

di Mariafrancesca Aveni,
Pasquale Giungato,
Luigi Notarnicola
Dipartimento di Scienze Geografiche
e Merceologiche
Facoltà di Economia
Università di Bari
p.giungato@dgm.uniba.it

IL MERCATO MONDIALE DEI POLIMERI IDROSOLUBILI SINTETICI:

STATO ATTUALE E PROSPETTIVE

Vengono descritti le principali caratteristiche merceologiche, gli impieghi economici e le prospettive di sviluppo dei più importanti polimeri idrosolubili sintetici (PIS) che, per le particolari proprietà chimico-fisiche associate alla struttura chimica, massa molecolare e funzionalità, trovano impiego in svariate applicazioni industriali.

I polimeri idrosolubili, per la loro origine, si distinguono in naturali (PIN) o idrocolloidi, se ricavati da piante, animali o microrganismi, artificiali (PIA), se ottenuti modificando chimicamente macromolecole esistenti in natura (cellulosa, chitina, ecc.) e sintetici (PIS) se prodotti utilizzando come materia di base un numero relativamente piccolo di molecole organiche di origine petrolchimica (Fig. 1). In due lavori precedenti sono stati descritti le proprietà e gli impieghi dei principali PIN e PIA suscettibili di utilizzazione commerciale [1, 2]. Si è ritenuto interessante passare in rassegna i più importanti PIS - il cui consumo mondiale, nell'anno 2003, è stato di oltre 2,3 Mt, per circa 7 miliardi di dollari [3] - che, per le caratteristiche chimico-fisiche, trovano impiego in vari prodotti commerciali richiesti dalle industrie alimentare, cosmetica, tessile, di produzione della carta, dei materiali da costruzione, degli adesivi, delle pitture, dei detersivi, del trattamento delle acque, ecc. [4, 5].

