Simulações de quatro mecanismos de reação de hidrodimerização de acrilonitrila produzindo adiponitrila, via galvanostática-macroeletrólise, foram realizadas. Foi possível a escolha do melhor mecanismo para cada condição analisada, comparado com dados experimentais fornecidos na literatura. Um exemplo de um mecanismo mais refinado foi empregado, obtendo resultados de melhor qualidade e estabilidade do sistema em comparação com outras propostas.

Keywords: hidrodimerização; adiponitrila; macroeletrólise.

INTRODUÇÃO

A adiponitrila é um composto intermediário na produção do Nylon 66, que, na forma de fibras, é largamente utilizado na confecção de roupas, tapetes, tecidos, pnes, etc. A sua fabricação através da hidrodimerização da acrilonitrila constitui o mais importante processo eletrossintético industrial. Atualmente, a produção anual é de 305 mil toneladas, provenientes de instalações industriais em Alabama, EUA (Monsanto Company), Nobeoka City, Japão (Asahi), Seal Sands, Reino Unido (BASF) e Campari, Brasil (RHODIA). O início da operação no Brasil em 1984, com a utilização da Asahi, e a capacidade instalada de 35000 ton/ano, coincidiu com a desativação de uma unidade de produção de adiponitrila via ácido adipíco, com capacidade de 19420 ton/ano, no município de Paulínia - SP.

A importância comercial da redução da acrilonitrila a adiponitrila foi levantada inicialmente por Bayer em 1949.

Knuyants e Vyazankin, em 1957, empregando suspensões de ácidos minerais fortes e amálgamas metálicas gerados eletrolíticamente, conseguiram produzir, com baixa rendimento, a adiponitrila a partir do monómero acrilonitrila. Foi proposto um mecanismo via radicais livres para o processo de dimerização.

Em 1963, Baizer divulgou suas conclusões sobre a investigação sistemática da eletrólise de soluções concentradas de acrilonitrila em solução aquosa de p-toluenossulfonato de tetraetilamonio, com eletrodos de chumbo ou mercúrio, em pH controlado. Foram obtidos altos rendimentos em adiponitrila e eficiências de corrente próximas a 100%. Quando a concentração de acrilonitrila era inferior a 10% ou havia presença de cátions de metais alcalinos no meio, quantidades crescentes de propionitrila, principal subproduto da síntese, eram formadas. Baizer, baseado nos dados da redução polargráfica da acrilonitrila a propionitrila obtidos por Platonova, propôs um mecanismo para a hidrodimerização que envolvia o recebimento de 2e pelo substrate. Esta redução ocorreria provavelmente em dois estágios, com o segundo elétron sendo adquirido num potencial mais negativo que o primeiro. Exceto quando houvesse carência de doadores de prótons no catódito, o radical-azoni, cuja carga negativa se deslocalizada através de um sistema de três átomos, reagiria com a água antes de receber o segundo elétron na posição β. Os carboníonos gerados poderiam atacar tanto a água quanto outra molécula polarizada de acrilonitrila. Os anions dimerizados, reagiriam com a água terminando o processo pela formação de adiponitrila e OH−.

Adar et al. em 1967 fizeram uma nova proposta mecanística para a hidrodimerização da acrilonitrila que inclui a formação de diânuo. Em 1972, Beck descreveu os efeitos dos parâmetros de operação sobre a formação da adiponitrila e discutiu detalhes mecanísticos do processo. Neste trabalho o autor propôs que o mecanismo de hidrodimerização passaria por uma primeira etapa eletroquímica de formação de um radical-azoni, o destino do radical-azoni, a protonação, a dimerização ou a reação com uma molécula do substrato determina diferentes rotas mecanísticas para a síntese da adiponitrila.

Haines, McConvey e Scott, em 1985, realizaram uma análise matemática utilizando dados publicados por Childs e Walters referentes à macroeletrólise-galvanostática da acrilonitrila para um processo tipo batelada. Na análise considera-se a formação dos principais subprodutos, 1,3,6-hexanotricarbonil e propionitrila, em reações envolvendo cinco etapas, e são propostas quatro rotas mecanísticas. No entanto, alguns pontos deste trabalho permanecem obscuros e merecem ser explorados de forma mais cuidadosa. A escolha dos parâmetros intrínsecos do processo não é clara, ou seja, os autores apresentam valores para as razões entre constantes de velocidade, sem mencionar o sistema de unidades adotado nem o critério em que foi baseada a escolha. O ajuste entre as curvas de simulação e os dados experimentais é, em alguns casos, de má qualidade. O artigo gera dúvidas, no que diz respeito a falta de adequação das curvas, se os resultados insatisfatórios têm como causa uma escolha infeliz de parâmetros ou se a falha está nos programas de simulação.

