

Poliacrilonitrila: Processos de Fiação Empregados na Indústria

Carlos A. R. Brito Júnior
Universidade CEUMA, UniCEUMA

Robson R. Fleming
Pós Graduação em Engenharia Aeronáutica e Mecânica, ITA

Luiz C. Pardini
Divisão de Materiais, IAE, CTA

Nilton P. Alves
Quimlab Científica Ltda.

Resumo: O presente trabalho resume os processos de fiação convencionais usados na obtenção de fibras de poliácrlonitrila (PAN). Um breve histórico do desenvolvimento da fibra de PAN é apresentado. A empregabilidade das fibras de PAN está atribuída principalmente ao setor têxtil e aeronáutico (como principal precursora para fibras de carbono). Atualmente, o processo de fiação úmida tornou-se o único meio para produção industrial de fibras de PAN, que emprega o DMF (dimetilformamida) como principal solvente para esta técnica de fiação. Descreve-se um novo método de fiação da PAN que dispensa o emprego de solventes altamente tóxicos. Essa tecnologia inovadora permite fiação por fusão da PAN que pode empregar a glicerina (proveniente da produção do biodiesel) como seu principal plastificante.

Palavras-chave: *Poliacrilonitrila, fiação da solução, fiação por fusão, fibras acrílicas.*

Polyacrylonitrile (PAN) Spinning Process

Abstract: This paper summarizes the conventional spinning processes used to obtain polyacrylonitrile (PAN). A brief history of the development of PAN fiber is presented. The employability of PAN fibers is attributed mainly to the textile sector and aviation (as main precursor for carbon fibers). Currently, the wet spinning process became the only means of industrial production of PAN fibers, which employs DMF (dimethylformamide) as the main solvent for this technique of spinning. We describe a new method of spinning of PAN with no need of using highly toxic solvents. This innovative technology enables spinning by melting PAN using glycerin (from biodiesel production) as the primary plasticizer.

Keywords: *Polyacrylonitrile, solution spinning, melt spinning, acrylic fibers.*

Introdução

As fibras sintéticas são um produto resultante da conformação mecânica dos polímeros sintéticos. As fibras sintéticas são obtidas a partir do processo de fiação. O processo de fiação pode ser dividido em dois métodos principais: Fiação do fundido e fiação da solução, sendo este último subdividido em fiação a seco e fiação úmida^[1,2].

Dependendo da sua viscosidade, polímeros sintéticos como, por exemplo, as poliamidas, os poliésteres e as poliolefinas podem ser fundidos em extrusora e conformados na forma de filamentos em uma matriz de fiação. Este processo é conhecido como fiação do fundido que é uma técnica apropriada para polímeros que não se decompõem durante o seu aquecimento. Alguns polímeros sintéticos, tais como o policloreto de vinila (PVC), poliácetato de vinila (PVA) e os polímeros acrílicos são geralmente solubilizados por um solvente apropriado, obtendo-se uma solução polimérica (colóide ou gel) que é forçada para uma feira através de orifícios

capilares (tipicamente com diâmetros que variam entre 20 μm a 400 μm). Esse método, conhecido como fiação da solução, foi desenvolvido, principalmente, como uma alternativa para produção de fibras dos polímeros que são instáveis termicamente (degradáveis sob aquecimento). Os filamentos resultantes são imediatamente precipitados em um banho coagulante (no caso da fiação úmida) ou solidificados em contracorrente de ar ou gás inerte aquecido dentro de uma câmara vertical (no caso da fiação a seco)^[2,3].

Particularmente, as fibras sintéticas obtidas da poliácrlonitrila (PAN) são conhecidas comercialmente como fibras acrílicas, onde a sua composição é de no mínimo 85% em massa de unidades de acrlonitrila. As fibras que apresentam de 35 a 85% em massa de acrlonitrila são designadas de fibras modacrílicas^[4].

O crescimento na produção mundial de fibras acrílicas tem aumentado vagarosamente nos últimos anos (de 1 a 2%). Por questões de custo, diversas

empresas da Europa e América do Norte se transferiram para China. Os Estados Unidos não produzem mais fibras acrílicas comercialmente. Portanto, atualmente a produção de fibras acrílicas está centrada no Extremo Oriente. A China emergiu como um dos principais produtores do mundo com quase 1/4 da capacidade global. Em 2005, a China apresentou uma capacidade de produção de 900 mil toneladas, decorrente de um crescimento de 50% desde o ano 2000. China é também um grande consumidor de fibras acrílicas descontínuas^[5]. No Brasil, somente uma empresa produz fibras acrílicas para uso têxtil, a Radicifibras, do conglomerado italiano Radici Group com uma produção anual aproximada em 40.000 toneladas^[6].

