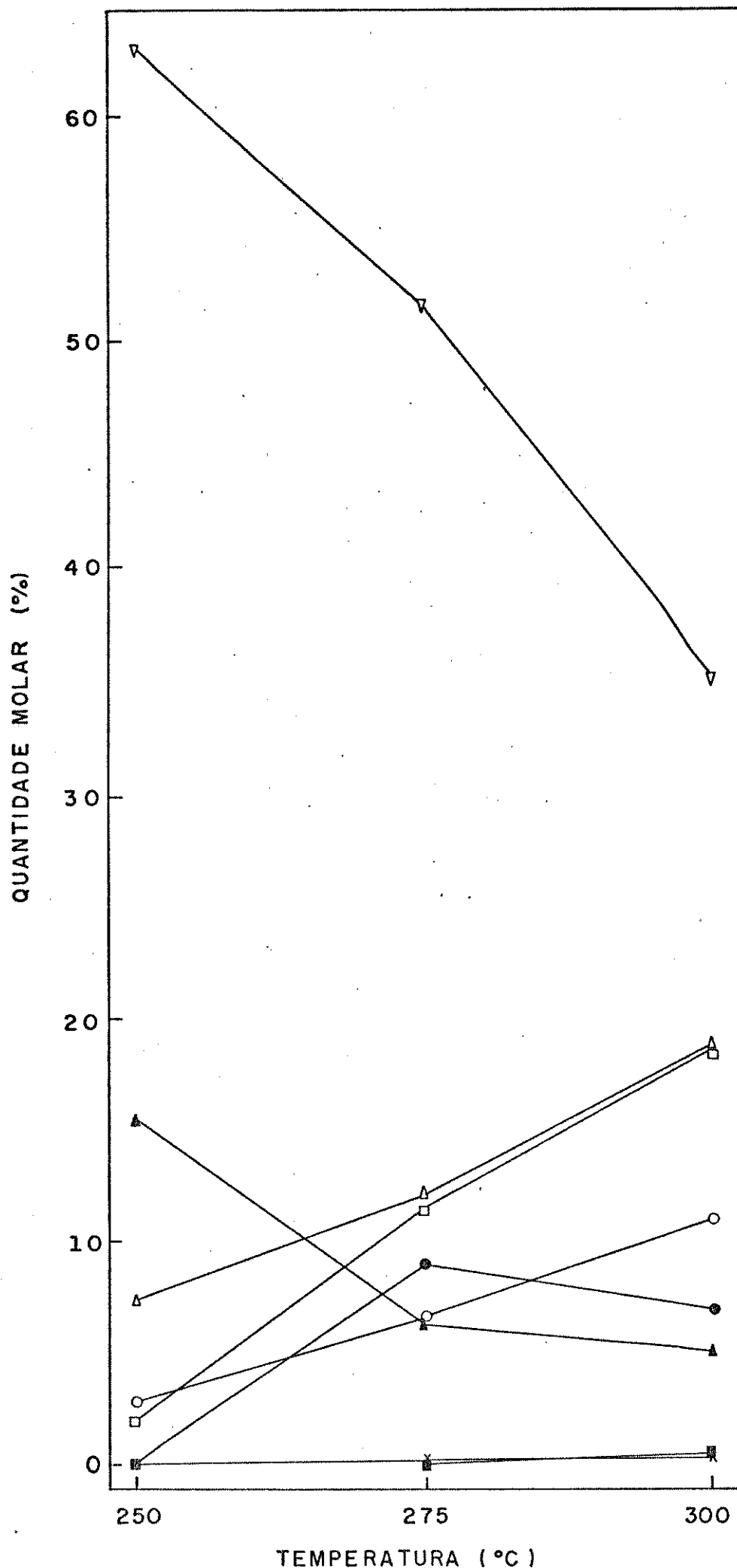


GRÁFICO 22 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função da temperatura, na ausência de formiato de sódio, com 30 min.

▽- monoformiato de etilenoglicol, Δ- monóxido de carbono, □- dióxido de carbono, ○- etileno, ●- hidrogênio, ▲- água, ■- etanol, X- etano.

de etileno, dióxido e monóxido de carbono, como produtos principais. No caso do hidrogênio o gráfico mostra que é formado a temperaturas mais baixas e consumido a temperaturas mais altas. Como seu consumo deve ser acompanhado de produtos hidrogenados e estes, com exceção de pequena quantidade de etanol e etano, não estão entre os produtos identificados, os mesmos podem estar incluídos nos oligômeros não identificados, evidenciado pela perda de massa crescente em função da temperatura, como mostram os dados da tabela 25 e os balanços de massa (tabelas 27-34).

As porcentagens molares dos compostos formados em função do tempo de reação a 300°C (tabela 26b) são apresentadas no gráfico 23. O aumento do tempo de reação tem efeito semelhante ao observado para o aumento da temperatura no gráfico 22. Podemos observar a rápida decomposição do monoformiato, onde após 60 min a porcentagem molar de monóxido e dióxido de carbono já é maior que a do monoéster. Adicionalmente, a porcentagem da água aumenta entre 30 e 60 min, mostrando a grande quantidade de ácido fórmico produzido que se decompõe para monóxido de carbono e água. A partir de 30 min o etilenoglicol forma-se com uma velocidade aproximadamente igual a do monóxido e dióxido de carbono. O consumo de hidrogênio é agora evidenciado pela formação de produtos hidrogenados não identificados, tendo em vista o balanço de material para a reação a 60 min (tabela 34). Nesta tabela, podemos verificar que mais de 9 g de material são perdidas, faltando 0,31 g de hidrogênio (10%) contra somente 0,03 g (1%) na reação após 30 min (tabela 33).

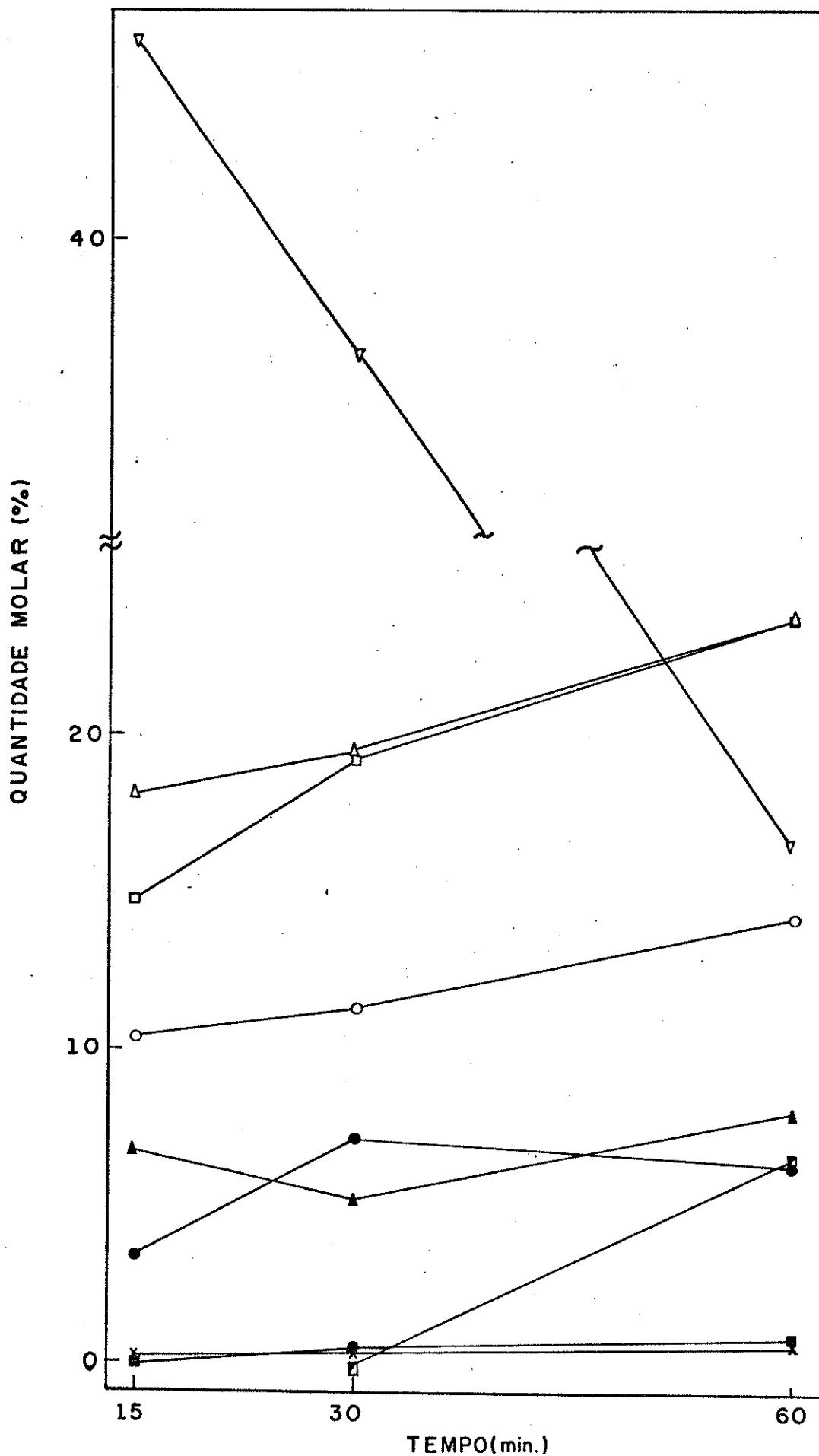


GRÁFICO 23 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função do tempo, na ausência de formiato de sódio, a 300°C.  
 Δ - monóxido de carbono, □ - dióxido de carbono, ◻ - mono-formiato de etilenoglicol, ○ - etileno, ▲ - água, ◻ - etilenoglicol, ● - hidrogênio, ■ - etanol, x - etano.

### 3.3 - Reações na Presença de Formiato de Sódio

As condições de reação da decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio e as massas dos compostos introduzidos e retirados da autoclave são apresentadas nas tabelas 35a e 35b.

Os dados sobre a conversão molar do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio (tabela 36a) são apresentados no gráfico 24, que mostra a porcentagem molar do diformiato convertido em função da temperatura, para os tempos de 15, 30 e 60 min. Também, são apresentados neste gráfico os dados de conversão para o diformiato, na ausência do íon formiato (tabela 26a) para fins comparativos.

Este gráfico mostra que o processo de decomposição do diformiato é em si bastante dependente da temperatura, como podemos observar pela inclinação das curvas. A 300°C com 60 min, na ausência do sal, praticamente 90% do diformiato é convertido e na presença do íon formiato a conversão é total com 30 min de reação à mesma temperatura. A influência do formiato de sódio sobre a conversão do diéster pode ser avaliada comparando-se os pontos a 250 e 300°C para os tempos de 15 e 30 min, mostrando que este íon, em média, triplica a conversão.

O gráfico 25 apresenta a porcentagem molar do diformiato convertido em função do tempo para as reações a 250 e 300°C na presença (tabela 36a) e ausência (tabela 26a) de formiato de sódio. A 250°C, a inclinação das curvas de conversão do diformiato é a mesma. Interessantemente a velocidade de reação não depende da presença do sal e apenas a conversão é maior. A 300°C, com formiato de sódio a

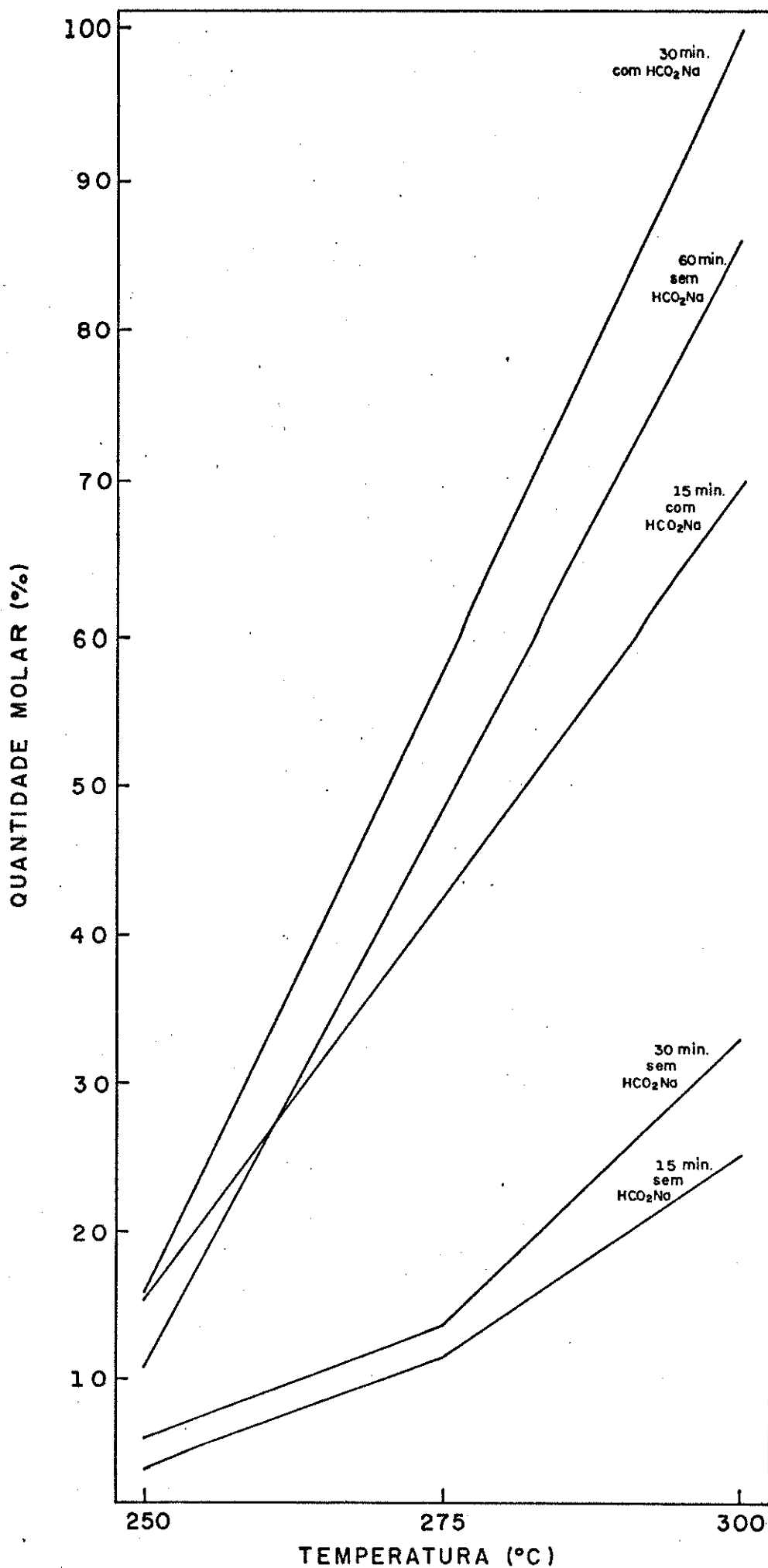


GRÁFICO 24 - Porcentagem molar do diformiato de etilenoglicol convertido na presença e ausência de formiato de sódio, em função da temperatura, para as reações com 15, 30 e 60 min.

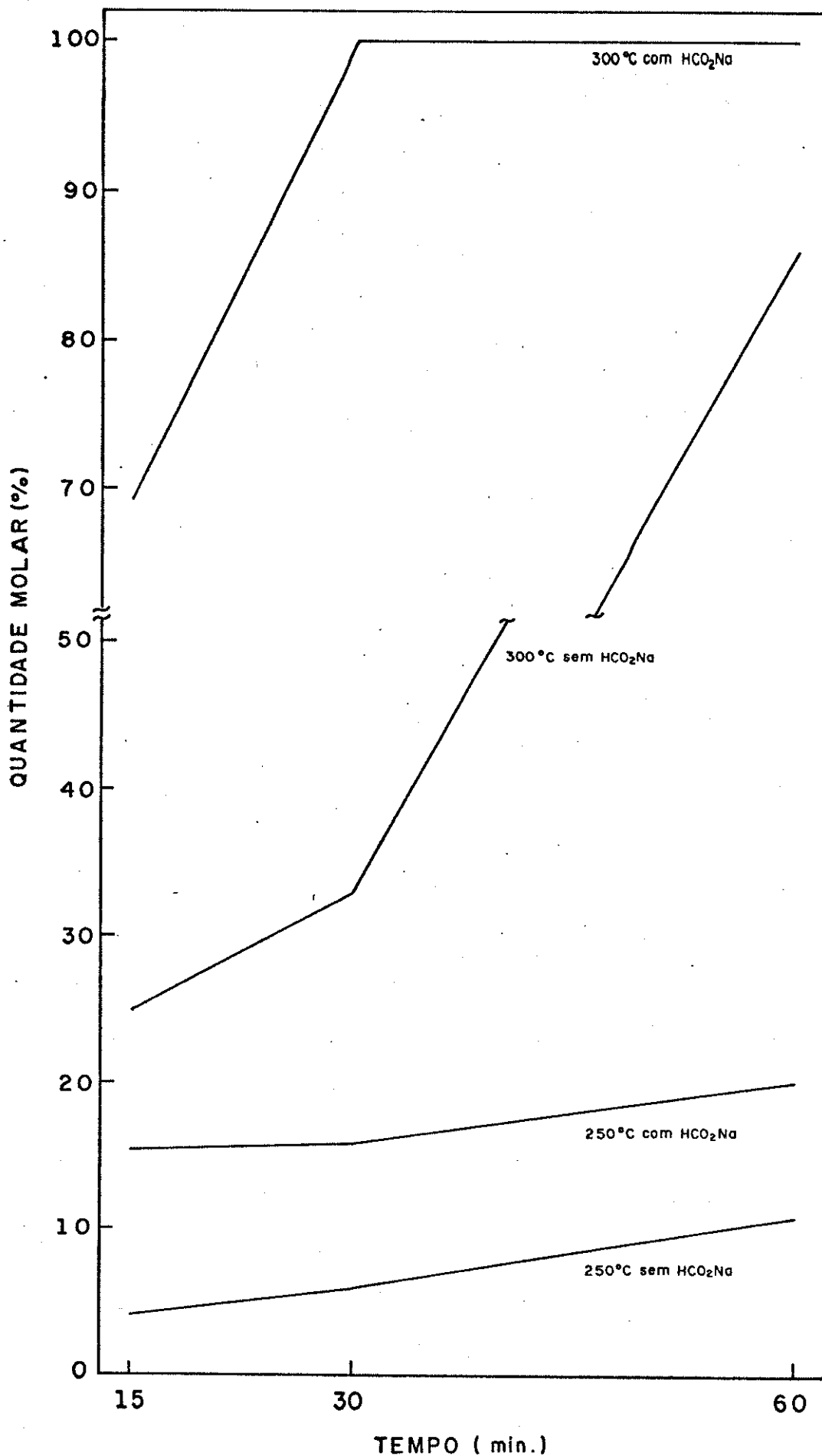


GRÁFICO 25 - Porcentagem molar do diformiato de etilenoglicol convertido na presença e ausência de formiato de sódio, em função do tempo, para as reações a 250 e 300 °C.

velocidade entre 15 e 30 min é até maior que na sua ausência entre 30 e 60 min, mostrando que a esta temperatura todo o diéster é convertido. Sem formiato de sódio, aparentemente os produtos formados nos primeiros 30 min catalisam a reação, já que a velocidade de conversão torna-se bastante acentuada no intervalo subsequente.