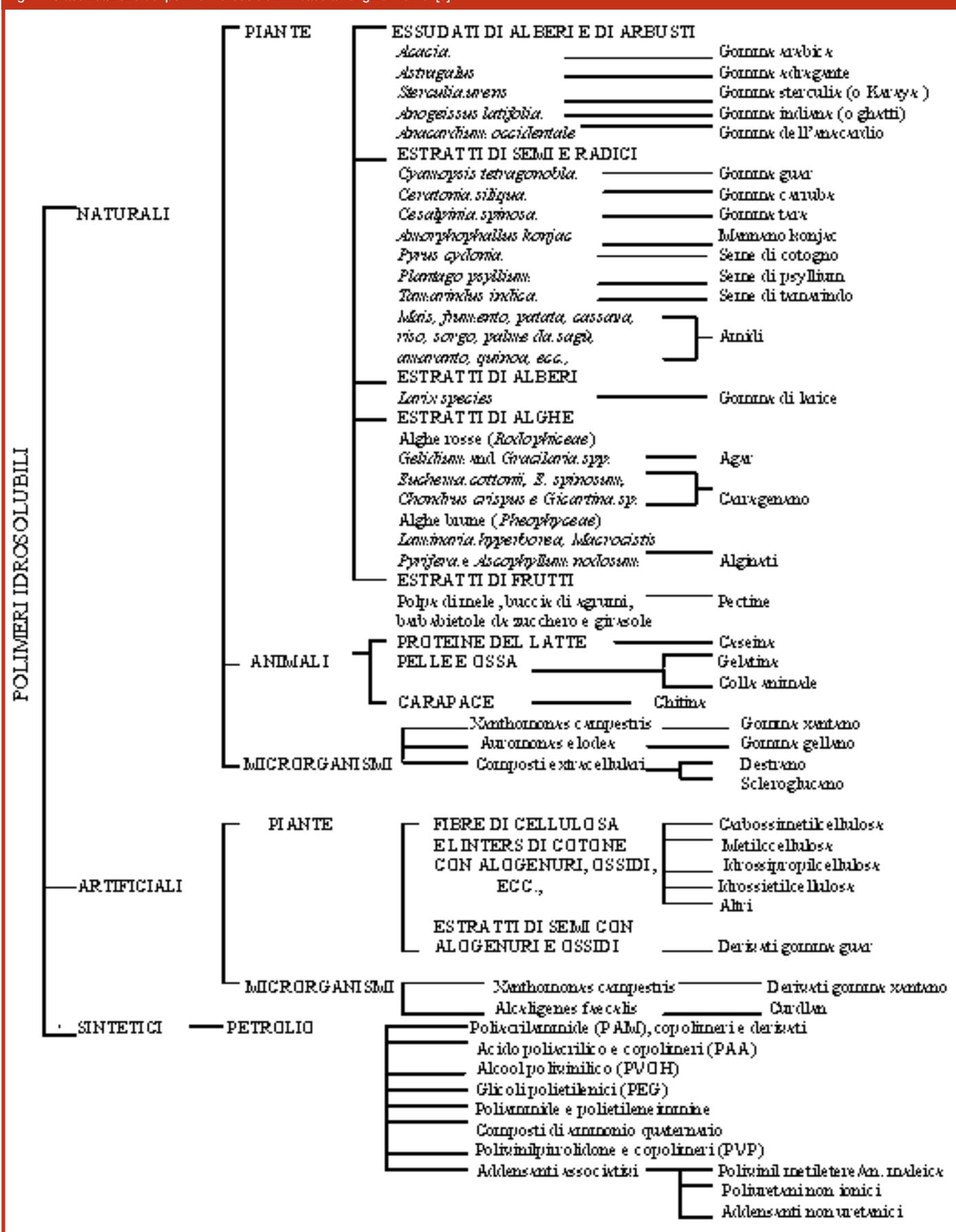
Poliacrilammide e copolimeri

È fra i principali polimeri idrosolubili sintetici e si ottiene polimerizzando l'acrilammide un monomero tossico e cancerogeno per cui va addizionato con agenti stabilizzanti e vanno prese le dovute pre-

cauzioni durante il trasporto e l'uso. Anche la poliacrilammide, prima della trasformazione nei prodotti commerciali, va trattata con sostanze stabilizzanti per evitare la degradazione e ridurre al minimo i residui di monomero [6].

Nell'anno 2003 il consumo mondiale di poliacrilammide è stato di 517 kt sotto forma di omopolimeri o di copolimeri con altri composti simili quali acido acrilico, metacrilico, acrilati, stirene, ecc. I prodotti commerciali, aventi carattere anionico, cationico o non-ionico, sono usati per la preparazione di addensanti, collanti, lubrificanti, pellicole e molti altri manufatti per svariate applicazioni pratiche; quelli con peso molecolare tra 10 e 20×10^6 Da, disponibili sotto forma di polveri fini, emulsioni (al 28-46%) e soluzioni acquose (al 20-50%), trovano impiego soprattutto nel trattamento delle acque, per produrre la carta e nell'industria mineraria (Tab. 1). La Tab. 2 mostra che il 70% della produzione mondiale di poliacrilammide è consumata fra gli Stati Uniti, Europa occidentale e Giappone, soprattutto per il trattamento delle acque come flocculanti o coagulanti durante i processi di chiarificazione e come agenti disidratanti e stabilizzanti dei fanghi di depurazione che, risultando più densi e di volume ridotto, consentono di ridurre i costi di trasporto. Nei paesi europei l'uso delle poliacrilammidi per la chia-

Fig. 1 - Classificazione dei polimeri idrosolubili in base all'origine. Fonte: [3]



Tab. 1 - Consumo di poliacrilammidi per aree geografiche, kt (2003)

Industrie	Stati Uniti	Europa Occidentale	Giappone	Totale
Depurazione acque	87,0	83,0	33,0	203,0
Carta e cartoni	38,0	30,0	55,0	123,0
Minerarie	15,0	5,0	nd	20,0
Altre	6,0	2,0	5,0	13,0
Totale	146,0	120,0	93,0	359,0

nd= non disponibile. Fonte: [3].