O principal objetivo deste trabalho é apresentar uma compilação dos principais métodos empregados na fiação da PAN sem deixar de mencionar as pesquisas que surgiram nas últimas décadas buscando uma alternativa aos processos convencionais baseados em solventes orgânicos de alta toxicidade.

A Poliacrilonitrila (PAN)

A PAN, $[C_3H_3N]_n$, sob o aspecto molecular é geralmente um polímero atático, linear e que contém grupos nitrilas altamente polares (Figura 1). Por causa da sua natureza altamente polar, o homopolímero de PAN (ou PAN pura) apresenta uma temperatura de transição vítrea T_g próxima de 120 °C. Particularmente, a PAN precursora de fibras de carbono contém cerca de 6 a 9% de comonômeros que diminuem a T_g e afetam a reatividade da estrutura do polímero. Estes efeitos, ocasionados pela presença dos comonômeros, influenciam consideravelmente nas etapas do processo de formação das fibras de carbono a base de fibras de PAN^[7].

Em relação à estrutura da PAN, acredita-se que a principal origem de suas moléculas assumirem uma conformação do tipo helicoidal irregular está nas fortes interações dipolo-dipolo entre os grupos nitrilas. Ou seja, o elevado momento dipolar do grupamento CN, com magnitude de 3,9 Debyes, pode governar a conformação de uma cadeia de PAN^[9]. Pode-se, então, imaginar a macromolécula de PAN como uma estrutura torcida

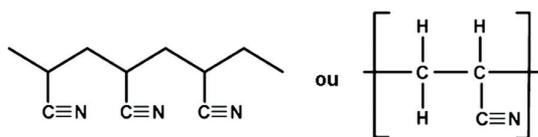


Figura 1. Estrutura molecular do homopolímero de PAN^[8].

semi-rígida dentro de um cilindro ou haste. Vários autores sugerem que a PAN é um sistema polimérico heterogêneo que pode conter até três regiões de transição térmica antes da sua temperatura de início da ciclização, a saber, fase amorfa, fase paracristalina, e fase cristalina^[10-12].

Por modelagem molecular, Hu^[13] concluiu que as interações de Van der Waals são um fator dominante na conformação da cadeia afetando a energia potencial dessas moléculas. Por meio desta modelagem, a PAN puramente isotática assumiria uma conformação de cadeia aproximadamente, mas não exatamente, uma estrutura helicoidal, enquanto que a PAN sindiotática uma conformação tipo ziguezague. A cadeia de PAN atático adotaria uma estrutura que combinasse as conformações do tipo helicoidal e ziguezague distribuídos aleatoriamente ao longo da cadeia (Figura 2).

A PAN dificilmente é utilizada na forma de fibras sem a incorporação de algum comonômero. A presença de comonômeros na composição da PAN pode providenciar propriedades requeridas para determinado uso. No caso das fibras têxteis, a presença do comonômero acetato de vinila (AV) no copolímero PAN-co-AV (Figura 3) pode provavelmente influenciar no aumento da solubilidade da PAN em vários solventes orgânicos empregados em processos de fiação da solução^[14].

A Tabela 1 lista, por exemplo, alguns comonômeros que podem ser empregados na polimerização com acrilonitrila (AN) pelo sistema redox^[16]. Os comonômeros tradicionais para composição das fibras precursoras de fibras de carbono (FC) são mencionados.

Determinada concentração de um comonômero, como por exemplo, o acetato de vinila, pode atribuir

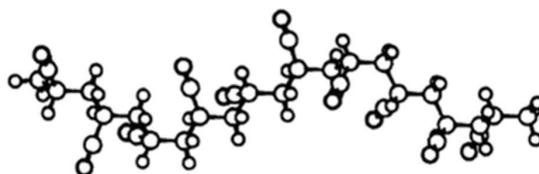


Figura 2. Exemplo de modelo de cadeia de PAN atático com 10 unidades de monômeros^[13].

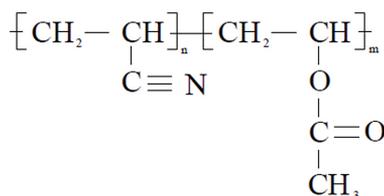


Figura 3. Molécula de Poliacrilonitrila-co-acetato de vinila^[15].

Tabela 1. Alguns comonômeros empregados na polimerização com AN^[16].

Comonômero	Empregabilidade	Distribuidora (Preço/kg)
Metacrilato de metila (MMA)	Precursor FC	Lucite (US\$ 5,00)
Acrilato de metila (MA)	Precursor FC	Arkema (US\$ 4,40)
Ácido itacônico (IA)	Precursor FC	Vetta (US\$ 4,20)
Acetato de vinila (AV)	Têxtil	Dow (US\$ 2,80)
Metalil sulfonato de sódio	Membranas	—
Estireno (ES)	Têxtil; ABS	Brazmo (US\$ 2,14)

uma qualidade permissível à fiação que proporciona uma melhor capacidade de estiragem ou alongamento da fibra. Portanto, a etapa de polimerização da PAN, como em demais polímeros, participa na definição de sua aplicação final e garante uma ampla empregabilidade. Assim, além das fibras de PAN serem aplicadas na indústria têxtil e, em menor proporção, na indústria aeronáutica (precursores de fibras de carbono) podem ser, também, uma alternativa na construção civil como reforço em concretos de alta resistência^[17].