O presente trabalho tem como objetivos (i) estabelecer uma metodologia criteriosa da técnica de simulação para diferentes condições de eletrólise, e (ii) utilizar os resultados de simulação na seleção de modelos mecanísticos para processos eletroquímicos.

METODOLOGIA

Nas análises dos processos eletroquímicos adotou-se o tratamento fenomenológico baseado na confrontação das predições de modelos cinéticos teóricos com resultados experimentais de medidas macroscópicas, estes disponíveis na literatura.
As equações matemáticas obtidas a partir da análise cinética das reações químicas homogêneas e eletroquímicas heterogêneas são resolvidas através do método numérico de Runge-Kutta de 4ª ordem.16

No tratamento cinético das etapas eletroquímicas foi empregado o modelo tradicional de Tafel para as transferências eletroquímicas.17

Os programas de computador foram redigidos em linguagem BASIC, e as compilações foram executadas pelo software QUICKBASIC versão 4.5.18 Utilizou-se um computador pessoal do tipo PC, marca DTK BIOS. As rotilas gráficas foram plotadas com o software QUATRO-PRO e impressas em impressora EPSON 2000.

**SISTEMA REACIONAL**

Os dados experimentais aqui considerados são aqueles obtidos por Childs e Walters12 utilizando células não-divididas. Os eletrodos são de chumbo (99,9%), com espaçadores de neoprene para manter uma separação entre eles de 3 mm e expor uma área ativa de chumbo de 58,4 cm². Os materiais em contato com o eletrolito circulante são constituídos de vidro, teflon, aço inoxidável, neoprene e chumbo. O eletrolito consiste numa solução de 136 g de hidróxido de potássio P.A.(85%) em 1 l de água, parcialmente neutralizado com ácido fosfórico P.A.(85%) e 2,50 g de hidróxido de tetra-n-butilamônio. É feito um ajuste do pH com H3PO4 para 7,60 e a massa é corrigida com adição de água para 1,50 kg. A este eletrolito são adicionados 55,00 g de acrilonitrila, constituindo uma solução 3,54% em peso (C₅₉O₃).

O sistema reacional considerado é de tipo eletrolítico preparativo ou batelada nas seguintes condições: i) operação galvanostática, densidade de corrente de 2,2 kA/m² (I); ii) eletrolito mantido sob constante agitação mecânica durante a operação; iii) condições isotôrmicas, temperatura mantida entre 49° e 51°C.

As condições experimentais descritas são referidas ao longo do trabalho como condições de Childs e Walters.12

**MODELOS DE REAÇÃO**

Nos tratamentos teóricos não são consideradas as limitações sobre o transporte de massa. As reações elektroquímicas são regidas por uma cinética do tipo Tafel. As velocidades das reações são consideradas independentes das concentrações de H⁺ no meio, pois os resultados obtidos por Beck10, e por Childs e Walters12 indicam que a distribuição de produtos praticamente não é afetada quando o pH varia na faixa de 6 a 11. O volume da fase aquosa é suposto permanecer constante durante o processo e as reações são assumidas irreversíveis, rápidas, e ocorrendo numa região muito próxima ao eletrodo. São descritas a seguir quatro rotas mecânicas, que, de acordo com a proposta de Beck10, conduziriam à adiponitrila.

**MODELO I:**

(1) \[ A \xrightarrow{e} B \]
(2) \[ 2 \text{H}^+ + B \xrightarrow{e} P \]
(3) \[ A + \text{H}^+ \xrightarrow{e} C \]
(4) \[ C + A + \text{H}^+ \xrightarrow{e} T \]
(5) \[ C + \text{H}^+ \xrightarrow{e} D \]

onde: A = acrilonitrila: (CH₂=CHCN)
B = Intermediário radical-anion: (CH₂CHCN) ou (CH₂CHCN)

**MODELO II:**

(1) \[ A \xrightarrow{e} B \]
(2) \[ B + 2 \text{H}^+ \xrightarrow{e} P \]
(3) \[ 2 \text{B} \rightarrow C \]
(4) \[ C + A + 2 \text{H}^+ \rightarrow T \]
(5) \[ C + 2 \text{H}^+ \rightarrow D \]

**MODELO III:**

(1) \[ A \xrightarrow{e} B \]
(2) \[ B + 2 \text{H}^+ \xrightarrow{e} P \]
(3) \[ B + \text{H}^+ \rightarrow M \]
(4) \[ M + B \rightarrow C \]
(5) \[ C + A + \text{H}^+ \rightarrow T \]
(6) \[ C + \text{H}^+ \rightarrow D \]

Este modelo difere do anterior em relação a sequência em que ocorrem dimersização e protonação. Neste caso o radical-anion é protonado e posteriormente ocorre a dimersização.

