

Avaliação de blendas de PAN/polímeros biodegradáveis por calorimetria

FLEMING, R.R.^I, PARDINI, L.C.^{I,II}, ALVES, N.P.^{III}, BRITO JUNIOR, C.A.R.^I, SALES, R.C.M.^{IV}, MARQUES, V.G.^{III}

^I Instituto Tecnológico de Aeronáutica - ITA – Praça Marechal Eduardo Gomes, 50-Vila das Acácias CEP: 12228-900, São José dos Campos, SP.

e-mail: robsonfleming@gmail.com

^{II} Divisão de Materiais/Instituto de Aeronáutica e Espaço, AMR/IAE/CTA- Comando Geral de Tecnologia Aeroespacial, São José dos Campos, SP.

^{III} Empresa Quimlab Produtos de Química Fina Ltda., Jacareí, SP.

e-mail: nilton@quimlab.com.br

^{IV} Universidade de Tecnologia Prof. Jessen Vidal, São José dos Campos, SP.

e-mail: luizpardini@gmail.com ; riosbritojunior@yahoo.com.br ; spinsales@gmail.com ; valderigo@gmail.com

RESUMO

Blendas de copolímero de poliacrilonitrila (PAN) com polímeros biodegradáveis foram obtidas pelo método convencional da indústria plástica de processamento via extrusão. O processo de produção destes materiais em extrusora convencional era um método que até pouco tempo atrás era inviável de se produzir, devido ao fato do polímero de PAN iniciar um processo de degradação antes de fundir. Porém, foi desenvolvido um processo que consiste na utilização de até 28% em massa de glicerol como plastificante da PAN. O presente trabalho aborda um estudo do comportamento térmico, por meio da técnica de DSC, de um copolímero de PAN na proporção em massa de 94% acrilonitrila (AN) e 6% acetato de vinila (VA) e também deste mesmo copolímero misturado com até 7% em massa dos polímeros biodegradáveis PCL e PHB-HV. Além disso, foi realizado um estudo cinético, por meio do modelo de Kissinger, do evento térmico relacionado à degradação do copolímero de PAN e de suas blendas. O copolímero de PAN-co-VA(6%) apresentou uma energia de ativação de 78 kJ/mol e as blendas com PCL e PHB-HV apresentaram energia de ativação de 79 kJ/mol e 92 kJ/mol, respectivamente.

Palavras-chave: Poliacrilonitrila, polímeros biodegradáveis, comportamento térmico.

Evaluation of PAN/biodegradable polymers blends by calorimetry

ABSTRACT

Polyacrylonitrile (PAN) copolymer blends with biodegradable polymers were obtained by conventional industrial plastic processing via extrusion. The production process of these materials in conventional extruder was a method that until recently was impossible to produce, due to the fact the PAN polymer initiated a degradation process before melting. However, it was developed a process that uses up to 28%/mass of glycerol as PAN plasticizer. The present work has the aim to study the thermal behavior, by DSC technique, of a PAN copolymer, whose composition was 94%/mass of acrylonitrile (AN) and 6%/mass of vinyl acetate (VA) and also of this copolymer mixed with up to 7%/mass of PCL and PHB-HV biodegradable polymers. In addition to that, a kinetic study was also carried out, by the Kissinger method, of the thermal event related to the degradation of the PAN copolymer and its blends. The PAN-co-VA(6%) copolymer showed an activation energy of about 78 kJ/mol and the PCL and PHB-HV blends showed activation energies of about 79 kJ/mol and 92 kJ/mol, respectively.

Keywords: Polyacrylonitrile, biodegradable polymers, thermal behavior.

1 INTRODUÇÃO

O polímero de poliacrilonitrila (PAN), comercialmente encontrado na forma de copolímeros, conforme mostra a Figura 1, é uma matéria prima utilizada na fabricação de fibras acrílicas usadas na produção

de roupas e carpetes. Este polímero ao ser aquecido inicia um processo de degradação por volta de 200°C, antes de atingir seu ponto de fusão [1, 2]. Portanto, era um polímero limitado somente à produção de fibras acrílicas por processos conhecidos como fiação em soluções [3]. Estes processos conhecidos como fiação por via a úmida e por via a seco baseiam-se na utilização de solventes que promovem a dissolução do polímero e possibilitam a fiação do mesmo por coagulação, evitando esta degradação prematura [1, 3].