rificazione delle acque potabili è consentito limitatamente alle formulazioni con residui di monomero molto bassi. In Italia la società Nalco Italiana SpA, a Cisterna di Latina (LT), produce poliacrilammidi, principalmente sotto forma di emulsioni, in impianti con capacità annua di 2 kt. Nel 2001 sono stati spesi in Italia oltre 38 milioni di ? per le poliacrilammidi, pari al 28% circa in valore del totale dei prodotti chimici "specialty" destinati alla depurazione delle acque. In particolare quelle cationiche sono state utilizzate per circa il 90% nel trattamento dei reflui liquidi civili e industriali (scarichi misti) e nella disidratazione dei fanghi, mentre il restante 10% per la depurazione delle acque di processo industriali; quelle anioniche, invece, sono state utilizzate per il 25% nel trattamento degli scarichi misti e la restante parte per i liquidi residui di vari processi industriali [7]. Nella fabbricazione della carta, le poliacrilammidi trovano impiego nella preparazione della pasta da carta, come agenti di ritenzione dei pigmenti, come additivi per aumentare la resistenza all'acqua e la stampabilità della carta e come sostanze di cari-

ca. Nel 2003 il consumo mondiale in questo settore è stato di circa 120 kt. In Italia sono stati spesi oltre 16 milioni di ? per le poliacrilammidi destinate alla produzione di carta e cartoni, pari al 7% del valore degli additivi e prodotti ausiliari utilizzati in questa industria. Il prevedibile maggiore impiego di materie prime alternative (carta riciclata, altri tipi di paste da carta, cariche) avrà un effetto trainante per la futura richiesta di questi PIS. Anche l'industria mineraria impiega le poliacrilammidi come flocculanti, per separare il carbone e i minerali di oro e alluminio dalle rispettive ganghe e nei processi di sedimentazione della "torbida", recupero degli scarti di lavorazione, chiarificazione delle acque di scarico e disidratazione dei fanghi. Altri usi industriali delle poliacrilammidi comprendono le operazioni di recupero del petrolio, di cementazione dei pozzi petroliferi, la preparazione dei fanghi di perforazione, l'affinamento delle caratteristiche di resistenza meccanica e alla corrosione del cemento e la riduzione dei tempi richiesti dalle tradizionali tecniche di separazione delle proteine [8, 9]. È anche possibile avviare e

Tab. 2 - Consumo mondiale dei polimeri idrosolubili sintetici (PIS), kt (2003).

Polimeri idrosolubili sintetici (PIS)	Stati Uniti	Europa Occidentale	Giappone	Altri	Totale
Poliacrilammidi	146,0	120,0	93,0	158,0	517,0
Alcool polivinilico	94,4	102,0	86,0	74,0	356,4
Acido poliacrilico e copolimeri	427,8	370	299,2	35,8	1132,8
Poliammine	32,0	16,0	nd	29,6	77,6
Polimeri di amm. quat.	34,0	8,0	nd	nd	42,0
Polivinilpirrolidone	10,6	15,0	5,0	4,4	35,0
Poliuretani nonionici	16,0	5,0	nd	nd	21,0
Polietileneimmine	nd	18,0	2,1	nd	20,1
Addensanti ass. non uretanici	15,0	nd	nd	nd	15,0
Polivinilmetiletero/Anid. maleica	14,0	nd	nd	nd	14,0
Carbossipolimetilene	6,7	nd	nd	nd	6,7
Glicoli polietilenici	nd	80,0	nd	nd	80,0
Totale	796,5	734,0	485,3	301,8	2317,6

nd = non disponibile. Fonte: [3].

accelerare la metanogenesi in ambienti anaerobi impiegando poliacrilammidi anioniche quali fonti di azoto, per ottenere biogas da fonti di carbonio fermentabile [10].

Acido poliacrilico, copolimeri e carbossipolimetilene

L'acido poliacrilico è un altro importante PIS che si ottiene per polimerizzazione radicalica dell'acido acrilico o per idrolisi di poliacrilati, poliacrilammidi o poliacrilonitrili, mentre il carbossipolimetilene è un polimero dell'acido acrilico ad elevato grado di reticolazione. L'acido acrilico può essere copolimerizzato con acrilammide, acido metacrilico e anidride maleica [3, 4]. L'acido poliacrilico, ottenuto polimerizzando l'acido acrilico, ha dimensioni simili a quelle di una proteina e funzionalità acida; a seconda del peso molecolare si ottengono vari prodotti com-

carta e tessuti adesivi e vernici di protezione contro la corrosione dei metalli; nella formulazione di prodotti cosmetici e farmaceutici, come colliri ad effetto lubrificante, cementi dentali o farmaci a rilascio controllato; nei processi di depurazione di acque inquinate da piombo, rame, zinco, argento, cloro e altri composti chimici [12-21]. In Italia, nel 2001, l'industria conciaria ha speso circa 14 milioni di ? per l'acquisto di acido poliacrilico, pari al 4% circa del totale degli ausiliari chimici per il cuoio, mentre l'industria tessile delle fibre sintetiche ha assorbito sotto forma di poliacrilati il 50% circa del consumo totale di imbozzimanti sintetici, corrispondenti a oltre 20 milioni di ? [7].