Como mostrado nos gráficos 24 e 25 o íon formiato acelera as reações de decomposição do diformiato, porém sua participação ou possível decomposição não foi mencionada. Comparando-se as massas de formiato de sódio introduzida e recuperada da autoclave antes e após as reações (tabela 35 a), notamos que as quantidades do sal recuperado estão na faixa de 90 a 95% (tabela 35b). A massa perdida nestas reações pode ser atribuída à dificuldade de retirar o sal totalmente do reator, ao final das reações. Após 15 min e 300°C ainda foi recuperada cerca de 83% do sal, mas após 30 min este se dissolveu totalmente no meio reacional, tendo em vista que nas reações a 300°C observa-se a formação do etilenoglicol, no qual o formiato de sódio é bastante solúvel. Esta solubilização pode ser verificada pela diferença encontrada entre a massa dos reagentes introduzidos e retirados da autoclave ( $m_p$ , da tabela 35b). Depois de 15 min a 300°C, este valor é 1,34 g que corresponde as perdas normais de líquidos e depois de 30 min passa para -1,7 g, mostrando a incorporação de formiato de sódio nos líquidos.

As quantidades molares do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados, nas reações em presença de formiato de sódio são apresentados na tabela 36a. Como alguns experimentos não puderam ser efetuados, a elaboração dos gráficos a partir dos dados obtidos ficou prejudicada. Todavia, estes foram construídos com apenas 2 pontos, de forma a contribuírem para a visuali



zação da influência do formiato de sódio sobre estas reações.

Os gráficos 26 e 27 mostram os dados obtidos na decomposição do diformiato, na presença de formiato de sódio (tabela 36a) em função da temperatura para as reações com 15 e 30 min, respectivamente. Comparando-se os dois gráficos notamos que o comportamento de suas curvas são bastante semelhantes. Estes mostram o consumo elevado do diformiato (70 e 100%, a 300°C com 15 e 30 min) e a formação de grande quantidade de monóxido, dióxido de carbono, etileno e monoformiato, o qual é hidrolisado em grande parte para etilenoglicol. Observamos, também, que a 300°C durante 30 min (gráfico 27) a formação de monóxido de carbono é bem mais acentuada, bem como o consumo de monoformiato à etilenoglicol, o qual em relação ao gráfico 26 aparece em quantidades 6 vezes maior.

Comparando-se o gráfico 26 com o seu equivalente na ausência de formiato de sódio (gráfico 17) constatamos que na presença do sal a quantidade de etileno detectada é praticamente a mesma a 250°C e dobra a 300°C. A conversão do diformiato e a formação de dióxido de carbono é triplicada; e a quantidade de monoformiato praticamente dobra, independentemente da temperatura. Surpreendentemente, a quantidade de monóxido de carbono cresce cerca de 8 vezes a 250°C e 10 vezes a 300°C, passando a ser o produto detectado em maiores quantidades.

Relações semelhantes são encontradas para as reações com 30 min, comparando-se os gráficos 27 e 18. Observamos que a quantidade de etileno detectada, também é praticamente a mesma a 250°C, mas cresce 1,5 vezes a 300°C. Do mesmo modo a conversão do diformiato é triplicada para as duas temperaturas, bem como a formação de dióxido de carbono. A quantidade de monoformiato dobra a 250°C, mas cai drasticamente para 0,7 vezes a 300°C, quando não consideramos a sua

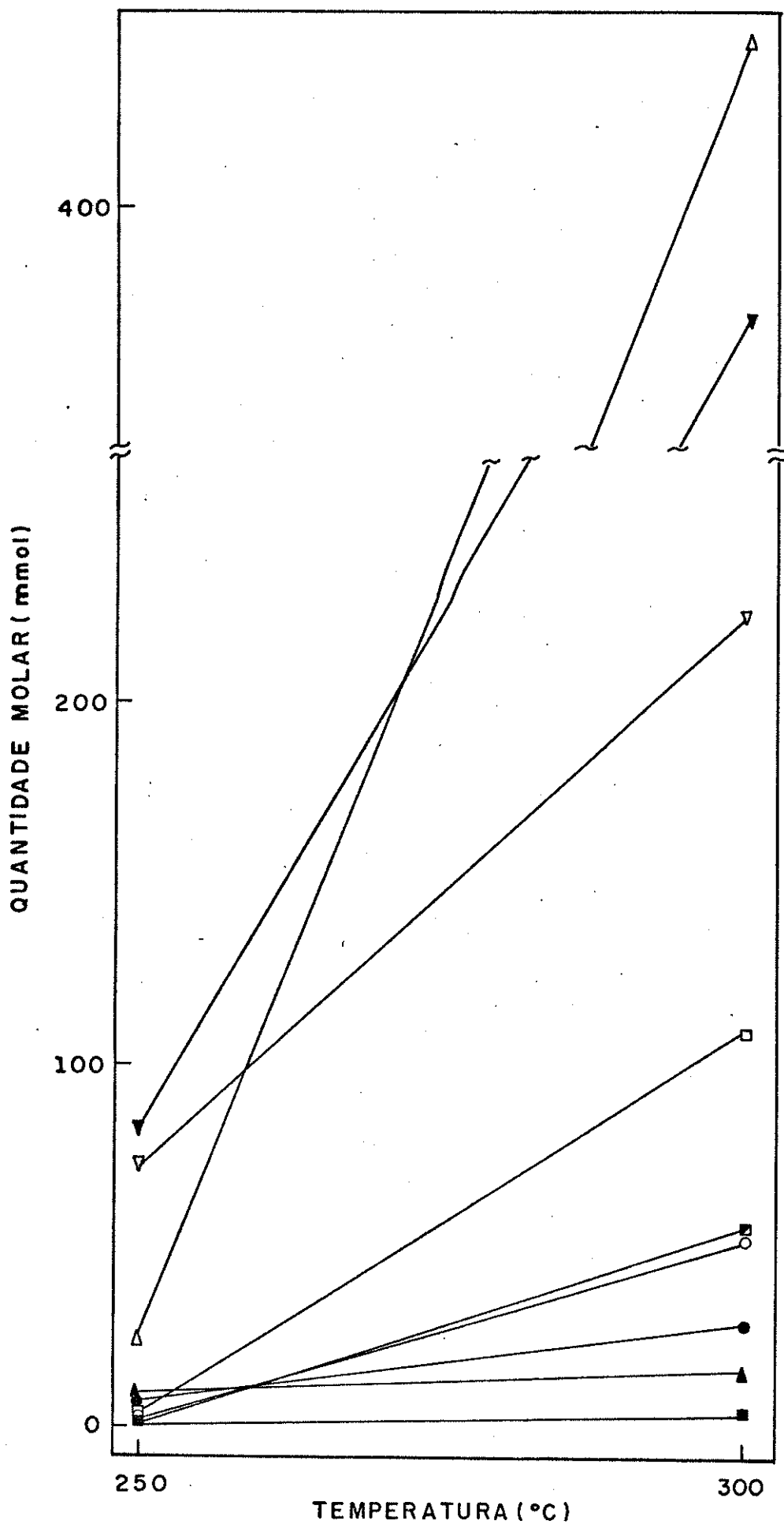


GRÁFICO 26 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio, em função da temperatura, para as reações com 15 min.

Δ - monóxido de carbono, ▽ - diformiato de etilenoglicol, ∇ - monoformiato de etilenoglicol, □ - dióxido de carbono, ■ - etilenoglicol, ○ - etileno, ● - hidrogênio, ▲ - água, ■ - etanol.

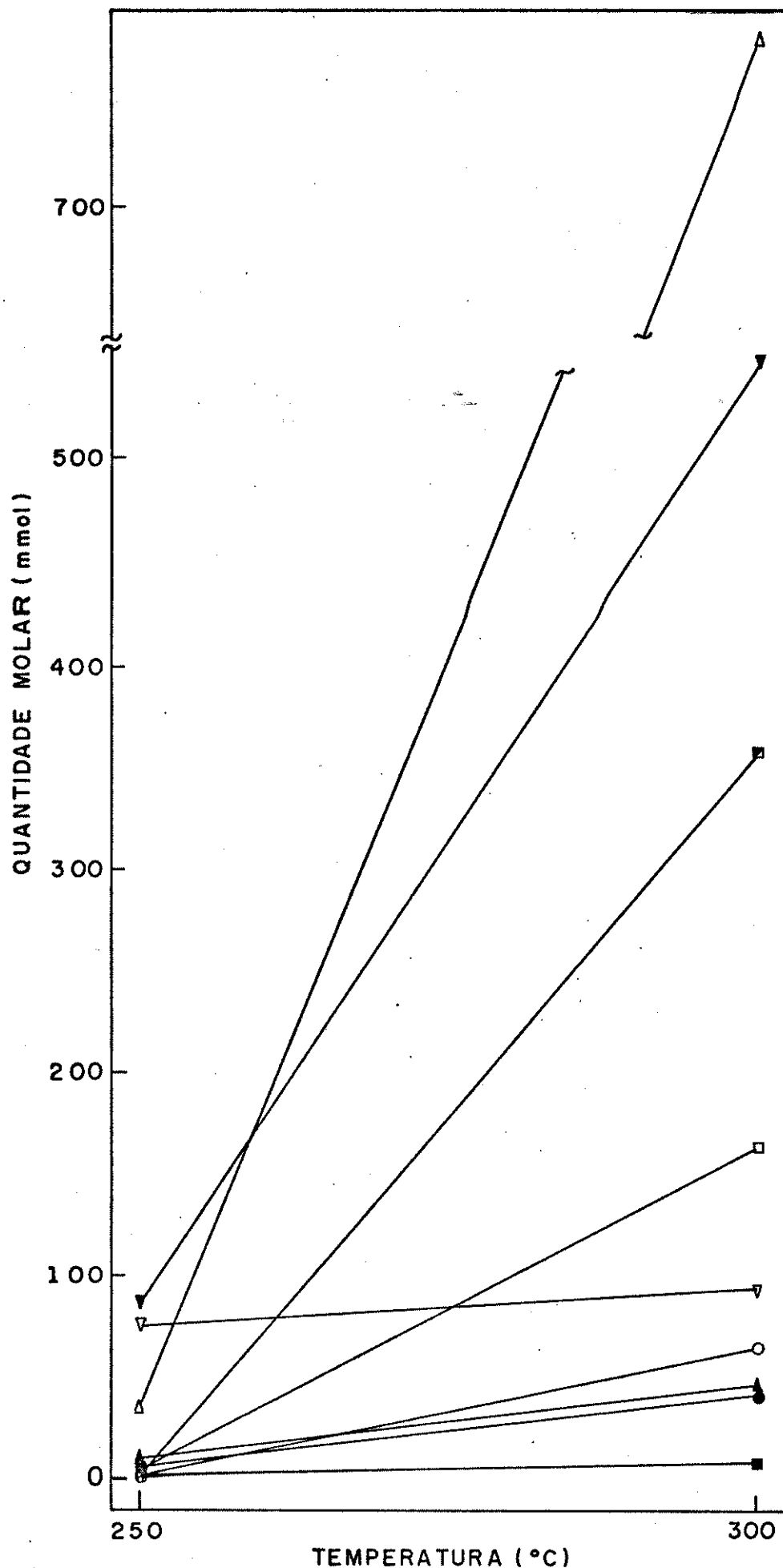


GRÁFICO 27 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio, em função da temperatura, para as reações com 30 min.  
 Δ- monóxido de carbono, ▽- diformiato de etilenoglicol, ◻- etilenoglicol, ◻- dióxido de carbono, ▽- monoformiato de etilenoglicol, ○- etileno, ▲- água, ●- hidrogênio, ■- etanol.

hidrólise para etilenoglicol e sobe 3,4 vezes quando esta reação é computada.

A partir destes dados, concluimos que o íon formiato praticamente não favorece a descarboxilação do diformiato (equação 30) e conseqüentemente a formação do etileno. Assim, o dióxido de carbono observado, em maiores quantidades, é atribuído a reação de gás d'água (equação 19). Esta sofre forte influência pelo formiato, pois na sua ausência a 250°C não observamos a formação de hidrogênio, que na sua presença e a mesma temperatura aumenta na proporção do dióxido de carbono.

O íon formiato catalisa principalmente as reações de hidrólise: do diformiato a 250°C e do monoéster a temperaturas mais elevadas (300°C), gerando o etilenoglicol. Em ambas as reações o ácido fórmico produzido nos leva a observar monóxido de carbono em quantidades bastante superiores ao diformiato convertido (gráficos 26 e 27).

A 300°C com 30 min, a soma da quantidade de monóxido, de dióxido de carbono e de monoformiato detectado é quase o dobro do diformiato convertido (tabela 36a), mostrando que estes compostos correspondem a quantidade de ácido fórmico esterificado. Por outro lado, a soma entre as quantidades de monoformiato, etilenoglicol, etanol, etileno e etano são iguais a quantidade inicial, visto que contêm ainda o grupo  $C_2H_4$  do etilenoglicol usado na esterificação.

Em resumo, podemos afirmar que o formiato de sódio acelera bastante a reação de gás d'água e catalisa mais fortemente a hidrólise dos formiatos de etilenoglicol, aumentando conseqüentemente a formação de ácido fórmico, detectado na forma de monóxido de carbono que é 10 vezes superior após 30 min a 300°C. Embora a relação

das quantidades dos compostos formados seja diferente, observamos as mesmas reações já descritas na decomposição do diformiato, na ausência de formiato de sódio, apresentadas no esquema 2.

A influência do tempo sobre a decomposição do diformiato, na presença de formiato de sódio (tabela 36a) pode ser vista pelos gráficos 28 e 29, para as reações a 250 e 300°C, respectivamente.

O gráfico 28 mostra que a 250°C a conversão do diformiato é acompanhada de perto pela formação de monoformiato e as suas curvas apresentam inclinação semelhante ao monóxido de carbono. Estas curvas mostram que a velocidade da reação de hidrólise é um pouco maior no intervalo entre 30 e 60 min, mas não sofre grande influência do tempo. Mais uma vez, as curvas para o etileno e o dióxido de carbono se acompanham, e o aumento na inclinação da curva deste último composto, entre 30 e 60 min, revela que com tempos prolongados a reação de gás d'água produz uma quantidade adicional de dióxido de carbono. Esta constatação é confirmada pela quantidade de dióxido de carbono, produzida entre 30 e 60 min, que corresponde a soma das quantidades de dióxido de carbono e hidrogênio formadas. Observamos, ainda, uma quantidade de água pequena e praticamente constante durante o intervalo estudado, reforçando o seu consumo pela reação de gás d'água.

O gráfico 29 mostra que a 300°C o monoformiato é consumido acentuadamente, durante o intervalo de 15 a 30 min, para formar o etilenoglicol mostrando um forte aumento em sua quantidade, como podemos observar pela inversão nas inclinações das respectivas curvas. As curvas para o hidrogênio e etileno apresentam inclinações bastante pequenas, mostrando que a sua formação pouco depende

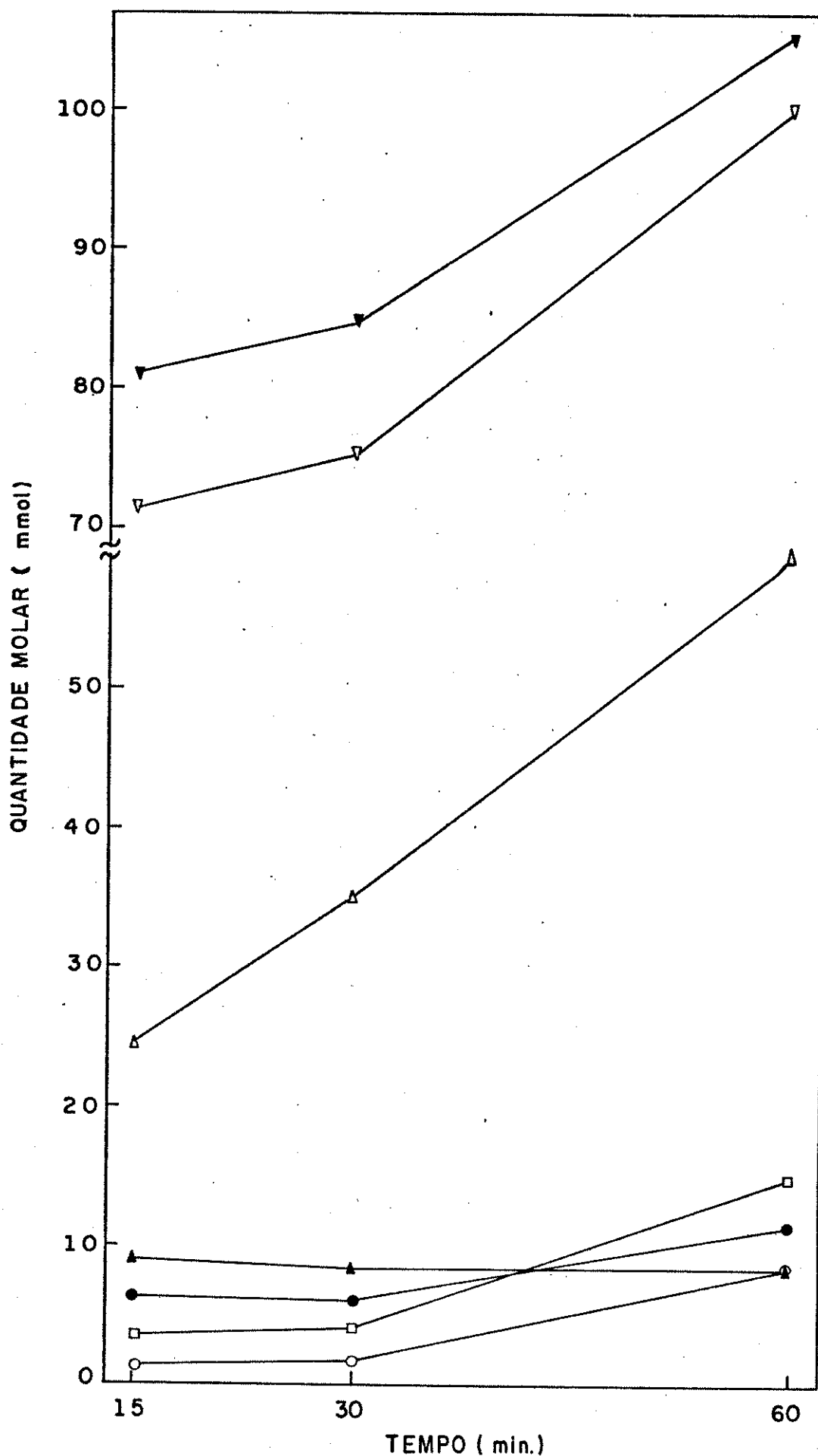


GRÁFICO 28 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio, em função do tempo, para as reações a 250°C. ▼-diformiato de etilenoglicol, ▽-monoformiato de etilenoglicol, Δ-monóxido de carbono, □-dióxido de carbono, ●-hidrogênio, ○-etileno, ▲-água.

