

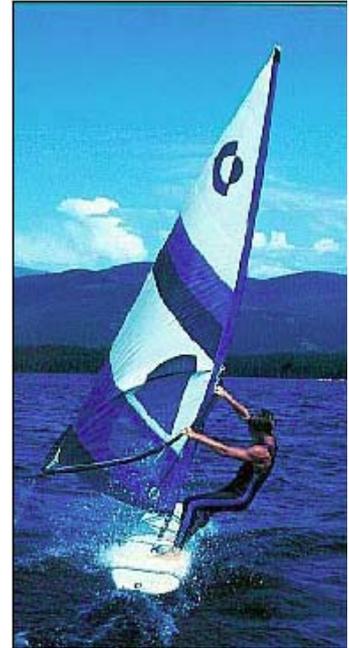
B.02) PRODUCCION MUNDIAL de POLÍMEROS y sus MATERIAS PRIMAS

Introducción a los polímeros sintéticos

Resulta difícil concebir el mundo actual si no dispusiéramos de los materiales poliméricos sintéticos.

El primer polímero totalmente sintético (la resina del fenol-formaldehído o Bakelita®) fue patentado hace poco más de 100 años (1907).

El término “plástico” es sinónimo de polímero sintético, e incluye a termoplásticos, termorrígidos, gomas, fibras, adhesivos, etc.



Algunas citas históricas

Comentario de H. Wieland a H. Staudinger, luego de un debate público sobre la existencia o no de las macromoléculas (1926). *"Termine con la idea de las moléculas grandes; no existen moléculas orgánicas de pesos moleculares superiores a 5000. Purifique su goma, y verá como cristaliza"*.

Informe de los rectores de la Univ. Harvard y del MIT al Presidente de EE.UU. (1942). *"De todos los materiales críticos y estratégicos, las gomas representan el mayor peligro para la seguridad de este país y la causa aliada. La escasez de acero, cobre, aluminio, aleaciones y aún de nafta de aviación generarían problemas con la prosecución rápida de la guerra, pero en el peor de los casos disponemos suficientes reservas como para que nuestras fuerzas armadas continuen en una escala muy poderosa. Pero la falta de un gran suministro de gomas harían colapsar tanto a nuestro esfuerzo de guerra como a nuestra economía doméstica."*

Lord Todd, Presidente de la Royal Society, (1980). *"Por su impacto en la vida diaria, me inclino a pensar que la contribución más importante de la química ha sido quizás el gran desarrollo en la ciencia y la tecnología de la polimerización"*.

Prof. F. Billmeyer, Rensselaer Poly. (1970). *"Debido al enorme crecimiento en la producción de plásticos, gran parte de los químicos e ingenieros químicos recién recibidos que ingresan a la industria se encuentran directa o indirectamente relacionados con la tecnología de los polímeros. Sin embargo, la educación en ciencia y tecnología de polímeros no le ha seguido el paso a tal crecimiento; y en la mayoría de las universidades de EE.UU. no se ofrecen cursos sobre polímeros."*

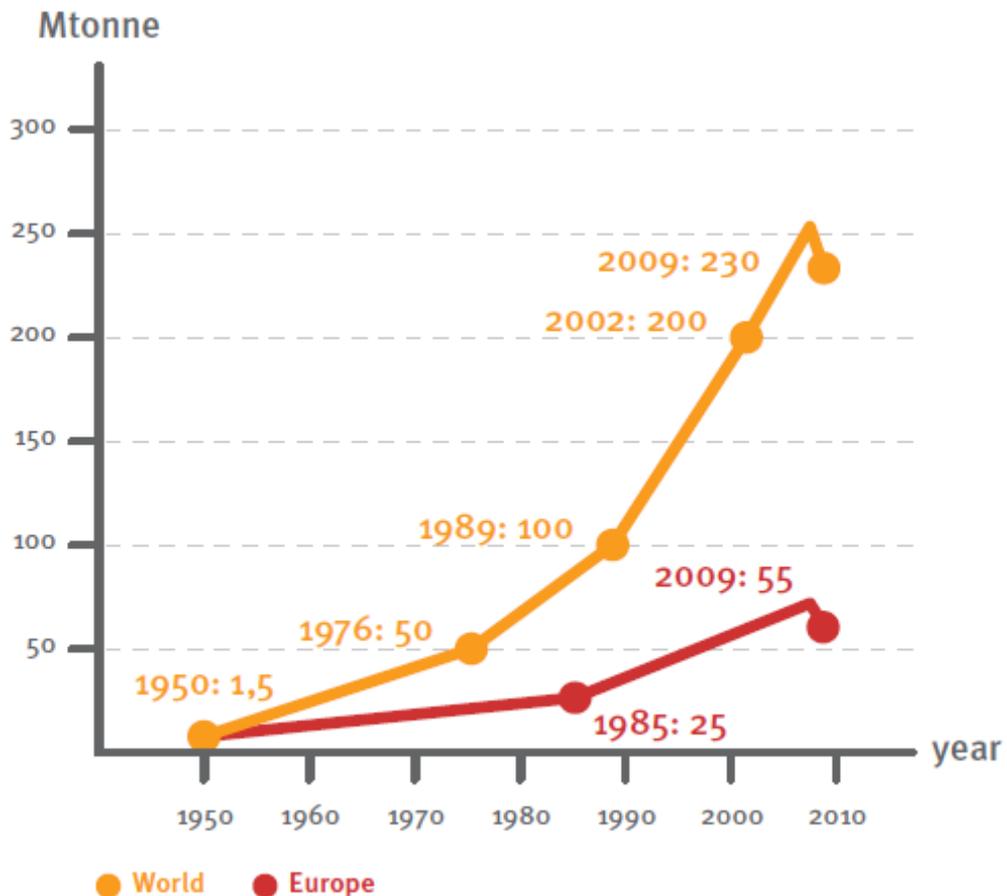
Prof. Otto Vogl, Univ. de Massachussetts (2001). *"La ciencia y tecnología de polímeros se ha desarrollado enormemente en las últimas décadas; y la producción de polímeros y plásticos continúa creciendo a un ritmo notable. Hacia fines de 2000, se produjeron en el mundo unas 200 millones de toneladas de plásticos, que consumen alrededor del 2% de toda la madera cosechada y el 5% de todo el petróleo extraído. El valor de la producción de plásticos en EE.UU se acerca a los US\$ 250.000 millones, o sea el 4% del PBI del país. Los plásticos no tienen competidores en términos de peso, facilidad de fabricación, eficiente utilización y economía. Por eso, no es de sorprenderse que últimamente la demanda educacional en ciencia y tecnología de polímeros haya aumentado en forma muy significativa."*

Principales polímeros comerciales: fechas de introducción y usos

Date	Material	Typical Use
1868	Cellulose nitrate	Eyeglass frames
1909	Phenol-formaldehyde	Telephone handsets, knobs, handles
1919	Casein	Knitting needles
1926	Alkyds	Electrical insulators
1927	Cellulose acetate	Toothbrushes, packaging
1927	Poly(vinyl chloride)	Raincoats, flooring
1929	Urea-formaldehyde	Lighting fixtures, electrical switches
1935	Ethyl cellulose	Flashlight cases
1936	Polyacrylonitrile	Brush backs, displays
1936	Poly(vinyl acetate)	Flashbulb lining, adhesives
1938	Cellulose acetate butyrate	Irrigation pipe
1938	Polystyrene	Kitchenwares, toys
1938	Nylon (polyamide)	Gears, fibers, films
1938	Poly(vinyl acetal)	Safety glass interlayer
1939	Poly(vinylidene chloride)	Auto seat covers, films, paper, coatings
1939	Melamine-formaldehyde	Tableware
1942	Polyester (cross-linkable)	Boat hulls
1942	Polyethylene (low density)	Squeezable bottles
1943	Fluoropolymers	Industrial gaskets, slip coatings
1943	Silicone	Rubber goods
1945	Cellulose propionate	Automatic pens and pencils
1947	Epoxies	Tools and jigs
1948	Acrylonitrile-butadiene-styrene copolymer	Luggage, radio and television cabinets
1949	Allylic	Electrical connectors
1954	Polyurethane	Foam cushions
1956	Acetal resin	Automotive parts
1957	Polypropylene	Safety helmets, carpet fiber
1957	Polycarbonate	Appliance parts
1959	Chlorinated polyether	Valves and fittings
1962	Phenoxy resin	Adhesives, coatings
1962	Polyallomer	Typewriter cases
1964	Ionomer resins	Skin packages, moldings
1964	Polyphenylene oxide	Battery cases, high temperature moldings
1964	Polyimide	Bearings, high temperature films and wire coatings
1964	Ethylene-vinyl acetate	Heavy gauge flexible sheeting
1965	Polybutene	Films
1965	Polysulfone	Electrical/electronic parts
1970	Thermoplastic polyester	Electrical/electronic parts
1971	Hydroxy acrylates	Contact lenses
1973	Polybutylene	Piping
1974	Aromatic polyamides	High-strength tire cord
1975	Nitrile barrier resins	Containers

Los polímeros sintéticos más importantes del punto de vista de su volumen de producción se conocen desde hace más de 60 años. Sin embargo, el aumento explosivo en la producción de polímeros sintéticos recién ocurrió después de la 2da. Guerra Mundial.