Breve Histórico da Fiação do Polímero de PAN

R. C. Houtz, químico e pesquisador do Departamento de Pesquisas Pioneiras, observou em 1941 que o dimetilformamida (DMF) poderia ser aplicado como um solvente orgânico em potencial para a poliácrlonitrila. Suas características como elevada solubilidade e razoável custo de produção possibilitaram o desenvolvimento da Orlon®. A Orlon® foi a primeira fibra polimérica de poliácrlonitrila a ser produzida em escala industrial, introduzida no mercado têxtil em 1950 pela empresa DuPont, sendo esta o segundo maior em volume de produção de fibra comercializado pela DuPont, depois do Nylon^[18].

Há mais de 60 anos, que a poliácrlonitrila é empregada na indústria somente na forma de fibras. As fibras de PAN são utilizadas como matéria-prima da indústria têxtil e, em menor quantidade, como precursoras de fibras de carbono. Atualmente, o processo de fiação úmida é o mais empregado pela indústria para a obtenção de fibras de PAN. O dimetilformamida (DMF) é o principal solvente empregado neste processo. O DMF é um solvente orgânico que além de ser altamente tóxico e de impacto ambiental significativo corresponde a 75% da solução polimérica contendo 25% da PAN. Consequentemente, para garantir 1000 kg de fibra de poliácrlonitrila durante o processo de fiação úmida deve-se usar no mínimo 3000 kg de DMF^[16,18,19]. O emprego do DMF na produção de fibras de PAN implica para as indústrias um aumento do custo operacional devido à necessidade da recuperação deste solvente em uma planta de destilação.

Desde o início da produção das fibras de PAN que diversos métodos para sua fusão sem uso de solventes orgânicos foram propostos em trabalhos e patentes^[20-35]. Em muitos desses estudos foi proposto um processo para fiar a PAN no estado fundido, empregando um meio aquoso sob condições de alta temperatura e pressão^[20-26,30,31]. Coxe^[20] foi o primeiro a verificar que a temperatura de fusão do homopolímero de PAN reduzia de 320 a 200 °C com 0,2% de concentração em massa de água. Entretanto, a homogeneidade da fiação era extremamente comprometida em consequência da liberação de vapor na feira e formação de espuma. O processo de Coxe foi modificado por Porosoff^[22] na tentativa de aperfeiçoar o método de extrusão da PAN plastificada com água. Esse processo permitiu a fiação da PAN em meio livre de solvente orgânico com bom estiramento das fibras. Contudo, Grove e colaboradores^[26] observaram que as fibras obtidas pelo método de Porosoff apresentavam numerosos defeitos internos e de superfície (vazios com diâmetro de até 4 µm foram observados

próximo ao núcleo das fibras). Daumit e colaboradores da BASF^[27,28] patentearam um método para fusão da PAN que demonstrou eficiência na obtenção de filamentos com uma estrutura fibrilar adequada para conversão de fibras de carbono. O processo da BASF consistia no emprego de uma mistura de água, acetoneitrila (que posteriormente foi substituído por nitrometano e nitroetano) e um monohidróxi-álcool. Essa mistura atuaria como plastificante da PAN reduzindo seu ponto de fusão entre 160 a 185 °C. O processo necessita de uma câmara pressurizada em até 345 kPa que diminui a formação de vazios durante a formação inicial das fibras. A técnica foi eficiente somente para copolímeros de PAN com concentração em massa de AN entre 85 a 90%. Além disso, necessita de até 47% do plastificante que apresenta toxicidade e requer cuidado no manuseio. Portanto, uma unidade para recuperação deve ser instalada. Consequentemente, as fibras de PAN apresentam um preço final elevado. Devido às razões mencionadas anteriormente, as fibras de PAN obtidas pelo processo da BASF nunca foram comercializadas.

Outros trabalhos procuravam obter copolímeros de PAN adequados a um processo parcial de fusão e fiação com redução da massa molar por agentes à base de mercaptana^[32,33]. Estes copolímeros de PAN foram desenvolvidos pela Companhia *Bristish Petroleum* (BP) sob a marca Amlon®. O Amlon® pode ser extrudado e fiado diretamente em uma extrusora comum (tipo monorosca). Entretanto, são necessárias taxas de alimentação na extrusora extremamente baixas, comprometendo significativamente a eficiência da produção. Bortner^[19] empregando dióxido de carbono CO₂ supercrítico como plastificante da PAN investigou sua influência sobre o comportamento termodinâmico e reológico das resinas Amlon® e Barex® (outro copolímero produzido pela BP com 65% m.m de AN, 25% m.m de acrilato de metila e 10% m.m de um elastômero). Apesar do CO₂ ter sido eficiente para evitar a degradação da PAN o seu processo torna-se inviável para a indústria pelo fato das exigências para garantir o CO₂ sob a forma líquida durante o processo (vaso pressurizado a até 17 MPa sob temperatura de 120 °C).