**MODELO IV:**

(1) \[ A + \text{H}^+ \xrightarrow{e} B \]
(2) \[ B + \text{H}^+ \xrightarrow{e} P \]
(3) \[ B + B \rightarrow D \]
(4) \[ B + A \xrightarrow{(1)} C \]
(5) \[ C + B \xrightarrow{(2)} T \]

Nesta proposta, (1) e (2) é uma etapa lenta, e supõe-se a formação de um intermediário radical-livre B, resultando da protonação do radical-anion inicial, com a três reações competitivas que conduzem à adiponitrila, ao trimero e à propionitrila.
Adotou-se o tratamento cinético dos modelos descrito por Haines e colaboradores\(^{11}\). Os parâmetros importantes na caracterização dos sistemas considerados são: \(I\), espessura da camada reacional (m); \(S\) área superficial do elodoro por unidade de volume (m\(^{-1}\)); \(t\) tempo de reação (s); \(C_n\), concentração da espécie \(i\) (mol.m\(^{-3}\)); \(k_p\), constante eletroquímica de velocidade da etapa \(j\) (m.s\(^{-1}\)); \(V\), volume da célula (m\(^3\)); \(N_p\), \(N_f\) e \(N_e\), número de mol de propionitrila, trimero e adiponitrila respectivamente; \(I\), densidade de corrente (A.m\(^2\)). Não serão considerados nas análises subprodutos tais como hidrogênio, compostos orgânicos, polímeros formados via mecanismo radicalar, produtos resultantes da hidrólise do grupo nitrila em meio ácido, \(\beta\)-hidroxipropionitrila e eter \(\beta\)-dicarboxiluconvenientes da cianoetilação da água em meio básico, por serem formados em quantidades muito pequenas.

### ANÁLISE MATEMÁTICA

Os sistemas de equações diferenciais correspondentes aos diferentes modelos de reação tiveram solução numérica através do método de Runge-Kutta de 4\(^{1}\)\(^{\text{ordem}}\)\(^{16}\), mediante o processo iterativo sugerido por Haines et al.\(^{11}\). Numa primeira aproximação adotou-se inclinações de Tafel idênticas para as etapas eletroquímicas \((\beta_1 = \beta_2 = \beta_3)\), à igualdade entre os valores das constantes químicas \((k_1 = k_2 = k_3)\) e o valor da constante de velocidade para a primeira etapa eletroquímica como sendo:

\[
k_F = \frac{1}{F.C_A}\tag{1}.
\]

onde \(F\) é a constante de Faraday.

O valor numérico de partida para a constante \(k_1\), o termo químico da constante eletroquímica \(k_F\), foi estimado tomando como base a equação (1). Depois de inúmeras tentativas, chegou-se ao valor fixo de 3,5.10\(^{5}\) m.s\(^{-1}\) como o que conduz à melhor ajuste frente aos dados experimentais.

Para que a corrente se mantenha constante enquanto a acrilonitrila é consumida, faz-se necessário um aumento na voltagem aplicada ao sistema, o que acarreta variações nas constantes eletroquímicas \(k_F\). Partindo da equação de Tafel para as etapas eletroquímicas (1), (2) e (5) do modelo I, chega-se às relações:

\[
k_{F2} = k_2.(k_{F1}/k_1)^{\beta_2/\beta_1}\tag{2}
\]

\[
k_{F5} = k_5.(k_{F1}/k_1)^{\beta_5/\beta_1}\tag{3}
\]

que permitem, dentro do processo iterativo de determinação de \(k_F\), a atualização de \(k_F\) e \(k_p\) para cada passo do cálculo.

O primeiro valor melhorado de \(k_F\) é o calculado através da expressão do balanço de correntes.

A estimativa inicial de \(k_F\) (eq.1) é comparada com o valor calculado pelo balanço de correntes e passa a ser corrigida dentro do método iterativo até que a diferença entre os dois valores calculados seja menor que 0,1%. O novo valor de \(k_F\) é utilizado na determinação dos números de mol de adiponitrila (D), propionitrila (P) e do produto trimérico (T), para uma conversão de 50% de acrilonitrila, para os diversos modelos considerados.

