

ThermPAN (Poliacrilonitrila Termoplástica)

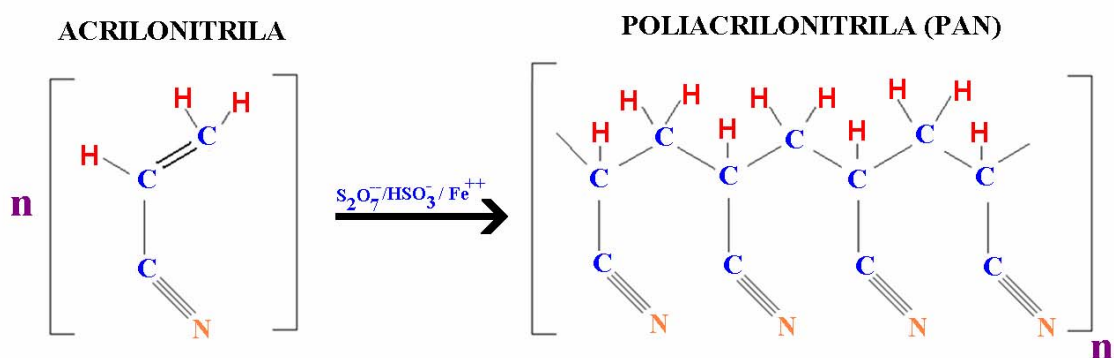
Um novo termoplástico obtido com a Glicerina de Biodiesel

Por : Msc. Nilton Pereira Alves, Msc Carlos Alberto Brito e Eng. Elson Garcia

A Thermpan, um novo material termoplástico obtido pela plastificação do Polímero Poliacrilonitrila (PAN) com a Glicerina, foi descoberto e patenteado por pesquisadores da Quimlab Química em 2006. Esta descoberta inédita no mundo, foi fruto de vários anos de pesquisas que a empresa vem realizando com a PAN, com objetivo de desenvolver novos métodos de conformação e fiação do polímero, sem utilização de solventes tóxicos e caros como a Dimetilformamida (DMF) e Dimetilacetamida (DMAc). Este artigo apresenta alguns aspectos relevantes deste novo termoplástico e também apresenta dados técnicos sobre a PAN e a Thermpan, propriedades e processos de conformação.

A Poliacrilonitrila (PAN)

A Poliacrilonitrila (PAN) é um polímero infusível e branco obtido pela polimerização da Acrilonitrila ($\text{CH}_2=\text{CHCN}$) em presença de diversos catalisadores que formam sistemas redox, como aqueles do tipo persulfato/ferro (II)/bissulfito e clorato/ferro (II)/bissulfito em pH entre 2 e 3,5.



Reação de polimerização da Acrilonitrila

A acrilonitrila, o monômero para a produção da PAN, foi descoberta em 1893 pelo químico francês C. Moreau pela desidratação do etilenocianidrina ou metanolacetonitrila ($\text{C}_3\text{H}_5\text{NO}$) com pentóxido de fósforo. Mas somente no início da década de 30 apareceram

as primeiras aplicações para a PAN em borrachas resistente a gasolina e óleo. A medida que se conheciam as propriedades da PAN e se evidenciava que se tratava de um polímero infusível, de fácil polimerização e de baixo custo, inúmeros cientistas corriam na busca de solventes apropriados para o polímero. Na década de 1940 a Du Pont foi uma das primeiras empresas a selecionar a Dimetilformamida (DMF) como solvente para processamento da PAN, principalmente para obtenção de fibras acrílicas. Na mesma época diversas companhias como I.G. Farben descobriram que a solução de tiocianato de amônio e a solução de cloreto de zinco também serviam como solventes para processamento da PAN.

A partir daí a corrida para introduzir a PAN no mercado foi no sentido do desenvolvimento do processo de fiação com objetivo de obtenção de fibras sintéticas de aplicações têxteis com propriedades adequadas para substituição da lã e o algodão. Dois processos foram desenvolvidos: o de fiação úmida (wet spinning) e o de fiação seca (dry spinning). O primeiro se caracterizava pela obtenção das fibras de PAN pela utilização de uma solução contendo até 25% do polímero em um solvente como o DMF, que era bombeada por fieiras contendo milhares de furos com diâmetro da ordem de 50 μm , imersa dentro de um banho aquoso. Nestas condições a PAN se coagulava na forma de filamentos que eram puxados, estirados e secados. O segundo processo, de fiação seca também partia da solução de PAN em DMF, só que o solvente era evaporado imediatamente ao sair das fieiras, resultando em filamentos que também eram puxados e estirados.

No início dos anos 50 a Dupont lançou a primeira fibra acrílica no mercado, que foi denominada de Orlon e era produzida pelo processo de fiação seca.