Il carbossipolimetilene è uno dei più importanti addensanti di fasi acquose nonché stabilizzatore di emulsioni con applicazioni nei prodotti per la cura della persona (gel e mousse per capelli), farmaceutici (farmaci a rilascio controllato) e adesivi [3, 22].

Tab. 3 - Consumo di alcool polivinilico per aree geografiche, kt (2003)

Industrie	Stati Uniti	Europa Occidentale	Giappone	Totale
Tessile	31,3	18,0	8,0	57,3
Adesivi	27,7	20,0	26,0	73,7
Polimerizzazione	14,1	30,0	-	44,1
Carta e cartoni	11,8	26,0	18,0	55,8
Altre	9,5	8,0	34,0	51,5
Totale	94,4	102,0	86,0	282,4

Fonte: [3]

merciali dagli usi svariati: agenti disperdenti fra 5.000-20.000, addensanti fra 300.000-500.000, flocculanti da 3-4 milioni Da, ecc. [11]. Il più importante impiego industriale dell'acido poliacrilico è nella produzione di *superassorbenti* (pannolini per l'infanzia e per l'incontinenza, prodotti medicali, teli per giardinaggio e per agricoltura, ecc.) capaci di assorbire liquidi acquosi. Nel 2003 la domanda mondiale di acido poliacrilico per questa applicazione è stata di oltre 800 kt. L'industria dei detergenti utilizza copolimeri di acido poliacrilico con anidride maleica, al 20-50%, nei formulati in polvere per lavanderia, come coadiuvante insieme alle zeoliti, per la rimozione degli ioni calcio e magnesio dall'acqua e come agenti anti-rideposizione dello sporco. Nel 2003 il consumo mondiale di acido poliacrilico e derivati da parte dell'industria dei detergenti è stato di oltre 200 kt. Le stime prevedono una continua crescita della domanda in questo settore, a scapito dei PIA, come la carbosimetilcellulosa, per la produzione di detersivi privi di fosforo dannoso per l'ambiente. Prodotti commerciali a base di acido poliacrilico trovano impiego nei trattamenti di concia/riconcia del cuoio, sotto forma di poliacrilati, in sostituzione dei concianti a base di aldeidi dannosi per l'uomo e l'ambiente; nei processi di addolcimento delle acque dei circuiti industriali di raffreddamento e delle caldaie; nella produzione di

Alcool polivinilico

Fra i PIS più rappresentativi va ricordato l'alcool polivinilico, che si ottiene per polimerizzazione di esteri vinilici (soprattutto vinil-acetato) e successiva saponificazione o transesterificazione [23]. La Tab. 3 riporta il consumo mondiale nell'anno 2003, ripartito fra i maggiori paesi industrializzati. L'Europa è stata il maggior consumatore, con 102 kt, per un valore di circa 225 milioni di ?; il 20% circa dei consumi interessa la produzione di poli-vinil-butirrale, un terpolimero di poli vinil butirrale co-vinil alcool co-vinil acetato ricavato, a sua volta, per idrolisi del polivinil acetato e successiva reazione con butirraldeide in ambiente acido; trova impiego nella produzione di vetri infrangibili, un'applicazione in continua crescita. Analoga quantità di alcool polivinilico viene impiegata come agente di polimerizzazione del cloruro di polivinile e dell'acetato di polivinile. Nell'industria della carta, vengono utilizzate circa 26 kt di alcool polivinilico, in forma parzialmente o totalmente idrolizzata, nella preparazione dell'impasto e per migliorare la resistenza meccanica del foglio allo strappo [24], nella realizzazione di patine come addensante e coadiuvante per esaltare l'effetto dei candeggianti ottici. L'alcool polivinilico trova altresì impiego nella preparazione di carte "release", carte resistenti agli oli e grassi, carta moneta, carte per stam-

