

Le formulazioni nell'industria chimica

di Stefano Peratello e Giuseppe Libassi

Nella preparazione dei formulati si concentrano le competenze di filiera tipiche dei processi manifatturieri ed industriali. Tali competenze devono essere supportate da profonde conoscenze di base dei fenomeni chimico-fisici e dalla capacità di comprendere e prevedere le interazioni, le eventuale sinergie, dei componenti la miscela. La tecnica formulativa trova applicazione, non solo nella messa a punto di "prodotti finiti", ma talvolta anche nella sintesi chimica. In diversi casi l'approccio formulativo è in grado di portare a risultati innovativi ed inaspettati.



Figura 1 - I formulati nell'uso quotidiano

Nella maggior parte dei casi in cui viene utilizzato il termine "prodotto chimico" si sta in realtà indicando un "formulato" ovvero, una miscela di due o più prodotti chimici. Quasi quotidianamente ciascuno di noi ha a che fare con formulati, come ad esempio i combustibili per autotrazione, i cosmetici, i detersivi, i farmaci ecc. (Figura 1). Questi esempi rendono idea dell'importanza che la tecnica formulativa ha nell'ambito della chimica industriale. La formulazione è stata considerata da sempre una scienza minore, forse a causa delle difficoltà di razionalizzare in precise regole ciò che gli esperti sapevano mettere in pratica per ottenere i risultati desiderati. Nella maggior parte dei casi il fattore critico di successo era l'esperienza di tecnici accumulata in anni e anni di esperimenti [1]. Tale patrimonio conoscitivo si è sviluppato ed è rimasto, in gran parte anche oggi, confinato in ambito industriale.

Le motivazioni che spingono verso l'utilizzo delle formulazioni sono le più svariate; in un gran numero di casi, in particolare quando si considera un manufatto composto da più ingredienti, risulta evidente come la formulazione di questi ultimi sia l'unico modo per ottenere le proprietà desiderate.

Nella trattazione seguente verranno prese in considerazione le formulazioni intese come specialità chimiche, che non necessariamente danno luogo ad un manufatto, e che, nella maggior parte dei casi, esse stesse sono un ingrediente utilizzato in un processo produttivo complesso.

Nel campo delle specialità chimiche la tecnica formulativa offre, in termini di tempi e costi, un vantaggio enorme. Gli stadi attraverso i quali si sviluppa il processo razionale che guida l'attività di ricerca per nuove specialità consiste:

- nell'individuare il problema tecnico;
- decodificarlo in termini di proprietà di base;
- ipotizzare possibili soluzioni con strutture chimiche di riferimento provviste di proprietà note;
- progettare nuove strutture chimiche dotate di proprietà migliorate o totalmente nuove.

S. Peratello, G. Libassi, Lamberti SpA - Albizzate (VA).
stefano.peratello@lamberti.com

Quest'ultima è una fase molto costosa e richiede tempi generalmente lunghi, senza contare che, anche in caso di successo, per specialità chimiche nuove occorre anche superare il vaglio dei test eco-tossicologici ed ottemperare alle normative per la libera circolazione delle merci nelle varie aree geografiche. Allora, industrialmente possiamo rispondere alle nuove esigenze di mercato ed alle problematiche di processo attraverso due approcci:

- utilizzo di ingredienti chimici già disponibili, ricercando le proprietà desiderate tramite la formulazione che sfrutta sinergie conosciute o impreviste;
- sintesi di nuove strutture che soddisfano alle condizioni di comportamento richieste.

Come è facile immaginare, spesso la sintesi di un prodotto chimico, capace di soddisfare tutta una serie di proprietà applicative è una via lunga e difficile e, anche qualora fosse possibile, avrebbe, per l'industria media, un costo difficilmente sopportabile. Per tali ragioni l'approccio formulativo risulta maggiormente adeguato. In ogni caso, in quasi tutte le sue manifestazioni industriali, il "prodotto chimico" passa, prima o poi, attraverso lo stadio formulativo. Si pensi ad esempio all'industria farmaceutica. Se da un lato il "principio attivo" può essere una singola molecola chimica, è altrettanto vero che il farmaco che arriva sul mercato è stato necessariamente formulato per farlo diventare una pastiglia, una soluzione iniettabile o uno sciroppo al sapore di frutta. In campo industriale quindi, ed in particolare in alcuni settori, la formulazione è stata applicata in modo esteso ed ha raggiunto livelli estremamente sofisticati.

Classificazione

Le formulazioni sono miscele stabili di ingredienti chimici opportunamente combinati secondo un metodo di preparazione ed una composizione per l'ottenimento delle proprietà comportamentali desiderate. Secondo una classificazione generalmente accettata i formulati possono essere suddivisi nelle categorie sotto riportate:

- 1) miscele omogenee: soluzioni liquide, solidi ottenuti da solidificazione di miscele fuse;
- 2) miscele eterogenee liquide caratterizzate da una fase continua ed una fase dispersa: emulsioni (dirette e inverse), dispersioni di solidi;
- 3) miscele eterogenee solide complesse: granuli rivestiti, microincapsulati.

Un'attenzione particolare merita la formulazione quando una miscela di più ingredienti chimici viene sottoposta ad una reazione chimica. Esistono casi dove i componenti della miscela iniziale non sono tutti necessariamente reagenti.

La presenza di alcune sostanze, nel formulato di sintesi, consente di pilotare la reazione verso un prodotto piuttosto che un altro. Esempi di questo tipo si possono trovare nella chimica dei polimeri [2] ed inorganica [3].