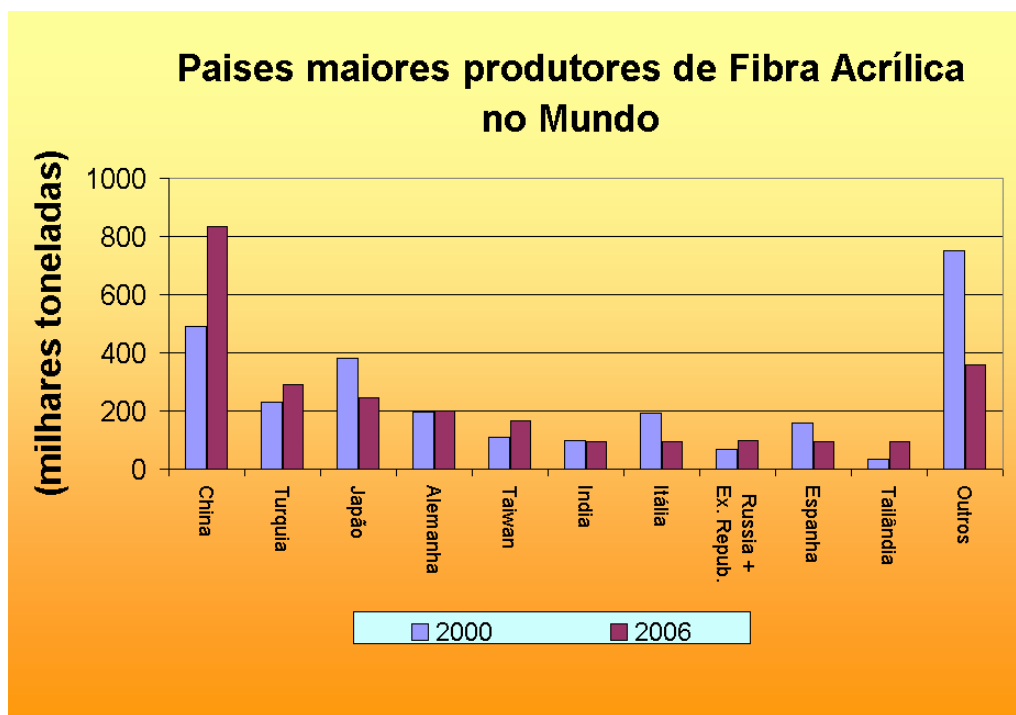
A partir de então outras empresas entraram no mercado de fibras acrílicas como a Monsanto com a marca Acrilan, a Eastman com a marca Verel, Union Carbide com a marca Dynel, a Dow Chemical com a marca Zefran e a American Cyanamid com a marca Creslan. Atualmente os processos de fiação da PAN, são de domínio público e estão bem descritos na literatura por fazerem mais de 50 anos que foram desenvolvidos.

Praticamente nenhuma inovação foi introduzida até hoje, e toda a produção de fibra acrílica mundial na ordem de 2.500.000 t/a é realizada pelos mesmos processos citados, com variações somente nos solventes utilizados. Hoje algumas plantas além da DMF que é o solvente mais comum, utilizam a solução de NaSCN, a solução de ZnCl_2 , a dimetilacetamida (DMAc), o dimetilsulfóxido (DMSO) e outras poucas o ácido nítrico.