### RESULTADOS

#### Diagnóstico e Seleção do Mecanismo

A Fig. 1 mostra as curvas obtidas por simulação para cada um dos modelos e os dados experimentais relativos ao efeito da concentração inicial de acrilonitrila sobre a distribuição dos produtos.

Os resultados experimentais referentes a uma conversão de 50% do substrato, indicam, para baixas cargas iniciais de acrilonitrila, uma acentuada tendência à formação de propionitrila em detrimento do dímero. Baizier\(^{2}\), trabalhando com densidades de corrente de 3 a 12 A.dm\(^{-2}\), estabeleceu um limite mínimo de 10% para a concentração inicial de acrilonitrila, para que se obtivesse uma alta seleitividade na hidrodimineração. Beck\(^{10}\), Asahara et al.\(^{15}\) e outros autores mencionam baixos rendimentos para a dimineração nestas condições. Este comportamento provavelmente se deve a um excesso de transporte da acrilonitrila para a superfície do catodo facilitando o processo, energeticamente desfavorável, de recebimento de 2e\(^{-}\) por molécula\(^{10}\).

As curvas de simulação referentes à propionitrila e à adiponitrila, para o esquema I, apresentam intensa curvatura para concentrações inferiores a 2% de acrilonitrila, acompanhando claramente o comportamento experimental. Tal tendência não é observada para os outros esquemas mecanísticos. Haines et al.\(^{11}\) não obteram resultados satisfatórios para a simulação do processo nestas condições, para nenhum dos modelos propostos.

O aumento de concentração de acrilonitrila favorece a oligomerização, resultando numa queda no rendimento de propionitrila paralelamente a um aumento na formação de trimero. Este comportamento é reproduzido pelos quatro modelos considerados.

A Fig. 2 demonstra que a densidade de corrente não é um parâmetro tão crítico para o processo quanto a carga inicial de acrilonitrila. Estes resultados permitem descartar um mecanismo via radicais livres\(^{5}\). O mecanismo I é o único a apresentar um declínio na produção do dímero e favorecimento do trimérito para baixas densidades de corrente em conformidade com a expectativa experimental. A formação do trimérito é uma reação homogénea que se passa no seio da solução e é menos dependente da densidade de corrente na superfície do catodo.

Um aumento da densidade de corrente facilita as reações eletroquímicas heterogêneas na interface catodo/solução e o efeito é semelhante ao da diminuição na concentração do substrato sobre a distribuição de produtos, ou seja, um aumento na formação da propionitrila, as custas de uma redução dos ganhos em trimérito e dímero. Esta tendência pode ser observada para os modelos I e II. A concordância entre os dados experimentais e a curva de simulação na avaliação do efeito da densidade de corrente é especialmente importante para a utilização do modelo com fins industriais, pelo fato de implicar mais diretamente em fatores económicos.

Os esquemas III e IV apresentam concordâncias muito insatisfatórias com os dados experimentais, principalmente com relação ao efeito da concentração (Fig.1). Embora o modelo II dê resultados razoáveis, o esquema mecanístico I apresenta incontestavelmente um melhor ajuste teórico-experimental. Para baixos valores de Ic<1000 Am\(^{-2}\), o modelo I é o único a apresentar diminuição no rendimento de adiponitrila e favorecimento na formação de trimérito. Tal comportamento não tem sido descrito até agora na literatura\(^{10-15}\).

### Escolha de Parâmetros

Numa primeira tentativa de definir as inclinações de Tafel para as etapas eletroquímicas do esquema I, foram simulados os efeitos da concentração inicial de acrilonitrila e da densidade de corrente para raizes \(\beta_2/\beta_3\) diferentes, conforme Fig. 3, já que a avaliação de diferentes raizes \(\beta_2/\beta_3\) conduz ao valor 1,0 como o mais adequado. Em relação à concentração inicial do substrato constatou-se um melhor ajuste teórico-experimental que o verificado na Fig. 1. No entanto, os melhores resultados relativos ao efeito de densidade de corrente, correspondem às raizes \((1,0;1,0)\) e \((1,5;1,0)\). Assim, preliminarmente, a escolha do mecanismo I com raizes de Tafel,
β₂/β₁ = 1,5 e β₅/β₁ = 1,0, foi considerada a mais acertada. A melhor qualidade dos resultados obtidos no presente trabalho em relação àqueles descritos por Haines et al.¹¹, para baixas concentrações de substrato, torna-se evidente pela observação da Fig.3. Por exemplo uma concentração inicial de acrilonitrila de 2% corresponde à formação de 14% (β₂/β₁ = 1,0), 16% (β₂/β₁ = 1,5) e 19% (β₂/β₁ = 2,0) de propionitrila enquanto que os valores correspondentes da literatura são respectivamente 6%, 11% e 15%. No que diz respeito a adiponitrila a correspondência seria de 85%, 83% e 79% para 92%, 85% e 80%, estes obtidos por Haines et al, a despeito do erro de escala presente na Fig.6 da referência [11].