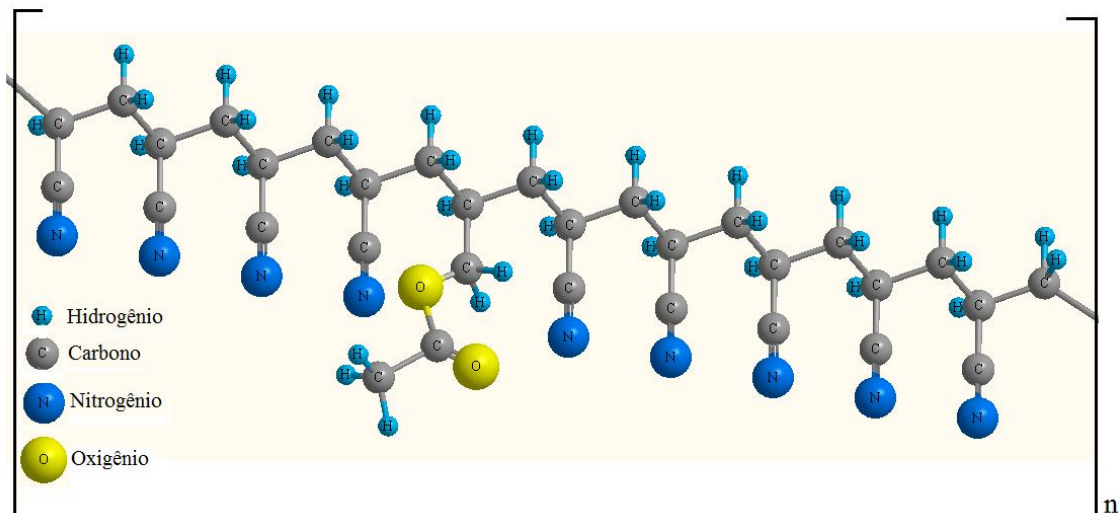


Figura 1: Estrutura química em 3D do copolímero de PAN com acetato de vinila.

Entretanto, uma tecnologia inovadora e atrativa para o processo de conformação do polímero de PAN foi desenvolvida [2, 4]. O processo permite retardar a degradação da PAN, possibilitando sua fusão e conformação mecânica por métodos convencionais da indústria plástica (extrusão, injeção, prensagem a quente, etc.). Isso ocorre devido ao emprego do glicerol que atua como um plastificante da PAN, como pode ser observado em trabalhos anteriores de Brito Junior [5] e Fleming [2]. Brito Junior [5] demonstrou por meio de Análise Dinâmica Mecânica (DMA), a influência do glicerol na temperatura de transição vítrea, onde se verificou uma redução na Tg da PAN de 128°C para 73°C. Desta maneira, a PAN ao invés de ser direcionada somente para a produção de fibras acrílicas, se tornou também um polímero com outras aplicações, como por exemplo, em filme multicamadas e embalagens alimentícias.

Embora este novo processo de conformação da PAN seja obtido com glicerol como plastificante, ao invés de solventes orgânicos altamente tóxicos, o produto acabado (garrafas, embalagens) quando se torna um resíduo sólido não degrada facilmente. Atualmente, um dos maiores desafios ambientais é a questão da destinação do resíduo sólido, principalmente o setor de embalagens, apontado como um dos principais geradores desses resíduos [6]. Dessa forma, torna-se essencial a busca de alternativas para minimizar o impacto ambiental causado pelos polímeros convencionais. Uma das possíveis alternativas é a utilização de polímeros biodegradáveis, que em aterros sanitários chega a atingir 50% de degradação em 280 dias, transformando-se em gás carbônico e água, sem liberação de resíduos tóxicos [7].

Uma classe atrativa de polímeros biodegradáveis com uma vasta gama de propriedades e aplicações, que podem ser degradados por ataque enzimático e por hidrólise são os poliésteres alifáticos [8]. Como exemplos destes polímeros podem citar o poli(caprolactona) (PCL) e o poli(hidroxibutirano-co-hidroxivarelato)-(PHB-HV). As estruturas químicas destes poliésteres alifáticos, assim como algumas de suas propriedades estão mostrados na Figura 2 e na Tabela 1, respectivamente.

Apesar da vantagem no critério ambiental, os plásticos biológicos são mais dispendiosos, apresentando um custo médio de produção de aproximadamente R\$ 12,00/kg [6, 9]. Portanto, uma opção rápida e economicamente viável para este propósito é a produção de blendas poliméricas. Blendas poliméricas são misturas físicas de dois ou mais polímeros, sem que haja ligação química (covalente) entre eles. Elas são interessantes devido ao efeito cooperativo decorrente da mistura que se revela como melhoria das propriedades, em relação às propriedades dos polímeros individualmente. Propriedades como rigidez, resistência mecânica, processabilidade, resistência ao envelhecimento, resistência à chama e biodegradabilidade, podem ser melhoradas pela interação de ligações de baixa intensidade de energia como, por exemplo, as ligações intermoleculares dipolo-dipolo e ligações de hidrogênio [10].