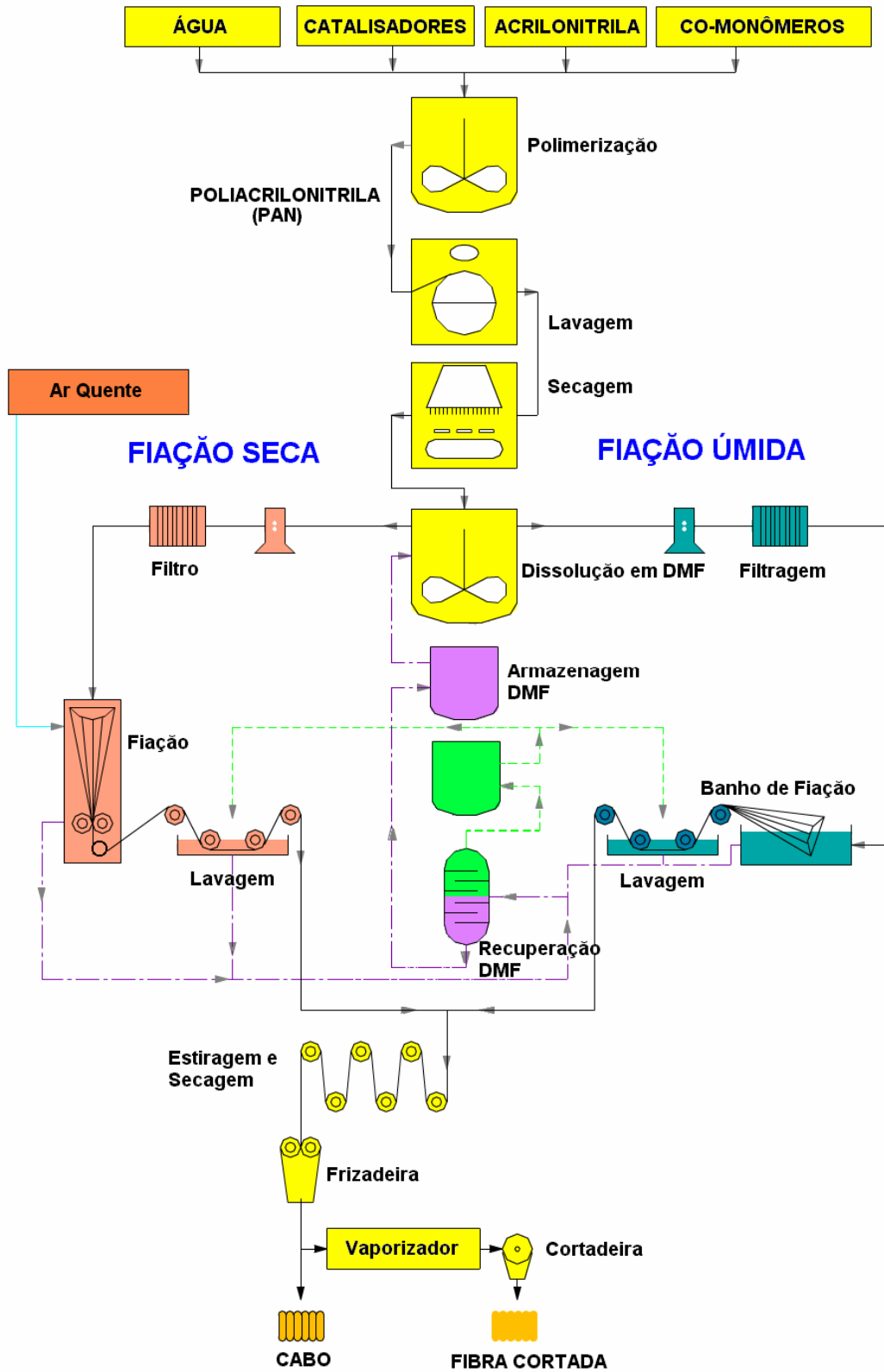
O Brasil já teve duas fábricas de fibras acrílicas, mas atualmente somente produz fibras de PAN em uma única fábrica, instalada em São José dos Campos, São Paulo. Esta fábrica foi construída com tecnologia francesa da Rhône Poulenc (Rhodia) baseada no processo de fiação úmida e com utilização de DMF como solvente. Em 1998 foi comprada pelo grupo italiano Radici que investiu em aumento de capacidade e pode produzir até 40.000 toneladas/ano de fibras, que são comercializadas com a marca Crylor..

Na América do Sul, além do Brasil, somente existe produção de fibras acrílicas no Peru, onde são produzidas pela companhia Sudamericana de Fibras S.A que utiliza o processo de fiação seca e como solvente a DMF. A capacidade desta fábrica é de 38.000 toneladas/ano e recebe a marca Drytex.

Atualmente o maior produtor e consumidor de fibras acrílicas do mundo é a China que produziu em 2007 aproximadamente 839.000 toneladas e em segundo esta o Japão com 235.000 t/a que produz mais para exportação. Nos USA não existem mais fábrica de fibras acrílicas.



PRODUÇÃO DE FIBRA ACRÍLICA

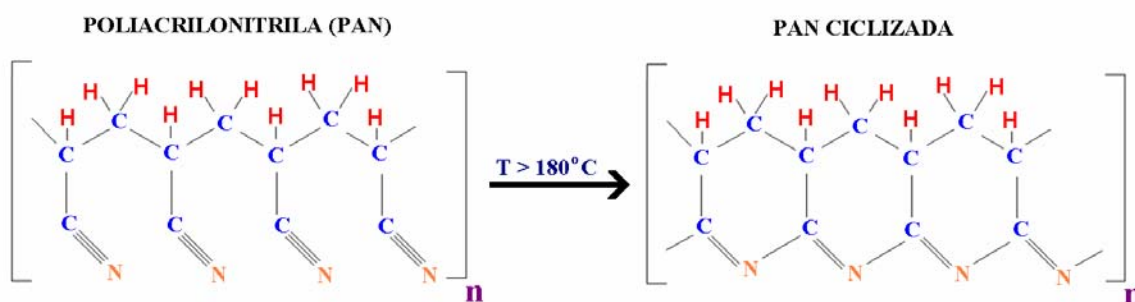


Como mostrado, praticamente a principal aplicação da PAN é na produção de fibras acrílicas, basicamente destinadas a aplicações têxteis e produção de Fibra de Carbono, que possui uma produção mundial pequena se comparada com o mercado têxtil, ficando na ordem de 35.000 t/a. Lembrando que a Fibra de Carbono pode ser também produzida com outros precursores como o Piche e o Rayon, mas a PAN possui a vantagem de originar fibras de carbono de alta resistência para uso militar e aeronáutico. Cerca de 95% da Fibra de Carbono produzida no mundo utilizam a PAN como precursora.