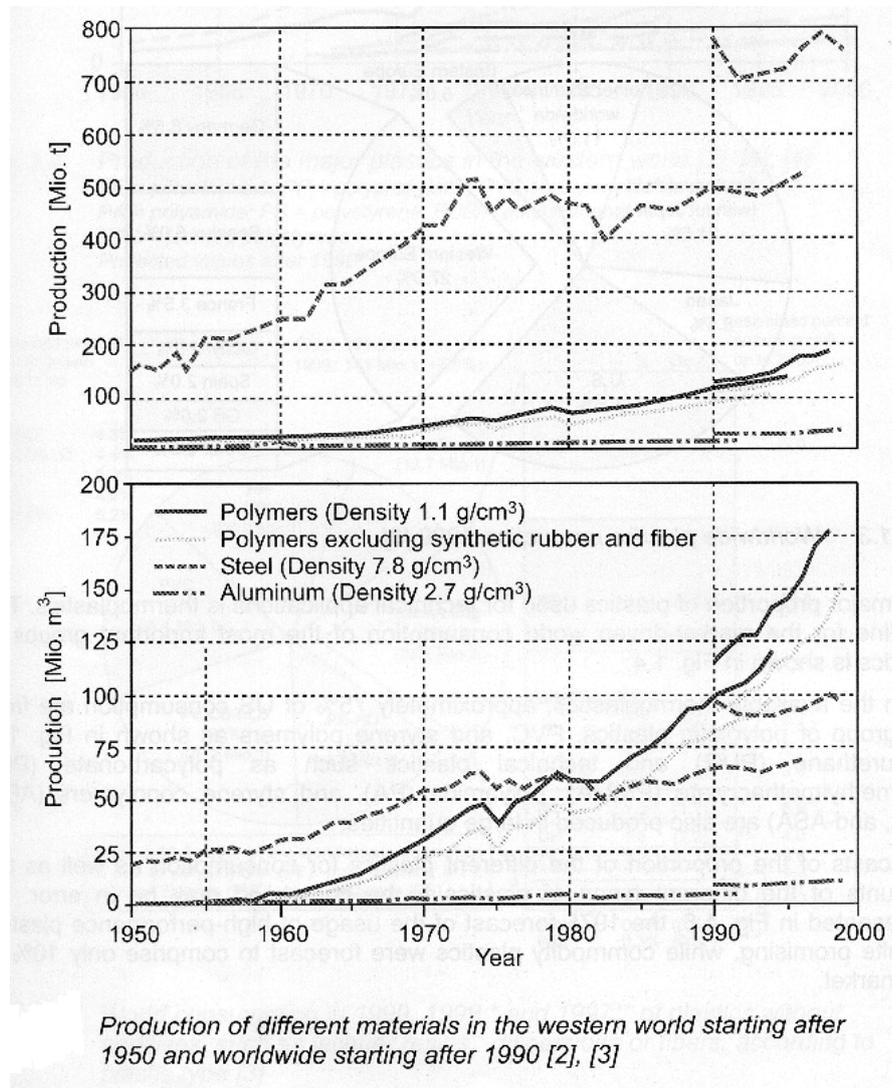
Producción Mundial de Plásticos



Hoy en día, la mayor parte de las commodities poliméricas se sintetizan en grandes plantas continuas de tecnologías bien establecidas; y la mayor parte de las investigaciones que actualmente se llevan a cabo sobre dichas commodities tienen que ver principalmente con aspectos ingenieriles (de los procesos, de los productos y de las polimerizaciones) que con las físicoquímicas asociadas.

En cambio, en la síntesis de nuevos polímeros de baja producción y alto valor agregado, los aspectos ingenieriles como la optimización energética, etc. son menos importantes, y sus desarrollos tecnológicos se continúan basando en conceptos más básicos (de química, física, y biología). Las especialidades se sintetizan en pequeñas plantas discontinuas, y en muchos casos se relacionan con aplicaciones farmacéuticas o biomédicas.

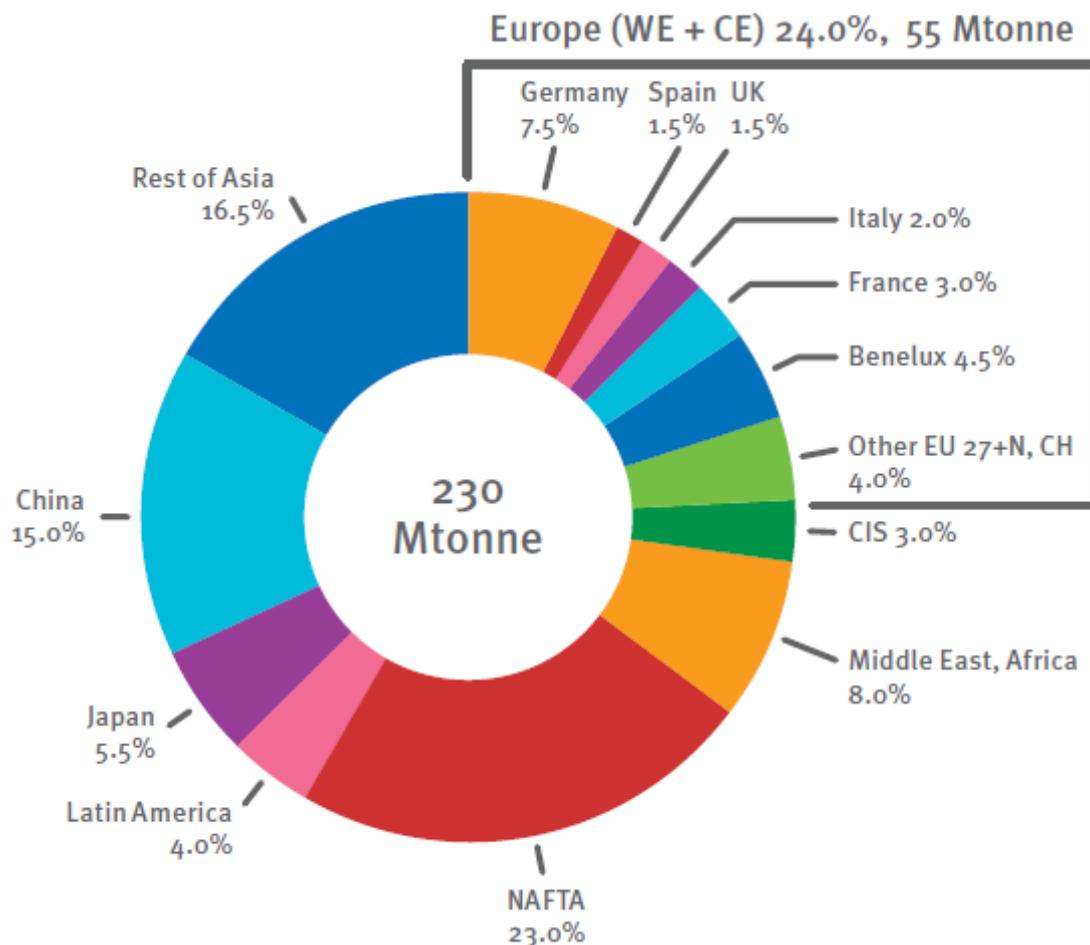
Producción mundial (en toneladas y en metros cúbicos) de los plásticos y los principales metales (acero y aluminio)



Actualmente, la producción volumétrica de polímeros supera a las producciones conjuntas de acero y aluminio.

Volumen mundial de plásticos en 2007 $\approx 251 \text{ Mm}^3$
(equivale a un cubo de 630 m de lado!).

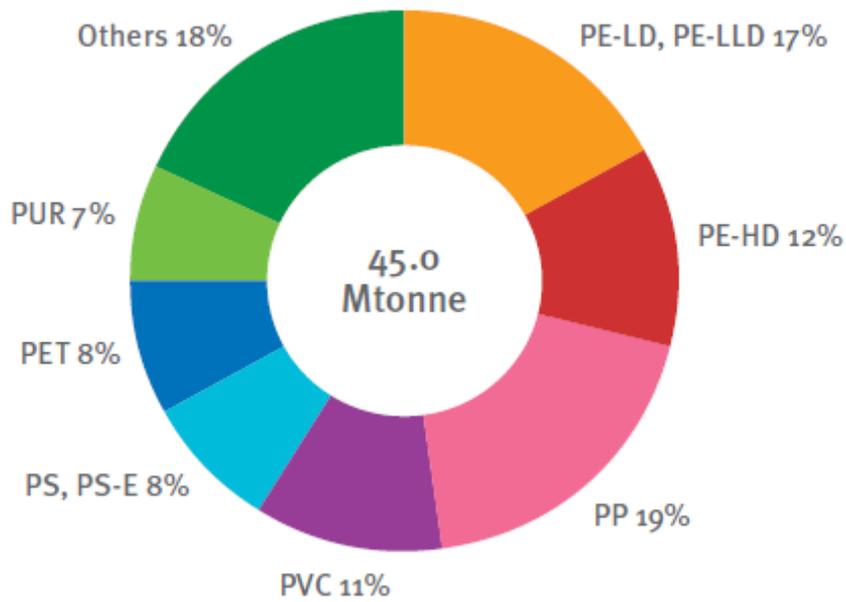
Producción Mundial de Plásticos en 2009 según Regiones



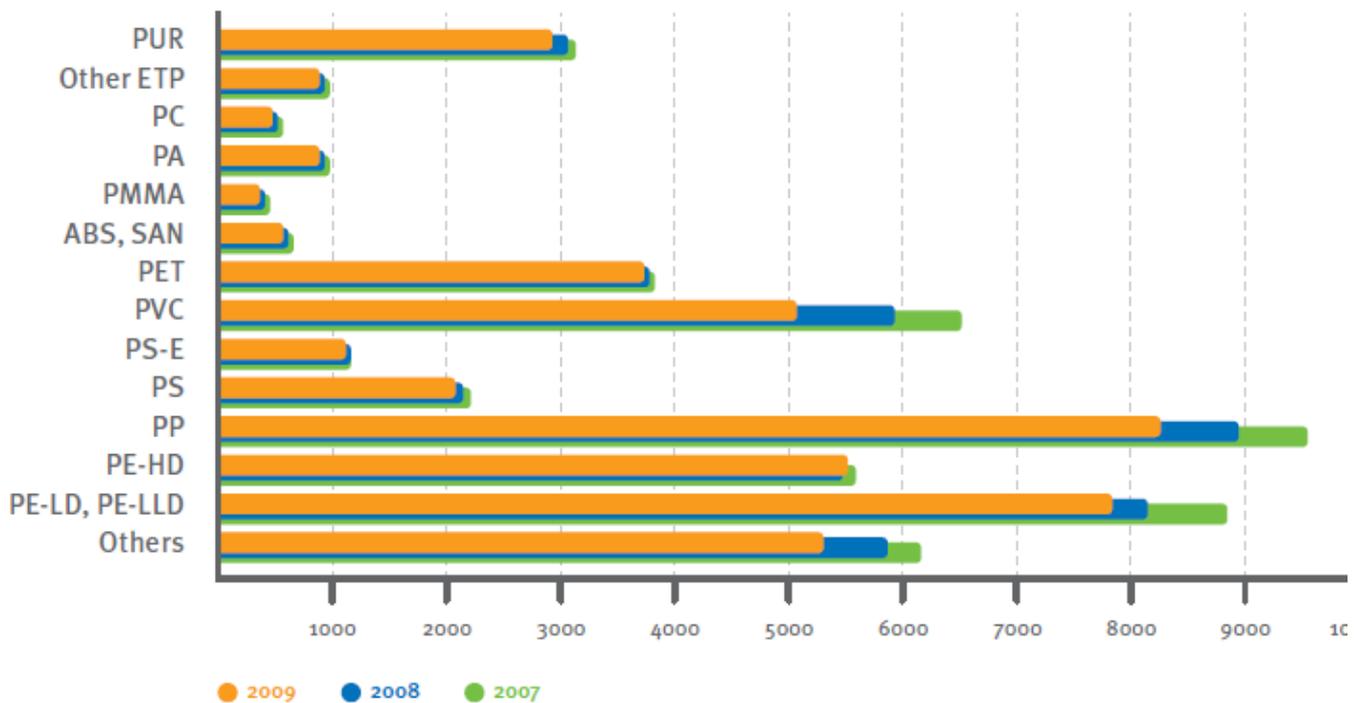
Industria del Plástico en Argentina 2007

- Producción: 1,3 Mton
- Consumo: 1,6 Mton
- Consumo per capita: 41 kg plásticos / habitante año
- Contribución al PBI: 1,1%
- Uso principal: “packaging” (45,5% del total)