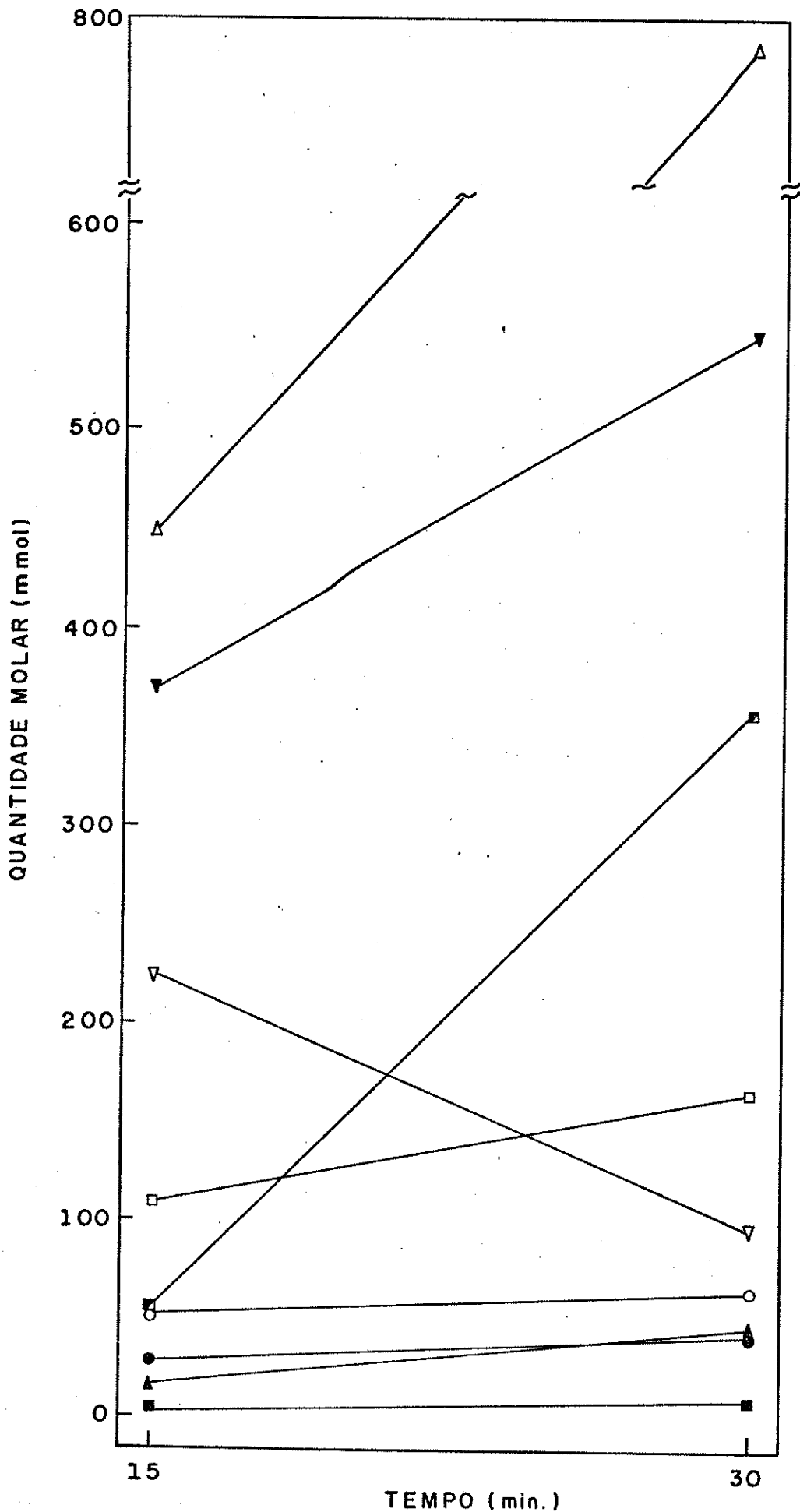


GRÁFICO 29 - Quantidade molar do diformiato de etilenoglicol convertido e dos compostos formados na presença de formiato de sódio, em função do tempo, para as reações a 300°C. Δ- monóxido de carbono, ▼- diformiato de etilenoglicol, ■- etilenoglicol, □- dióxido de carbono, ▽- monoformiato de etilenoglicol, ○- etileno, ▲- água, ●- hidrogênio, ■- etanol.

do tempo. Elas são acompanhadas de certa forma pelo dióxido de carbono. Entretanto, a diferença entre o dióxido de carbono e etileno é superior a quantidade de hidrogênio detectada, indicando o consumo aparente deste último. Por outro lado, o diformiato é quase totalmente consumido em apenas 15 min, fazendo a inclinação de sua curva menos acentuada entre 15 e 30 min. Desta forma a hidrólise passa a atuar mais fortemente sobre o monoformiato para etilenoglicol, levando a inclinação da curva deste último a acompanhar a do monóxido de carbono.

As porcentagens molares dos compostos formados (tabela 36b) são apresentadas em função da temperatura nos gráficos 30 e 31, para as reações com 15 e 30 min, respectivamente.

O gráfico 30 mostra que o consumo do monoformiato é proporcional a formação de monóxido de carbono. As curvas de dióxido de carbono e etileno se acompanham e a água mostra-se bastante consumida, reforçando a aceleração da hidrólise pelo formiato de sódio, com o crescimento significativo da porcentagem de etilenoglicol. A porcentagem de hidrogênio diminui entre 250 e 300°C e acreditamos que isto se deva a reação de gás d'água, que apesar de favorecida é bem menos que as reações de hidrólise.

O gráfico 31 confirma o consumo do monoéster e mostra que as curvas do monóxido de carbono e etilenoglicol obedecem praticamente a mesma inclinação. Novamente, observamos o consumo de água, agora menos acentuado, pela reação de gás d'água. O comportamento dos demais compostos se apresenta praticamente igual ao observado no gráfico anterior. Mais uma vez, a inclinação da curva do hidrogênio diminui, porém com menos intensidade que a observada no gráfico 30, estando de acordo com o maior favorecimento da reação de gás



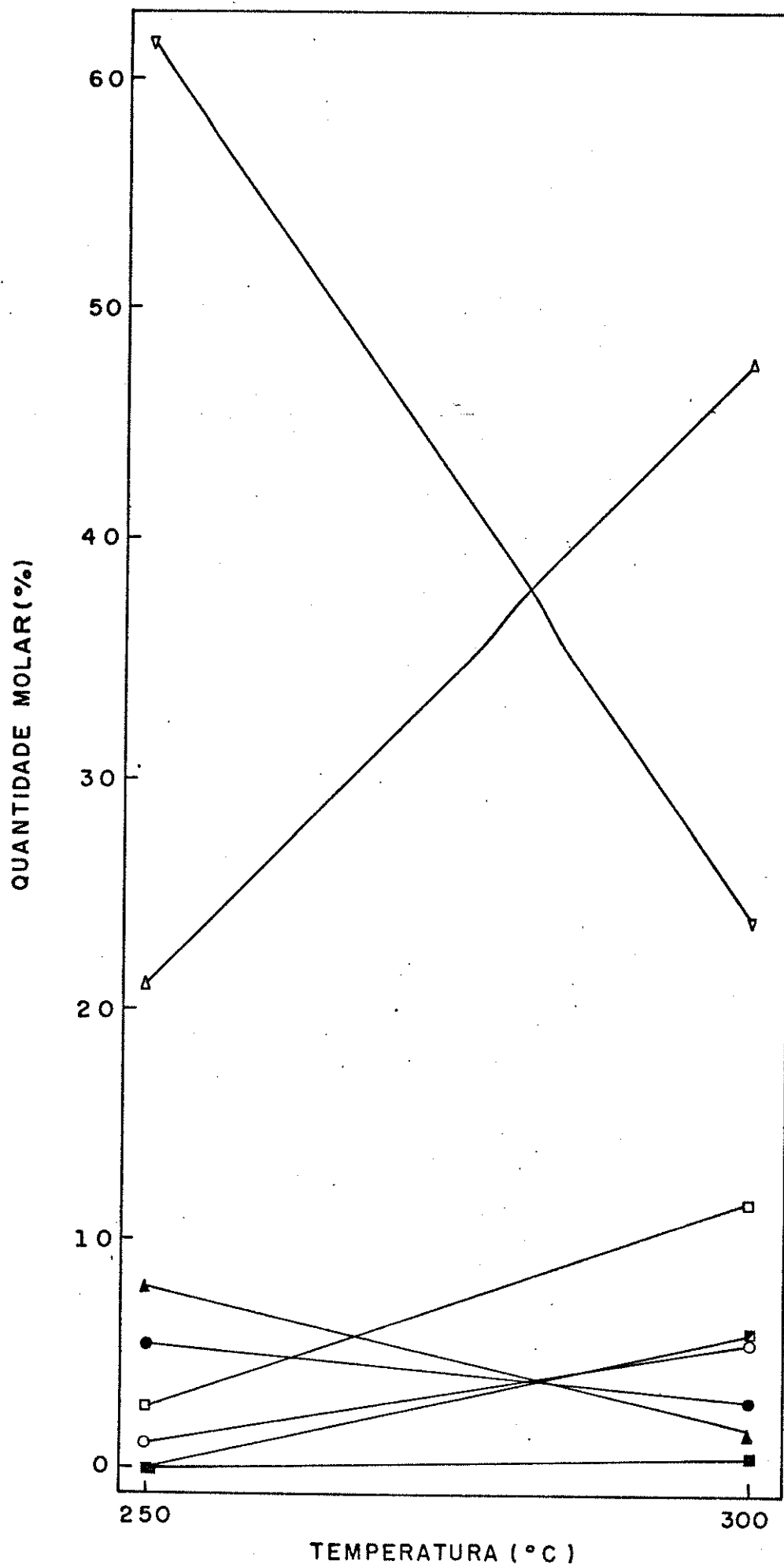


GRÁFICO 30 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função da temperatura, na presença de formiato de sódio, com 15 min.

$\Delta$  - monóxido de carbono,  $\nabla$  - monoformiato de etilenoglicol,  $\square$  - dióxido de carbono,  $\blacksquare$  - etilenoglicol,  $\circ$  - etileno,  $\bullet$  - hidrogênio,  $\blacktriangle$  - água,  $\blacksquare$  - etanol.

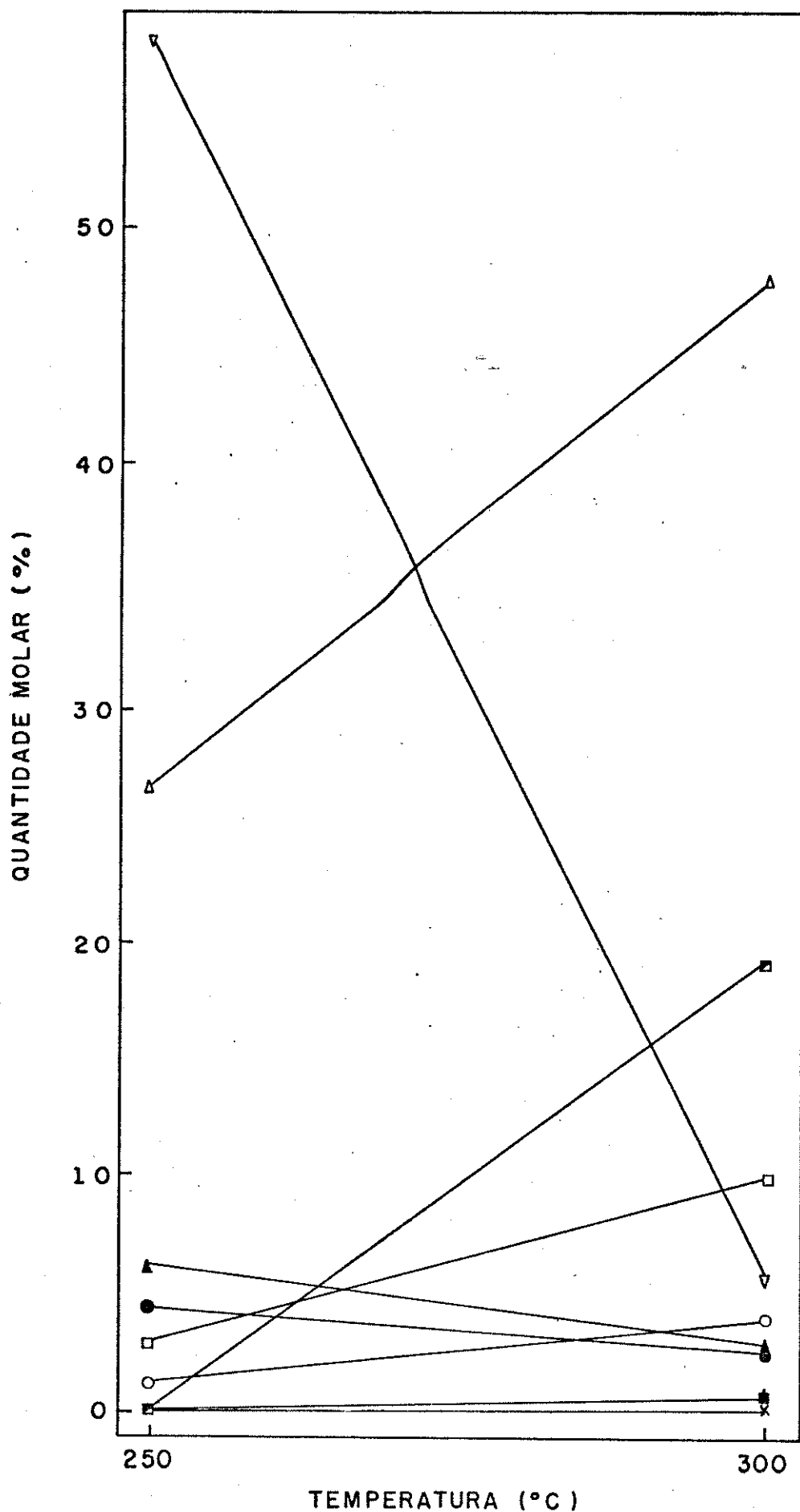


GRÁFICO 31 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função da temperatura, na presença de formiato de sódio, com 30 min.  
 $\Delta$ - monóxido de carbono,  $\blacksquare$ - etilenoglicol,  $\square$ - dióxido de carbono,  $\nabla$ - monoformiato de etilenoglicol,  $\circ$ -etileno,  $\blacktriangle$ - água,  $\bullet$ -hidrogênio,  $\blacksquare$ - etanol,  $\times$  - etano.

d'água para as reações com 30 min.

As porcentagens molares dos compostos formados (tabela 35b) são apresentadas em função do tempo de reação nos gráficos 32 e 33, para as reações a 250 e 300°C, respectivamente.

O gráfico 32 mostra o decréscimo da porcentagem de monoformiato em função do aumento da velocidade de hidrólise, acompanhado pelo crescimento da porcentagem de monóxido de carbono. As porcentagens de etileno e dióxido de carbono se acompanham e permanecem constantes no intervalo de 15 e 30 min, aumentando ligeiramente entre 30 e 60 min, devido ao aumento da velocidade de descarboxilação do diformiato, para em seguida formar etileno. Neste último espaço de tempo notamos um aumento entre a distância da curva do dióxido de carbono, em relação ao etileno, atribuída a aceleração da reação de gás d'água, consumindo água e mantendo a porcentagem de hidrogênio praticamente constante, apesar do aumento de sua quantidade (ver gráfico 28).

O gráfico 33 mostra que a porcentagem molar de monóxido de carbono, bem como dos demais compostos permanecem basicamente constantes, exceto o monoformiato que cai drasticamente acompanhado da formação acelerada de etilenoglicol. Isto mostra claramente que após o consumo total do diformiato, a formação de dióxido de carbono via etileno cessa, passando a prevalecer as reações de hidrólise e de gás d'água (ver gráfico 29).

De modo geral as reações, na presença de formiato de sódio, são mais dependentes da temperatura que do tempo de reação, exceto a hidrólise do monoformiato a 300°C, como pode ser visto quando comparamos os gráficos 26 e 27 com 28 e 29.

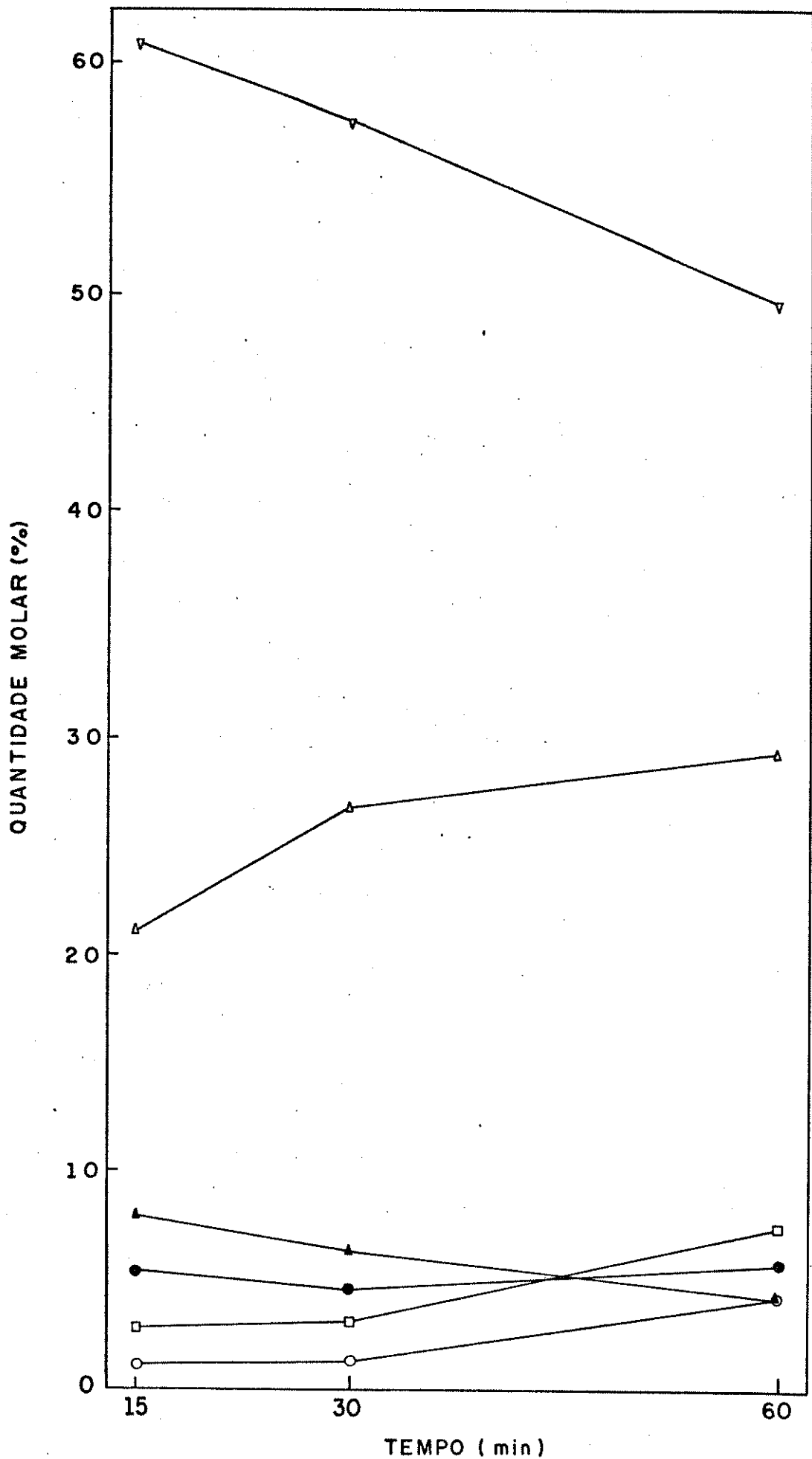


GRÁFICO 32 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 250°C.  
 ▽- monoformiato de etilenoglicol, Δ- monóxido de carbono, □- dióxido de carbono, ●- hidrogênio, ○- etileno, ▲- água.