Quanto ao monômero da PAN, no Brasil a única empresa que produz a Acrilonitrila, é a Acrinor pertencente ao Grupo Unigel e está localizada em Camaçari Bahia, com uma capacidade de produção de 98.000 t/a. Diferentemente da PAN o monômetro possui outras aplicações industriais como por exemplo na produção de poliacrilamida empregada em tratamentos de água, em alguns plásticos como o ABS, SAN, NB e também como intermediário químico na produção de adiponitrila utilizada como precursor do Nylon 66.

POLIACRILONITRILA TERMOPLÁSTICA

A PAN se caracteriza principalmente por não ser fusível, já que por aquecimento acima de 180°C ocorre a ciclização dos agrupamentos nitrílicos (CN) com grande liberação de energia e gases. O produto resultante da degradação térmica da PAN, geralmente um resíduo preto com elevado teor de carbono, é insolúvel em quase todos os solventes e em nada lembra o polímero original, que é um pó branco. Esta propriedade que é desfavorável para conformação termoplástica do polímero é aproveitada com o propósito de obtenção de um material de alto valor agregado e tecnológico, conhecido como Fibra de Carbono.



Reação de ciclização da Poliacrilonitrila

Devido a característica da PAN apresentar ciclização do nitrogênio nitrílico com o aquecimento e ocorrer com grande exotermia, teoricamente abaixo da temperatura de fusão do polímero, podemos dizer que o polímero é infusível.

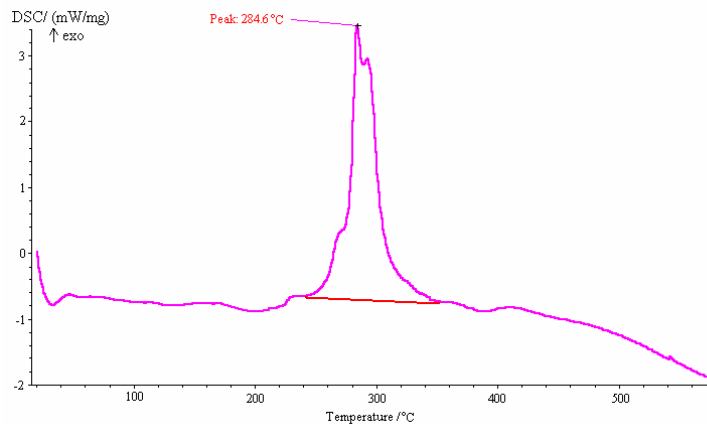


Gráfico DCS mostrando pico exotérmico de ciclização da PAN durante processo de aquecimento, o que provoca grande elevação de temperatura e ocasiona a completa degradação do polímero. Pode-se observar neste DSC que não é evidenciado o pico endotérmico de fusão do polímero.

Alguns pesquisadores com a finalidade de descobrirem métodos de fiação da PAN para produzirem fibras de baixo custo e que não utilizem solventes tóxicos e caros que necessitem ser recuperados, vêm estudando processos novos, baseados na utilização de substâncias que impeçam ou retardem a ciclização do polímero e com isso permitir a sua fiação e outras conformações.

Opferkuch e Ross foram os primeiros a descobrirem a fusibilidade da PAN quando misturada com água e submetida à alta pressão em reator fechado. Nestas condições pôde-se observar a fusão da PAN, uma vez que a alta polaridade da água impede a ciclização dos agrupamentos nitrílicos do polímeros. Esta descoberta foi patenteada em 1968 (US 3,388,202), mas não resultou em nenhum produto comercial devido as dificuldades de se manter a água líquida na temperatura de fusão da PAN em um processo contínuo. A BASF desenvolveu um processo e equipamentos em 1989 e que foi patenteado sob N° EP 0.355.762 A2 que se baseia na fiação da PAN fundida ou em forma de gel , empregando

como meio de estabilização uma mistura de acetonitrila e água. Também por ser um processo que emprega alta pressão para produção do gel e com a fiação sendo realizada em um vaso de alta pressão para não ferver a mistura no polímero o que provocaria bolhas, não logrou resultados comerciais.

Algumas outras empresas buscaram a obtenção de copolímeros fusíveis de PAN e que poderiam ser processados em extrusoras disponíveis comercialmente. Podemos mencionar os polímeros comercializados com as marcas Barex (BP Chemicals) e Amlon (BP-Amoco) que se tratam da PAN copolimerizada em emulsão com alta concentração comonômeros (ex. metacrilonitrila, metacrilato de metila, acrilato de metila, estireno, etc...) em presença de emulsificantes, alquil-mercaptanas e persulfato de amônio como iniciador. Estes polímeros possuem elevado preço e não podem produzir fibras acrílicas competitivas com os tradicionais processos que empregam solventes da PAN.