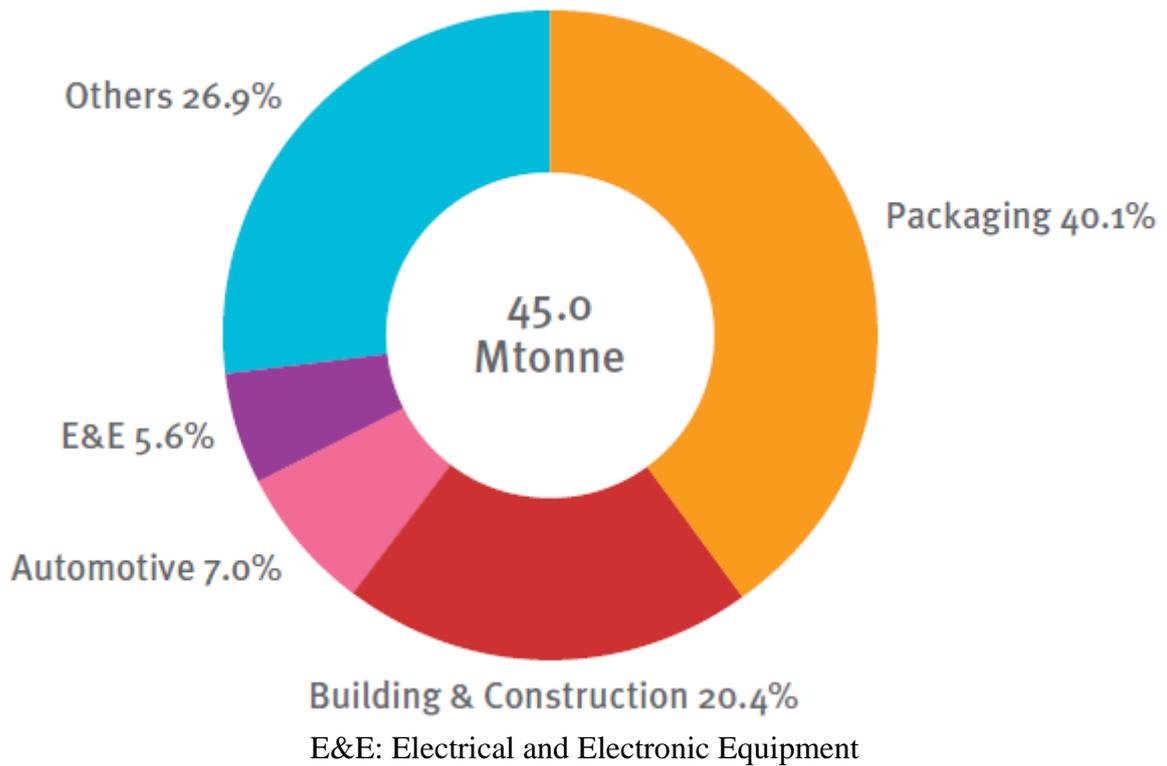
Demanda de Plásticos en Europa en 2009 según Tipo de Polímero



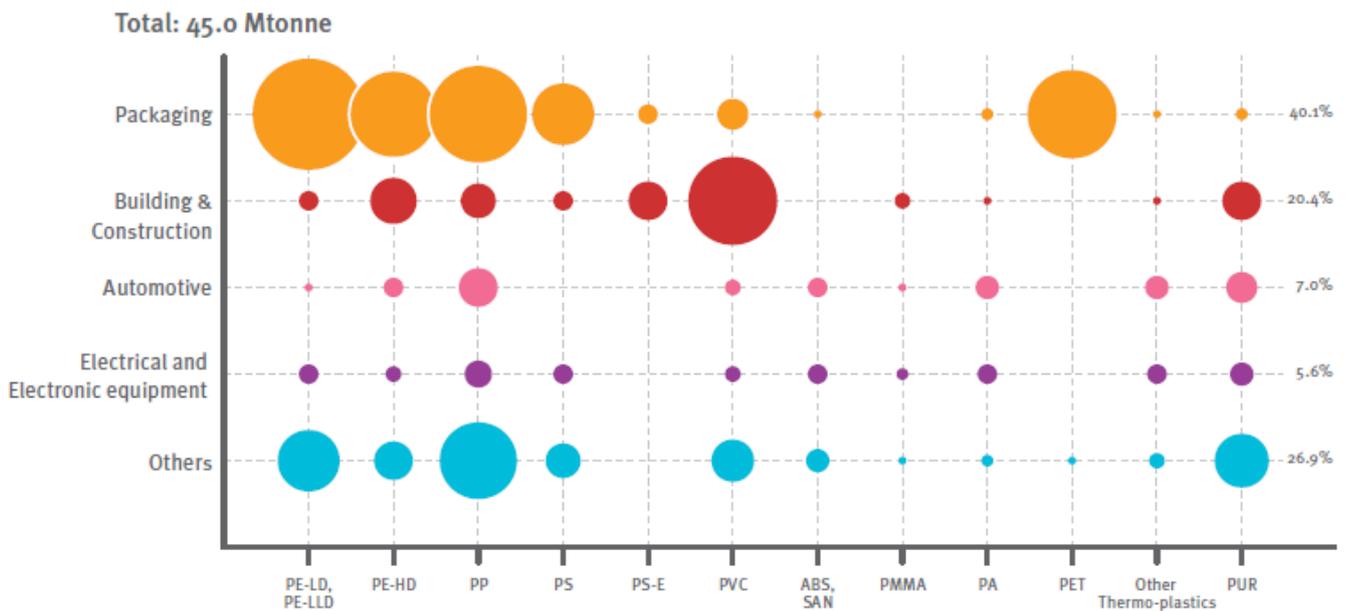
PA	Polyamide	PET	Polyethylene terephthalate
PE	Polyethylene	PUR	Polyurethane
PE-HD	Polyethylene, high density	PMMA	Polymethyl methacrylate
PE-LD	Polyethylene, low density	PP	Polypropylene
PE-LLD	Polyethylene, linear low density	PRF	Plastics Recovery Facilities
		PS	Polystyrene
		PS-E	Polystyrene, expandable
		PVC	Polyvinyl chloride
		SAN	Styrene-acrylonitrile plastic



Demanda de Plásticos en Europa en 2009 según Aplicaciones



Demanda de Plásticos en Europa 2009 según Aplicaciones y según polímero



Reciclado de Plásticos en Europa 2009

En Europa, se acumula como basura el 46% de la masa total producida, se quema como combustible el 31,5% y se se recicla el 22,5% restante.

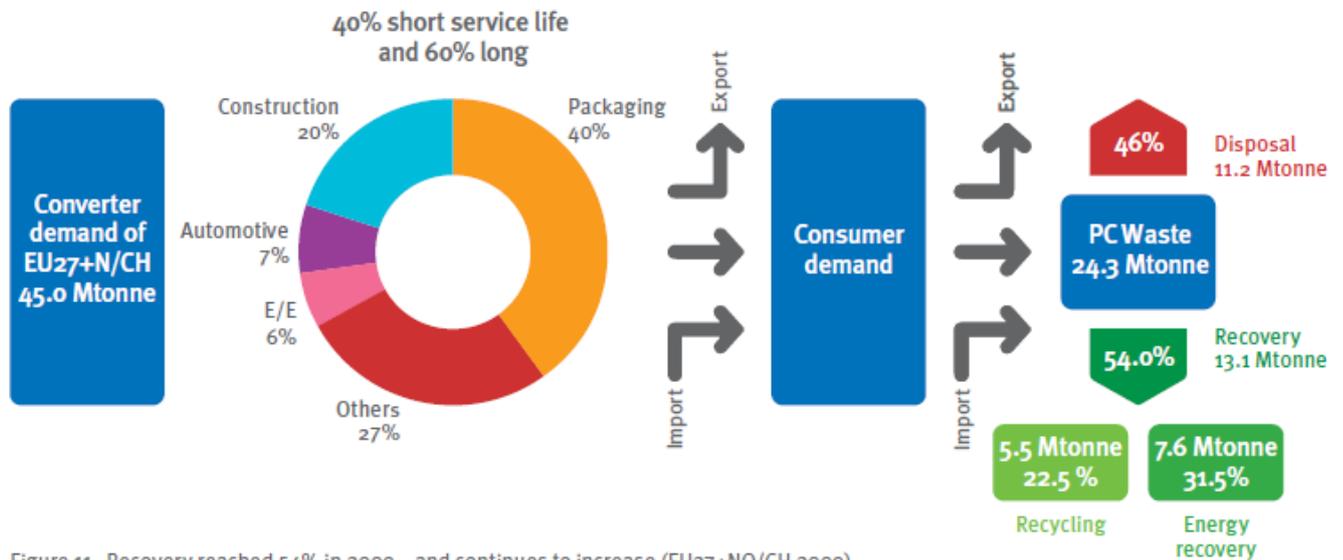


Figure 11. Recovery reached 54% in 2009 – and continues to increase (EU27+NO/CH 2009)

The 27% Others in figure 11 refers to furniture, leisure, sport and medical applications.

PC: Post-Consumer Plastic Waste

Recuperación (para combustible o para reciclo) de la basura plástica por país europeo