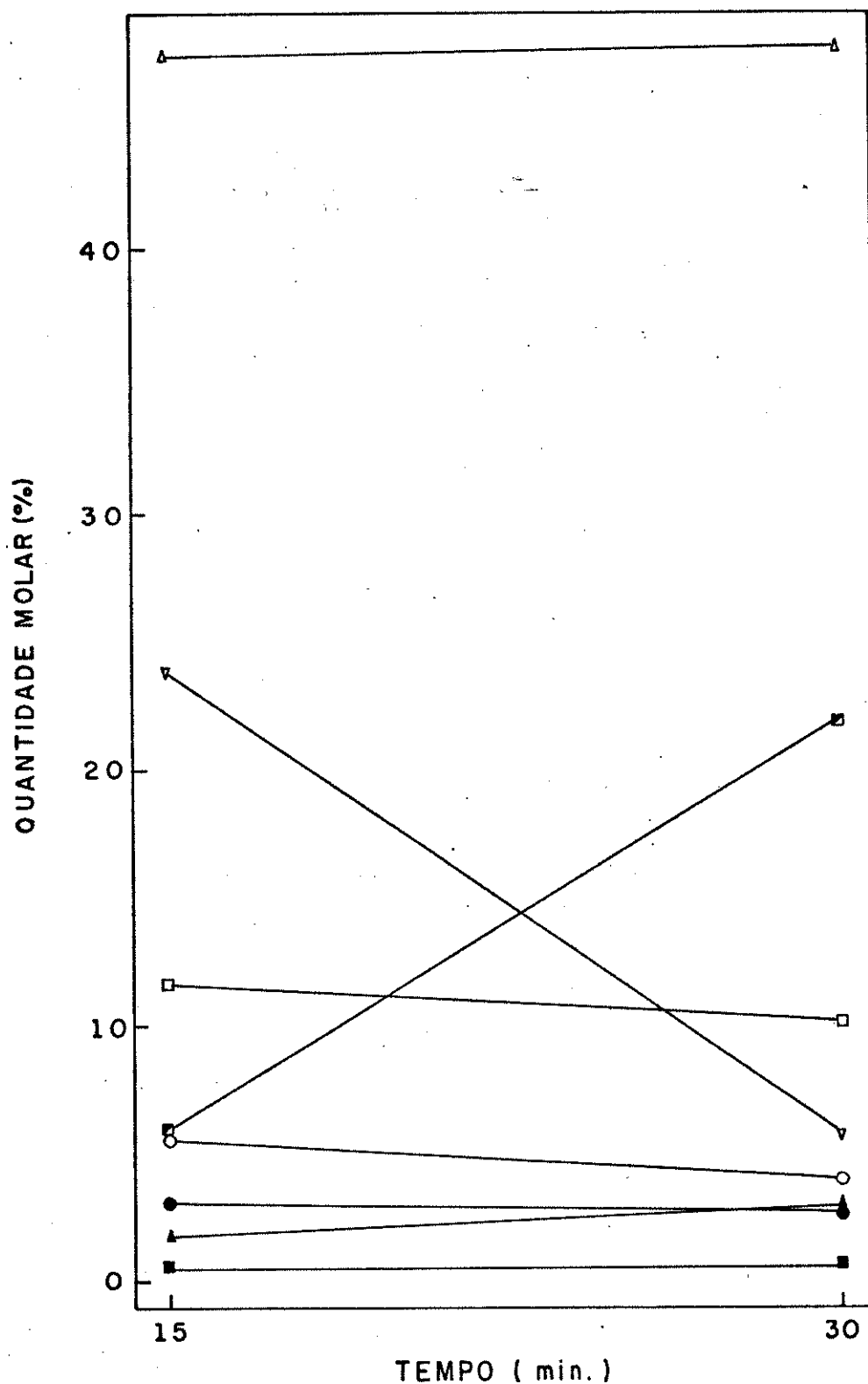


GRÁFICO 33 - Porcentagem molar dos compostos formados nas reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol em função do tempo, na presença de formiato de sódio, a 300°C. Δ- monóxido de carbono, ◻- etilenoglicol, ◻- dióxido de carbono, ∇- monoformiato de etilenoglicol, O- etileno, ▲- água, ●- hidrogênio, ■- etanol.

Os balanços de massa das reações do diformiato, na presença de formiato de sódio, são apresentados nas tabelas 37 a 41. Estes balanços são bastante concordantes, mostrando pouca perda de massa, com excessão da reação a 300°C durante 30 min (tabela 41), na qual o formiato de sódio é dissolvido no meio reacional. Portanto, a avaliação de sua quantidade não foi possível, resultando numa diferença de 6 g entre a massa dos reagentes iniciais e dos compostos formados durante a reação, o que corresponde dentro do erro experimental, as 5 g de formiato de sódio usado.

#### 3.4 - Outros Aspectos Observados nas Reações de Decomposição do Diformiato de Etilenoglicol

Todas as reações discutidas até o momento obedeceram à mesma velocidade de aquecimento. Fizemos uma reação de decomposição do diformiato, na presença de formiato de sódio a 250°C durante 60 min, com o sistema de autoclave pré-aquecido a 100°C. As condições para esta reação são apresentadas na tabela 42 (reação A). Comparando-se os dados obtidos nesta reação com os obtidos na reação efetuada sob as condições padrão, a mesma temperatura e tempo de reação (tabela 35a), observamos que a pressão final do reator foi maior em 36 bar a quente e em 20 bar a temperatura ambiente. A influência desta mudança no aquecimento sobre os produtos formados pode ser vista comparando-se a tabela 43, que mostra a quantidade de produtos formados e do diformiato convertido (reação A), com os dados da tabela 36a. Observamos que a quantidade de etileno, água e dióxido de carbono permanece praticamente constante, enquanto cresce a quantidade de monóxido de carbono e de monoformiato formado e do diformia

to convertido, em cerca de 69 mmoles. Estes dados mostram claramente que o aumento de pressão é devido a maior quantidade de monóxido de carbono formado. Consequentemente a mudança de aquecimento favorece a hidrólise do diformiato, sem alterar o curso dos demais reações. O balanço de massa para esta reação (tabela 44) não mostra nenhuma anormalidade.

Devido a estudos paralelos de decomposição de piche na mesma autoclave, uma reação de decomposição do diformiato, na ausência de formiato de sódio, foi efetuada a  $300^{\circ}\text{C}$  durante 60 min, com a autoclave ainda contaminada pelo piche. As condições para esta reação são mostradas na tabela 42 (reação B). Comparando-se os dados obtidos nesta reação, com os obtidos para a mesma reação com a autoclave limpa (tabela 25), observa-se que a pressão final do reator foi maior em 105 bar a quente, mas praticamente a mesma na temperatura ambiente. A influência do piche sobre os produtos formados pode ser vista comparando-se a tabela 43a (reação B) com os dados da tabela 26a. Observamos que a quantidade de diformiato convertido é quase total, mas as quantidades do monoformiato e hidrogênio detectados são reduzidas a metade; a do etilenoglicol e do monóxido de carbono permanecem constantes e as quantidades de água, de etileno, e de dióxido de carbono aumentam entre 50 e 70 mmoles. Portanto concluímos que o piche acelera a descarboxilação do diformiato para etileno e inibe a hidrólise do monoformiato para etilenoglicol.

Adicionalmente, a queda na quantidade de hidrogênio nos leva a concluir que parte do mesmo foi transferido para o piche e / ou para os oligômeros formados durante a reação. De fato, se compararmos os dados obtidos no balanço de massa para esta reação (tabela 45) com os da reação normal (tabela 34), iremos notar que a mas-

sa perda é de 18,0 g (7,6g de carbono, 0,85g de hidrogênio e 9,6 g de oxigênio) e 9,5 g (4,0g de carbono, 0,31g de hidrogênio e 5,2 g de oxigênio), respectivamente. Por outro lado, enquanto a porcentagem da massa perdida para todos os elementos é cerca de 30%, na primeira reação, a porcentagem de carbono e oxigênio perdido, na segunda é de apenas 15% e a de hidrogênio é de 9,3 %. Portanto, na presença de piche a perda porcentual de hidrogênio é cerca de 3 vezes maior, o que comprova a transferência de hidrogênio.

Estas duas experiências mostram que os resultados obtidos são fortemente influenciados com respeito ao reator em si, a velocidade de aquecimento e resfriamento e a pureza dos reagentes. Difícilmente será possível com outro sistema de aquecimento e com outro reator, repetir os mesmos resultados. Assim, estes não devem ser vistos como valores absolutos, mas sim comparados entre si.



## V. CONCLUSÕES

- O diformiato de etilenoglicol pode ser obtido pela esterificação do etilenoglicol com ácido fórmico comercial, sem catalisador e com bons rendimentos, através da remoção da água por destilação azeotrópica com éter diisopropílico.

- A purificação pode ser feita facilmente, através da extração líquido-líquido com água destilada, que remove o monoformiato, produzido como produto secundário.

- O éter diisopropílico é o melhor solvente, descrito atualmente na literatura, para a esterificação de álcoois em geral com o ácido fórmico.

- O etilenoglicol, nas condições de liquefação de biomassas em tolueno e na ausência de formiato de sódio, é bastante estável.

- A temperaturas mais elevadas este sofre decomposição parcial para água, etanol e metanol, como produtos principais; monóxido de carbono e etileno como produtos secundários e hidrogênio e dióxido de carbono pela reação de gás d'água.

- O formiato de sódio catalisa fortemente a decomposição do etilenoglicol. São formados dietilenoglicol, mono-, diformiato de etilenoglicol e os mesmos produtos encontrados na ausência deste sal.

- A temperaturas mais baixas os principais produtos de reação são a água e o dietilenoglicol.

- Em condições mais drásticas o íon formiato catalisa a desidratação do etilenoglicol para acetaldeído e sua hidrogenação para etanol, além da sua desidrogenação total para monóxido de carbono.

- Nestas condições, são ainda favorecidas a reação de gás d'água e a clivagem da ligação carbono-carbono, seguida de hidrogenação para metanol.

- Nestas reações formam-se também produtos de peso molecular mais elevado, provavelmente oligômeros do acetaldeído.

- Nas reações de decomposição do diformiato de etileno glicol, na ausência de formiato de sódio, a reação principal é a hidrólise do diformiato para monoformiato e ácido fórmico, o qual é instável e se decompõe imediatamente para monóxido de carbono e água.

- Em temperaturas mais elevadas observa-se também a descarboxilação do diformiato para formiato de etila, que se decompõe para etileno e ácido fórmico.

- O monóxido de carbono formado nas duas reações é em parte consumido pela reação de gás d'água.

- Com tempos de reação prolongados, a hidrólise do monoformiato para etilenoglicol e ácido fórmico, também, é observada, além do etanol e etano como produtos da decomposição do etilenoglicol.

- A presença de formiato de sódio triplica a conversão do diformiato, catalisando principalmente as reações de hidrólise do diformiato, em condições mais brandas, e do monoformiato, em condições mais drásticas.

- O formiato de sódio, também, promove a reação de gás d'água, sem alterar de maneira significativa a reação de descarboxilação do diformiato para formiato de etila.

- Independentemente, ao uso de formiato de sódio os produtos são os mesmos.

- A decomposição do diformiato é bem mais fácil que a do etilenoglicol, devido aos seus grupos carboxílicos.

- A formação de formiatos orgânicos a partir da reação do etilenoglicol com formiato de sódio, reforça nossa hipótese de que formiatos produzidos na reação com a biomassa, facilitariam a sua degradação, visto que se decompõem mais facilmente.

- A formação de produtos hidrogenados, tais como, etanol, metanol e etano, mostra a transferência de hidrogênio do formiato para os compostos modelo estudados.

- A promoção da reação de gás d'água pelo formiato também é favorável à formação de produtos hidrogenados, pela elevada quantidade de hidrogênio produzido.

- Os resultados mostram que tanto o formiato iônico como formiato orgânico são importantes na formação dos produtos de degradação.

- Os sistemas estudados, nas condições de hidrogenólise da biomassa, em meio aprótico, devem ser testados com materiais lignocelulósicos, para verificar se os mesmos tipos de reação são observados.

## VI. BIBLIOGRAFIA

1. A.R. Cotrim, Tese de Mestrado, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (1985).
2. F. Teixeira da Silva e U. Schuchardt, *Cienc. Cult. Supl.* 32, 385 (1980).
3. F.A. Pereira Matos e U. Schuchardt, *Cienc. Cult. Supl.* 32, 384 (1980).
4. F.A. Pereira Matos e U. Schuchardt, *Cienc. Cult. Supl.* 33, 389 (1981).
5. F.A. Pereira Matos, F.L.C. Miquelino e U. Schuchardt, *Cienc. Cult. Supl.* 34, 532 (1982).
6. U. Schuchardt, J.A.R. Rodrigues e F.A. Pereira Matos, *Spectrum - J. Bras. Cienc.* 2 (5), 8 (1982).
7. U. Schuchardt e F.A. Pereira Matos, *Fuel* 61, 106 (1982).
8. F.A. Pereira Matos, Tese de Doutorado, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (1983).
9. F. Fischer e H. Schrader, *Brennstoff-Chem.* 2, 257 (1921).
10. H.R. Appell e I. Wender, *Div. Fuel Chem. Preprints, Am. Chem. Soc.* 12 (3), 220 (1968).
11. H.R. Appell, I. Wender e R.D. Miller, *Div. Fuel Chem. Preprints, Am. Chem. Soc.* 13 (4), 34 (1969).
12. H.H. Oelert, R. Siekmann e K.U. Islam, *Erdöl Kohle-Erdgas - Petrochem.* 28, 290 (1975).
13. H.H. Oelert e R. Siekmann, *Fuel* 55, 39 (1976).
14. J.C. Cavalier e E. Chornet, *Fuel* 56, 57 (1977).
15. U. Schuchardt e J.A.R. Rodrigues, *I Encontro Regional da SBQ / Sul, Anais, Maringá, PR.* 1-4, 37 (1982).

16. U. Schuchardt, *II Encontro Regional da SBQ, Anais*, Araraquara (1979); *Quim. Nova* 4, 25 (1981).
17. U. Schuchardt, Tese de Livre-Docência, Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas (1983).
18. F. Teixeira da Silva, U. Schuchardt e J.A.R. Rodrigues, *Cienc. Cult. Supl.* 35, 491 (1983).
19. F. Teixeira da Silva, U. Schuchardt e J.A.R. Rodrigues, *Cienc. Cult. Supl.* 36, 576 (1984).
20. A.I. Vogel, Química Orgânica: análise orgânica qualitativa. Rio de Janeiro, Livro Técnico, 1971, 406-409 e 822-823.
21. R. Schijt, J.W. Scheeren, A. Van Es e W. Stevens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 84, 594 (1965).
22. I. Muramatsu, M. Itai, M. Tsuji e A. Hagitani, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 37, 756 (1964).
23. G.A. Olah, Y.D. Vankar, M. Arvanaghi e J. Sommer, *Angew. Chem.* 91, 649 (1979).
24. A. Behal, *C. R. Acad. Sci.* 128, 1460 (1900).
25. W. Stevens e A. Van Es, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas* 83, 1287 (1964).
26. H.A. Staab e A.P. Datta, *Angew. Chem.* 75, 1203 (1963).
27. W. Gibson e J.B. Payman, *Brit. Pat.* 307.137 (1929); *C.A.* 23, 5193 (1929).
28. P.L. Magill, *Ind. Eng. Chem.* 26, 611 (1934).
29. W. Sachse, em Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie, Verlag Chemie, Weinheim, RFA, 4ª ed. (1974), vol. 7, p. 730.
30. J. Kao, M.N. Sheng, *U.S. Pat.* 4.260.814 (1981); *C.A.* 95, 80190 (1981).
31. J. Kao, M.N. Sheng, *U.S. Pat.* 4.258.208 (1981); *C.A.* 95, 24295 (1981).