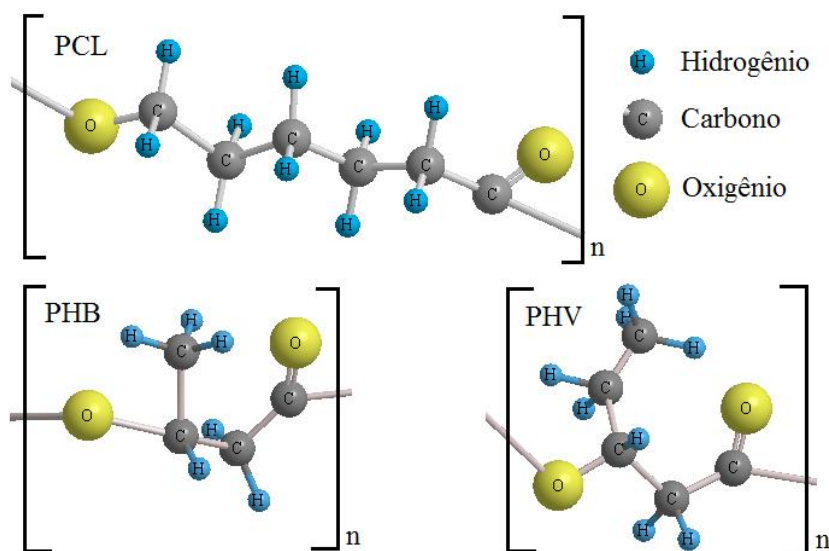


Figura 2: Estrutura química em 3D dos polímeros biodegradáveis poli(caprolactona) (PCL), poli(hidroxibutirano) (PHB) e poli(hidroxivarelato) (PHV).

Tabela 1: Algumas propriedades do PCL e do PHB-HV [8].

	Temperatura de Fusão (°C)	Entalpia de Fusão (J/g)	Cristalinidade (%)
PCL	68,5	82,2	58,9
PHB-HV	152	58,1	39,8

No presente trabalho, foram preparadas misturas poliméricas de PAN com os polímeros biodegradáveis PCL e PHB-HV, com o objetivo de analisar o comportamento térmico dessas blends durante o processo de extrusão. Além disso, realizar um estudo cinético para uma melhor compreensão dos fenômenos envolvidos e busca de parâmetros que permitam melhorar a produção destas novas blends.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O polímero de PAN, obtido por polimerização em suspensão, foi fornecido pela empresa Quimlab Produtos de Química Fina Ltda. A composição química do copolímero é de 94% do monômero acrilonitrila (AN) e 6% do monômero acetato de vinila (VA), com uma massa molar numérica média M_n de 40.000 g/mol. O policaprolactona (PCL) foi fornecido em pó pela empresa Perstop, com índice de fluidez de $1,9 \pm 0,3$ g/10 min., densidade de $1,14$ g/cm³ e massa molar numérica média M_n de 50.000 g/mol. O poli(hidroxibutirano-co-hidroxivarelato) (PHB-HV) foi fornecido em pó pela empresa Biocycle, com uma massa molar numérica média M_n de 150.000 g/mol, teor de 5,5% de valerato, 0,09% de nitrogênio e 0,27% de cinza.

Para a preparação da massa de pré-extrusão, foram preparados 3 tipos de misturas e classificadas como amostras A, B e C, conforme a Tabela 2. Após a obtenção de todas as misturas foi utilizado uma extrusora laboratorial mono rosca, com a temperatura das zonas da extrusora na faixa de 190 a 210°C, para a obtenção dos pellets, como pode ser mostrado na Figura 3

Tabela 2: Proporção dos componentes da massa de pré-extrusão.

Amostras	PAN-co-VA(6%)	Glicerol	PCL	PHB-HV
A	72%	28%	-	-
B	65%	28%	7%	-
C	65%	28%	-	7%