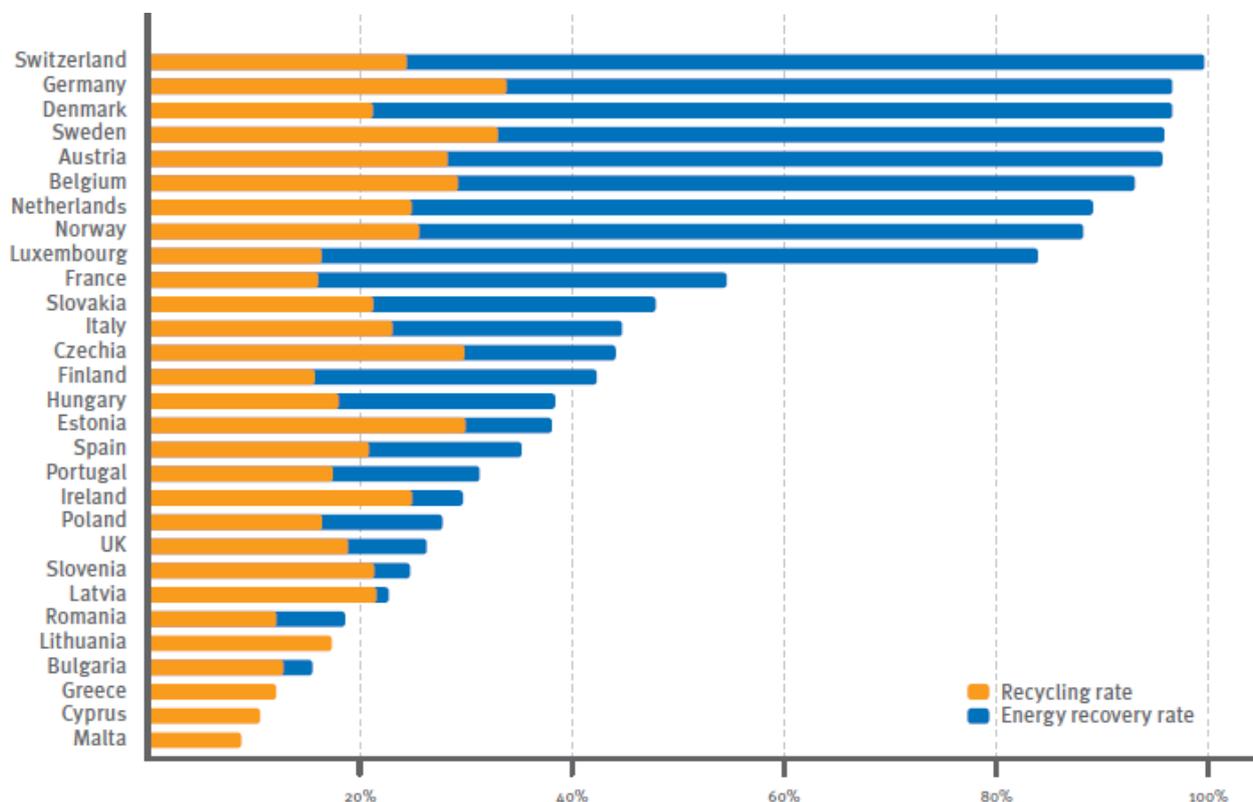


Figure 12. Total Recovery Ratio by Country 2009

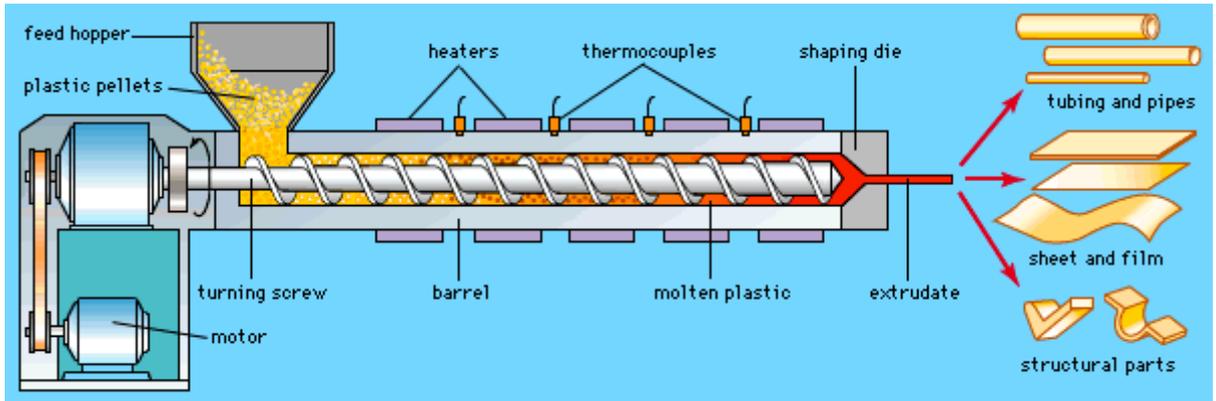
(referred to Post-Consumer Plastic Waste)

Procesamiento de termoplásticos

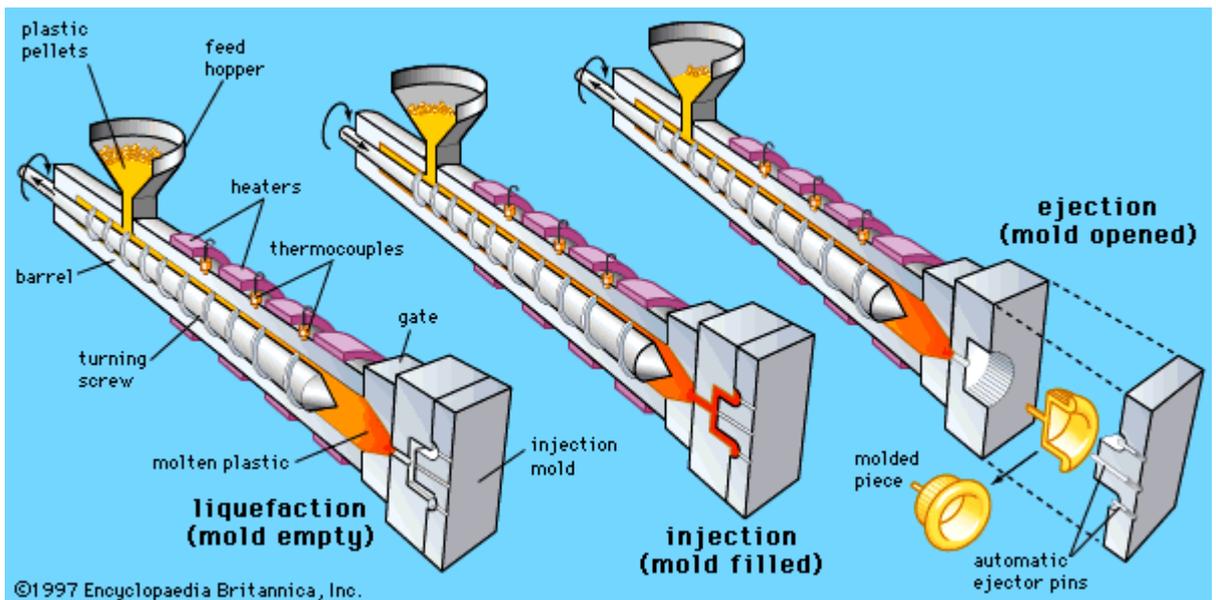
La gran éxito comercial de termoplásticos se debe a su bajo costo productivo, su baja densidad (que genera productos livianos), su capacidad aislante (del calor y la electricidad), y su facilidad y bajo costo de procesamiento como fundidos.

Principales técnicas de procesamiento

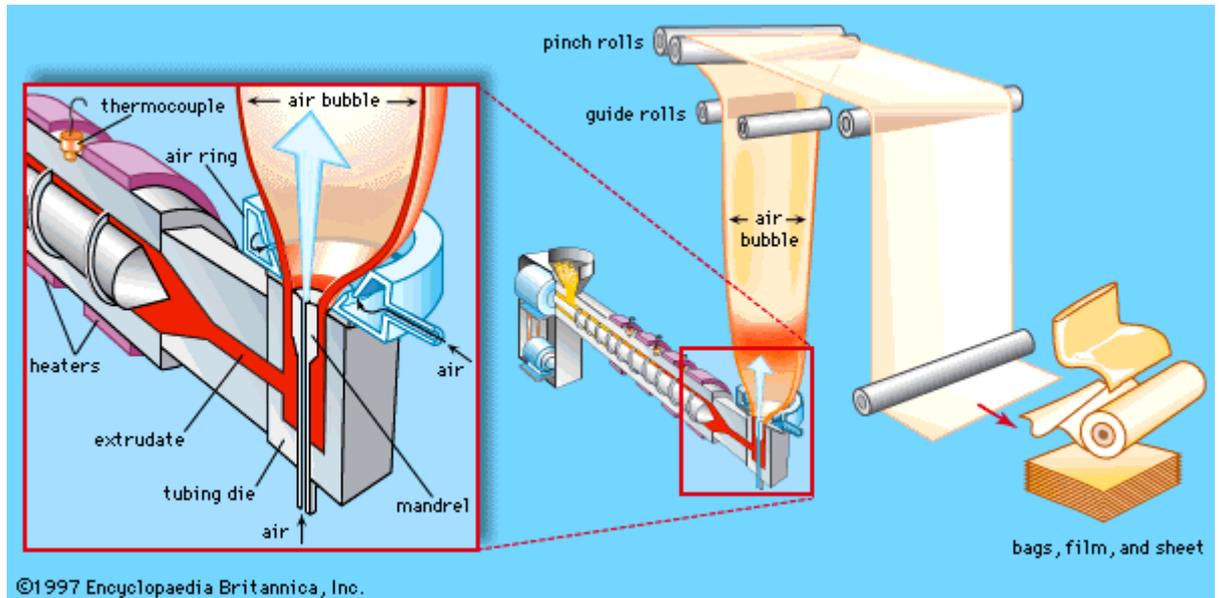
Extrusión



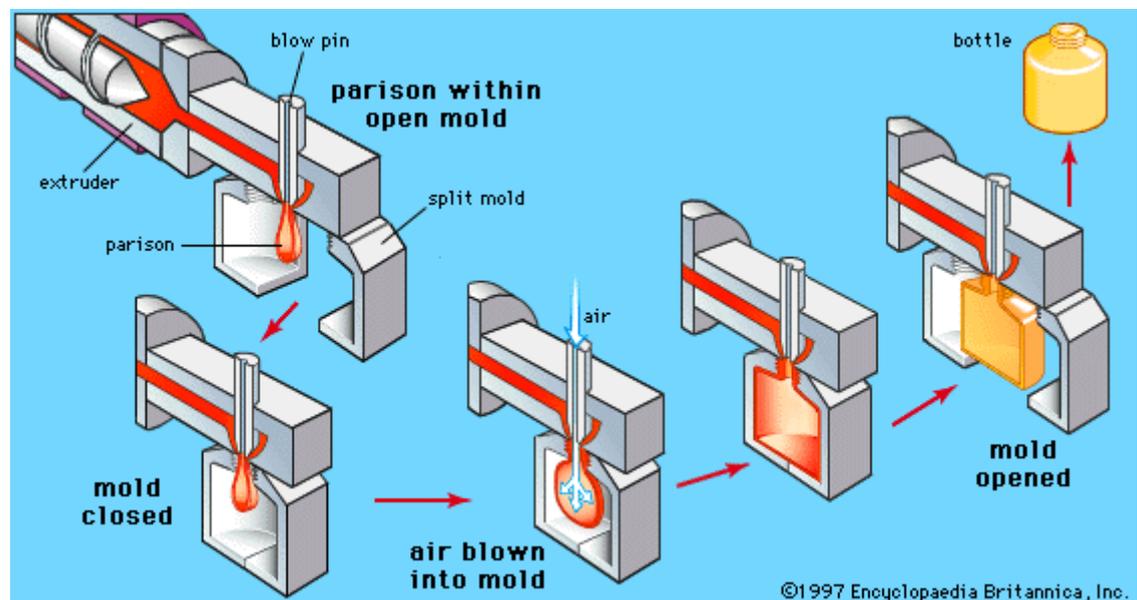
Moldeo por inyección



Soplado de "film"



Termoformado por soplado de botellas



Moldeo por compresión

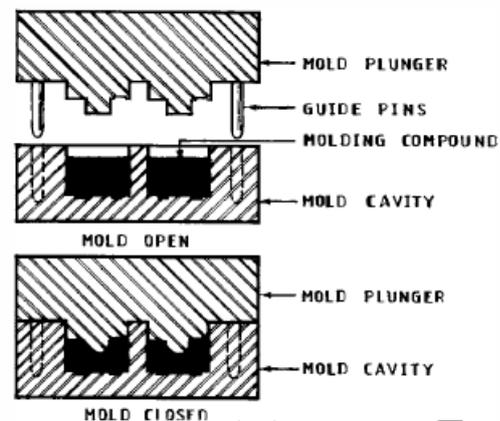


Figure 11.15 Schematic of a compression molding operation showing material before and after forming.