Determinação das constantes de velocidade

Verifica-se que as constantes de velocidade das etapas químicas e eletroquímicas podem ser agrupadas na forma de razões do tipo μk₃/k₂ e k₅/μk₄. Estas relações são determinadas dentro do processo iterativo a partir de estimativas de μk₃/k₂ e k₅/μk₄, e da consideração k₁ = k₂ = k₃. As constantes eletroquímicas (k₂ e k₃) são então calculadas através das eqs. 2 e 3, utilizando o valor otimizado de k₃ correspondente.

A Fig.4 mostra as simulações dos efeitos dos parâmetros de operação sobre as curvas de distribuição, para o modelo I, empregando diferentes razões para as constantes de velocidade. Os valores μk₃/k₂ = 15 mol⁻¹ e k₅/μk₄ = 30 l/mol⁻¹ são os que correspondem a maior adequação da simulação com os dados experimentais de Childs e Walters. Em geral, observa-se que os resultados mostram-se extremamente sensíveis às condições de operação; assim, modificações drásticas e simultâneas nos valores de concentração inicial dos reagentes e de densidade de corrente, implicam sempre em uma nova estimativa dos parâmetros considerados. Esta severa dependência justifica-se pelo fato de “μ” não ser um parâmetro intrínseco do processo, sendo pelo contrário muito sensível às condições hidrodinâmicas do meio. A literatura omite esta dificuldade na parametrização¹¹.

Figura 1. Efeito da carga inicial de acrilonitrila sobre a distribuição de produtos (% Produtos) para os esquemas mecanísticos I, II, III e IV; I=2200 A.m⁻², β₂/β₁=1,0. Dados experimentais¹¹: □ adiponitrila (D), ■ propionitrila (P), ▲ trimerio (T).
Figura 2. Efeito da densidade de corrente (I) sobre a distribuição de produtos (% de Produtos) para os esquemas mecanísticos I, II, III e IV; C_{AO}=3,54%; \beta_d/\beta_1=1.0. Dados experimentais: \( \square \) adiponitrila (D), \( \blacksquare \) propionitrila (P), \( \blacktriangle \) trimero (T).

Reavaliação do modelo I

A adequação do mecanismo I, com relações de Tafel \( \beta_d/\beta_1 = 1.5 \) e \( \beta_2/\beta_1 = 1.0 \), para a descrição da eletrosíntese da adiponitrila foi testada para condições de operação diferentes das de Childs e Walters.

As Fig. 5a e b simulam os efeitos da densidade de corrente e da concentração inicial de acrilonitrila, respectivamente, sobre a distribuição de produtos, para as condições de Asahara et al.: \( I=365 \) A.m\(^{-2}\) e \( C_{AO}=40\% \). Os resultados são bastante razoáveis, mostrando assim a flexibilidade do modelo proposto.

Distribuição de produtos ao longo da eletrolise

Os resultados obtidos por meio de simulação para o efeito da concentração residual de acrilonitrila sobre a formação de produtos, ao longo da eletrolise, adotado o modelo mecanístico I, estão de acordo com os resultados experimentais de Childs e Walters e Asahara et al.. Na medida em que ocorre redução na concentração de substrato, cai a taxa de formação de monômero hidrogenado. Tal fato se deve à predominância da etapa eletroquímica (2) da reação, em relação à etapa química (3), como consequência do aumento do potencial do eletrôdo.

A utilização dos parâmetros intrínsecos, definidos para o processo batelada, em regime galvanostático, mostra-se inadequada quando aplicada às condições operacionais dos proces-
Figura 3. a) Efeito da concentração inicial de acrilonitrila (I=2200 A.m²) e da b) densidade de corrente (C₂₃H₂₃=3,54%) sobre a distribuição de produtos para o esquema I, com β/β₁=1, para diferentes razões β/β₁: (...)β/β₁=0,0; (---) β/β₁=1,5; (---) β/β₁=2,0. Dados experimentais: □ adiponitrila (D), ■ propionitrila (P) e △ trímero (T).