panti a getto d'inchiostro, ecc. [7]. In Italia, nell'anno 2001, l'industria della carta ha speso circa 2 milioni di ? per l'acquisto di alcool polivinilico pari a solo l'1% degli additivi e ausiliari chimici "specialty" richiesti dal settore [7]. Fra gli altri impieghi si possono ricordare quelli come legante nella produzione di tessuti-nontessuti (specialmente per quelli con fibre di vetro); come additivo di rivestimenti architettonici e adesivi e, per la sua atossicità, nella formulazione di prodotti cosmetici e materiali ceramici. L'alcool polivinilico, parzialmente o interamente idrolizzato, è usato anche nella lisciviazione di minerali [25] e, addizionato al cemento Portland, lo rende meno poroso, più resistente e durevole nel tempo [26]; infine, in combinazione con il polivinil pirrolidone trova impiego nella fabbricazione di garze sterili [27]. In Europa, il più grande impianto tedesco della Clariant GmbH a Francoforte è stato acquistato dalla società giapponese Kuraray, attualmente leader del mercato europeo e mondiale. In Italia l'alcool polivinilico viene prodotto da due società, l'Akzo Nobel Polymer Chemicals Italy (ex C.I.R.S. Srl), di Adria (RO) e la Dalton SpA di Limbiate (MI).

Glicoli polietilenici

Fra gli altri PIS di grande interesse sono i glicoli polietilenici caratterizzati dalla loro massa molecolare media tra 200 e 35.000 Da. Prodotti di peso molecolare fra 200-600 Da sono liquidi, tra 800-1.000 cerosi ed oltre 1.500 solidi. Il consumo europeo, nell'anno 2003 è stato di 80 kt per la produzione di farmaci come eccipienti e lassativi; cosmetici come emulsionanti e detergenti per la pelle; tessuti soprattutto per la stampa [28-33]. Altri impieghi minori riguardano la produzione di gomme, ceramiche e detergenti. In Italia la società Sasol Italy SpA (ex Condea Augusta), di Terranova dei Passerini (LO), ha uno stabilimento con una capacità produttiva di circa 4 kt annua e produce polietilenglicoli destinati all'industria tessile e dei detergenti.

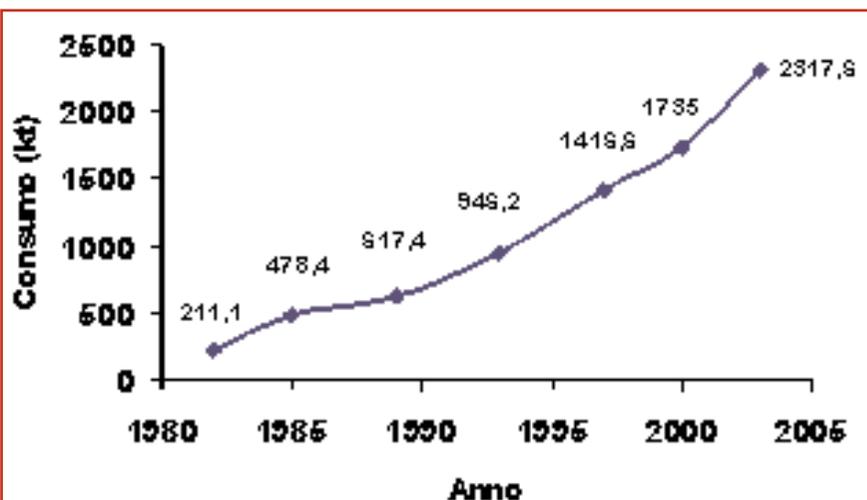


Fig. 2 - Serie storica del consumo mondiale dei PIS (kt)