Atualmente, algumas pesquisas buscam alternativas para substituição de solventes para PAN empregando líquidos iônicos com baixíssima volatilidade como, por exemplo, o brometo de 1-butil-3-metilimidazólio e o cloreto de 1-butil-3-metilimidazólio, capazes de solubilizar a PAN e garantir um comportamento reológico adequado para um processo de fiação^[34,35]. Os líquidos iônicos são compostos químicos classificados como sais, porém, em estado líquido na temperatura ambiente e, em sua maioria, não apresentam alta toxicidade se comparados com os solventes à base de petróleo^[36]. Entretanto, por diversas razões (como custo, controle de processo, continuidade de produção, qualidade das fibras obtidas, entre outras) ainda não foi possível adaptar na indústria de fiação da PAN nenhuma das pesquisas citadas anteriormente.

Atualmente, o Departamento de Energia dos Estados Unidos instituiu o programa "FreedomCar" como meta para a redução do consumo de combustíveis

(principalmente gasolina) por veículos automotivos neste país. Entre os subprojetos deste programa, o uso de compósitos de fibras de carbono tem sido incentivado como uma alternativa para reduzir em até 2/3 a massa na estrutura destes veículos que, consequentemente, deverá aumentar a eficiência no consumo de combustível reduzindo a emissão de poluentes. Entretanto, antes deste evento se tornar possível é necessário reduzir os custos envolvidos na produção de fibras de carbono. O processo convencional (fiação a úmido) para obtenção de fibras de PAN precursoras de fibras de carbono corresponde, atualmente, a 51% do custo final para fibras de carbono. Pesquisas realizadas no laboratório nacional de *Oak Ridge* no Tennessee (EUA) buscam outros precursores para fibras de carbono, como por exemplo, a lignina, uma solução para o problema relacionado a crescente demanda no mercado mundial por fibras de carbono que prevê uma taxa de crescimento de aproximadamente 13% ao ano^[16]. O precursor de lignina também oferece um menor custo de produção quando comparado ao precursor de PAN que corresponde em até 51% do valor total entre as demais etapas para obtenção de fibras de carbono. Entretanto, para aplicações estruturais de elevado desempenho a fibra de carbono à base de lignina apresenta menor resistência a tensão mecânica (de até 600 MPa) se comparada a fibra de carbono à base de PAN (aproximadamente 3300 MPa)^[37].

Em 2006, Alves^[38] observou que o álcool 1,2,3 propanotriol (glicerol) poderia atuar como plastificante da poliacrilonitrila permitindo sua fusão em um processo de extrusão. Por meio deste método é possível produzir grãos de PAN contendo a formulação na concentração adequada para uso em processos de transformação termoplástica como, por exemplo, moldagem por injeção, extrusão de perfis semi-acabados, moldagem por sopro e fiação. Esta técnica não utiliza qualquer solvente orgânico sintético, possibilitando uma redução de custo para produção de fibras de PAN em até 1/3 do custo atual. Sob o aspecto humano, este processo contribui significativamente para a saúde dos operadores que deixam de manusear solventes altamente tóxicos. A substituição destes solventes por aditivos à base de glicóis evita os riscos de contaminação ao meio-ambiente. Além disso, o uso do glicerol como plastificante da PAN em escala industrial torna-se mais uma alternativa como rota de consumo para a glicerina produzida como subproduto

pela indústria de biodiesel^[16]. Trata-se, portanto, de um método inovador em comparação com os processos convencionais de fiação da PAN empregados na indústria.

Processos Industriais de Fiação da Solução Polimérica

Processo de fiação úmida

A fiação por fusão é o processo de maior conveniência para geração de fibras (maior velocidade, baixo custo e simplicidade operacional). No entanto, polímeros que se degradam a temperaturas próximas a fusão são submetidos às técnicas de fiação da solução (fiação a seco e úmida).