Materias Primas para la Producción de Polímeros via Petroquímica

El 95% de los polímeros sintéticos se obtiene a partir de materias primas obtenidas por “crackeo” con vapor (pirólisis) de hidrocarburos fósiles como el etano, propano-butano (gas licuado), nafta, gas oil, y aceite crudo. Nótese que el gas y el petróleo crudos no contienen olefinas.

Crackeo Térmico: Los hidrocarburos se calientan a 750-900 °C en ausencia de oxígeno. Los fragmentos de la reacción son radicales libres sin carga que reaccionan entre sí de diferentes maneras.

Crackeo Catalítico: Los hidrocarburos se calientan a 500-600 °C en ausencia de oxígeno y en presencia de un catalizador. Los fragmentos de la reacción están cargados positivamente, y como la T no es muy elevada pueden tanto reaccionar entre sí como degradarse.

Video sobre crackeo catalítico de parafinas

video.uni-regensburg.de:8080/ramgen/Fakultaeten/Chemie/Org_Chemie/Demonstrationsexperimente/crack.rm

Paraffins are composed of hydrocarbons containing up to 40 carbon atoms connected in straight chains (normal paraffin) or ramified (iso-paraffin) or chains with a cycle at the end (cyclo-paraffin). Such chains are called alkanes. To crack them, paraffin is heated with a bead catalyst. Short chained hydrocarbons are formed - saturated and unsaturated hydrocarbons. Also the colorless gas released contains alkenes, which are shorter carbon chains than alkanes and have a double carbon bond. Alkenes turns bromine solution from red-brown to colorless.

When heating paraffin with a bead catalyst, liquid and gaseous products, burning with a bright flame, are produced. The catalyst turns dark and becomes black finally. Both, the liquids and the gases decolorize bromine water.

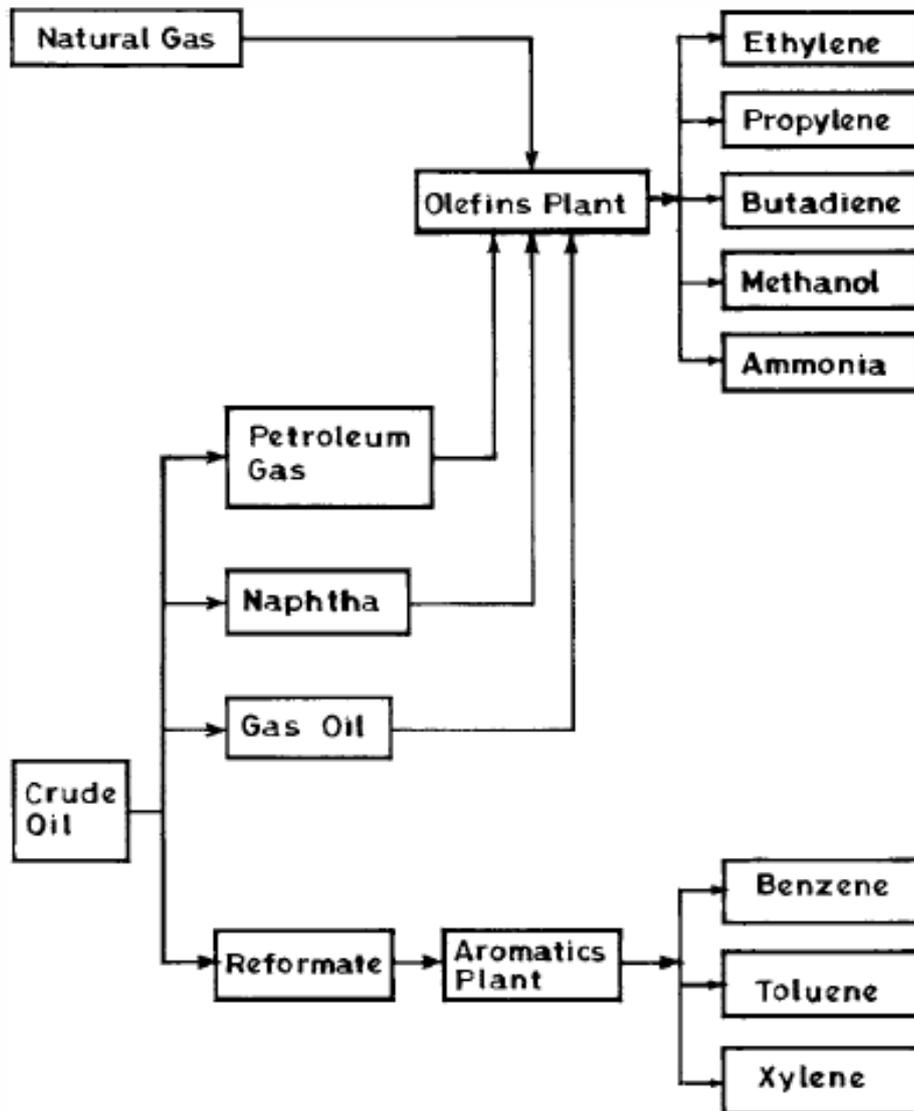
📺 Video clip (Download RealPlayer .rm file)

$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HBrO} + \text{HBr}$
(with the equilibrium is significantly shifted to the left).

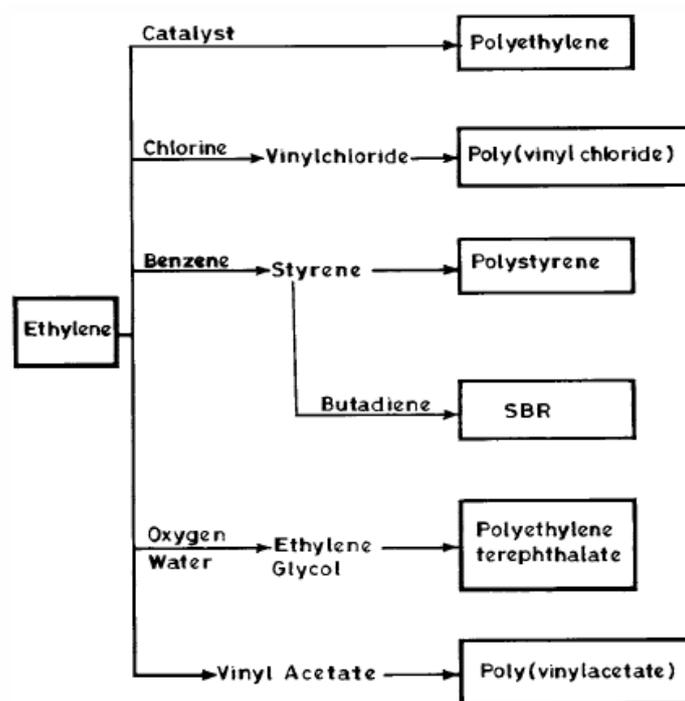
$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{Br}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{BrCH}_2\text{Br}$



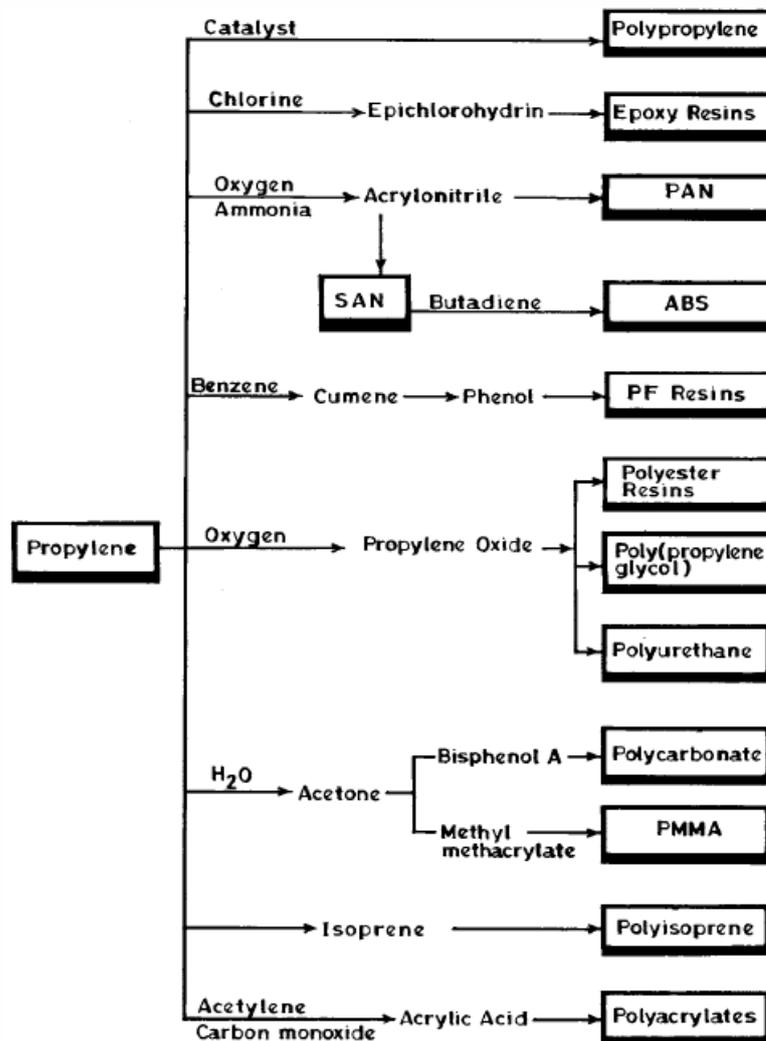
Productos petroquímicos básicos obtenidos a partir del petróleo y del gas