Poliammine, polietileneimine e polimeri di ammonio quaternario

Un altro importante gruppo di PIS è quello delle poliammine in cui la presenza di gruppi amminici primari, secondari e terziari conferisce a questi prodotti natura basica e tendenza a formare cationi. Trovano impiego come flocculanti nel trattamento delle acque, dove risultano più efficienti delle poliacrilammidi e nell'industria della carta come ritentivi dove sono preferiti alle poliacrilammidi, per la più rapida essiccazione dei fogli nella "seccheria" [7]. Altri impieghi comprendono le industrie mineraria, petrolifera e la produzione di rivestimenti, inchiostri, ecc. Nel 2003 il consumo mondiale di questi polimeri si è aggirato intorno a 140 kt; in Europa si prevede un aumento annuo medio del 2,5% fino al 2008 nei consumi delle poliammine e dei composti di ammonio quaternario e del 3,5% in quelli delle polietileneimine. In Italia i polimeri di ammonio quaternario sono prodotti dalla Cesalpina Chemicals SpA di Viguzzolo (AL), dalla Cognis SpA (in precedenza Henkel) di Finomornasco (CO), dalla Dalton SpA di Limbiate (MI), dalla Erca SpA di Grassobbio (BG) e dalla Nalco Italiana Srl di Cisterna di Latina (LT). Nel 2001 in Italia sono stati spesi 720.000 ? per soddisfare la domanda di polietileneimine, poliammine e sali di ammonio quaternario, pari a solo lo 0,5% del valore dei prodotti chimici "specialty" acquistati per il trattamento delle acque [7].

Polivinil pirrolidone e copolimeri

Ha peso molecolare tra 2.500 e 750.000 Da e viene commercializzato in polvere o in soluzione e conservato in atmosfera anidra. A differenza della maggior parte dei polimeri idrosolubili è solubile anche in alcuni solventi organici e a contatto con la pelle e i capelli aderisce formando film stabili atossici. Trova impiego in cosmetica, specialmente sotto forma di copolimero con vinil-acetato, come fissativo in lozioni e lacche per capelli al posto della gommalacca, mentre i prodotti con massa molecolare maggiore vengono utilizzati come agenti ispessenti e colloidali protettivi nelle emulsioni cosmetiche. Nell'industria farmaceutica viene impiegato come solvente, detossificante, legante per pillole, agente di rivestimento e disperdente di pigmenti, mentre nell'industria delle bevande è usato nei processi di chiarificazione. È altresì un buon coadiuvante nella tintura delle fibre tessili sintetiche, nella produzione di inchiostri e idropitture, di detergenti per lavanderia e nei processi di polimerizzazione in sospensione e in emulsione di svariati polimeri industriali. Il consumo mondiale nel 2003 si è aggirato intorno alle 35 kt.

Polivinil-metil-etero/anidride maleica

È un polimero anionico solubile in solventi organici polari e, per la capacità di formare film, trova impiego come agente ispessente, sequestrante e fissativo per capelli. Partendo dal polimero si ottengo-

Stati Uniti, indica un incremento relativo del prezzo del carbossipoli- metilene e dell'acido poliacrilico negli anni dal 2001 al 2004 mentre quello degli altri PIS è rimasto sostanzialmente costante.

Le previsioni a medio termine, fino al 2008, fanno ritenere che la domanda dei PIS aumenterà negli Stati Uniti e sarà praticamente stazionaria in Europa e in Giappone caratterizzati da una popolazione stazionaria e da una situazione economica da poco reduce da una fase di recessione.

Conclusioni

I polimeri idrosolubili sintetici, come è stato illustrato, trovano impiego in varie applicazioni tendendo a sostituire quelli naturali e artificiali, con una domanda concentrata in alcune industrie chimiche del settore interessate ad una molteplicità di applicazioni che vanno dalla depurazione delle acque all'industria cartaria, l'estrazione

mineraria, l'industria tessile, degli adesivi, farmaceutica e della cura della persona. Per motivi ambientali relativi agli standard delle acque potabili e di quelle in uscita ai depuratori, la domanda di poliacrilammidi, poliammine e composti di ammonio quaternario, usati come flocculanti, coagulanti e precipitanti, è in costante e forte crescita in tutti i paesi industrializzati, sebbene alcuni ne limitino l'uso a causa della presenza di livelli residuali del monomero. Ne deriva che l'impatto futuro dovuto alle concentrazioni minime fissate dai singoli Stati sul mercato dei PIS è imprevedibile. Inoltre negli ultimi anni si assiste ad un processo di concentrazione delle industrie del settore per raggiungere quella massa critica necessaria per affrontare situazioni di mercato mutevoli. Queste considerazioni mostrano come sia stato complesso negli ultimi anni il mercato dei polimeri idrosolubili sintetici, situazione destinata ad evolvere anche per l'ingresso delle industrie cinesi e indiane.