O processo de fiação úmida (Figura 4) tem sido amplamente utilizado para produção de fibras de PAN. Neste processo a PAN é primeiramente dissolvida em um solvente altamente polar (geralmente o DMF) para formar uma solução na proporção de 10 a 30% em peso. A solução é filtrada e bombeada para feiras imersas em um banho de coagulação. Durante a coagulação das fibras o DMF ou outro solvente é removido das fibras de PAN e recuperado em uma planta de destilação para, então, ser reaproveitado no processo. Durante todo o processo as fibras são tensionadas por cilindros com a finalidade de aumentar a orientação molecular do polímero que contribui para o aumento de suas propriedades mecânicas^[18]. Enquanto são alongadas sob tensão, as fibras pós-coagulação são lavadas para retirada do solvente excedente e em seguida passam por uma aplicação de óleo lubrificante, conhecido na indústria como óleo de ensimgem, que previne a formação de eletricidade estática, provendo um aspecto “sedoso” às fibras. Fibras de PAN produzidas por fiação úmida apresentam geralmente uma estrutura microfibrilar com as fibrilas orientadas ao longo do eixo da fibra. Knudsen^[39] mostrou que a temperatura no banho de coagulação está entre as variáveis que influenciam no formato da seção transversal da fibra. Assim, a temperatura de 10 °C no banho de coagulação promove uma forma tipo “feijão” para a seção transversal da fibra de PAN enquanto que formas mais arredondadas são obtidas com o auxílio de temperaturas próximas a 50 °C.

A escolha do solvente e do agente coagulante é fundamental para fiação úmida, pois afeta a estrutura

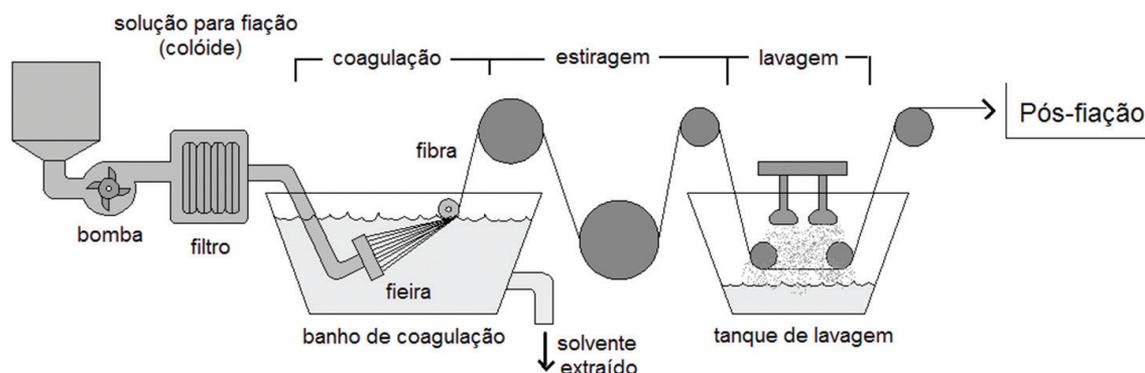


Figura 4. Ilustração do sistema de fiação úmida para produção de fibras de PAN^[16].

Tabela 2. Solventes utilizados na diluição e no processo de fiação da PAN^[40].

Solvente	Estrutura Química	% Polímero
Dimetilformamida (DMF)	$\text{H}-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	28-32
Dimetilsulfóxido (DMSO)	$(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$	20-25
Dimetilacetamida (DMAC)	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{N}(\text{CH}_3)_2$	22-27
Tiocenato de sódio aq. (45-55%)	NaSCN	10-15
Cloreto de Zircônia aq. (50%)	ZnCl_2	8-12

inicial das fibras de PAN. A Tabela 2 mostra os principais solventes empregados na produção das fibras acrílicas e a porcentagem de massa de polímero utilizado para formação da solução polimérica^[40].

As principais vantagens do processo de fiação úmida são^[2]:

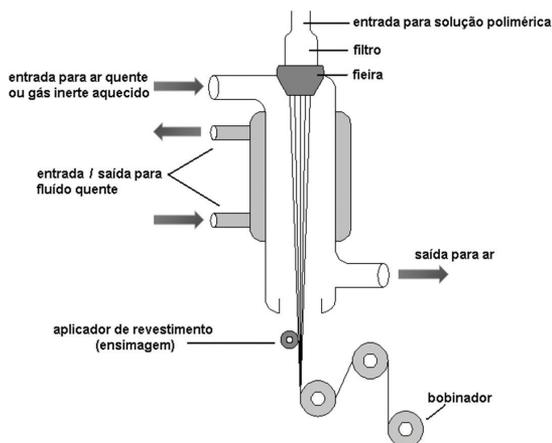
- Versatilidade – qualquer polímero pode ser fiado por essa técnica;
- Supostamente, polímeros de cadeia predominantemente flexíveis podem atingir sua resistência máxima teórica;
- O processo pode ser contínuo.