32. W.F. Greskam, *Brit. Pat.* 655.237 (1951); *C.A.* 46, 7115 (1952).
33. W.E. Walker, D.R. Bryant e E.S. Brown, *Ger. Offen.* 2.531.131 (1976); *C.A.* 85, 49173 (1976).
34. J.N. Cawse, *U.S. Pat.* 526.942 (1976); *C.A.* 85, 32.395 (1976).
35. W. Keim, M. Berger e J. Schlupp, *J. Catal.* 61, 359 (1980).
36. H. Laato, *Suom. Kemistil, Ser. B*, 38, 76 (1965); *C.A.* 63, 4159 (1965).
37. W. Werner, *Ger. Offen.* 2.917.087 (1980); *C.A.* 94, 120.892 (1981).
38. W. Werner, *J. Chem. Res. (S)*, 196 (1980); *J. Chem. Res. (M)*, 2769 (1980).
39. E. P. Bartlett, *U.S. Pat.* 2.405.936 (1946); *C.A.* 40, 7232 (1946).
40. H.W. Fleming, *U.S. Pat.* 2.471.520 (1949); *C.A.* 43, 7503 (1949).
41. H.R. Guest e B.W. Kiff, *U.S. Pat.* 3.088.970 (1961); *C.A.* 59, 9806 (1963).
42. D.L. Rakhmankulov, S.S. Zlotskii, U.B. Imashev, S.N. Zlotskii, N.N. Uzikova, *U.S.S.R. Pat.* 785.298 (1979); *C.A.* 94, 139.211 (1981).
43. A.A. Lapshova, V.V. Zorin, S.S. Zlotskii e D.L. Rakhmankulov, *Zh. Org. Khim.* 16, 1341 (1980).
44. V.N. Trifonova, V.V. Zorin, S.S. Zlotskii e D.L. Rakhmankulov, *Zh. Org. Khim.* 18, 1050 (1982).
45. P.D. Bartlett, G.D. Mendenhall e A.P. Schaap, *Ann. New York Acad. Sci.* 171, 79 (1970).
46. D.R. Keerns, trabalho apresentado no "International Symposium on Singlet Oxygen", New York Academy of Sciences, New York, N.Y. 23 de outubro (1969).
47. A.P. Shaap, *Tetrahedron Lett.*, 1757 (1971).
48. H. Koinuma, H. Hedefumi, H. Kato, *Jpn. Pat.* 78.116.313 (1978);

- C.A. 90, 121.573 (1979).
49. H. Koinuma, H. Kato e H. Hirai, *Chem. Lett.*, 517 (1977).
50. R.J. Daroda, J.R. Blackborow e G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1098 (1980).
51. O.N. Mikhant'eva, V.S. Romanova e V.B. Mikhant'eva, *Zh. Prikl. Khim.* 54, 1203 (1981).
52. T. Morita e R.M.V. Assumpção, Manual de Soluções, Reagentes e Solventes, São Paulo, Edgar Blücher, 1972, pg. 463.
53. R. Dalaby e P. Dubois, *Compt. rend.* 187, 767 (1928).
54. M. Becker, J.R. Valbert, *Ger. Offen.* 2.641.133 (1977); C.A. 86, 190.647 (1977).
55. M. Becker, *Ger. Offen.* 2.641.132 (1977); C.A. 86, 190.646 (1977).
56. C.F. Chuch, *Ger. Offen.* 2.641.131 (1977); C.A. 86, 190.645 (1977).
57. M. Becker, C.C. Yang, *Ger. Offen.* 2.641.134 (1977); C.A. 86, 172.138 (1977).
58. H. Henminger, *Ber. dtsh. Chem. Ges.* 7, 261 (1874).
59. E.W.R. Steacie, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 127, 314 (1930).
60. C.D. Hurd e F.H. Blunck, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2419 (1938).
61. R.F. Makens e W.G. Eversole, *J. Am. Chem. Soc.* 61, 3203 (1939).
62. A.R. Choppin, H.A. Frediani e G.F. Kirby, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3176 (1939).
63. E.L. Compere, *Proc. Louisiana Acad. Sci.* 6, 93 (1942).
64. R.B. Anderson e H.H. Rowley, *J. Phys. Chem.* 47, 454 (1943).
65. A.T. Blades, *Can. J. Chem.* 32, 366 (1954).
66. E. Gordon, S.J.W. Price e A.F. Trotman-Dickenson, *J. Chem. Soc.* 2813 (1957).

67. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1025 (1975).
68. R. Taylor, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. II*, 1730 (1979).
69. K. Sumida, S. Yashiowa, M. Fukii, *Jpn. Pat.* 79.100.306 (1979); *C.A.* 92, 22053 (1980).
70. Mitsubshi Gas Chemical Co., Inc. *Jpn. Pat.* 80.167.233 (1980) ; *C.A.* 95, 149.947 (1981).
71. A. Trillat, *Bull. Soc. Chem. Fr.* 29, 35 (1903).
72. J.C. Walker, *Brit. Pat.* 295.356 (1929); *C.A.* 23, 2186 (1929).
73. B.K. Brown, *U.S. Pat.* 1.757.830 (1930); *C.A.* 24, 3247 (1930).
74. E.I. du Pont de Nemours e Co., *Brit. Pat.* 323.713 (1930); *C.A.* 24, 3247 (1930).
75. J. Mizuguchi e M. Ohashi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.* 53, 93 (1950); *C.A.* 47, 2693 (1953).
76. C.M. Starks e E.F. Kennedy, *U.S. Pat.* 3.428.692 (1969); *C.A.* 70, 89.084 (1969).
77. L.R. Herndon e E.E. Reid, *J. Am. Chem. Soc.* 50, 3066 (1928).
78. A. Sabatier, Catalysis in Organic Chemistry , E.E. Reid trad., D. Van Nostrand Co., New York, 1922, p. 234.
79. R.D. Obolentsev e N.N. Gryazev, *Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S.* 73, 319 (1950); *C.A.* 44, 9916 (1950).
80. N.I. Dolgorukova-Dobryanska, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.*, 57, 283 (1925); *C.A.* 20, 2311 (1926).
81. N.L. Drake e T.B. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 52, 4558 (1930).
82. N. Ipatiev e W. Leontowitsch, *Ber.dtsch.Chem.Ges.* 36, 2016 (1903).
83. J. U. Nef , *Ann.* 335, 201 (1904).
84. M. Tiffeneau e T. Lévy, *Bull. Soc. Chim.Fr.* 39, 763(1926); *C.A.* 20, 2856 (1926).
85. J. Lévy e Sfiras, *Compt. Rend.* 184, 1335 (1927); *C.A.* 21,



- 3899 (1927).
86. E. Peytral, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 27, 34(1920); *C.A.* 14, 1115(1920).
87. C.N. Hinshelwood e W.K. Hutchinson, *Proc. Roy. Soc. (London)* , 111A, 380 (1926); *C.A.* 20, 2850 (1926).
88. G.K.N. Reddy e M.R.A. Rao, *Indian Inst. Sci. Golden Jubilee Research 1909-1959*, 30 (1959).
89. I. Wender, F.W. Steffgen e P.M. Yavorsky Recycling and Disposal of Solid Wastes . T.F. Yen, Editor *Ann. Arbor Science Publishers Inc.*, (1975), p.59-60.
90. H. Härtner, *Kontakte (Merck)* 1, 3 (1980).
91. T. Nishiguchi, K. Tachi e K. Fukuzumi, *J. Org. Chem.* 40, 237 (1975).
92. J. Blum, Y. Sason e S. Iflah, *Tetrahedron Lett.* 11, 1015 (1972).
93. M.E. Volpin, V.P. Kukoliv, V.O. Chernyshev e I.S. Kolomnikov, *Tetrahedron Lett.* 46, 4435 (1971).
94. V.I. Stenberg, J. Wang, R.J. Baltisberger, R. Van Buren e N. F. Woolsey, *J. Org. Chem.* 43, 2991 (1978).
95. A.D. King, R.B. King e E.L. Sailors, *J. Am. Chem. Soc.* 103, 1867 (1981).
96. R. Bar, Y. Sasson, *Tetrahedron Lett.* 22, 1709 (1981).
97. J. Cook e P.M. Maitlis, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 924 (1981).
98. H. El-Saied e H.H. Oelert, *Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem.* 32, 332 (1979).
99. P. Björnbom, L. Granath, A. Kannel, G. Karlsson, L. Lindström e E.P. Björnbom, *Fuel* 60, 7 (1981).
100. H.R. Appell, Y.C. Fu, E.G. Illig, F.W. Staffgen e R.D. Miller , *Bu Mines RI*, 8013 (1975).

101. Y.C. Fu, E.G. Illig e S.T. Metlin, *Environm. Sci. Technol.* 8, 737 (1974).
102. H.R. Appell, Y.C. Fu, S. Friedmann, P.M. Yavorsky e I. Wender, *Bu Mines RI*, 7560 (1971).
103. H.H. Oelert e H. El-Saied, *Erdöl-Kohle-Erdgas-Petrochem.* 30, 138 (1977).
104. H. El-Saied, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 27, 443 (1977).
105. H.H. Oelert e H. El-Saied, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* 28, 486 (1978).
106. F. Fischer e H. Schrader, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, F. Fischer ed., Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, vol. 5, p. 484 (1922).
107. H. Schrader, Gesammelte Abhandlungen zur Kenntnis der Kohle, F. Fischer ed., Verlag Gebrüder Borntraeger, Berlin, vol. 6, p. 65 (1923).
108. U. Schuchardt, F.A. Pereira Matos, C. Leal e E.M.A. Peixoto, *Quim. Nova* 3, 161 (1980).
109. H.M. McNair e E.J. Bonelli, Basic Gas Chromatography, Berkeley, California, Consolidated Printers, 1969.
110. W.A. Dietz, *J. Gas Chromatogr.* 5, 68 (1967).
111. A.E. Messner, D.M. Rosie e P.A. Argabright, *Anal. Chem.* 31, 230 (1959).
112. R. Ciola, Introdução à Cromatografia em Fase Gasosa, São Paulo, Edgar Blücher, 1973.
113. U. Schuchardt, *Quim. Nova* 6 (3), 119 (1983).
114. M.W. Travers, *Trans. Faraday Soc.* 32, 246 (1936).

TABELA 1 - Condições testadas para a destilação a vácuo do diformiato de etilenoglicol, no processo de purificação.

P (mbar)	T <sub>banho de óleo</sub> (°C)	T <sub>destilado</sub> (°C)
1,8	63	40
8,0	80	59
10,0	90	68
40,0	110	85

TABELA 2 - Fatores de correção para os gases, relativos ao benzeno.

Composto	f <sub>m</sub> (109)	f <sub>n</sub> (eq. 6)
CO	0,67	1,87
CO <sub>2</sub>	0,915	1,62
CH <sub>4</sub>	0,45	2,19
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,59	1,53
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,585	1,63

f<sub>m</sub> - fator de correção em massa

f<sub>n</sub> - fator de correção molar

TABELA 3 - Condições de operação usadas na análise dos líquidos por C.G.

	Coluna	
	Porapack Q	SP - 2330
Fluxo do gás de arraste (He)	20 ml/min	15 ml/min
Temperatura do detector	275 °C	250 °C
Temperatura do injetor	250 °C	225 °C
Temperatura inicial do forno	120 °C por 1,5 min	65 °C por 1,0 min
Temperatura final do forno	250 °C	250 °C
Velocidade de aquecimento do forno	8 °C/min	15 °C/min
Quantidade de amostra injetada	1 ml	1 ml
Corrente no filamento	150 mA	150 mA

TABELA 4 - Fatores de correção para os líquidos, relativos a acetona.

Composto	$f_m$	$f_v$	$\bar{d}$ ( $\pm$ )	$\bar{d}$ (%)
Me <sub>2</sub> CO	1,00	1,00	-	-
H <sub>2</sub> O	0,746	0,589	0,014	1,88
MeOH	0,833	0,831	0,0010	0,12
EtOH	1,01	1,01	0,010	0,99
EG	1,20	0,855	0,020	1,67
DEG	2,05	1,45	0,050	2,44
DF	1,71	1,13	0,004	0,26
MF	1,46	0,962	0,019	1,27
ØCH <sub>3</sub>	1,20	1,09	0,033	2,71

$f_v$  - fator de correção em volume;  $\bar{d}$  - desvio médio.

TABELA 5a - Reprodutibilidade das medidas cromatográficas dos gases.  
 Reação A: decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 350°C com 15 min.  
 Reação B: decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300°C com 30 min.

## REAÇÃO A

	% molar				%molar (média)	d ( $\pm$ )	d (%)
	Crom.1	Crom.2	Crom.3	Crom.4			
CO	31,6	32,2	33,0	33,4	32,6	0,5	1,53
CO <sub>2</sub>	67,3	66,7	65,9	65,5	66,4	0,6	0,98
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,04	0,983	1,01	0,970	1,00	0,024	2,42
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,110	0,133	0,120	0,117	0,120	0,006	5,42

## REAÇÃO B

	% molar			%molar (média)	d ( $\pm$ )	d (%)
	Crom.1	Crom.2	Crom.3			
CO	38,6	39,1	38,9	38,9	0,2	0,43
CO <sub>2</sub>	38,4	37,7	38,2	38,1	0,3	0,70
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	22,4	22,6	22,4	22,5	0,1	0,44
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,587	0,596	0,551	0,57	0,015	2,56

TABELA 5b - Reprodutibilidade das medidas cromatográficas dos líquidos. Reações C e D: decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C com 60 min e a 350°C com 15 min, respectivamente.

## REAÇÃO C

	% em volume			% em volume (média)	d (±)	d (%)
	Crom.1	Crom.2	Crom.3			
H <sub>2</sub> O	13,7	12,9	13,5	13,4	0,3	2,24
MeOH	0,503	0,536	0,573	0,537	0,024	4,41
EtOH	2,29	2,50	2,60	2,46	0,12	4,74
EG	67,5	67,0	67,2	67,2	0,2	0,248
ØCH <sub>3</sub>	1,64	1,38	1,73	1,58	0,14	8,65
DEG	14,4	15,7	14,4	14,8	0,6	3,82

## REAÇÃO D

	% em volume			% em volume (média)	d (±)	d (%)
	Crom.1	Crom.2	Crom.3			
H <sub>2</sub> O	34,4	34,5	35,2	34,7	0,3	0,961
MeOH	3,89	3,30	3,50	3,56	0,22	6,09
EtOH	10,6	11,0	9,81	10,5	0,4	4,10
EG	15,1	15,4	15,2	15,2	0,1	0,658
ØCH <sub>3</sub>	0,775	0,594	0,893	0,754	0,107	14,1
DEG	29,5	30,4	31,0	30,3	0,5	1,76
MF	3,09	3,12	2,90	3,04	0,09	2,96
DF	2,62	1,69	1,62	1,98	0,43	1,7

Crom. - cromatograma usado nos cálculos da porcentagem de cada composto.

TABELA 6a - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Massas dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	P <sub>f</sub> <sup>T</sup> (bar)	P <sub>f</sub> <sup>25</sup> (bar)	m <sub>i</sub> (g)		Σm <sub>i</sub> (g)	m <sub>TR</sub> (g)	m <sub>Tcal</sub> (g)	m <sub>p</sub> (g)
				EG	ØCH <sub>3</sub>				
250	60	17,5	0	54,19	42,86	97,05	95,19	96,0	1,86
300	30	22,0	0	53,70	43,26	96,96	95,07	95,8	1,89
300	60	29,0	0	55,26	43,12	98,38	95,92	97,7	2,46
350	15	70,0	2	54,73	42,78	97,51	95,24	95,6	2,27
350	30	73,0	3	54,07	43,42	97,49	94,38	94,4	3,11
350	60	80,0	4	55,02	43,55	98,57	94,52	95,3	4,05

P<sub>f</sub><sup>T</sup> - pressão da autoclave na temperatura de reação; P<sub>f</sub><sup>25</sup> - pressão da autoclave a temperatura ambiente após o resfriamento da autoclave; m<sub>TR</sub> - massa total recolhida na proveta, somada a massa dos gases formados após a reação; m<sub>Tcal</sub> - massa total calculada a partir da soma das massas de cada componente, após a análise cromatográfica e m<sub>p</sub> - quantidade de massa perdida e calculada pela diferença entre Σ m<sub>i</sub> e m<sub>TR</sub>.

TABELA 6b - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Volume dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	V <sub>i</sub> (ml)		Σ V <sub>i</sub> (ml)		V <sub>R</sub> (ml)		Σ V <sub>R</sub> (ml)	V <sub>Tcal</sub> (ml)
		EG	ØCH <sub>3</sub>	EG	ØCH <sub>3</sub>	EG	ØCH <sub>3</sub>		
250	60	50,0	50,0	100,0	50,0	47,0	97,0	97,0	
300	30	50,0	51,0	101,0	50,0	49,0	99,0	99,0	
300	60	51,0	51,1	102,1	51,0	48,0	99,0	99,0	
350	15	50,0	51,0	101,0	50,0	47,0	97,0	97,0	
350	30	50,0	51,0	101,0	49,0	47,0	96,0	96,0	
350	60	51,0	51,0	102,0	50,0	47,0	97,0	97,0	

V<sub>R</sub> - volume de cada fase recolhida na proveta, após a reação, sem considerar os gases formados e,  
V<sub>Tcal</sub> - volume total calculado pela soma dos volumes de cada composto líquido após a análise cromatográfica.



TABELA 7a - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Quantidade molar de etilenoglicol decomposto e dos compostos formados, em função da temperatura e tempo de reação.

T (°C)	t (min)	n (m moles)										% molar de EG convertido	
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	EG		
250	60							28,0	tr			3,10	0,355
300	30							29,0	tr			7,80	0,901
300	60							39,4	tr	tr	14,3		1,61
350	15	1,8	4,6	0,34	0,075	0,026	0,35	76,1	tr	12,3	53,6		6,10
350	30	2,3	6,1	1,1	0,16	0,13	1,1	105	1,77	12,3	57,6		6,60
350	60	4,3	7,7	1,3	0,23	0,13	0,79	107	10,5	19,4	82,6		9,30

tr - traços

TABELA 7b - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Porcentagem molar dos produtos formados, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	% molar dos compostos formados								
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH
250	60							99,9	tr	
300	30							99,9	tr	
300	60							99,9	tr	tr
350	15	1,9	4,9	0,37	0,081	0,027	0,37	79,5	tr	12,9
350	30	1,8	4,8	0,85	0,12	0,10	0,85	80,8	1,36	9,40
350	60	2,8	5,1	0,86	0,15	0,086	0,52	70,7	6,94	12,8

TABELA 8 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 250°C durante 60 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	m <sub>composto</sub> (g)
H <sub>2</sub> O		0,0516	0,449	0,505
MeOH	tr	tr	tr	tr
EG	20,9	5,23	27,9	54,0
Total	20,9	5,29	28,3	54,5
EG <sub>i</sub>	20,97	5,25	27,96	54,19

TABELA 9 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300°C durante 30 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	m <sub>composto</sub> (g)
H <sub>2</sub> O		0,0564	0,452	0,508
MeOH	tr	tr	tr	tr
EG	20,5	5,14	27,4	53,1
Total	20,5	5,20	27,9	53,6
EG <sub>i</sub>	20,78	5,20	27,71	53,7

TABELA 10 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300°C durante 60 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	m <sub>composto</sub> (g)
H <sub>2</sub> O		0,0787	0,630	0,709
MeOH	tr	tr	tr	tr
EtOH	tr	tr	tr	tr
EG	21,1	5,26	28,1	54,4
Total	21,1	5,34	28,7	55,1
EG <sub>i</sub>	21,39	5,35	28,51	55,2

TABELA 11 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 350°C durante 15 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	m <sub>composto</sub> (g)
H <sub>2</sub>		0,0036		0,0036
CO	0,056		0,074	0,13
CO <sub>2</sub>	0,0041		0,011	0,015
CH <sub>4</sub>	0,00090	0,00030		0,0012
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00062	0,00016		0,00078
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0084	0,0014		0,0098
H <sub>2</sub> O		0,152	1,22	1,37
MeOH	tr	tr	tr	tr
EtOH	0,296	0,0738	0,198	0,568
EG	19,9	4,98	26,5	51,4
Total	20,3	5,21	28,0	53,3
EG <sub>i</sub>	21,18	5,30	28,24	54,73

TABELA 12 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 350°C durante 30 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	m <sub>composto</sub> (g)
H <sub>2</sub>		0,0046		0,0046
CO	0,073		0,097	0,17
CO <sub>2</sub>	0,013		0,035	0,048
CH <sub>4</sub>	0,0020	0,00065		0,0026
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0031	0,00078		0,0039
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,027	0,0044		0,031
H <sub>2</sub> O		0,210	1,68	1,89
MeOH	0,0212	0,00708	0,0283	0,0566
EtOH	0,294	0,0733	0,196	0,564
EG	19,5	4,89	26,1	50,5
Total	19,9	5,19	28,1	53,2
EG <sub>i</sub>	20,93	5,23	27,90	54,07

TABELA 13 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 350°C durante 60 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	m <sub>composto</sub> (g)
H <sub>2</sub>		0,0087		0,0087
CO	0,094		0,13	0,22
CO <sub>2</sub>	0,016		0,041	0,057
CH <sub>4</sub>	0,0028	0,00095		0,0038
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0031	0,00078		0,0039
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,019	0,0031		0,022
H <sub>2</sub> O		0,213	1,71	1,92
MeOH	0,126	0,0421	0,169	0,337
EtOH	0,466	0,116	0,310	0,892
EG	19,3	4,83	25,7	49,9
Total	20,0	5,21	28,1	53,4
EG <sub>i</sub>	21,29	5,33	28,39	55,02

TABELA 14a - Reações de decomposição do etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Massa dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação.