Bibliografia

- [1] M. Aveni, L. Notarnicola, Atti del XXI Congresso Nazionale di Merceologia, Foggia, 2004, Wip Ed., 209.
- [2] M. Aveni, L. Notarnicola, *Ambiente Risorse Salute*, 2006, **109**, 46.
- [3] R. Will *et al.*, Synthetic water-soluble polymers, CEH Marketing Research Report, The Chemical Economics Handbook - SRI Consulting, 2005, 582.0000A.
- [4] T. Ohara *et al.*, Acrylic acid and derivatives - Acrylic acid and esters, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VI ed., electronic release, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000, 1.
- [5] P. Molyneux, Water-soluble synthetic polymers: properties and behaviour, vol. I, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1987, 1.
- [6] S.Y. Huang *et al.*, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical technology, V ed., vol. 1, Wiley & Sons, New Jersey, 1983, 304.
- [7] Ministero delle attività produttive, Osservatorio per il settore chimico, Chimica fine e intermedi per l'industria, Quaderni dell'Osservatorio - Direzione generale per lo sviluppo produttivo e la competitività, 2004, 196, in sito web: <http://www.osservatoriochimico.it>.
- [8] U.S. Rai, R.K. Singh, *Mater. Sci. Eng., A*, 2005, **392**, 42.
- [9] J. Han, A.K. Singh, *J. Chromatogr. A*, 2004, **1049**, 205.
- [10] M.E. Haverroena *et al.*, *Water Res.*, 2005, **39**, 3333.
- [11] J.G. Lacson *et al.*, Acrylic acid and esters, CEH Marketing Research Report, The Chemical Economics Handbook - SRI Consulting, 2004, 606.4000A.
- [12] E. Rifi *et al.*, *Comptes-rendus - Chimie*, 2005, **8**, 917.
- [13] V.N. Kislenco, L.P. Oliinyk, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2002, **75**, 1497.
- [14] A. Laguecir *et al.*, *Desalination*, 2002, **146**, 311.
- [15] J. Huang *et al.*, *J. Membr. Sci.*, 1998, **144**, 1.
- [16] W. Weyenberg *et al.*, *J. Controlled Release*, 2003, **89**, 329.
- [17] M. Oechsner, S. Keipert, *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, 1999, **47**, 113.
- [18] Anonimo, *Infodent*, 2004, **11**, 15, in sito web: www.infodent.it/confronti/download.php?id=18&type=f1rec.
- [19] D. Guggi *et al.*, *Int. J. Pharm.*, 2004, **274**, 97.
- [20] V.N. Kislenco, R.M. Verinskaya, *J. Colloid Interface Sci.*, 2003, **265**, 129.
- [21] V.N. Kislenco, R.M. Verinskaya, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2004, **77**, 1359.
- [22] G. Bonacucina *et al.*, *Int. J. Pharm.*, 2004, **282**, 115.
- [23] M.L. Hallensleben, Polyvinyl compounds, others - Polyvinyl alcohol, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VI ed., electronic release, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Germany, 2000, 1.
- [24] S. Kamel *et al.*, *Thermochim. Acta*, 2004, **421**, 81.
- [25] D.M. Poliziotti, D.C. Roe, *Miner. Eng.*, 1996, **9**, 902.
- [26] N.B. Singh, S. Rai, *Cem. Concr. Res.*, 2001, **31**, 239.
- [27] M.T. Razzaka *et al.*, *Radiat. Phys. Chem.*, 2001, **62**, 107.
- [28] N. Realdon *et al.*, *Pharmazie*, 2001, **56**, 163.
- [29] B.A. Erickson *et al.*, *J. Urology*, 2003, **170**, 1518.
- [30] G. Coremans *et al.*, *Digest. Liver Dis.*, 2005, **37**, 97.
- [31] S. Totoki, T. Nozaki, *Zeolites*, 1995, **15**, 666.
- [32] C. Frujtier-Polloth, *Toxicology*, 2005, **214**, 1.
- [33] M.M. El-Molla, R. Schneider, *Dyes Pigments*, 2006, **71**, 130.
- [34] H.T. Lee, C.C. Wang, *J. Polym. Res.*, 2005, **12**, 271.
- [35] M. Kleber *et al.*, *Toxicol. Lett.*, 2004, **151**, 211.