As desvantagens do processo de fiação a úmida são^[2]:

- A velocidade de produção é baixa. Para compensar a baixa produtividade, as fieiras são confeccionadas com uma quantidade superior a 200 mil furos e diâmetro de até 0,025 mm (25 μm) para cada furo^[11];
- PAN precursora de fibras de carbono devem apresentar massa molar razoavelmente maior que a massa molar da PAN com finalidade têxtil (por exemplo). A finalidade é proporcionar propriedades mecânicas almejadas para fibras de carbono. Isso conduz a um aumento significativo da quantidade de solvente para dissolução do polímero para baixar a viscosidade da solução para fiação^[26];
- Operações de pós-fiação apresentam maior tempo. Isso confere aumento no custo de produção;
- A necessidade de recuperação do solvente orgânico durante o processo de fiação conduz a um maior consumo de energia, elevando o preço final da fibra;
- Complexidade na formação da seção transversal da fibra que, entre outros parâmetros, exige um controle do processo de transferência de massa nas fibras ocorrido no banho de coagulação.

Processo de fiação a seco

O processo que envolve a fiação a seco é relativamente simples e é ilustrado na Figura 5. A solução de fiação da PAN ou colóide atravessa uma fieira pela qual irá precipitar na forma de fibras. O solvente presente nessas fibras é evaporado por gás quente e inerte ou ar quente assim que sai da fieira dentro de um tubo ou célula de fiação. Essa célula pode apresentar um diâmetro entre 250 a 450 mm e comprimento de 6 até 10 metros. O tubo pode ser encamisado para circulação de algum fluido aquecido tal como uma mistura eutética de 26,5% em massa de difenil com 73,5% de óxido de difenil. As fieiras são manufaturadas em liga de aço inox e costumam apresentar cerca de 2800 orifícios com 0,1 a 0,3 mm de diâmetro para cada capilar. A fim de assegurar a rápida evaporação do solvente, a temperatura do gás usado para este propósito encontra-se geralmente acima do ponto de ebulição do solvente (acima de 200 °C). Dentre os possíveis solventes da PAN o DMF apresenta menor


Figura 5. Ilustração para uma célula de fiação para o processo de fiação a seco^[16].

ponto de ebulição (153 °C). O solvente evaporado é removido do sistema com o gás sendo este recuperado por destilação. As fibras solidificam-se no momento em que o solvente é removido dentro da célula vertical de fiação^[18].

Geralmente divide-se o aquecimento em seções que intensificam a energia do calor na zona que mais exige, ou seja, a fieira. O fluxo do gás ou ar utilizado pode ser do tipo concorrente ou contracorrente no processo de fiação. No fluxo concorrente (Figura 5) o gás entra no tubo através de filtros posicionados próximos à fieira sendo este removido por sucção na outra extremidade. Uma vantagem dessa condição é que um vácuo parcial impede a fuga de gás saturado de solvente pela abertura de saída das fibras^[18].

Se a solução polimérica de PAN apresenta baixa viscosidade intrínseca, o processo de fiação pode ser comprometido pela ruptura das fibras sob temperaturas inadequadamente elevadas. Entretanto, por outro aspecto, a ruptura das fibras também ocorre se a viscosidade da solução polimérica e a velocidade de partida são muito elevadas^[2,18].

Durante este processo, deve-se evitar taxa de fluxo de gás excessiva (acima de 2 m/s) que pode provocar turbulência no interior da célula de fiação. Ocasionalmente, pode ocorrer a colagem de fibras ainda úmidas após a precipitação na fieira^[18].

Este processo não garante total remoção do solvente das fibras de PAN. Há sempre um teor de 5 a 25% de solvente residual nos filamentos. Isso pode provocar uma inibição na orientação molecular da PAN interferindo nas propriedades finais da fibra como, por exemplo, a tenacidade^[18].

PAN Plastificada com Glicerol em Extrusora: Processo de Fiação por Fusão

Alves^[38], após sucessivas experiências, demonstrou uma solução para o problema da degradação da PAN antes de atingir sua temperatura de fusão. O emprego de glicóis como o 1,2,3-propanotriol (glicerol) atua como um meio que retarda a ciclização iniciada no nitrogênio dos grupos nitrila. Segundo Alves^[38], substâncias altamente polares como a água, alcoóis e glicóis podem, hipoteticamente, atuar nas moléculas da PAN por meio da polaridade do hidrogênio que atrai, preferencialmente, o nitrogênio nitrílico interferindo na formação de ligações com o carbono vizinho e, conseqüentemente, na ciclização da cadeia. Entretanto, somente a presença do glicerol não garante um tempo suficiente para processos de termo-conformação como extrusão e moldagem por injeção. Portanto, é necessária a presença de outros aditivos em menor proporção para fornecer um maior tempo de residência da PAN fundida antes de iniciar sua degradação em uma extrusora, por exemplo.

O glicerol é um líquido incolor, oleoso e viscoso (viscosidade a 20 °C de 939 mPa·s) com ponto de ebulição à 290 °C. O termo glicerol é empregado somente ao composto puro, enquanto que a denominação glicerina aplica-se à purificação de compostos comerciais que contém concentrações maiores ou iguais a 95% de glicerol. É classificada como uma substância atóxica sendo amplamente aplicado na indústria de alimentos^[41].