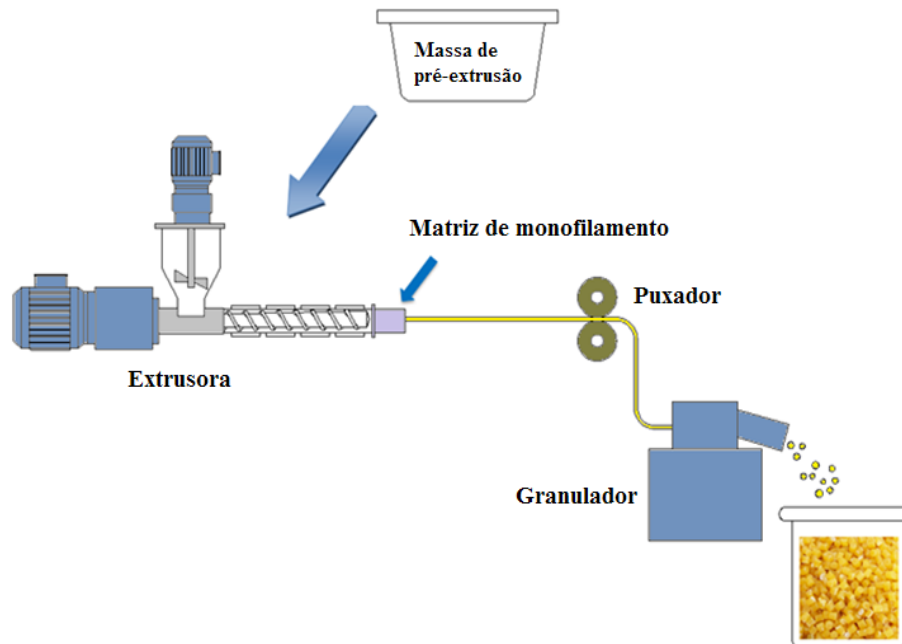


Figura 3: Esquema ilustrativo de uma extrusora mono rosca.

2.2 Caracterização

As análises de DSC foram realizadas para avaliar os eventos térmicos como fusão e degradação das amostras. As curvas foram obtidas utilizando um equipamento da marca Shimadzu, modelo DSC-60. Antes de realizar os ensaios, o equipamento foi calibrado com padrões de zinco e índio. As amostras de pellets A, B, C foram colocadas em cadinhos de alumínio, com as massas variando entre 2,0 e 2,6 mg. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente até 450°C em atmosfera com ar estagnado. As razões de aquecimento foram de 5, 10, 15, 20 e 90°C/min. Todos os ensaios foram realizados em duplicata.

Diversos métodos têm sido utilizados para cálculos de energia de ativação. No presente trabalho foi utilizado o método de Kissinger para o cálculo da energia de ativação das amostras de pellets A, B e C, conforme mostra a equação 1 [11, 12, 13].

$$\frac{-E_a}{R} = \frac{d \ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T_p} \right)} \quad (1)$$

Onde, E_a é a energia de ativação referente ao evento térmico analisado, ϕ é a razão de aquecimento utilizada, T_p é a temperatura de pico do evento térmico e R é a constante dos gases (8,31447 J mol⁻¹K⁻¹). E_a

pode ser determinada pela linearização dos pontos obtidos de um gráfico de $\ln \left(\frac{\phi}{T_p^2} \right)$ vs. $\frac{1}{T_p}$.

O fator pré-exponencial de Arrhenius (k) foi calculado conforme mostra a equação 2 [13].

$$k = \frac{\phi E_a}{RT_p^2} e^{-\frac{E_a}{RT_p}} \quad (2)$$

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Amostras de pellets de copolímero de PAN plastificada e blendas deste copolímero com polímeros biodegradáveis foram estudados por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

A Figura 4 mostra as curvas DSC do copolímero de PAN plastificado e das blendas com PCL e PHB-HV, analisadas a uma razão de aquecimento de 90°C/min. Inicialmente, utilizou-se esta alta razão de aquecimento, devido ao fato de não conseguir detectar o evento térmico endotérmico da fusão, quando o polímero de PAN é aquecido com razões de aquecimento usuais entre 5°C/min. e 20°C/min. Porém, se as razões de aquecimento forem suficientemente altas, se torna possível a observação deste evento relacionado à fusão. Masson [3] demonstrou que utilizando uma razão de aquecimento de 20 °C/min. não é possível visualizar o ponto de fusão do homopolímero de PAN. Entretanto, um pequeno pico endotérmico por volta de 319°C foi detectado quando se utiliza uma razão de aquecimento de 40°C/min. Este evento térmico, relacionado à fusão do homopolímero de PAN, se tornou evidente a uma temperatura de 342°C, quando se utilizou uma razão de aquecimento de 160°C/min.

Observou-se pela curva da Figura 4(a) que o pico do evento térmico endotérmico, relacionado à fusão do polímero, foi detectado a uma temperatura (200°C) bem mais baixa do que a obtida no trabalho de Masson [3]. Isso foi devido ao fato de Masson [3] ter analisado um homopolímero de PAN, enquanto que no presente trabalho foi analisado um copolímero de PAN com acetato de vinila. Os comonômeros ésteres, como o acetato de vinila, têm um papel importante na estrutura molecular do polímero, pois aumenta o número de grupos laterais na cadeia de carbonos, fazendo com que a cadeia molecular tenha maior mobilidade e flexibilidade [14]. Isto permite ao copolímero um melhor desempenho nos processos de conformação termoplástica como extrusão e injeção, comparados ao homopolímero. Além disso, recentemente, análises de DSC foram realizadas no mesmo copolímero de PAN-co-VA(6%) e os resultados mostraram que o plastificante glicerol também auxiliou na redução do ponto de fusão do copolímero de PAN em comparação ao copolímero de PAN não plastificado [5, 15].