$T$ (°C)	$t$ (min)	$P_f^T$ (bar)	$P_f^{25}$ (bar)	$m_i$ (g)			$\Sigma m_i$ (g)	$m_{TR}$ (g)	$m_{Tcal}$ (g)	$m_p$ (g)
				EG	$\emptyset CH_3$	$HCO_2Na$				
250	15	30	1	54,49	43,85	5,00	103,34	101,92	98,2	1,42
250	30	30	1	54,46	43,96	5,00	103,42	102,04	98,7	1,38
250	60	30	3	53,95	42,98	5,04	101,97	100,36	96,0	1,61
300	15	52	4	54,64	43,29	5,00	102,93	100,33	97,8	2,60
300	35	95	19	54,99	43,48	5,08	103,55	100,44	96,9	3,11
300	60	135	34	55,20	44,17	5,02	104,39	102,18	97,7	2,21
350	15	310	53	53,95	43,94	5,10	102,99	98,07	93,7	4,92
350	30	427	94	56,00	42,20	5,21	103,41	91,32	84,3	12,92
350	60	>500	115	55,02	43,84	5,18	104,04	93,95	87,1	10,09

$m_{TR}$  - massa total recolhida na proveta, incluindo o formiato de sódio solubilizado, somada a massa dos gases formados ao final da reação;

$m_{Tcal}$  - massa total calculada a partir da soma das massas de cada composto após a análise cromatográfica, sem incluir o formiato de sódio em solução;

$m_p$  - quantidade de massa perdida e calculada pela diferença entre  $\Sigma m_i$  e  $m_{TR}$ .

TABELA 14b - Reações de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Volume dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	V <sub>i</sub> (ml)			V <sub>R</sub> (ml)		ΣV <sub>R</sub> (ml)	V <sub>Tcal</sub> (ml)	
		EG	ØCH <sub>3</sub>	HCO <sub>2</sub> Na*	ΣV <sub>i</sub> (ml)	fase EG			fase ØCH <sub>3</sub>
250	15	50,0	52,0	3	102,0	53,1	48,0	101,1	100,7
250	30	50,0	52,0	3	102,0	52,8	48,0	100,8	100,0
250	60	50,0	51,0	3	101,0	51,6	46,0	97,6	97,0
300	15	50,0	51,0	3	101,0	52,5	46,0	98,5	98,0
300	35	51,0	50,0	3	101,0	51,6	46,0	97,6	97,1
300	60	50,0	52,0	3	102,0	52,0	47,0	99,0	98,1
350	15	50,0	51,0	3	101,0	46,0	49,0	95,0	94,0
350	30	50,0	51,0	3	101,0	37,0	53,0	90,0	86,1
350	60	50,0	52,0	3	102,0	33,0	59,0	92,0	87,4

\* - o volume ocupado por 5 g de formiato de sódio é de aproximadamente 3 ml e não foi incluído em ΣV<sub>i</sub>.

V<sub>R</sub> - volume de cada fase recolhida na proveta, após o final das reações, sem os gases formados;

V<sub>Tcal</sub> - volume total calculado pela soma dos volumes de cada composto líquido após a análise cromatográfica.



TABELA 15a - Reações de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Quantidade molar de etilenoglicol convertido e dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	n (m moles)											% molar de EG convertido			
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	MF	DF		DEG	EG	
250	15	tr	tr	tr	tr	tr	82,3	tr	tr	tr				29,4	60,0	6,83
250	30	tr	tr	tr	tr	tr	96,6	tr	tr	tr				36,1	70,2	8,01
250	60	5,0	5,4	0,50		0,014	106	tr	1,43					49,2	106	12,1
300	15	7,9	4,9	1,4		0,037	224	tr	4,01					84,2	181	20,6
300	35	43,0	13,2	12,2		0,643	254	4,03	16,5					111	290	32,6
300	60	76,5	26,1	18,8		0,643	389	7,34	23,3					78,9	268	30,1
350	15	124	24,0	48,9		0,0880	556	24,6	55,2	17,9	12,6	135	570	135	570	65,5
350	30	288	13,4	66,1	0,373	0,463	777	40,6	97,7	22,6	8,07	89,3	786	89,3	786	87,2
350	60	331	17,5	121	0,883	0,723	866	41,2	98,3	22,0	5,54	68,9	822	68,9	822	92,7

TABELA 15b - Reações de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Porcentagem molar dos produtos formados, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	% molar dos compostos														
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	MF	DF	DEG			
250	15	tr	tr	tr	tr	tr	tr	73,7	tr	tr						26,3
250	30	tr	tr	tr	tr		tr	72,8	tr	tr						27,2
250	60	3,1	3,1	0,29			0,0084	63,3	tr	0,848						29,4
300	15	2,4	1,5	0,43			0,011	68,6	tr	1,23						25,8
300	35	9,40	2,91	2,69			0,140	55,9	0,887	3,63						24,4
300	60	12,2	4,21	3,03			0,104	62,8	1,18	3,74						12,7
350	15	12,3	2,41	4,90			0,00884	55,7	2,46	5,53	1,80	1,26				13,5
350	30	20,5	0,954	4,71	0,0266	0,0330	0,0666	55,3	2,89	6,96	1,61	0,575				6,36
350	60	21,0	1,11	7,68	0,0561	0,0459	0,0946	55,0	2,62	6,24	1,40	0,352				4,38

TABELA 16 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C durante 15 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	m composto (g)
H <sub>2</sub> O		0,164	1,32		1,48
DEG	1,41	0,294	1,41		3,12
EG	19,7	4,92	26,2		50,8
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	21,1	5,38	28,9		55,4
EG <sub>i</sub>	21,08	5,27	28,1		54,47
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,884	0,0738	2,36	1,70	5,02
Total <sub>i</sub>	21,96	5,34	30,47	1,70	59,49

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 17 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C durante 30 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	m composto (g)
H <sub>2</sub>		tr			tr
CO	tr		tr		tr
CO <sub>2</sub>	tr		tr		tr
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	tr		tr		tr
H <sub>2</sub> O		0,194	1,56		1,75
MeOH	tr	tr	tr		tr
EtOH	tr	tr	tr		tr
DEG	1,73	0,360	1,73		3,82
EG	19,4	4,85	25,9		50,1
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	21,1	5,40	29,2		55,7
EG <sub>i</sub>	21,08	5,27	28,11		54,47
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,883	0,0741	2,35	1,69	5,00
Total <sub>i</sub>	22,0	5,38	30,4	1,69	59,5

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 18 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C durante 60 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,010			0,010
CO	0,063		0,083		0,15
CO <sub>2</sub>	0,0060		0,016		0,022
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,00033	0,000056			0,00039
H <sub>2</sub> O		0,214	1,70		1,91
MeOH	tr	tr	tr		tr
EtOH	0,0342	0,00861	0,0228		0,0656
DEG	2,36	0,496	2,36		5,22
EG	18,3	4,56	24,5		47,4
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	20,8	5,29	28,7		54,8
EG <sub>i</sub>	20,89	5,26	27,81		53,96
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,890	0,0747	2,37	1,70	5,03
Total <sub>i</sub>	21,8	5,33	30,2	1,70	59,0

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 19 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C durante 15 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,016			0,016
CO	0,060		0,080		0,14
CO <sub>2</sub>	0,017		0,045		0,062
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,00086	0,000144			0,0010
H <sub>2</sub> O		0,449	3,59		4,04
MeOH	tr	tr	tr		tr
EtOH	0,0965	0,0241	0,0643		0,185
DEG	4,21	0,876	4,21		9,29
EG	17,0	4,25	22,7		43,9
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	21,4	5,62	30,7		57,6
EG <sub>i</sub>	21,15	5,32	28,17		54,64
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,883	0,0741	2,35	1,69	5,00
Total <sub>i</sub>	22,0	5,39	30,5	1,69	59,6

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 20 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C durante 35 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,0859			0,0859
CO	0,159		0,212		0,371
CO <sub>2</sub>	0,147		0,390		0,537
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0154	0,00259			0,0180
H <sub>2</sub> O		0,508	4,06		4,57
MeOH	0,0484	0,0161	0,0645		0,129
EtOH	0,396	0,0990	0,264		0,759
DEG	5,34	1,11	5,34		11,8
EG	14,3	3,58	19,1		37,0
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	20,4	5,40	29,4		55,3
EG <sub>i</sub>	21,28	5,36	28,35		54,99
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,897	0,0753	2,39	1,72	5,08
Total <sub>i</sub>	22,2	5,44	30,7	1,72	60,1

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 21 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C durante 60 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,153			0,153
CO	0,313		0,418		0,731
CO <sub>2</sub>	0,226		0,601		0,827
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0154	0,00259			0,0180
H <sub>2</sub> O		0,778	6,22		7,00
MeOH	0,0881	0,0294	0,118		0,235
EtOH	0,558	0,140	0,372		1,07
DEG	3,79	0,789	3,79		8,36
EG	14,9	3,74	19,9		38,6
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	19,9	5,63	31,4		57,0
EG <sub>i</sub>	21,36	5,38	28,46		55,2
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,887	0,0744	2,36	1,70	5,02
Total <sub>i</sub>	22,2	5,45	30,8	1,70	60,2

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.



TABELA 22 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 350°C durante 15 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,248			0,248
CO	0,288		0,384		0,672
CO <sub>2</sub>	0,587		1,56		2,15
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00211	0,000531			0,00264
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0176	0,00296			0,0206
H <sub>2</sub> O		1,12	8,88		10,0
MeOH	0,295	0,0989	0,392		0,786
EtOH	1,32	0,334	0,882		2,54
MF	0,644	0,108	0,858		1,61
DF	0,606	0,0763	0,807		1,49
DEG	6,47	1,36	6,47		14,3
EG	7,20	1,81	9,59		18,6
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	17,4	5,15	29,8		52,4
EG <sub>i</sub>	20,88	5,26	27,81		54,0
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,901	0,0756	2,40	1,72	5,10
Total <sub>i</sub>	21,8	5,34	30,2	1,72	59,1

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 23 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 350°C durante 30 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,581			0,581
CO	0,161		0,214		0,375
CO <sub>2</sub>	0,794		2,12		2,91
CH <sub>4</sub>	0,00448	0,00150			0,00598
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0111	0,00280			0,0139
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0225	0,00378			0,0263
H <sub>2</sub> O		1,57	12,4		14,0
MeOH	0,487	0,164	0,649		1,30
EtOH	2,35	0,591	1,56		4,50
MF	0,816	0,137	1,09		2,04
DF	0,388	0,0488	0,516		0,953
DEG	4,29	0,900	4,29		9,48
EG	2,77	0,698	3,69		7,16
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	12,1	4,70	26,5		43,3
EG <sub>i</sub>	21,67	5,46	28,87		56,00
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,920	0,0772	2,45	1,76	5,21
Total <sub>i</sub>	22,6	5,54	31,3	1,76	61,2

\* o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 24 - Balanço de massa. Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 350°C durante 60 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,667			0,667
CO	0,210		0,280		0,490
CO <sub>2</sub>	1,45		3,88		5,33
CH <sub>4</sub>	0,0106	0,00357			0,0142
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0173	0,00436			0,0217
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0357	0,00599			0,0417
H <sub>2</sub> O		1,75	13,9		15,7
MeOH	0,495	0,166	0,659		1,32
EtOH	2,36	0,595	1,57		4,52
MF	0,792	0,133	1,05		1,98
DF	0,266	0,0335	0,354		0,654
DEG	3,31	0,694	3,31		7,31
EG	1,55	0,390	2,06		4,00
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	10,5	4,44	27,1		42,0
EG <sub>i</sub>	21,29	5,36	28,36		55,01
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,915	0,0768	2,44	1,75	5,18
Total <sub>i</sub>	22,2	5,44	30,8	1,75	60,2

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 25 - Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Massa dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	P <sub>f</sub> <sup>T</sup> (bar)	P <sub>f</sub> <sup>25</sup> (bar)	$\frac{m_i \text{ (g)}}{\text{DF}} \cdot \text{ØCH}_3$	$\Sigma m_i \text{ (g)}$	m <sub>TR</sub> (g)	m <sub>Tcal</sub> (g)	m <sub>p</sub> (g)
250	15	14	1,5	62,92	106,44	104,75	104,74	1,69
250	30	15	2,0	62,25	107,15	103,96	103,96	3,19
250	60	32	5,0	62,80	107,87	103,72	103,71	4,15
275	15	40	6,0	61,81	104,76	99,74	99,83	5,02
275	30	60	12,0	63,61	107,02	104,46	104,48	2,56
300	15	95	32,0	63,44	108,76	102,59	102,50	6,17
300	30	155	55,0	64,10	108,45	101,18	101,13	7,27
300	60	495	158,0	62,84	106,39	94,73*	95,30	11,66

m<sub>TR</sub> - massa total de líquidos recolhidos após a reação, somado a massa dos gases formados; m<sub>Tcal</sub> - massa total dos compostos calculada após análise cromatográfica; m<sub>p</sub> - massa de compostos não recuperados e calculados pela diferença entre  $\Sigma m_i$  e m<sub>TR</sub>.

\* - ao final da reação a solução apresentou-se bifásica. Para as massas retiradas de 94,73 g os volumes aferidos foram de 24,0 ml da fase contendo os ésteres e 51,0 ml da fase contendo o tolueno.

TABELA 26a - Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio. Quantidade molar de diformiato convertido e dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	n (moles)											% molar de DF convertido	
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	EG	MF	DF		
250	15		3,60	0,69		0,95	11,7			4,35	42,6	21,8	4,09	
250	30		4,30	1,20		1,60	9,16			3,79	37,1	31,4	5,96	
250	60		7,90	4,60		5,10	17,4			2,74	62,9	56,8	10,7	
275	15		6,59	7,52	5,10	0,0447	2,74	9,33			48,8	60,4	11,5	
275	30		9,53	12,9	12,2	0,228	6,93	6,66			54,8	73,8	13,9	
300	15		8,77	46,2	37,2	0,634	26,6	17,3			117	135	25,1	
300	30		26,5	72,6	71,3	1,08	42,0	19,6		1,85	1,56	135	179	33,0
300	60		66,8	252	252	5,52	150	84,9		7,53	69,6	174	458	86,1

Tabela 26b - Reações de decomposição do diformiato, na ausência de formiato de sódio. Porcentagem molar dos produtos formados, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	% molar										
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	EG	MF	
250	15		5,64	1,08		1,49	18,3				6,82	66,6
250	30		7,52	2,10		2,80	16,0				6,63	64,9
250	60		7,84	4,57		5,07	17,3				2,72	62,5
275	15	8,22	9,39	6,37	0,0558	3,42	11,6					60,9
275	30	9,23	12,5	11,8	0,221	6,71	6,45					53,1
300	15	3,46	18,2	14,7	0,250	10,5	6,82					46,1
300	30	7,13	19,5	19,2	0,291	11,3	5,28	0,498	0,420			36,3
300	60	6,29	23,7	23,7	0,520	14,1	7,99		0,709	6,55		16,4

TABELA 27 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 250 °C durante 15 min.

Composto	massa dos elementos (g)			<sup>m</sup> composto (g)
	C	H	O	
CO	0,0433		0,0577	0,101
CO <sub>2</sub>	0,00830		0,0221	0,0304
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0229	0,00384		0,0267
H <sub>2</sub> O		0,0236	0,187	0,211
EG	0,104	0,0263	0,139	0,270
MF	1,60	0,269	2,13	4,00
DF	24,5	3,09	32,7	60,3
Total	26,3	3,41	35,2	64,9
DF <sub>i</sub>	25,60	3,222	34,10	62,92

TABELA 28 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 250 °C durante 30 min.

Composto	massa dos elementos (g)			<sup>m</sup> composto (g)
	C	H	O	
CO	0,051		0,069	0,12
CO <sub>2</sub>	0,014		0,039	0,053
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,039	0,0065		0,046
H <sub>2</sub> O		0,0185	0,147	0,166
EG	0,0909	0,0229	0,121	0,235
MF	1,34	0,224	1,78	3,34
DF	24,5	3,09	32,7	60,3
Total	26,0	3,36	34,9	64,3
DF <sub>i</sub>	25,32	3,19	33,73	62,24



TABELA 29 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 250 °C durante 60 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	<sup>m</sup> composto (g)
CO	0,094		0,13	0,22
CO <sub>2</sub>	0,055		0,15	0,20
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,12	0,020		0,14
H <sub>2</sub> O		0,0350	0,278	0,313
EG	0,0658	0,0166	0,0876	0,170
MF	2,27	0,381	3,02	5,67
DF	22,8	2,87	30,4	56,1
Total	25,4	3,32	34,1	62,8
DF <sub>i</sub>	25,55	3,22	34,03	62,80

TABELA 30 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 275 °C durante 15 min.

Composto	massa dos elementos (g)			<sup>m</sup> composto (g)
	C	H	O	
H <sub>2</sub>		0,0133		0,0133
CO	0,0905		0,121	0,212
CO <sub>2</sub>	0,0611		0,163	0,224
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00107	0,000270		0,00134
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0658	0,0111		0,0769
H <sub>2</sub> O		0,0188	0,149	0,168
MF	1,76	0,295	2,34	4,40
DF	22,3	2,80	29,6	54,7
Total	24,3	3,14	32,4	59,8
DF <sub>i</sub>	25,14	3,17	33,49	61,8

TABELA 31 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 275 °C durante 30 min.