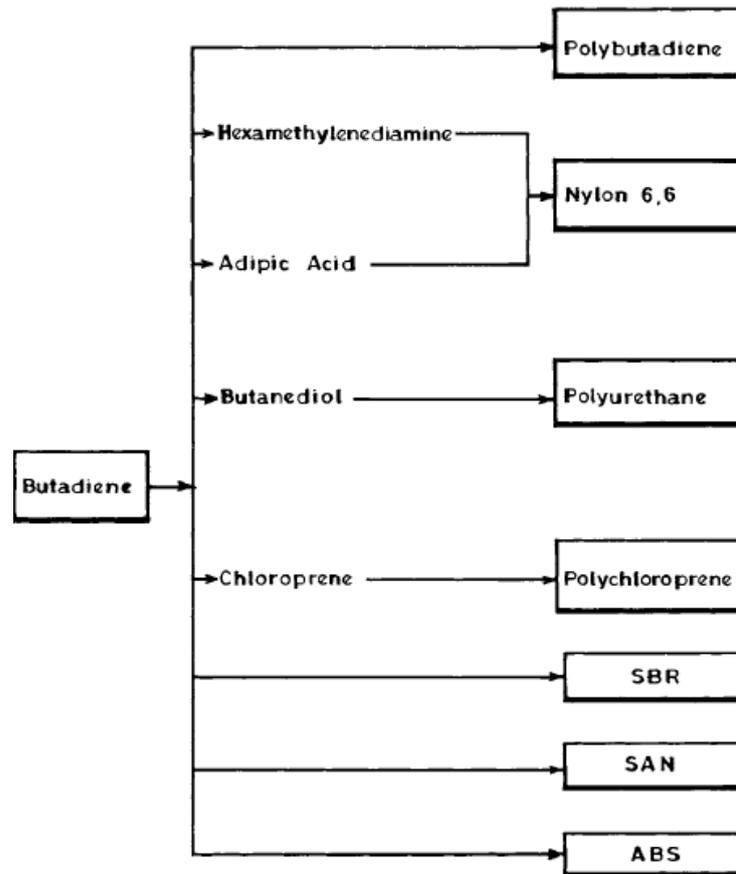
Polímeros del Etileno



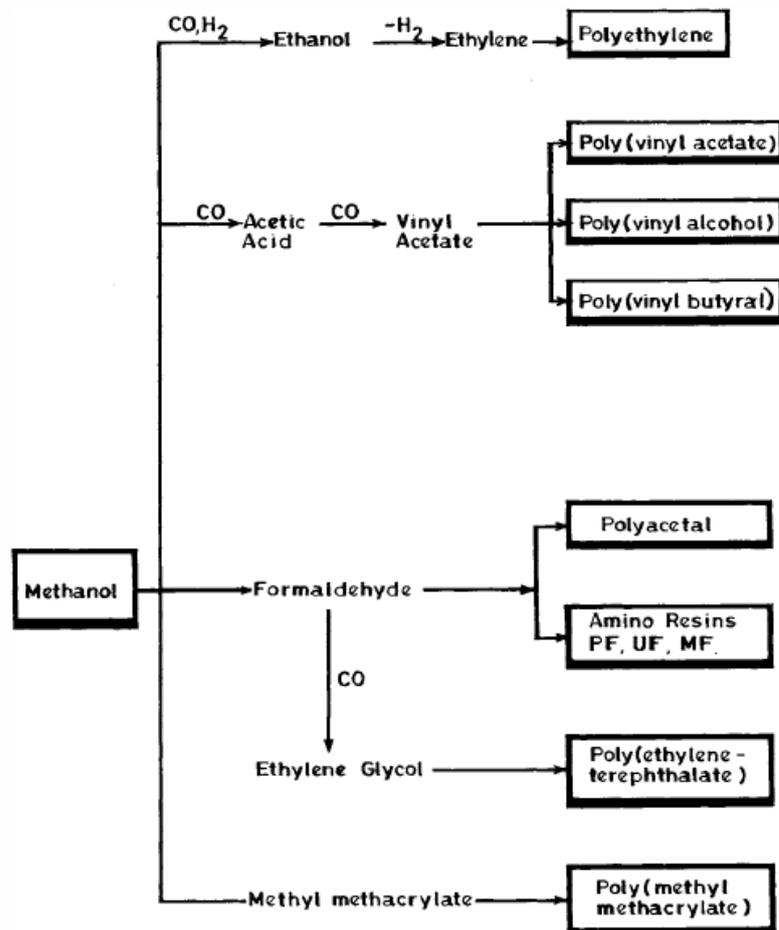
Polímeros del Propileno



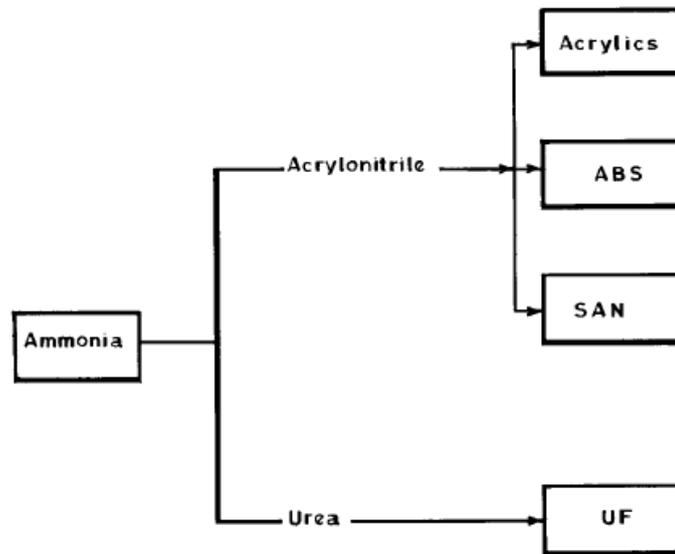
Polímeros del Butadieno



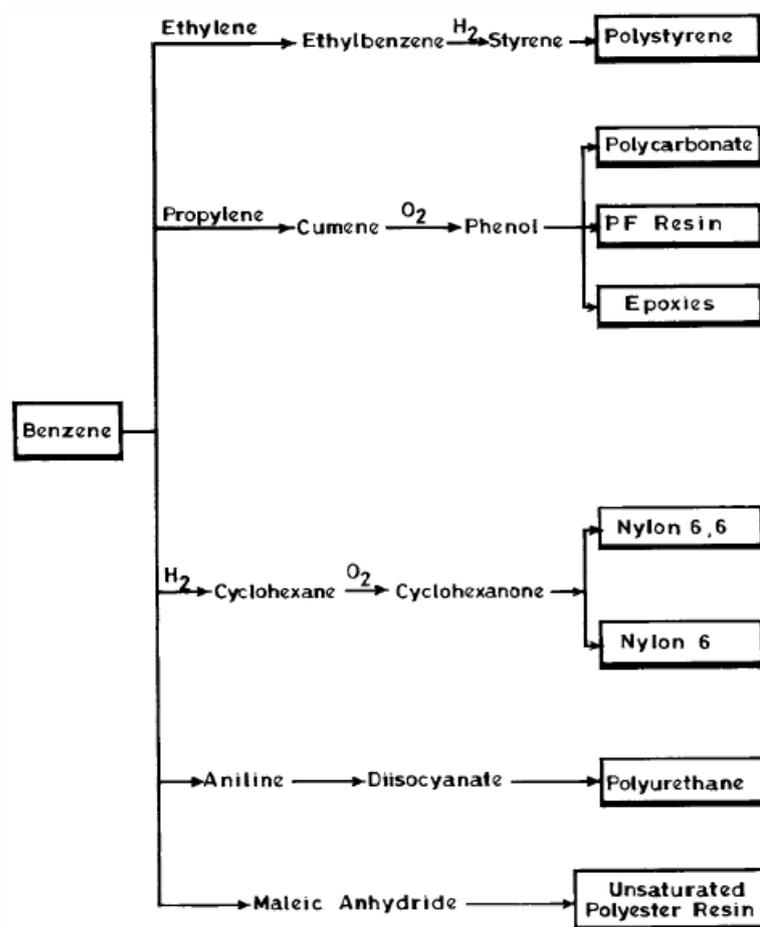
Polímeros del Metanol



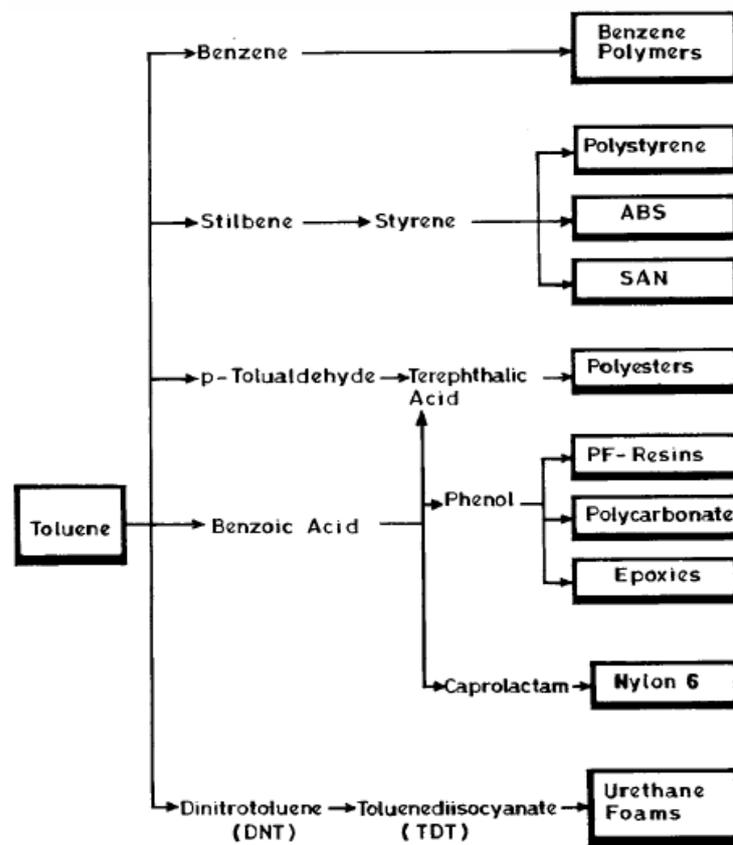
Polímeros del Amoníaco



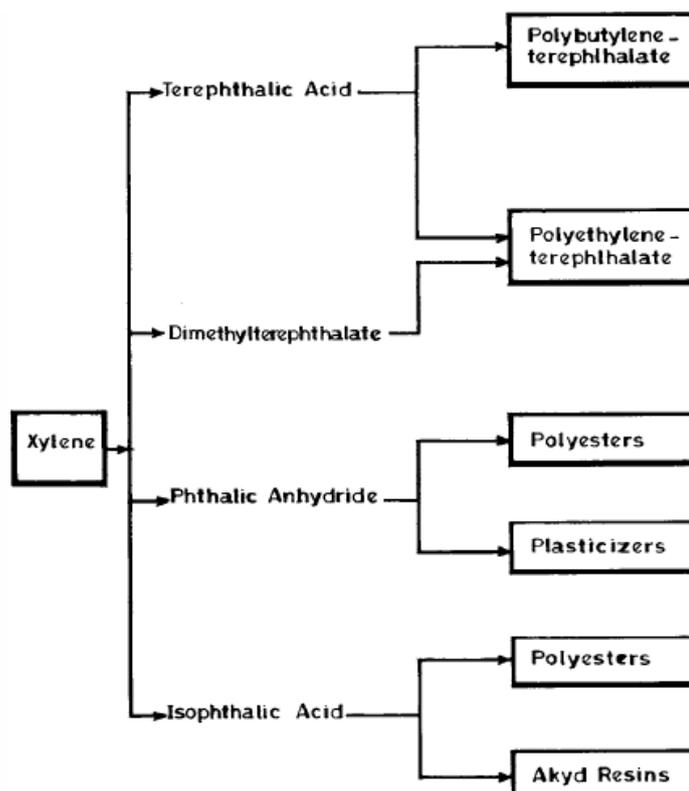
Polímeros del Benceno



Polímeros del Tolueno



Polímeros del Xileno



BIOPOLÍMEROS de ORIGEN VEGETAL como ALTERNATIVA a la VÍA PETROQUÍMICA

Biopolímeros: son polímeros producidos por organismos vivos. Según los tipos de monómeros equivalentes y sus estructuras, se clasifican en:

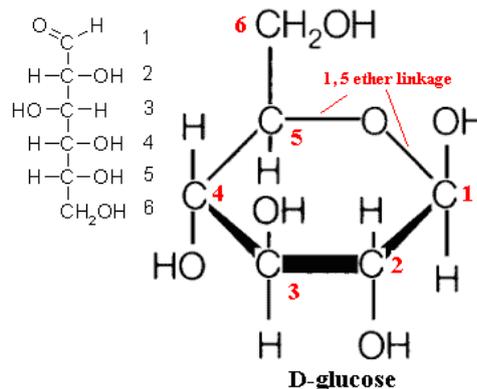
- **Polinucleótidos:** poseen masa molar muy alta y están formados por 13 tipos de monómeros nucleicos.
- **Polipéptidos:** de M relativamente baja, y compuestos por aminoácidos.
- **Polisacáridos:** polímeros bastante lineales con estructura de carbohidratos.