Introduzindo o polímero biodegradável PCL na massa polimérica, verificou-se que o evento térmico da fusão iniciou-se por volta de 130°C, com um pico máximo em torno de 200°C, conforme pode ser observado na Figura 4(b). Segundo Duarte [8] e também Varnell [16] o PCL pode atuar como um plastificante na blenda, devido a sua baixa temperatura (68,5°C) de fusão e habilidade para aumentar a mobilidade molecular. Assim sendo, o PCL auxiliou a mistura polimérica na redução do início da fusão, além de permitir à mistura polimérica uma fluidez apropriada em processos de conformação termoplástica. Por outro lado, a mistura com PHB-HV (amostra C) apresentou um evento endotérmico bem menos expressivo, conforme pode ser observado na Figura 4(c). O PHB-HV além de não auxiliar em uma melhora na fluidez da massa do copolímero de PAN-co-VA(6%), também deixou a blenda com um comportamento térmico mais instável dentro da extrusora. De fato, foi obtido um material final frágil e quebradiço.

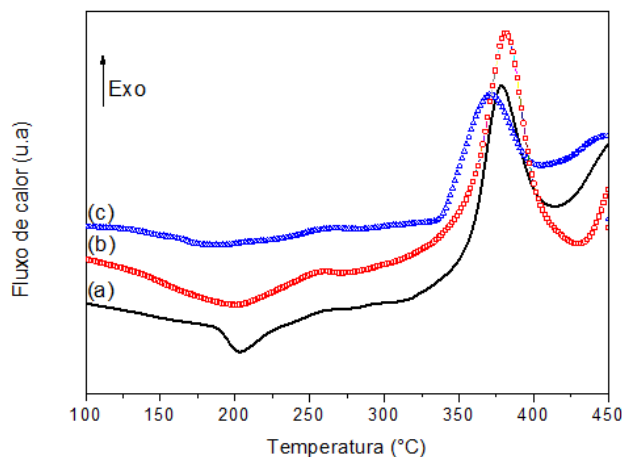


Figura 4: Curvas DSC das amostras (a) A, (b) B e (c) C, analisadas em ar estagnado, a uma razão de aquecimento de 90°C/min.

Os resultados obtidos das curvas DSC do evento térmico exotérmico, relacionado à degradação das amostras A, B e C, estão mostrados na Tabela 3. Verificou-se que a blenda com PCL (amostra B), apresentou uma temperatura de início do evento exotérmico por volta de 300°C, com um pico máximo em 380°C e com uma temperatura final em torno de 430°C. Enquanto que a blenda com PHB-HV (amostra C) apresentou uma temperatura de início do evento exotérmico por volta de 335°C, com um pico máximo em 370°C e com uma temperatura final em torno de 400°C. Embora a blenda com PHB-HV tenha deslocado o início da degradação para maiores temperaturas, a temperatura de pico de degradação (máxima velocidade de reação) foi deslocado para menores temperaturas. Isso implica que as reações de degradação provavelmente ocorrem com maior intensidade em uma menor temperatura na blenda com PHB-HV, fazendo com que esta blenda seja menos instável.

Tabela 3: Resultados das curvas DSC das amostras A, B e C, a uma razão de aquecimento de 90°C/min.

Amostras	Ti (°C)	Tp (°C)	Tf (°C)	ΔH (J/g)
A	300	378	410	196
B	300	380	430	330
C	335	370	400	190

Um estudo cinético foi realizado nas amostras A, B e C. A energia de ativação foi calculada pelo método de Kissinger. Este método pode ser usado para quantificar a energia de ativação sem, a priori, conhecer o mecanismo das reações, somente exigindo uma série de curvas de DSC em diferentes razões de aquecimento [13]. Deste modo, usa-se somente o ponto da temperatura absoluta referente aos pontos de inflexão na curva DSC para cada razão de aquecimento. Assim, E_a encontrada é a energia média do pico em cada região.