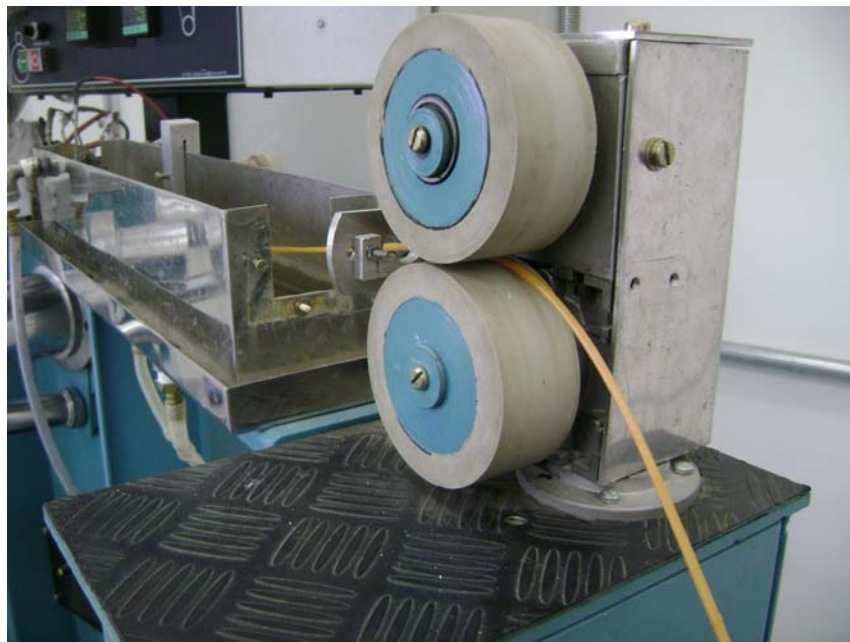
Em 2004 com o objetivo de produzir fibras acrílicas de baixo custo para uso têxtil e como reforço cimentício para substituição do amianto, a Quimlab Química iniciou suas pesquisas, com objetivo de encontrar substâncias não solventes de alto ponto de ebulição e aditivos que permitissem a fusão da PAN e sua fiação em equipamentos convencionais como extrusoras.

A THERMPAN

Estas pesquisas lograram resultados em 2006, quando a empresa produziu e patenteou um novo termoplástico produzido com a PAN e contendo plastificantes, semelhante ao que ocorre com o PVC . Entre os plastificantes descobertos que possuem alto potencial de estabilização da PAN durante a sua fusão, esta o Propanotriol, mais conhecido como Glicerina. A Glicerina possui alta miscibilidade com a PAN fundida, ponto de ebulição elevado e também sendo uma substância muito polar, retarda a ciclização do agrupamento nitrílico do polímero. Esta PAN que contém até 25% de glicerina e outros aditivos incorporados e que permite a fiação termoplástica, além de qualquer tipo de conformação para produção de filmes, tarugos, tubos, cabos, placas e peças injetadas, foi registrada com a marca THERMPAN.



Extrusora de Thermpan desenvolvida pela Quimlab



Cabo extrudado de Thermpan de 4 mm de diâmetro



Peletes de Thermpan de 3mm x 3mm de diâmetro

Características e propriedades da THERMPAN

Por se tratar de um novo termoplástico a Quimlab esta realizando intensas pesquisas com a finalidade de conhecer o material e com isso desenvolver aplicações tecnológicas e comerciais para o polímero. Conta com o apoio financeiro da Fundação de Amparo a Pesquisa de São Paulo (FAPESP) para desenvolver pesquisas que permitam a obtenção de fibra de carbono e fibra pré-oxidada (PANOX) de baixo custo para uso automotivo e aeronáutico. Com o apoio do CNPq, esta desenvolvendo equipamentos adequados a conformação da Thermpan, como extrusoras, injetoras, moldes e matrizes o que dará um novo mercado para a PAN e com isso concorrer com outros polímeros como o PVC, que também necessita ser plastificado para se tornar fusível.

Em cooperação com o programa de pós-graduação do Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA) de São Jose dos Campos, esta realizando pesquisas com alunos desta instituição com a finalidade de utilizar as fibras obtidas pela fiação da Thermpan na produção de fibra de carbono. Entre as principais características da Thermpan podemos destacar:

Reciclabilidade – Permite diversas fusões sucessivas antes que suas propriedades reológicas se alterem devido a ciclização da cadeia e impeçam a sua conformação.

Hidrofilicidade - É um polímero altamente hidrofílico por conter como plastificante a glicerina e também devido a PAN ser muito polar. O caráter hidrofílico de polímeros é avaliado pela medição do ângulo de contato da superfície de filmes com água e para filmes de Thermpan este ângulo ficou em 48° com uma energia de superfície de 121 mJ/m². Após tratamento com plasma estes filmes chegaram a 4° mostrando o completo espalhamento da água na superfície do filme.

Anti-chama – Por ser constituído de PAN, apresenta baixa combustibilidade uma vez que ao entrar em contato com a chama, queima produzindo um resíduo rico em carbono que impede a propagação do fogo, semelhantemente ao PVC.

Miscibilidade – É bastante miscível com polímeros polares como o PVC e cloreto de polivinilideno (PVDC) para produção de blendas poliméricas, mas é imiscível com polímeros apolares como o PP, PE e Poliestireno (PS).