A produção comercial do glicerol ocorre por via química a partir da recuperação de vários produtos como os da indústria de sabão ou de gorduras na produção de ácidos graxos. Porém, a alternativa de produção microbiana é atrativa em função da possibilidade de redução de custos deste processo^[42].

O glicerol interage com a PAN como um plastificante orgânico com alta compatibilidade. Tanto o glicerol quanto a glicerina podem ser incorporados na PAN. Particularmente, a glicerina oriunda da produção de biodiesel também pode ser aplicada como plastificante da PAN após, evidentemente, algumas etapas de purificação^[16].

Até o momento as fibras de PAN obtidas pelo processo de fiação por fusão em extrusora apresentaram um diâmetro referente a seção transversal de até 56 µm (0,056 mm). Porém, para possibilitar o emprego dessa técnica na indústria têxtil as fibras de PAN precisam apresentar um diâmetro entre 12 a 25 µm. Já para o uso de fibras de PAN como fibras precursoras de carbono, o diâmetro adequado de cada fibra deve estar preferencialmente entre 10 a 15 µm.

Conclusões

A poliácrlonitrila é um polímero versátil (ampla aplicabilidade) que apresenta propriedades de significativa importância para diversos setores da indústria. O processo de fiação úmida para PAN tem sido a técnica mais adequada para produção de fibras em escala industrial, apesar de suas desvantagens em relação ao custo e ao meio ambiente. Entretanto, a busca para promover o método de fiação do fundido da PAN na indústria continua sendo o principal objetivo de

numerosas pesquisas em diversos países. A consolidação da PAN no mercado como um *commodity* e a expansão comercial na produção de fibras de carbono dependem dessa conversão tecnológica (fiação úmida para fiação do fundido).

Agradecimentos

A FAPESP e ao CNPq pelo apoio financeiro.

Referências Bibliográficas

1. Fourné, F. – “Synthetic Fibers: Machines and Equipment, Manufacture, Properties”, Hanser, Munich (1999). <http://dx.doi.org/10.3139/9783446401334>
2. Mishra, S. P. – “A Text Book of Fibre Science and Technology”, New Age International Publishers, New Delhi (2005).
3. Sen, A. K. – “Coated Textiles: Principles and Applications”, CRC Press, Boca Raton (2008).
4. Morgan, P. – “Carbon fibers and their composites”, CRC Press, Boca Raton (2005). <http://dx.doi.org/10.1201/9781420028744>
5. Mantford, C. – “Acrylic fiber are synthetic fibers”, Ezine Articles, 2006. Disponível em: <<http://ezinearticles.com/?Acrylic-Fibers-Are-Synthetic-Fibers&id=361948>>. Acesso em: 19 de janeiro de 2009.
6. Alves, N. P.; Brito Junior, C. A. R. & Garcia, E. – Rev. Plást. Mod., **412**, p.42 (2009).
7. Edie, D. D. - Carbon, **36**, p.345 (1998). [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00185-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00185-1)
8. Rahaman, M. S. A.; Ismael, A. F. & Mustafa, A. - Polym. Degrad. and Stab., **92**, p.1421 (2007). <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.03.023>
9. Udakhe, J. & Goud, V. – J. Text. Assoc., **71**, p.223 (2011).
10. Grobelny, J.; Sokól, M. & Turska, E. - Polym., **25**, p. 1415 (1984). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(84\)90102-2](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(84)90102-2)
11. Kenyon, A. S. & Rayford, McC. J. – J. Appl. Polym. Sci., **23**, p. 717 (1979). <http://dx.doi.org/10.1002/app.1979.070230306>
12. Hu, X.-P. & Hsieh, Y.-L. – Polym., **38**, p. 1491 (1997). [http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861\(96\)00853-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0032-3861(96)00853-1)
13. Hu, X.-P. – J. Appl. Polym. Sci., **62**, p.1925 (1996). [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19961212\)62:11<1925::AID-APP17>3.0.CO;2-X](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19961212)62:11<1925::AID-APP17>3.0.CO;2-X)
14. Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology, VCH, Weinheim (1987).
15. Rosales-Candelas, I.; Soto-Bernal, J. J.; Mota, R. G.; Vega-Dúran, J. T. & Bonilla-Petriciolet, A. – “Attainment of the absorption spectra of polyacrylonitrile, based on the AMI semiempirical Hartree-Fock model”, in: Sixth Symposium Optics in Industry – Proceedings of SPIE, 6422, (2007).
16. Brito Júnior, C. A. R. – “Caracterização e otimização de processo de fiação de fibras de poliácrlonitrila por extrusão”, Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil (2011).
17. Katz, A. E – Cement Concrete Comp., **18**, p.389 (1996).
18. Masson, J. C. - “Acrylic Fiber Technology and Applications”, Marcel Dekker, New York (1995).