No entanto, não foi possível realizar um estudo cinético da fusão das amostras de PAN e de suas blends com PCL e PHB-HV. Pois quando o ensaio é realizado a baixas razões de aquecimento, como por exemplo, a uma razão de aquecimento de 10°C/min., o evento endotérmico relacionado à fusão não é detectado nas curvas DSC, como pode ser observado na Figura 5. Uma explicação para a ausência do evento térmico (fusão) a baixas razões de aquecimento pode ser devida às reações de ciclização dos grupos nitrila do polímero de PAN, que ocorrem em velocidade maior que a própria reação de fusão da PAN [19]. Assim, baixas razões de aquecimento podem contribuir para que a reação de degradação seja iniciada prematuramente à fusão. Não só a temperatura influencia as reações de ciclização. O tempo também é outra variável nessas reações, ou seja, baixas razão de aquecimento (< 40 °C/min) permite um espaço de tempo maior para ocorrer o início da degradação. De acordo com Masson [3] a utilização de altas razões de aquecimento no equipamento de DSC são indesejáveis, pois deslocam demais o evento térmico exotérmico, fazendo com que a degradação ocorra em temperaturas muito elevadas. Porém estes problemas são inevitáveis no presente trabalho, devido à dificuldade de obter bons resultados de fusão dos polímeros acrílicos. Devido a isso, foi calculada a energia de ativação do evento exotérmico referente à degradação das amostras A, B e C, conforme mostra a Figura 6.

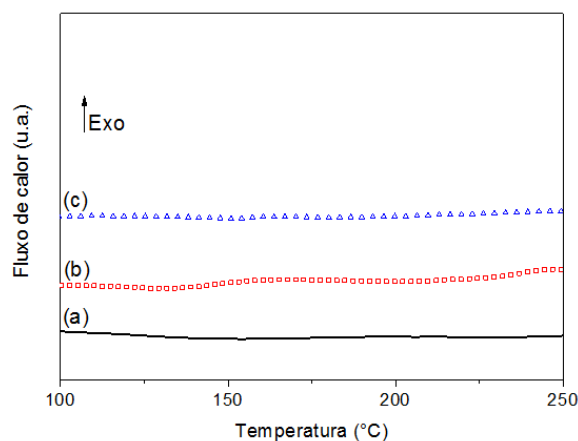


Figura 5: Curvas DSC das amostras (a) A, (b) B e (c) C, analisadas em ar estagnado, a uma razão de aquecimento de 10°C/min.

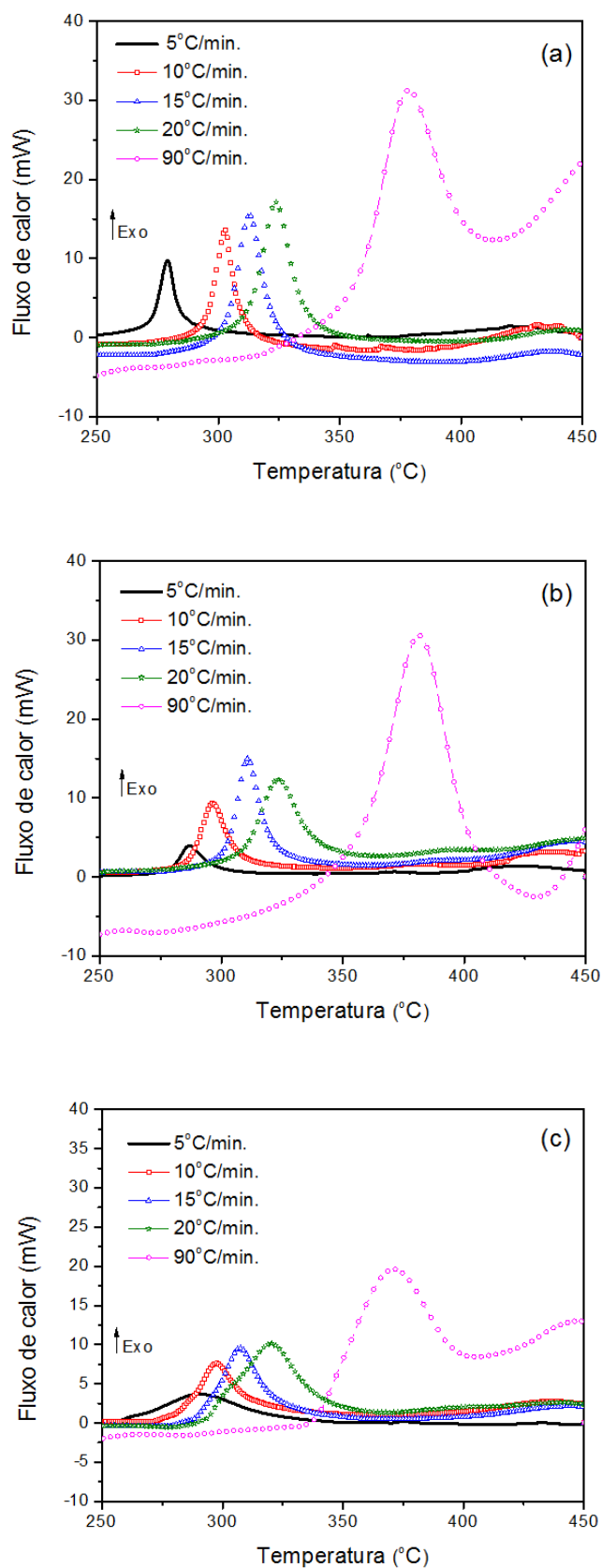


Figura 6: Curvas DSC das amostras (a) A, (b) B e (c) C, analisadas em ar estagnado, em diferentes razões de aquecimento.