Composto	massa dos elementos (g)			<sup>m</sup> composto (g)
	C	H	O	
H <sub>2</sub>		0,0192		0,0192
CO	0,155		0,206	0,361
CO <sub>2</sub>	0,147		0,390	0,537
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,00548	0,00138		0,00686
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,166	0,0279		0,194
H <sub>2</sub> O		0,0134	0,107	0,120
MF	1,98	0,332	2,63	4,94
DF	22,3	2,80	29,8	54,9
Total	24,8	3,19	33,1	61,1
DF <sub>i</sub>	25,88	3,26	34,47	63,61

TABELA 32 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300 °C durante 15 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,0177		0,0177
CO	0,553		0,737	1,29
CO <sub>2</sub>	0,448		1,19	1,64
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0152	0,00383		0,0190
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,639	0,107		0,746
H <sub>2</sub> O		0,0348	0,276	0,311
MF	4,20	0,705	5,59	10,5
DF	19,3	2,43	25,7	47,4
Total	25,2	3,30	33,5	61,9
DF <sub>i</sub>	25,81	3,249	34,38	63,44

TABELA 33 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300 °C durante 30 min.

massa dos elementos (g)				
Composto	C	H	O	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,0534		0,0534
CO	0,870		1,16	2,03
CO <sub>2</sub>	0,857		2,28	3,14
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0260	0,00654		0,0325
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,01	0,170		1,18
H <sub>2</sub> O		0,0396	0,314	0,354
MeOH	0,0223	0,00747	0,0297	0,0595
EtOH	0,0375	0,00945	0,0250	0,0720
MF	4,88	0,819	6,50	12,2
DF	17,5	2,20	23,3	43,0
Total	25,2	3,31	33,6	62,1
DF <sub>i</sub>	26,08	3,28	34,74	64,10

TABELA 34 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 300 °C durante 60 min.

Composto	massa dos elementos (g)			<sup>m</sup> composto (g)
	C	H	O	
H <sub>2</sub>		0,135		0,135
CO	3,03		4,03	7,06
CO <sub>2</sub>	3,03		8,07	11,1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,133	0,0334		0,166
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	3,60	0,605		4,20
H <sub>2</sub> O		0,171	1,36	1,53
EtOH	0,181	0,0456	0,121	0,348
EG	1,67	0,421	2,23	4,32
MF	6,28	1,05	8,36	15,7
DF	3,58	0,450	4,76	8,79
Total	21,5	2,91	28,9	53,3
DF <sub>i</sub>	25,56	3,22	34,05	62,83

TABELA 35a - Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Mas-  
sa dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função da tempera-  
tura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	P <sub>f</sub> <sup>T</sup> (bar)	P <sub>f</sub> <sup>25</sup> (bar)	m <sub>i</sub> (g)		Σm <sub>i</sub> (g)	m <sub>TR</sub> (g)		Σm <sub>TR</sub> (g)	m <sub>Tcal</sub> (g)	m <sub>p</sub> (g)	
				DF	ØCH <sub>3</sub>		HCO <sub>2</sub> Na	fase líquida				fase HCO <sub>2</sub> Na
250	15	32	10	62,13	44,12	5,41	111,66	103,62	5,15	108,77	103,88	2,89
250	30	38	13	62,49	44,17	5,07	111,73	102,38	4,80	107,18	102,43	4,55
250	60	63	25	62,24	44,00	5,32	111,56	102,06	4,77	106,83	102,04	4,73
300	15	>250	153	62,88	45,36	5,00	113,24	106,90	4,14	111,04	104,20	2,20
300	30	>600	240	64,30	42,96	5,04	112,30	108,96	*	108,96	107,00	3,34

m<sub>TR</sub> - massa total recolhida após o término das reações, incluindo a massa dos gases formados; m<sub>Tcal</sub> - mas-  
sa total dos compostos formados calculados após análise por cromatografia gasosa; m<sub>p</sub> - massa não recupera-  
da e calculada pela diferença entre Σ m<sub>i</sub> e Σ m<sub>TR</sub>.

\* - o formiato de sódio encontra-se em solução e está computado no total de líquidos recolhidos (m<sub>TR</sub>).

TABELA 35b - Quantidade de formiato de sódio não recuperado nas reações de decomposição do diformiato.

$T$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$t$ (min)	$m_{\text{PL}}$ (g)	$m_{\text{p}} \text{HCO}_2\text{Na}$	% $m_{\text{PR}} \text{HCO}_2\text{Na}$
250	15	2,63	0,26	95,2
250	30	4,28	0,27	94,7
250	60	4,18	0,55	89,7
300	15	1,34	0,86	82,8
300	30	(-) 1,70	5,04	0,0

$m_{\text{PL}}$  - massa calculada pela diferença entre os líquidos introduzidos ( $m_{\text{DF}}$  e  $m_{\text{CH}_3}$ ) e retirados da autoclave ( $m_{\text{TR}}$ );  $m_{\text{p}} \text{HCO}_2\text{Na}$  - massa de formiato de sódio não recuperada e calculada pela diferença entre o formiato de sódio introduzido e retirado da autoclave; %  $m_{\text{PR}} \text{HCO}_2\text{Na}$  - porcentagem em massa do formiato de sódio recuperado, ao final da reação.



TABELA 36a - Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Quantidade molar de diformiato convertido e dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	n (m moles)										% de DF convertido		
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	EG	MF	DF	DF	
250	15	6,21	24,6	3,54		1,36	9,16					71,4	81,2	15,4
250	30	5,85	35,0	3,98		1,64	8,27					75,2	84,7	15,9
250	60	11,3	59,2	14,8		8,43	8,27					100	105	19,9
300	15	28,0	446	109		51,9	16,4	2,33	3,04	55,6	224	370	370	69,5
300	30	42,0	780	164	1,09	64,4	46,6	3,75	8,12	359	94,1	545	545	100,0

TABELA 36b - Reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio. Porcentagem molar dos compostos formados, em função da temperatura e do tempo de reação.

T (°C)	t (min)	% molar													
		H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	EG	MF				
250	15	5,34	21,2	3,04		1,17	7,88								61,4
250	30	4,50	26,9	3,06		1,26	6,36								57,9
250	60	5,59	29,3	7,33		4,17	4,09								49,5
300	15	2,99	47,6	11,6		5,54	1,75	0,249	0,325	5,94					23,9
300	30	2,58	47,9	10,1	0,0669	3,95	2,86	0,230	0,499	22,0					5,7

TABELA 37 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250 °C durante 15 min.

Composto	massa dos elementos (g)				$m_{\text{composto}}$ (g)
	C	H	O	Na	
H <sub>2</sub>		0,0125			0,0125
CO	0,295		0,394		0,689
CO <sub>2</sub>	0,0426		0,113		0,156
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0327	0,00549			0,0382
H <sub>2</sub> O		0,0185	0,147		0,166
MF	2,92	0,491	3,89		7,30
DF	21,8	2,75	29,1		53,6
HCO <sub>2</sub> Na	0,909	0,0763	2,42	1,74	5,15
Total	26,0	3,35	36,1	1,74	67,2
DF <sub>i</sub>	25,27	3,18	33,67		62,12
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,955	0,0802	2,55	1,82	5,41
Total <sub>i</sub>	26,2	3,26	36,2	1,82	67,5

TABELA 38 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250 °C durante 30 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	<sup>m</sup> composto (g)
H <sub>2</sub>		0,0118			0,0118
CO	0,420		0,560		0,980
CO <sub>2</sub>	0,0478		0,127		0,175
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,0394	0,00661			0,0460
H <sub>2</sub> O		0,0167	0,132		0,149
MF	2,71	0,455	3,61		6,78
DF	21,4	2,69	28,4		52,5
HCO <sub>2</sub> Na	0,848	0,0711	2,26	1,62	4,80
Total	25,5	3,25	35,1	1,62	65,5
DF <sub>i</sub>	25,42	3,20	33,86		62,48
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,895	0,0751	2,39	1,71	5,07
Total <sub>i</sub>	26,3	3,28	36,3	1,71	67,6

TABELA 39 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250 °C durante 60 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	$m_{\text{composto}}$ (g)
H <sub>2</sub>		0,0228			0,0228
CO	0,712		0,948		1,66
CO <sub>2</sub>	0,178		0,473		0,651
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,202	0,0339			0,236
H <sub>2</sub> O		0,0167	0,132		0,149
MF	3,61	0,606	4,81		9,03
DF	20,3	2,55	27,0		49,9
HCO <sub>2</sub> Na	0,842	0,0707	2,24	1,61	4,76
Total	25,8	3,30	35,6	1,61	66,4
DF <sub>i</sub>	25,32	3,19	33,73		62,24
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,940	0,0788	2,50	1,80	5,32
Total <sub>i</sub>	26,3	3,27	36,2	1,80	67,6

TABELA 40 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300 °C durante 15 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	$m_{\text{composto}}$ (g)
H <sub>2</sub>		0,0564			0,0564
CO	5,36		7,14		12,5
CO <sub>2</sub>	1,31		3,49		4,80
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,25	0,210			1,46
H <sub>2</sub> O		0,0331	0,263		0,296
MeOH	0,0280	0,00940	0,0140		0,0514
EtOH	0,0730	0,0184	0,0486		0,140
EG	1,34	0,336	1,78		3,46
MF	8,08	1,36	10,8		20,2
DF	7,85	0,988	10,5		19,3
HCO <sub>2</sub> Na	0,731	0,0614	1,95	1,40	4,14
Total	26,0	3,07	36,0	1,40	66,5
DF <sub>i</sub>	25,58	3,22	34,07		62,87
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,883	0,0741	2,35	1,69	5,00
Total <sub>i</sub>	26,5	3,29	36,4	1,69	67,9

TABELA 41 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300 °C durante 30 min.

massa dos elementos (g)					
Composto	C	H	O	Na	m <sub>composto</sub> (g)
H <sub>2</sub>		0,0847			0,0847
CO	9,35		12,5		21,9
CO <sub>2</sub>	1,97		5,25		7,22
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,0262	0,00660			0,0328
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1,55	0,260			1,81
H <sub>2</sub> O		0,0939	0,745		0,839
MeOH	0,0450	0,0151	0,0599		0,120
EtOH	0,195	0,0491	0,130		0,374
EG	8,63	2,17	11,5		22,3
MF	3,39	0,569	4,52		8,48
DF					
HCO <sub>2</sub> Na	*	*	*	*	*
Total	25,2	3,25	34,7		63,2
DF <sub>i</sub>	26,16	3,29	34,84		64,29
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,890	0,0747	2,37	1,70	5,03
Total <sub>i</sub>	27,0	3,36	37,2	1,70	69,3

\* - o formiato de sódio encontrava-se solúvel no etilenoglicol e sua massa não foi determinada.

TABELA 42 - Outras reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol. Massa dos reagentes introduzidos e dos compostos retirados da autoclave, em função das condições de reação. Reação A - reação na presença de formiato de sódio, com o sistema de autoclave pré-aquecido a 100°C; Reação B - reação na ausência de formiato de sódio, na presença de piche.

Reação	T (°C)	t (min)	P <sub>f</sub> <sup>T</sup> (bar)	P <sub>f</sub> <sup>25</sup> (bar)	DF	m <sub>i</sub> (g)	∑ m <sub>i</sub> (g)	m <sub>TR</sub> (g)	∑ m <sub>TR</sub> (g)	m <sub>Tcal</sub> (g)
						∅CH <sub>3</sub>	HCO <sub>2</sub> Na	fase líquida		
								fase HCO <sub>2</sub> Na		
A	250	60	99	45	62,79	43,86	5,19	102,46	4,39	106,85
B	300	60	>600	163	61,90	44,32		88,80*		88,80*

\*ao final da reação a solução apresentou-se bifásica. Para a massa retirada de 88,80 g; 26,80 g são de gases formados; 62,00 g são de líquidos distribuídos em 13,0ml para a fase contendo o éster e 53,0ml para a fase contendo o tolueno.

TABELA 43 - Outras reações de decomposição do diformiato de etilenoglicol. Quantidade molar de diformiato convertido e dos compostos formados, em função das condições de reação.

Reação	T (°C)	t (min)	n (moles)						% de DF convertido			
			H <sub>2</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> O	MeOH	EtOH	EG	MF
A	250	60	13,5	12,0	22,9	11,9	10,9	1,10	1,23	167	174	32,7
B	300	60	37,5	256	304	5,33	212	160	2,52	55,9	90,7	96,0



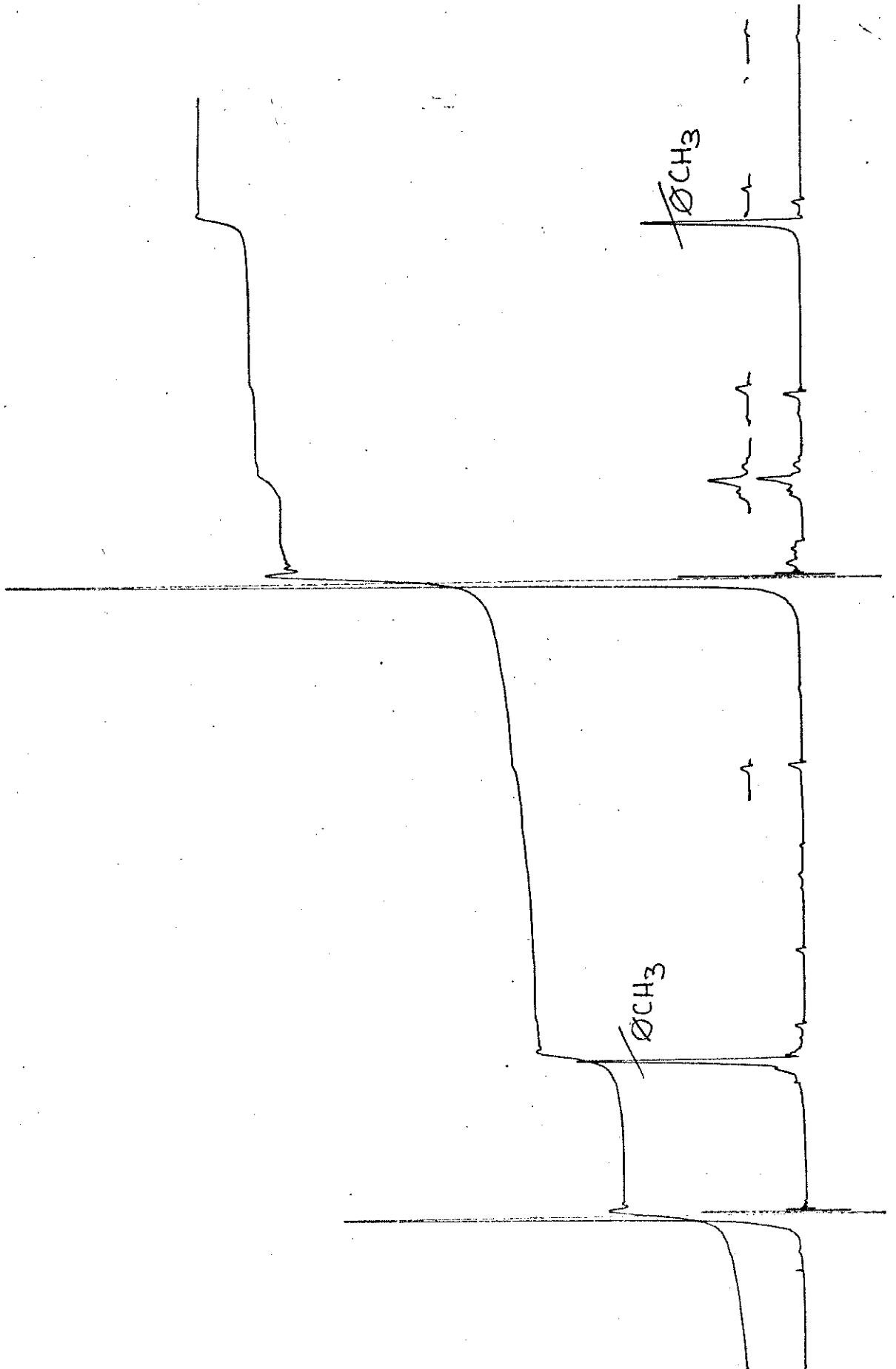
TABELA 44 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250 °C durante 60 min, com o sistema de autoclave pré-aquecido à 100°C.

Composto	massa dos elementos (g)				$m_{\text{composto}}$ (g)
	C	H	O	Na	
H <sub>2</sub>		0,0272			0,0272
CO	1,44		1,92		3,36
CO <sub>2</sub>	0,294		0,785		1,08
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,308	0,0517			0,334
H <sub>2</sub> O		0,0219	0,174		0,196
MeOH	0,0132	0,00443	0,0176		0,0352
EtOH	0,0296	0,00744	0,0197		0,0567
MF	6,00	1,01	7,99		15,0
DF	17,4	2,19	23,2		42,8
HCO <sub>2</sub> Na	0,871	0,0731	2,32	1,67	4,93
Total	26,4	3,39	36,4		66,2
DF <sub>i</sub>	25,55	3,22	34,02		62,79
HCO <sub>2</sub> Na <sub>i</sub>	0,917	0,0769	2,44	1,75	5,19
Total <sub>i</sub>	26,5	3,30	36,5	1,75	68,05

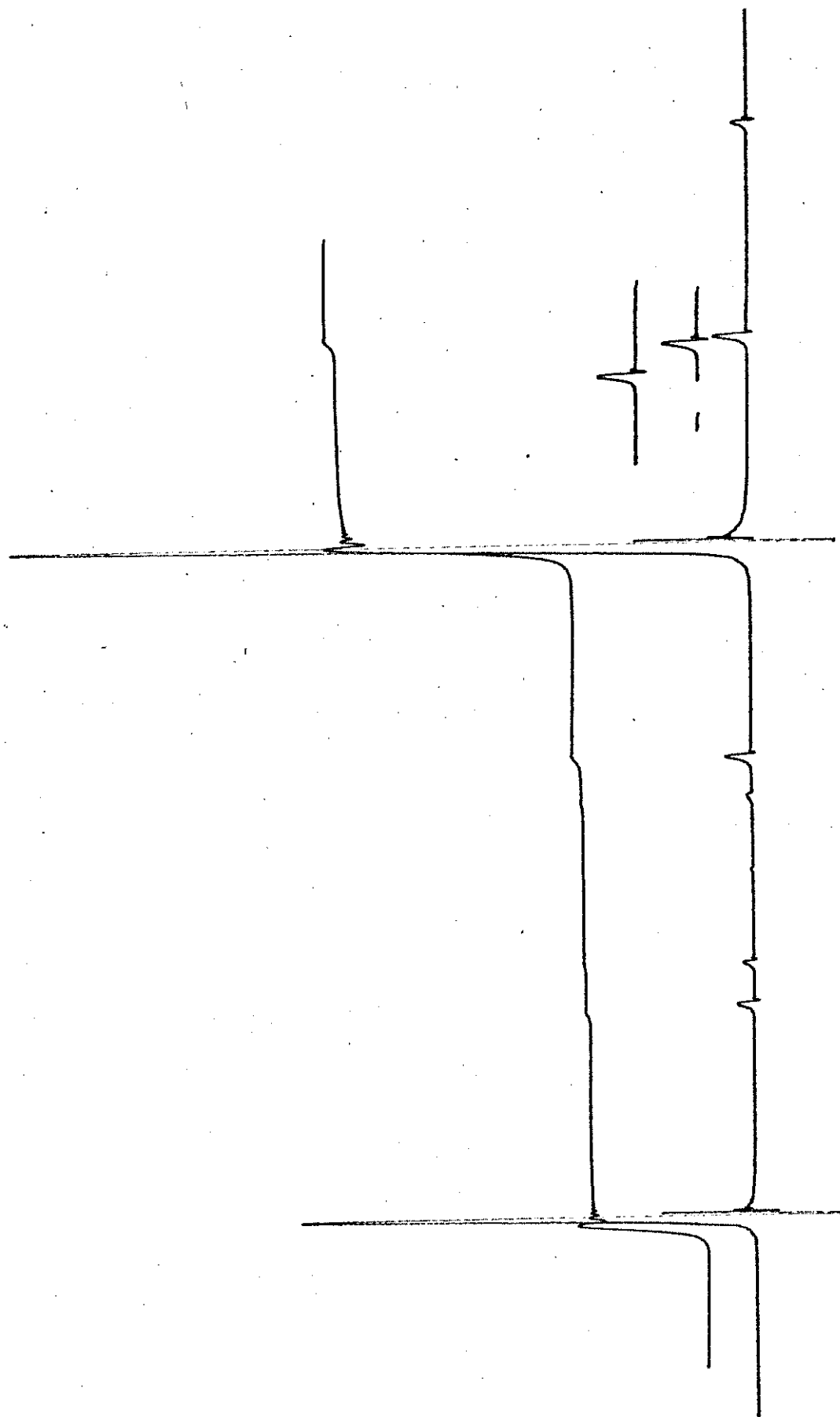
TABELA 45 - Balanço de massa. Reação de decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de piche a 300°C durante 60 minutos.