19. Bortner, M. J. “*Melt processing of metastable acrylic copolymer carbon precursors*”, Thesis Doctorate, Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg. (2003).
20. Coxe, C. D. & Wilmington, D. E. – “Preparation of shaped articles from acrylonitrile polymers”, U.S. Patent 2 585 444 (1952).
21. Blickenstaff, R. A. – “Acrylonitrile polymer filaments”, U.S. Patent 3 984 601, n. 294,184 (1976).
22. Porosoff, H. - Stamford – “Melt spinning acrylonitrile polymers fibers”, U.S. Patent 4 163 770 (1979).
23. DeMaria, F. & Young, C. C. - “Process for melt spinning acrylonitrile polymer fiber using hot water as stretching aid”, Stamford - U.S. Patent 4 303 607 (1981).
24. Pfeiffer, R. E. & Peacher, S. E. - “Spinnerette plate having multiple capillaries per counterbore for melt spinning fusion melts of acrylonitrile polymer and water”, Stamford - U.S. Patent 4 318 680 (1982).
25. Frushour, B. G. – Polym. Bull, **7**, p.1 (1982).
26. Grove, D.; Desai, P. & Abhiraman, A. S. – Carbon, **26**, p.403 (1988). [http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223\(88\)90233-3](http://dx.doi.org/10.1016/0008-6223(88)90233-3)
27. Daumit, G. P.; Ko, Y. S.; Slater, C. R.; Venner, I. G.; Young, C. C. – “Formation of melt-spun acrylic fibers which are particularly suited for thermal conversion to high strength carbon fiber”, U.S. Patent 4 921 656 (1990).
28. Daumit, G. P.; Ko, Y. S.; Slater, C. R.; Venner, I. G.; Young, C. C. – “Melt-spun acrylic fibers which are particularly suited for thermal conversion to high strength carbon fiber”, U.S. Patent 4 981 752 (1991).
29. Atureliya, S. K. & Bashir, Z. – Polymer, **34**, p.5116 (1993). [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90256-A](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(93)90256-A)
30. Yoon, H.S.; Son, T. W.; Kim, B. C.; Lee, C. I.; Min, B. G.; Cho, J. W. - “Non-spun, short, acrylic polymer, fibers”, U.S. Patent 5 434 002, n. 148,629 (1995).
31. Yoon, H.S.; Son, T. W.; Kim, B. C.; Lee, C. I.; Min, B. G.; Cho, J. W. - “Unspun acrylic staple fibers”, U.S. Patent 5 589 264, n. 446,287 (1996).
32. Smierciak, R. C.; Wardlow J.E. & Ball, L. E. – “A process for making a high nitrile multipolymer prepared from acrylonitrile and oleofinically unsaturated monomers”, W.O. Patent, WO/1996/02/6968 (1996).
33. Smierciak, R. C.; Eddie, W. J. & Ball, L. E. - “Process for making an acrylonitrile, methacrylonitrile and oleofinically unsaturated monomers”, U.S. Patent 5 602 222, n.533, 230 (1997).
34. Liu, W.; Cheng, L.; Zhang, H.; Zhang, Y.; Wang, H.; Yu, M. – Int. J. Mol. Sci., **8**, p.180 (2007). <http://dx.doi.org/10.3390/i8030180>
35. Yang, T.; Yao, Y.; Lin, Y.; Wang, B.; Xiang, R.; Wu, Y.; Wu, D. – Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process., **98**, p.517 (2009). <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-009-5483-9>
36. Rogers, R. D. & Sedden, K. R. - Science, **302**, p.792 (2003). PMID:14593156. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1090313>
37. Hu, T. Q. “Chemical modification, properties, and usage of lignin”. Kluwer Academic, New York (2002). <http://dx.doi.org/10.1007/978-1-4615-0643-0>
38. Alves, N. P. - “Acrylic and modacrylic polymer fusion process, acrylic and modacrylic polymer: acrylic and modacrylic polymer composition and acrylic and modacrylic polymer usage”, W.O Patent 147 224 (2007).
39. Knudsen, J. P. - Textile Res. J., **33**, p. 13 (1963).
40. Fleming, R. R. - “*Caracterização de Fibras e Filmes de Poli(acrilonitrila Extrudada)*”, Tese de Mestrado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, Brasil (2010).
41. Morrison, L. R. – “*Glycerol*”, in: Encyclopedia of Chemical Technology, Wiley, New York, (1994).
42. Arruda, P. V.; Rodrigues, R. C. L. B. & Felipe, M. G. A. – Rev. Analyt., **26**, p. 56, (2007).

Enviado: 21/05/12
Reenviado: 20/11/12
Aceito: 16/01/13