Resistência a luz actínica – É conhecido que a PAN é o polímero mais resistente entre todos a degradação pela luz solar, principalmente aos raios ultravioleta, que faz com que polímeros como o PP e PE expostos ao sol se tornem frágeis, quebradiços e descoloridos.

Biodegradabilidade – Todos os resíduos de processamento do polímero e a própria Thermpan são de baixa toxicidade ambiental, uma vez que contém incorporadas substâncias de alta biodegradabilidade como a glicerina e outros glicóis.

Temperatura de conformação – A faixa de temperatura que permite a conformação termoplástica da Thermpan depende dos comonômeros presentes. Para uma PAN-co-acetato de polivinila (5%) a temperatura de amolecimento se inicia a 150°C e a fusão a 205°C, sendo que a 215°C se obtém a melhor viscosidade para fiação e produção de filmes.

Resistência mecânica – A Thermpan pode ser conformada por injeção, apresentando ótima reologia de moldagem com curto tempo de resfriamento no molde. Peças injetadas de diversos corpos de prova ensaiadas em testes de tração mostraram resistência a ruptura de 53 MPa e módulo elástico de 2,9 GPA o que é superior a muitos termoplásticos conhecidos como o PP, PE e equivalente a faixa de trabalho do PVC rígido.

Pré-oxidação – A presença de glicóis como estabilizantes permitiu se observar na análise calorimétrica DSC uma redução de altura e alargamento do pico exotérmico de ciclização

da Thermpam . Com isso as fibras PANOX obtidas com a Thermpam sofrem pequenas alterações dimensionais durante a etapa de pré-oxidação resultando em fibras de maior resistência mecânica quando comparada com a inicial. Este comportamento é contrário ao observado com a fibra acrílica obtida pelo processo de fiação úmida que tem uma diminuição de resistência nesta fase de pré-oxidação. Filamentos de Thermpam de 50 μm pré-oxidados isotermicamente a 240°C por 2 horas sem estiramento, apresentaram tenacidade de 22 cN/tex contra 12 cN/tex da fibra inicial.

Pigmentação – A maioria dos pigmentos orgânicos e inorgânicos como as ftalocianinas, negro de fumo, dióxido de titânio, óxido de ferro e cromo, são facilmente incorporados a Thermpam seja para produção de fibras pigmentadas em massa ou corpos rígidos. O processo atual de coloração de fibras acrílicas processadas por fiação úmida ou seca emprega o tingimento superficial, já que o DMF dissolve grande parte dos pigmentos orgânicos comercialmente disponíveis. Apesar da fibra acrílica ser altamente resistente a luz solar estes corantes superficiais não o são e estão sujeitos ao desbotamento como qualquer outra fibra tingida. Com a pigmentação em massa da Thermpam este mecanismo não ocorre e as fibras coloridas obtidas são excelentes para aplicações externas (out-door) como na fabricação de toldos e lonas.

Exemplos de conformações da Thermpam realizadas na Quimlab:



Cabo de fibras de Thermpam com 144 filamento de 50 μm



Filme transparente de Therman com 10 μm de espessura x 100 mm largura

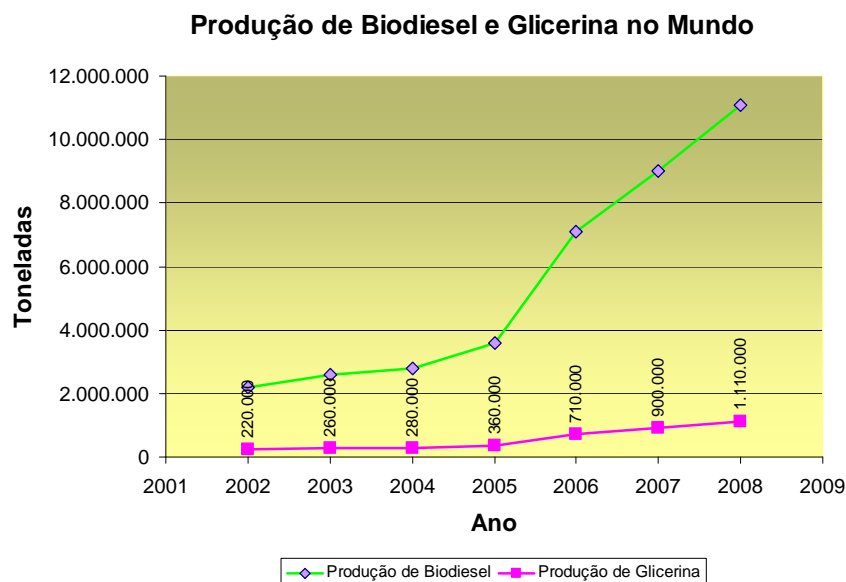


Peça Injetada de Therman de 30g

CADEIA DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL E A THERMPAN

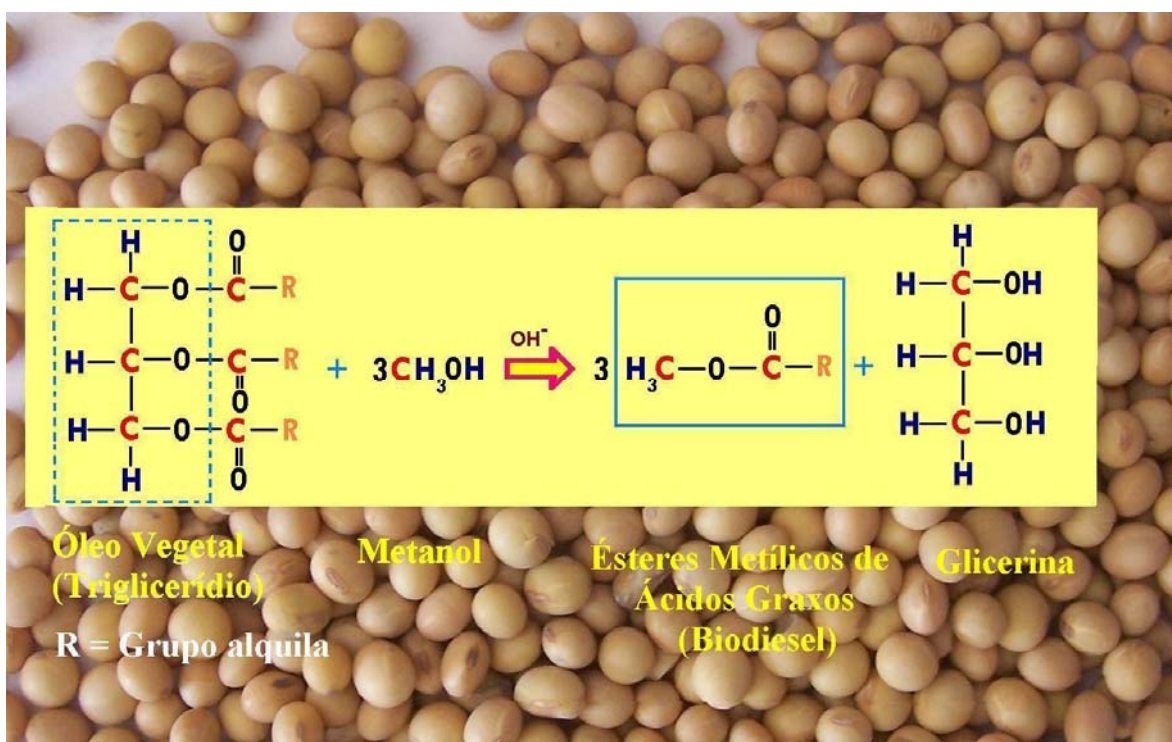
A utilização da Glicerina como plastificante da PAN para produção de fibras acrílicas tem grandes vantagens sobre os processos atuais de fiação que empregam solventes de alta toxicidade ambiental e ao homem, como a Dimetilformamida, que além de serem caros, necessitam de grande quantidade de energia para operação das plantas de destilação que existem nestas fábricas. Sem dúvida os custos destes solventes, da sua recuperação, e das perdas, além do tratamento de todos os resíduos industriais gerados, comprometem fortemente no custo final da fibra acrílica. A Glicerina por ser um sub-produto da transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel, se torna um excelente atrativo para redução de custos da cadeia de produção de fibras acrílicas.

Uma vez que na produção do biodiesel o rendimento é de aproximadamente 10% de glicerina, estima-se que com a adição de 5% de biodiesel ao óleo diesel fóssil no Brasil a produção saltará das atuais 80.000 t/ano para 200.000 t/a com a produção de 2,4 bilhões de litros de biodiesel. Segundo a ABIQUIM o consumo atual de glicerina no Brasil, principalmente pelas indústrias farmacêutica, cosmética, alimentícia e química (produção de triacetina e polióis) esta na ordem de 14.000 t/a, resultando em um enorme excedente de glicerina que tem sido considerada um grande problema para as indústrias, pois tem que ser descartada, prejudicando o meio ambiente.



Fonte: Biodiesel 2020 – A Global Market Survey, 2nd Edition

A descoberta que a Glicerina é um excelente plastificante para a PAN talvez não despertasse muito interesse a poucos anos atrás, já que também possuía um preço elevado e inclusive maior que de muitos solventes empregados na produção de fibras acrílicas, por ser produzida principalmente por via sintética a partir do propileno. Hoje com a tendência mundial de produção de biodiesel em diversos países este cenário mudou e o preço da Glicerina vem despencando ano a ano, chegando a glicerina bruta vegetal com teor de 80% a custar menos de R\$ 0,70/kg.



Aproximadamente 10% de glicerina é formada na transesterificação de óleos vegetais como o óleo de soja.