A partir dos valores experimentais do DSC, foram obtidos os parâmetros cinéticos, conforme descritos na Tabela 4, necessários para calcular a energia de ativação referente à degradação das amostras. Os resultados do coeficiente de correlação linear (R^2), da energia de ativação (E_a) e do fator pré-exponencial (k) estão apresentados na Tabela 5. O copolímero de PAN-co-VA(6%) apresentou uma energia de ativação em torno de 78 kJ/mol. Além disso, verificou-se que com 7% de mistura do polímero biodegradável PCL, a blenda (amostra B) não mostrou uma mudança significativa em sua energia de ativação. Enquanto que com 7% de mistura do copolímero biodegradável PHB-HV a energia de ativação do copolímero de PAN-co-VA(6%) aumentou aproximadamente 14 kJ/mol.

Vale lembrar, que estes resultados cinéticos são os primeiros dados obtidos na literatura sobre blends de polímeros biodegradáveis com o polímero de poliácrlonitrila. Assim, para efeito de comparação, foram inseridos da literatura alguns resultados de energia de ativação, obtidos pelo método de Kissinger, do polímero de PAN. Por exemplo, no trabalho de Hou [12], um copolímero de acrilonitrila (AN) com itaconato de amônio (AIA), sintetizado por dispersão aquosa na proporção de 98% AN/2% AIA, resultou em uma energia de ativação de 101,4 kJ/mol para a degradação. Neste mesmo trabalho, Hou [12] analisou o mesmo copolímero AN/AIA, porém sintetizado com dimetilformamida (DMF) e resultou em uma energia de ativação de 168,3 kJ/mol para a degradação. Ouyang [13] utilizou em seu trabalho amostras de homopolímero de PAN polimerizados em solução com dimetilsulfóxido (DMSO), resultando em uma energia de ativação por volta de 124 kJ/mol para a degradação.

Tabela 4: Parâmetros cinéticos para as amostras A, B e C.

	ϕ (°C/min.)	T_p (K)	$\ln(\phi/T_p^2)$	$10^3 \cdot 1/T_p$ (K ⁻¹)
Amostra A	5	552	-11,018	1,812
	10	576	-10,41	1,736
	15	586	-10,039	1,706
	20	597	-9,789	1,675
	90	651	-8,457	1,536
Amostra B	5	560	-11,046	1,786
	10	570	-10,389	1,754
	15	584	-10,032	1,712
	20	597	-9,788	1,675
	90	653	-8,463	1,531
Amostra C	5	564	-11,061	1,773
	10	571	-10,392	1,751
	15	580	-10,018	1,724
	20	593	-9,775	1,686
	90	643	-8,432	1,555

Tabela 5: Resultados cinéticos obtidos pelo método de Kissinger.

Amostras	R^2	E_a (kJ/mol)	k (s ⁻¹)
A	0,99906	78 ± 1,9	5,96 x 10 ⁴
B	0,98934	79 ± 6,7	7,33 x 10 ⁴
C	0,88998	92 ± 10,9	1,31 x 10 ⁶

4 CONCLUSÕES

As primeiras blends do copolímero PAN-co-VA(6%) com os polímeros biodegradáveis PCL e PHB-HV foram obtidas pelo processo convencional em extrusora. A utilização de glicerol como plastificante

permitiu à obtenção de materiais a base de PAN sem a utilização de solventes orgânicos altamente tóxicos, pois este atuou como um auxiliar no processamento por extrusão. A blenda com PCL apresentou um comportamento térmico mais apropriado durante o processo de extrusão que a blenda com PHB-HV. O polímero biodegradável PCL além de reduzir o início da temperatura de fusão para aproximadamente 130°C, deixou a blenda com uma fluidez apropriada para processos de conformação termoplástica em extrusora.