A diferencia de los polinucleótidos y polipéptidos, los polisacáridos son polidispersos en sus masas molares.

La Celulosa

Es el compuesto orgánico y biopolímero más abundante de la naturaleza (constituye el 33% de todo el material orgánico de las plantas). La madera y el algodón contienen respectivamente 50% y 90% de celulosa. Es insoluble en agua y el material estructural de todas las plantas superiores.

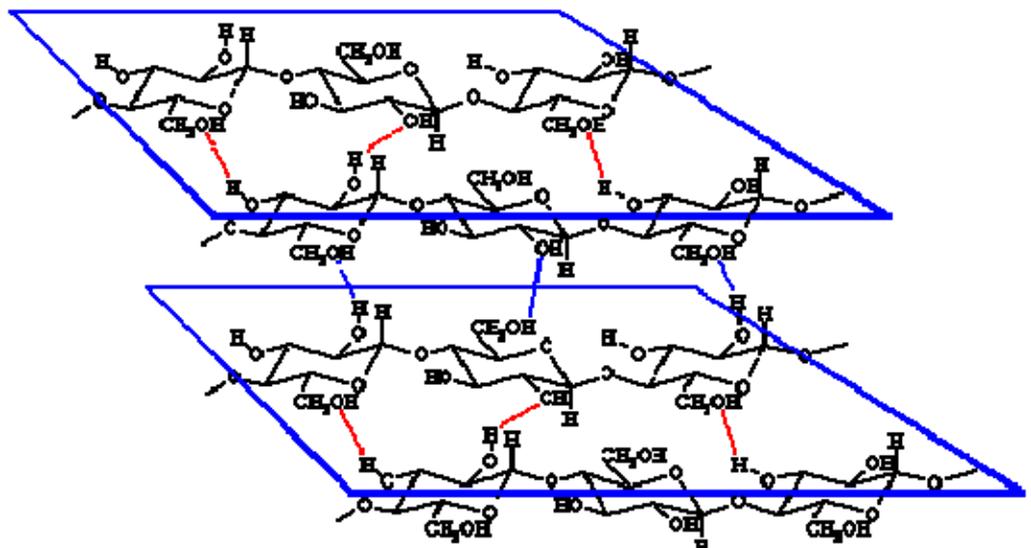
Como la mayoría de los polisacáridos, es un derivado de la D-glucosa:



Molécula de celulosa: contiene entre 10.000 y 15.000 unidades de D-glucosa.

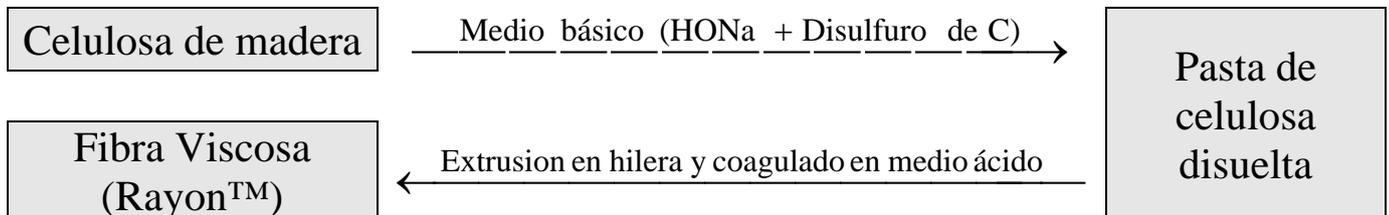
Las cadenas de la celulosa son lineales y rectas.

Se asocian entre sí por puentes H, y forman estructuras cristalinas laminares.

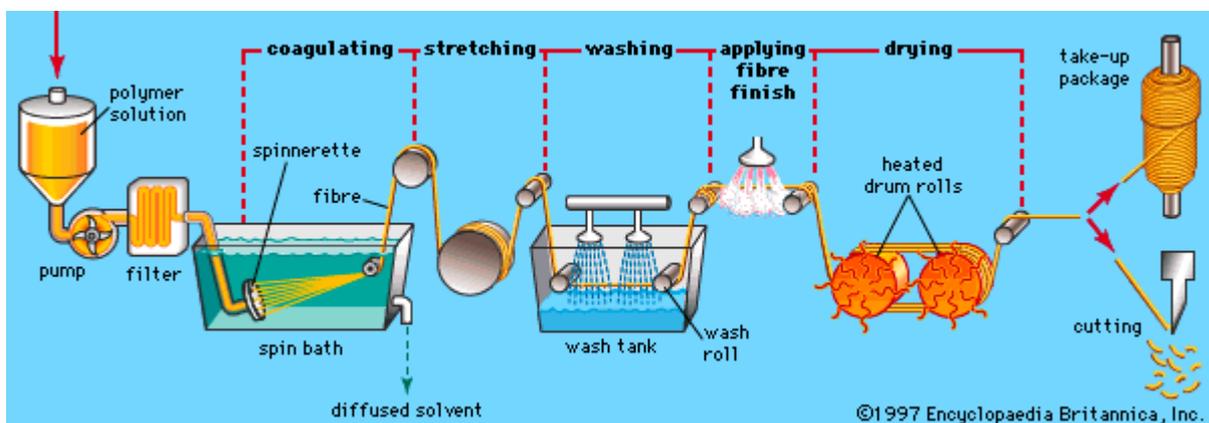


Por modificación química de la celulosa, desde el S XIX se fabrican materiales derivados como el celuloide o el rayon. La película de celuloide para cine (nitrato de celulosa plastificada con alcanfor) se inventó en el S XIX, mientras que el 1er polímero totalmente sintético se produjo en el S XX.)

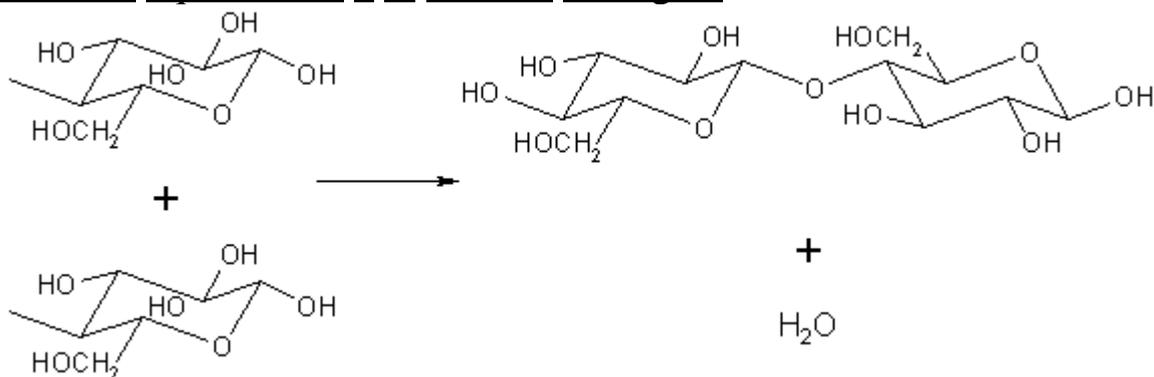
- Obtención del rayon:



Obtención del hilo de rayon por hilado húmedo (“wet spinning”):



Formación del dímero de la celulosa (la celobiosa) mediante una reacción de condensación equivalente a la síntesis biológica:



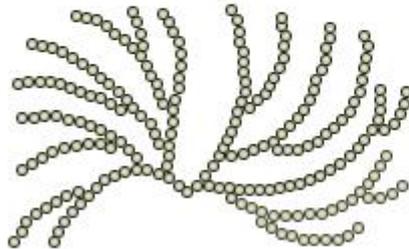
Otros polisacáridos importantes (para almacenaje energético)

- Almidón (“starch”, en plantas). Consta de:
 - 20-30% Amilosa (molécula lineal pero de estructura helicoidal) y
 - 70-80% Amilopectina (altamente ramificada)

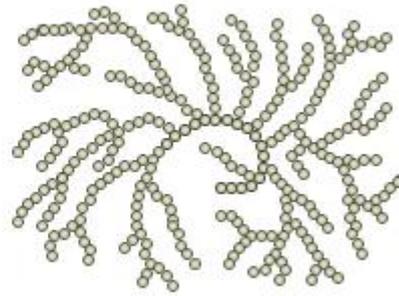
- Glucógeno (“glycogen”, moléculas similares en animales).



Amylose

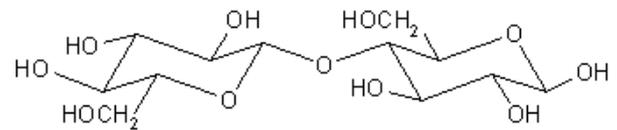


Amylopectin



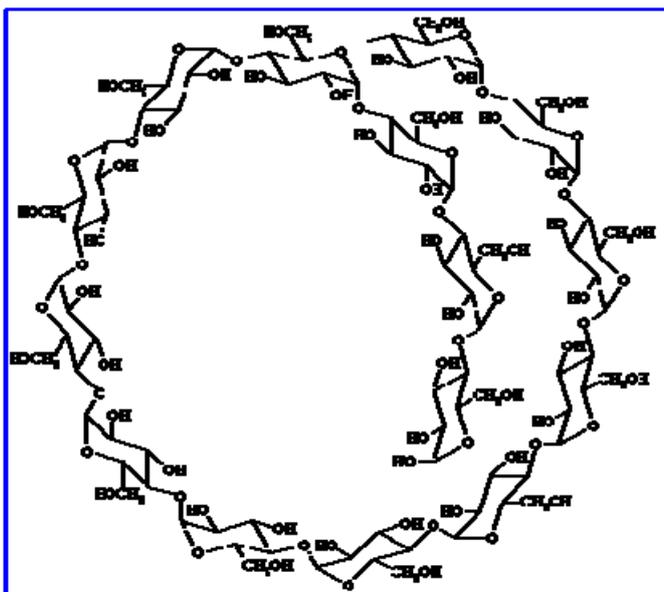
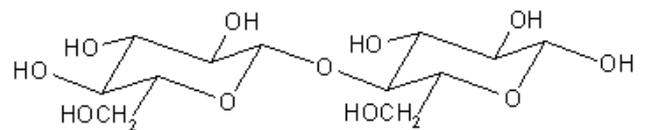
Glycogen

cellobiose dimer (two glucose units in cellulose)