Composto	massa dos elementos (g)			m <sub>composto</sub> (g)
	C	H	O	
H <sub>2</sub>		0,0756		0,0756
CO	3,07		4,10	7,17
CO <sub>2</sub>	3,66		9,74	13,4
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	0,128	0,0322		0,160
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	5,09	0,855		5,94
H <sub>2</sub> O		0,322	2,56	2,88
EtOH	0,0605	0,0152	0,0403	0,116
EG	1,34	0,337	1,78	3,46
MF	3,27	0,549	4,35	8,17
DF	1,03	0,129	1,37	2,53
Total	17,6	2,32	23,9	43,9
DF <sub>i</sub>	25,18	3,17	33,54	61,89

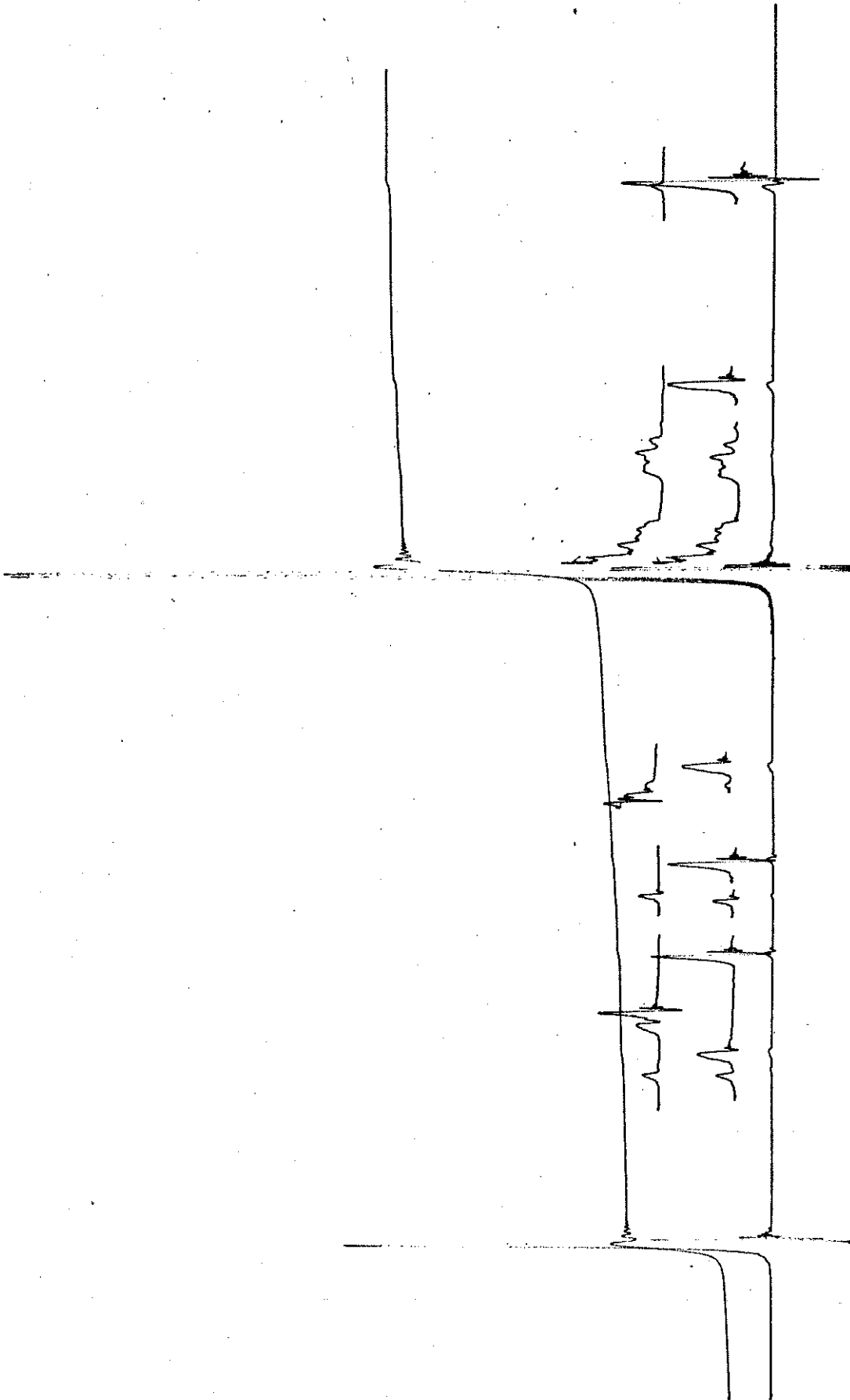
ESPECTRO 1 - Produto final da esterificação do etilenoglicol com ácido fórmico.



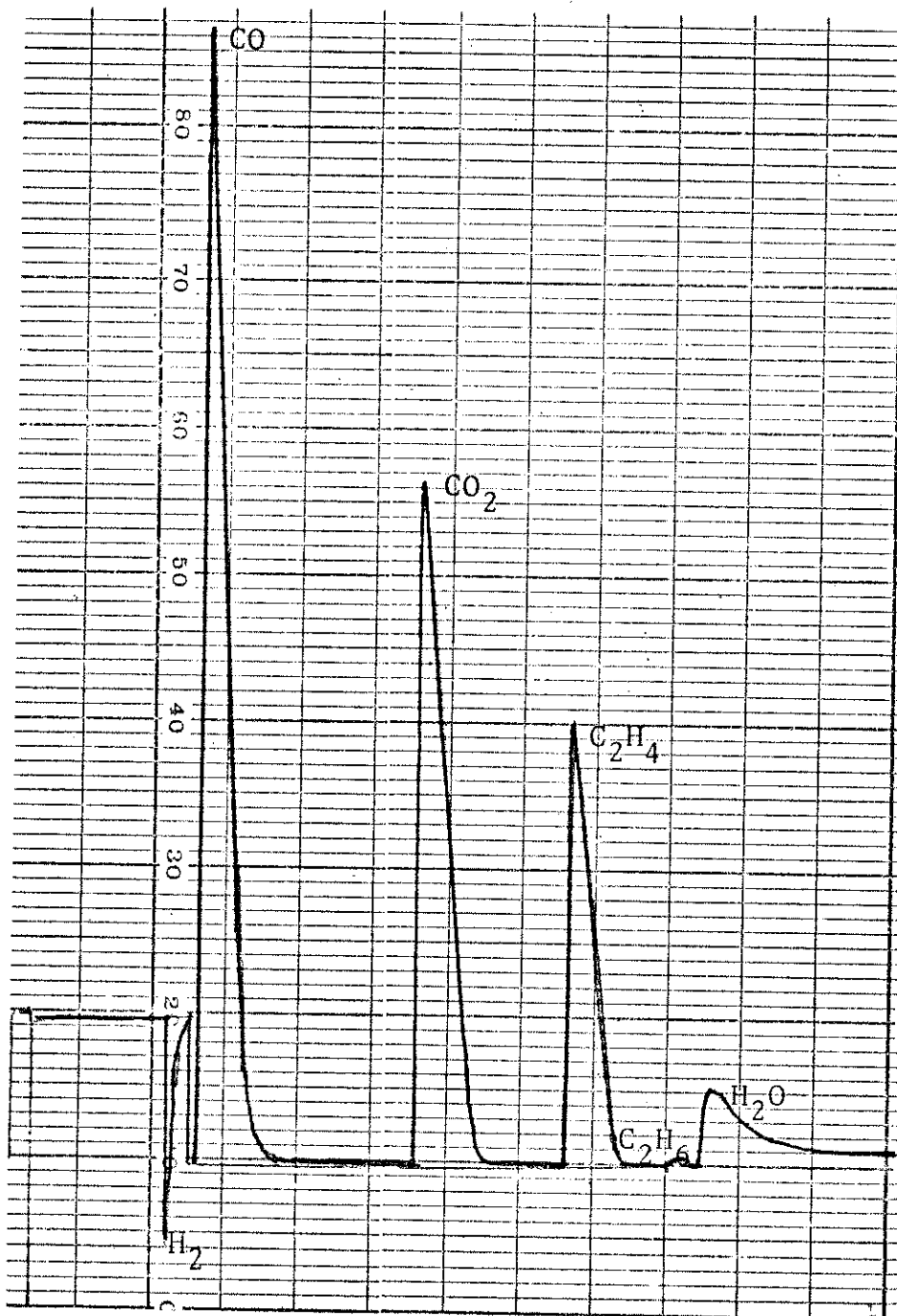
ESPECTRO 2 - Amostra do diformiato de etilenoglicol eluído em coluna empacotada com sílica gel.



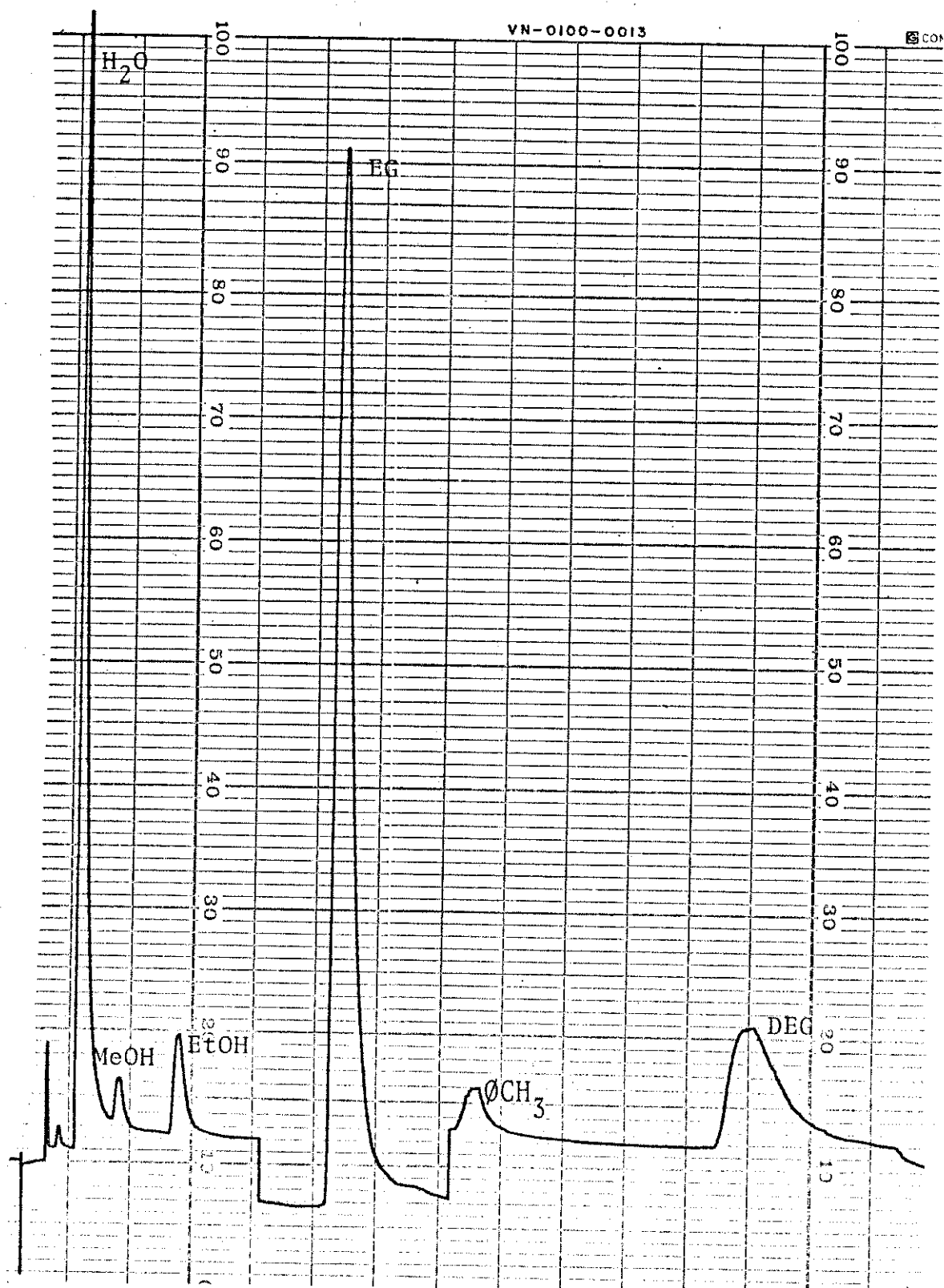
ESPECTRO 3 - Diformiato de etilenoglicol após extração líquido-líquido e destilação a vácuo.



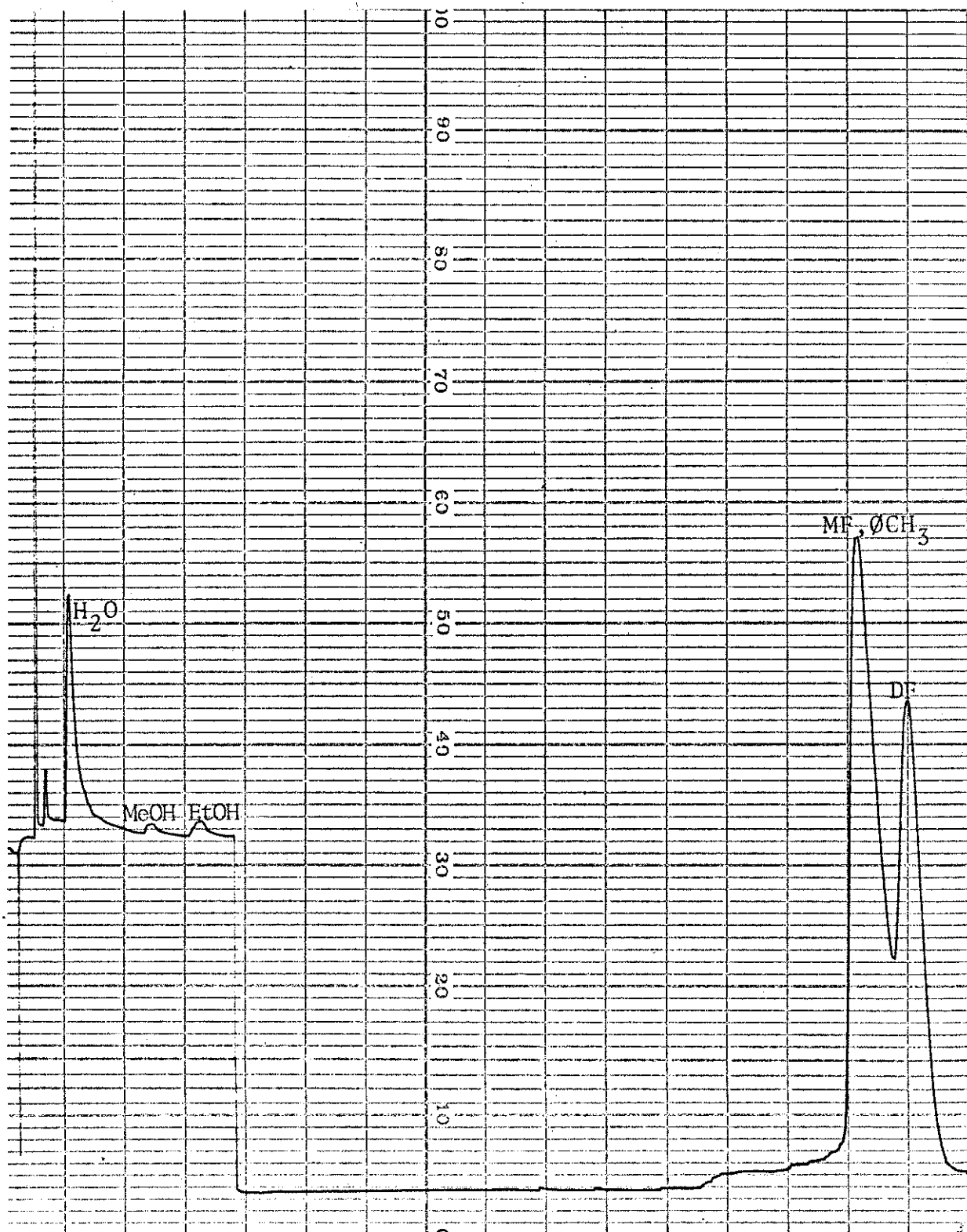
CROMATOGRAMA 1 - Gases produzidos na reação de decomposição do di - formiato de etilenoglicol, na ausência de formiato de sódio a 275°C, 15 min. Coluna Porapack-Q de 4,5m x 1/8".



CROMATOGRAMA 2 - Reação de decomposição do etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 300°C, 60 min. Compostos presentes na fase contendo o etilenoglicol e separados na coluna Porapack-Q de 1,5 m x 1/8".



CROMATOGRAMA 3 - Líquidos formados na decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C, 60 min. Coluna Porapack-Q de 1,5 m x 1/8".





CROMATOGRAMA 4 - Líquidos formados na decomposição do diformiato de etilenoglicol, na presença de formiato de sódio a 250°C, 60 min. Coluna SP-2330 de 3,0 m x 1/8".