Figura 4. a) Efeito da concentração inicial de acrilonitrila (I=2200 Am²) e b) da densidade de corrente (C₂₃H₂₃=3,54%), sobre o rendimento de adiponitrila para o esquema mecânico I, para diferentes valores de μk/k₀ e k/k₀, A (μk/k₀ = 0,15; k/k₀ = 0,30), B (0,15 ; 30), C (0,15; 3000), D (15 ; 30), E (15 ; 30), F (15 ; 3000), G (1500 ; 0,30), H (1500 ; 30), I (1500 ; 3000).

sos industriais de produção de adiponitrila (reatores CSTR). A Fig. 7 permite comparar a evolução do rendimento em dimetro, ao longo da eletroliise, como função da quantidade de acrilonitrila remanescente no meio reacional para três condições de operação diferentes: Batelada (I=2200 A.m² e Cₐ₆=3,54%); CSTR₁(I=4500 A.m² e Cₐ₆=32,21%); e CSTR₂(I=1000 A.m² e Cₐ₆=20,24%).

Os resultados referentes às condições de Beck (CSTR₂) apresentam um desvio bastante mais intenso do que os de Danly (CSTR₁) em relação ao processo batelado. Tal constatação se deve a uma maior velocidade de fluxo eletrolítico praticada nas condições CSTR₁, tornando-a mais semelhante à condição batelada, em que os reagentes são vigorosamente homogeneizados. A inclusão de limitações hidrodinâmicas tópicas de condições CSTR (fluxo contínuo) permite uma modelagem mais fiel aos resultados referentes à eletrossíntese industrial da adiponitrila. Tais resultados serão objeto de futuras publicações.

CONCLUSÕES

A metodologia apresentada e desenvolvida no presente trabalho mostrou-se bastante satisfatória na seleção do mecanismo e na determinação dos parâmetros intrínsecos para a eletro-hidrodimerização da acrilonitrila, sob condições de macro-eletroliise galvanostática. A utilização desta abordagem na análise de outros sistemas eletroquímicos é de especial interesse devido à escassez e à brevidade da literatura que trata da simulação de processos eletro-orgânicos. A existência de grupos de pesquisadores brasileiros que dominem estas técnicas de simulação, utilizando recursos computacionais pouco sofisticados, é de grande importância para a emergente indústria nacional, pela economia, segurança e rapidez que apresentam frente aos ensaios tradicionais em reatores.

Analizando-se as ferramentas matemáticas empregadas pode-se concluir que a metodologia da simulação é de baixa complexidade, sendo assim acessível a profissionais sem for-
Figura 5. Efeito da densidade de corrente e da concentração inicial de acrilonitrila sobre a formação de produtos nas condições de Asahara et al.\(^2\), para uma conversão de 20%. Dados experimentais: □ adiponitrila (D), * subprodutos, ▼ propionitrila (P), ▲ trímero (T).

Figura 6. Efeito da concentração inicial de acrilonitrila (W% A inicial) sobre a distribuição de produtos (W% Produtos) nas condições de Beck\(^2\): I=2000 Am\(^–2\) e conversão de acrilonitrila = 50%.

Figura 7. Efeito da concentração residual de acrilonitrila (W% A residual) sobre os rendimentos em adiponitrila ao longo de uma eletrolise para as seguintes condições de operação: Batelada (I = 2200 A.m\(^–2\), \(C_0\) =3.54%); CSTR \((I = 4500 A.m\(^–2\), \(C_0\) =32.2%); e CSTR \((I = 1000 A.m\(^–2\), \(C_0\) =50.2%).

tentativas e erros, sendo que, quanto mais refinada a seleção dos parâmetros, principalmente no que diz respeito ao valor de partida para o termo químico da constante eletroquímica da etapa lenta, melhores concordâncias teórico-experimentais são observadas. Por outro lado, uma certa parametrização possui limites restritos de validade, não suportando mudanças drásticas e simultâneas nas condições operacionais. Esta limitação não é mencionada na literatura.

O modelo selecionado é razoavelmente versátil, pois, quando submetido a condições experimentais bastante diversificadas, apresentou sempre uma grande adequação.

AGRADECIMENTOS

A CAPES/PICD pelo apoio financeiro e ao Dr. Alain Dugueyt, da RHODIA S/A, pelas informações.

REFERÊNCIAS