Além disso, os primeiros resultados cinéticos do evento térmico exotérmico da degradação destas blendas foram obtidos pelo método de Kissinger. Os resultados mostraram coerência com os dados do DSC. O copolímero de PAN-co-VA(6%) e a blenda com PCL apresentaram energias de ativação de 78 kJ/mol e 79 kJ/mol, respectivamente. Deste modo, as temperaturas de início de degradação foram praticamente similares, por volta de 300 °C. Enquanto que, a blenda com PHB-HV apresentou maior energia de ativação, por volta de 92 kJ/mol, consequentemente mostrou um início de degradação a uma temperatura mais elevada, em torno de 335 °C.

5 AGRADECIMENTOS

Agradecemos a empresa Quimlab pela parceria no desenvolvimento dos materiais e ao CNPq pelo suporte financeiro aos seus bolsistas.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] MORGAN, P.E., *Carbon fibers and their composites*, Taylor & Francis Group, London, 2005
- [2] FLEMING, R.R., PARDINI, L.C., BRITO JR., C.A.R., *et al.*, “Plasma treatment of polyacrylonitrile/vinyl acetate films obtained by extrusion process”, *Polymer Bulletin*, v. 66, n. 2, pp. 277-288, July 2010.
- [3] MASSON, J.C., *Acrylic fiber technology and applications*, Marcel Dekker, New York, 1995.
- [4] ALVES, N.P., *Acrylic and modacrylic polymer fusion process, acrylic and modacrylic polymer, acrylic and modacrylic polymer composition and acrylic and modacrylic polymer usage*, WO Patent 147 224, 2007.
- [5] BRITO JUNIOR, C.A.R. *Caracterização e otimização de processo de fiação de fibras de poliacrilonitrila por extrusão*, Tese de D.Sc., ITA, São José dos Campos, SP, Brasil, 2011.
- [6] COUTINHO, B.C., MIRANDA, G.B., SAMPAIO, G.R., *et al.*, “A importância e as vantagens do Polihidroxibutirato (Plástico Biodegradável)”, *Holos*, ano 20, pp. 76-81, dezembro de 2004.
- [7] ROSA, D.S., FRANCO, B.L.M., CALIL, M.R., *et al.*, “Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 11, n. 2, pp. 82-88, 2001.
- [8] DUARTE, M.A.T., *Estudo do processamento e da degradação térmica do Poli(3-Hidroxibutirato) e de suas blendas com Poli(ε-Caprolactona)*, Dissertação M.Sc., UDESC, Joinville, SC, Brasil, 2004.
- [9] ROSA, D.S., CHUI, Q.S.H., FILHO, R.P., *et al.*, “Avaliação da biodegradação de Poli-β-(Hidroxibutirato), Poli-β-(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli-ε-(caprolactona) em solo compostado”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 12, n. 4, pp. 311-317, 2002.
- [10] YOUNG, R.J., LOVELL, P.A., *Introduction to Polymers*, 2 ed., Chapman & Hall, 1991.
- [11] FITZER, E., MULLER, D.J., “The influence of oxygen on the chemical reactions during stabilization of PAN as carbon fiber precursor”, *Carbon*, v. 13, pp. 63-69, 1975.
- [12] HOU, C., QU, R., QUN, W., *et al.*, “Degradation of acrylonitrile-ammonium itaconate copolymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 98, n. 4, pp. 1708-1711, November 2005.
- [13] OUYANG, Q., CHENG, L., WANG, H., *et al.*, “Mechanism and kinetics of the stabilization reactions of itaconic acid-modified polyacrylonitrile”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 93, n. 8 pp. 1415-1421, August 2008.

- [14] BORTNER, M.J., *Melt processing of metastable acrylic copolymer carbon precursors*, Doctorate Thesis, Virginia Polytechnic Institute, 2003.
- [15] BRITO JR, C.A.R., PARDINI, L.C., ALVES, N.P., *et al.*, “PAN fibers obtained by extrusion process using glycerin as plasticizer”, In: *V Congresso Brasileiro de Carbono*, Rio de Janeiro, Abril, 2011.
- [16] VARNELL, D.F., RUNT, J.P., COLEMAN, M.M., “FT i.r. and thermal analysis studies of blends of poly (ϵ -caprolactone) with homo and copolymers of poly (vinylidene chloride)”, *Polymer Science Section*, The Pennsylvania State University, USA, 4 June, 1982.
- [17] MATHUR, R.B., BAHL, O.P., SIVARAN, P., “Thermal degradation of polyacrylonitrile fibres”, *Current Science*, v. 62, n. 10, pp. 662-669, May 1992.
- [18] RAHAMAN, M.S.A., FAUZI, I.A., MUSTAFA, A., “A review of heat treatment on polyacrylonitrile fiber”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 92, pp. 1421-1432, 2007.
- [19] GUPTA, A.K., PALIWAL, D.K., BAJAJ, P., “Melting behavior of acrylonitrile polymers”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 70, n. 13, pp. 2703-2709, December 1998.