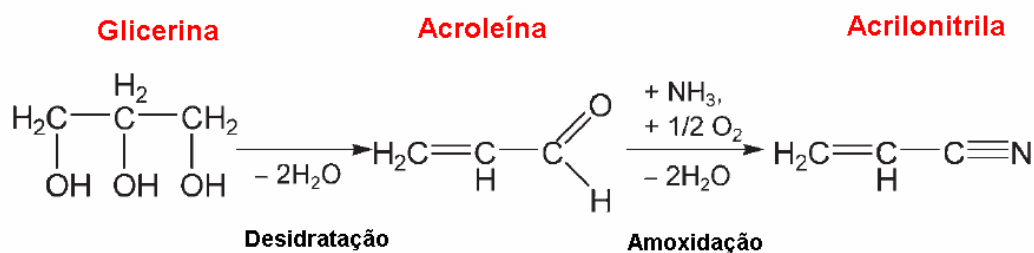
Para produção da Thermpan não é necessária Glicerina de alta pureza que geralmente é destilada. A Quimlab desenvolveu com a finalidade de usar a Glicerina bruta de biodiesel para produção de fibras acrílicas, um processo de purificação que permite obtenção de um teor de 97% e que apresenta excelente plastificação com PAN, sem precisar da etapa de destilação. Amostras de Glicerina bruta em estado pastoso produzida pela usina de biodiesel Bioverde de Taubaté, SP, foram purificados por este método e

usadas com sucesso na produção de fibras acrílicas de Thermpan , sendo que as fibras obtidas apresentaram as mesmas características daquelas obtidas com glicerina 100% e bidestilada.

Com isso podemos prever que a produção de fibras acrílicas a partir da Thermpan será um potencial mercado para utilização do excedente de Glicerina produzida na cadeia de Biodiesel.

Podemos destacar também que além da Glicerina ser empregada como plastificante da PAN na produção da Thermpan, a própria Poliacrilonitrila pode ser obtida da Glicerina, resultando em um polímero totalmente “verde” tendo como fonte a biomassa.

A mais de 100 anos já se sabe que a desidratação da Glicerina com bissulfato de potássio origina a Acroleína que pode ser reagida com a amônia para obtenção da Acrilonitrila que é o monômero da PAN. Atualmente 90% da produção mundial de Acrilonitrila é obtida pela amoxidação catalítica do propileno (obtido do craqueamento do petróleo) pelo processo que foi desenvolvido pela Standard Oil of Ohio e por isso foi batizado de Sohio. Alguns pesquisadores estão desenvolvendo processos e catalisadores baseados em óxidos de vanádio, nióbio e alumínio que permitem a conversão direta da Glicerina em acrilonitrila, com as etapas de desidratação e amoxidação ocorrendo no próprio leito do catalisador, conforme a reação a seguir:



Preço da Acrilonitrila de Glicerina poderá ser competitivo com aquela obtida de propileno enquanto a produção de biodiesel estiver em alta e outras aplicações não surgirem. De qualquer forma está é uma outra alternativa para produção de acrilonitrila que hoje além ter seu preço atrelado ao petróleo também sofre grande concorrência com a crescente produção de polipropileno (PP) que utiliza a mesma matéria prima na sua síntese, o propileno.

PERPECTIVAS DA THERMPAN

Com o aproveitamento da Glicerina de Biodiesel como plastificante barato e de baixa toxicidade para a produção da Thermpan, se abrem mercados potenciais para a utilização da Poliacrilonitrila. Entre eles podemos citar os já existentes, como na produção de fibras acrílicas têxteis, substituindo o DMF nos complexos processos de fiação seca e úmida e também de novos mercados inexistentes, como o de extrusão e injeção de corpos rígidos e também na produção de Fibra de Carbono e Fibra PANOX de baixo custo. Lembramos que para introdução do PVC no mercado desde a sua descoberta se passaram dezenas de anos de estudos e pesquisas sejam no conhecimento de suas propriedades, no desenvolvimento de plastificantes, como os ésteres do ácido ftálico e de processos de conformação termoplástica que levassem em conta a sua instabilidade térmica.

A Tecnologia da PAN termoplástica não será diferente e acreditamos que com o aproveitamento do conhecimento atual dos processos empregados na indústria de PVC este tempo poderá ser reduzido e esperamos em breve ter um novo material disponível no mercado, produzido a partir, se não totalmente, mas pelo menos em parte com recursos renováveis e oriundos da cadeia de produção do Biodiesel.



Fibra PANOX de Thermpan com 50 µm de diâmetro

Autores:



Nilton Pereira Alves

Químico e Mestre em Química Inorgânica pela USP sendo o pesquisador responsável pelo Laboratório de Tecnologia da Poliacrilonitrila da Quimlab Química com experiência de 10 anos em processos de polimerização e fiação de PAN.

Contato: nilton@quimlab.com.br



Carlos Alberto Brito

Engenheiro Mecânico, Mestre e Doutorando pelo ITA. Pesquisador que desenvolve na Quimlab Química equipamentos e processos de conformação termoplástica da PAN.

Contato: carlos@quimlab.com.br



Elson Garcia

Engenheiro Químico formado pela UFRJ tendo trabalhado na Rhodia, Celbrás e Radicifibras como engenheiro de processo na produção de fibras acrílicas com experiência de 27 anos em PAN. Atualmente é pesquisador da Quimlab Química.

Contato: Elson@quimlab.com.br