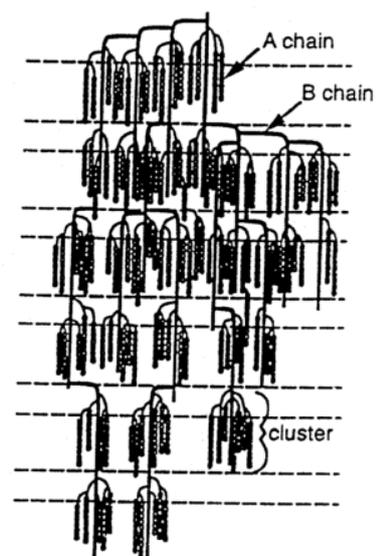


Celobiosa vs. maltosa (dímero de la almidosa y la amilopectina)

maltose dimer (two glucose units in starch)



Amilosa: de menor masa molar, conformación helicoidal, e insoluble en agua

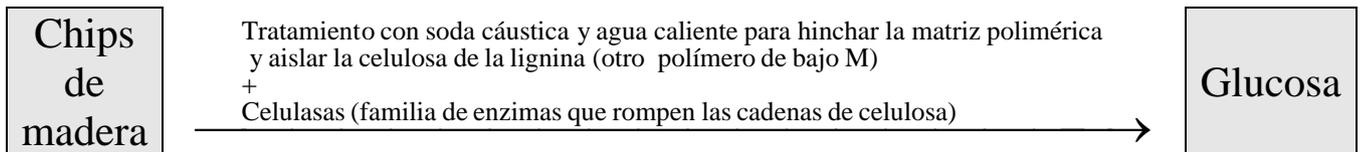


Amilopectina: de muy alta masa molar, e hidrosoluble.

Obtención de plásticos (poliésteres) a partir de la celulosa

- Primero, se emplean microorganismos para depolimerizar a biopolímeros vegetales como la celulosa.
- Luego, se emplean otros microorganismos para sintetizar poliésteres a partir de la glucosa + aceites vegetales.

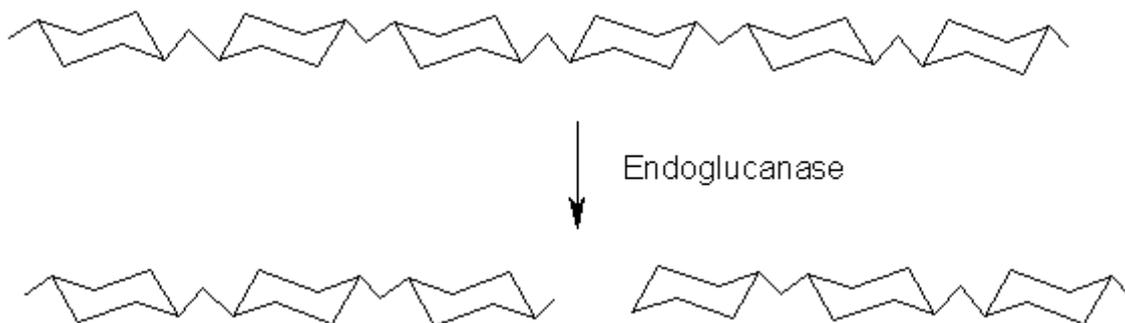
1ra Etapa: Depolimerización de la celulosa



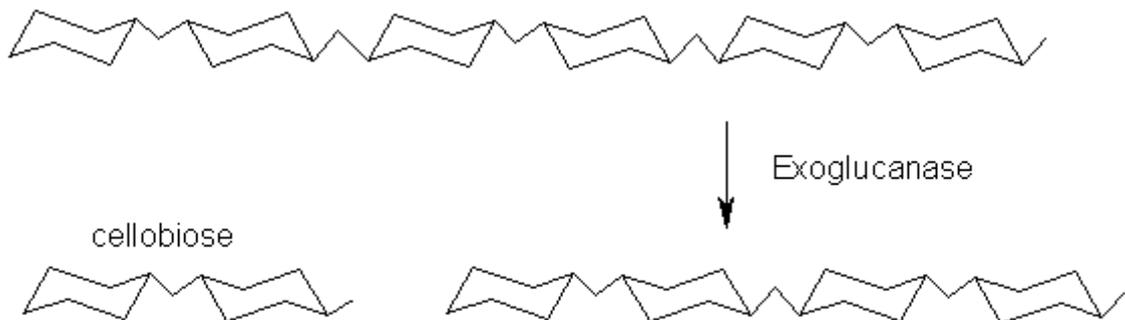
Se requieren 3 tipos de celulasas que son producidas por bacterias que viven en los estómagos de vacas y termitas, y en algunos hongos. Una especie de estos hongos (*Trichoderma reesei*) fue modificada por ingeniería genética para incrementar la producción de celulasas.

Reacciones de las celulasas:

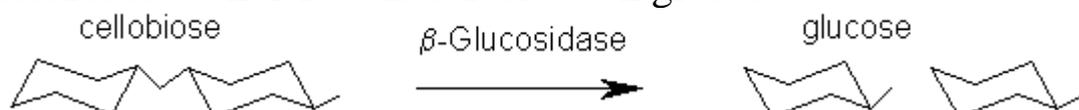
1) **Endoglucanasa:** corta a las cadenas por la mitad:



2) **Exoglucanasa:** corta los extremos de cadena en unidades de celobiosa:



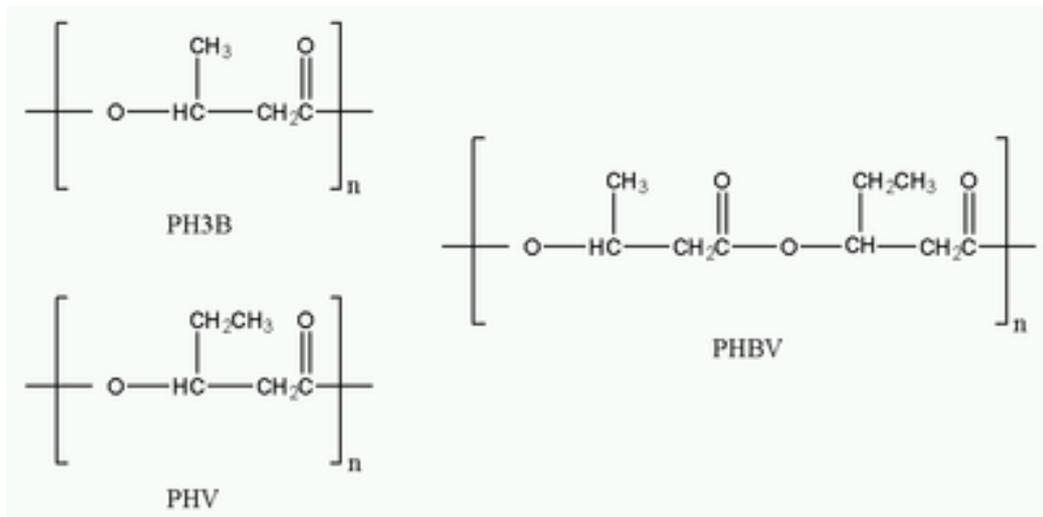
3) **β -glucosidasa:** convierte a la celobiosa en glucosa:



2da Etapa: Obtención de poliésteres *via* microbiológica

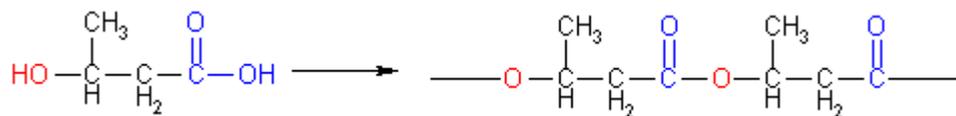
En condiciones de “stress” fisiológico, algunos microorganismos como *Ralstonia eutrophus* or *Bacillus megaterium* almacenan alimentos en sus células en forma de poliésteres. Son “polímeros de condensación” como la celulosa, pero con propiedades más parecidas al PE.

- Polihidroxibutirato (poli-3-hidroxibutanoato) o PHB
- Polihidroxivalerato (poli-3-hidroxipentanoato) o PHV
- Polihidroxibutirato/valerato o PHBV

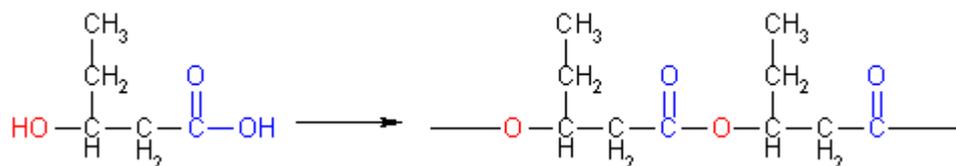


Reacciones de condensación equivalentes:

- PHB:



- PHV:



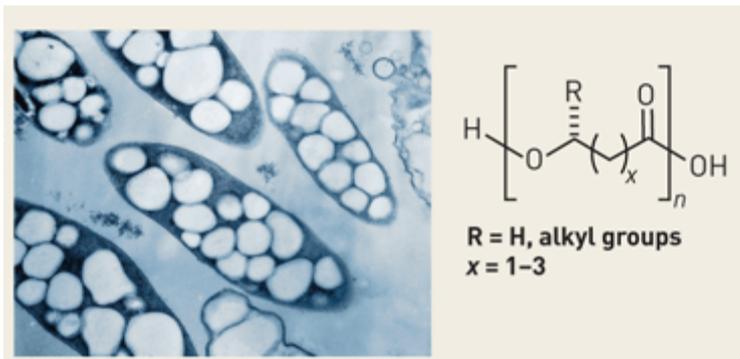
Mediante ingeniería genética, se ha transferido la capacidad productora de estos polímeros a *Escherischia coli* y a plantas superiores. Teóricamente sería posible modificar a grandes productoras de almidón como la papa, para que produzcan PHB y PHV.

Primer producto comercial: botella para shampoo biodegradable producida en Alemania en 1990. In 1994, se produjeron 300.000 kg/año (contra 85.000 millones kg/año de PE).

Son polímeros biodegradables, ideales para sustituir a materiales difíciles de reciclar como pañales descartables o elementos sanitarios.

También, estos poliésteres naturales generan productos de degradación no tóxicos. Por ello, son "biocompatibles" y pueden emplearse en aplicaciones biomédicas.

Precio in 1996: 10 veces más caro que el PP. Además, el costo energético para la producción de estos biopolímeros es mayor que para la producción de materiales petroquímicos equivalentes como el PE.



“Bioplásticos”

Se llaman así los plásticos obtenidos a partir de materias primas renovables; p.ej.: PE “verde” (obtenido a partir de etanol) o PLA (obtenido a partir de ác. láctico).