Presupposti per il dominio della formulazione

La pratica si basa sul metodo empirico che prevede:

- a) la selezione degli ingredienti ritenuti utili direttamente o tramite sinergie;
- b) la disponibilità di uno o più sistemi di verifica delle proprietà desiderate (e spesso è lo stesso frammento del processo manifatturiero nel quale si vuole intervenire, identificato come valutazione applicativa);
- c) un metodo di preparazione dei formulati da applicare alle combinazioni più o meno sistematiche degli ingredienti.

Questo approccio è ancora oggi largamente utilizzato in campo industriale. Potenti strumenti sono oggi disponibili e utilizzabili in questo settore; la chemiometria, le tecniche statistiche di analisi della varianza multifattoriale e quelle di progettazione degli esperimenti sono molto utili nel ridurre tempi e costi del processo di messa a punto dei formulati e per cercare di ottenere il massimo risultato possibile.

Naturalmente per poter affrontare e sviluppare il tema della formulazione è necessario possedere nel dettaglio la conoscenza dei meccanismi chimici e chimico-fisici che stanno alla base del problema tecnico su cui si deve intervenire. Questo consente di poter stabilire una correlazione fra il comportamento del formulato e la sua composizione.

La padronanza di queste conoscenze consente inoltre di poter modellare il fenomeno con un duplice vantaggio: prevedere con simulazioni e calcoli l'esito degli esperimenti e soprattutto, in alcuni casi fortunati, predisporre un modello sperimentale semplice che consenta di effettuare la selezione dei formulati con maggior facilità ed efficienza. Risulta evidente come sia necessario per un buon formulatore avere una padronanza del comportamento degli ingredienti considerati attivi e di quelli ausiliari che potrebbero indurre sinergie.

Stabilita la composizione ottimale è poi necessario progettare il processo di preparazione che spesso non è così banale come può sembrare, anche perché molte volte è necessario rispettare i seguenti vincoli:

- i rapporti fra gli ingredienti devono essere fissi per l'ottenimento del massimo di sinergia;
- la somma delle loro quantità in peso percentuale sulla formulazione non può essere inferiore ad un minimo valore imposto dal rapporto costo-prestazione.

Allora anche la ricerca di ingredienti quali diluenti inerti, solventi di processo ed altro diventa un fattore di criticità.

Le macchine, gli impianti, le tecnologie necessarie alla realiz-

zazione del formulato giocano alla fine un ruolo determinante per la qualità del risultato. Un'eccellente sinergia fra ingredienti attivi può essere vanificata o di molto ridotta se nella pratica industriale non si riproducono condizioni di preparazione molto vicine a quelle idealmente richieste.

Infine anche il modo di impiegare il formulato nel processo manifatturiero del cliente ha un'importanza notevole per il successo del risultato e questo implica una conoscenza di dettaglio non solo del chimismo ma anche degli aspetti tecnologici e logistici. Come si vede, l'area di competenza richiesta per la formulazione è molto ampia e spesso deve essere anche profonda. Questo è il motivo per cui le aziende attive nelle formulazioni sono caratterizzate da elevata specializzazione di settore (merceologico e/o manifatturiero).

In definitiva non si può parlare genericamente di "Scienza della formulazione" in quanto la formulazione è un processo di filiera che parte dal problema tecnico (di mercato), dai dati comportamentali dei potenziali ingredienti per arrivare ad un prodotto finito e al suo impiego.

Criteri nella strategia formulativa

Per strategia formulativa si intende la progettazione della composizione in termini di ingredienti e del metodo per la loro formulazione in una composizione stabile che tenda ad esprimere le caratteristiche comportamentali ideali precedentemente individuate. I criteri utilizzati nella strategia formulativa sono essenzialmente riconducibili ai seguenti gruppi:

- caratteristiche comportamentali del formulato nel processo/ciclo produttivo del cliente;
- caratteristiche chimiche e chimico-fisiche del formulato stesso (forma fisica, stabilità, infiammabilità...);
- normativa (impatto ambientale, igiene del lavoro, sicurezza dei processi...);
- competitività economica (con alternative disponibili o possibili);
- superamento di barriere brevettuali.

Riguardo alla scelta degli ingredienti va detto che nella maggior parte dei casi si ricorre all'uso di sostanze chimiche definite, ma a volte è conveniente utilizzare formulati (preparati) che a loro volta sono già stati selezionati come adatti (ad esempio antischiuma, o biocida da inserire in una specialità chimica). La gamma degli ingredienti da cui partire è spesso una caratteristica del settore merceologico considerato, ma l'introduzione di una novità che porta a risultati inaspettati è alla base di veri e propri salti di qualità. Un esempio è stato l'uso dei beta-dichetoni in combinazione con gli stearati di calcio e zinco nella stabilizzazione del PVC rigido.

Bisogna tenere presente che nella scelta degli ingredienti devono essere privilegiati quelli dotati di comportamenti più selettivi e mirati in quanto un formulato ha lo scopo di risolvere problemi estremamente specifici di un settore e raramente può essere utilizzato in un altro settore se non con un severo processo di riformulazione.

Le caratteristiche chimiche e chimico-fisiche del formulato guidano soprattutto nell'impiego di solventi di processo (residui) o di diluenti o veicoli inerti (stabilità, infiammabilità, punto di congelamento ecc.). La normativa sta assumendo un'importanza progressivamente maggiore: esempi caratteristici sono la riduzione dei VOC, la tossicità, la compatibilità con forme di vita acquatica, ma anche la sicurezza nelle operazioni di trasformazione per la preparazione del formulato stesso.

Esempi

In un numero enorme di casi concreti, la formulazione rappresenta l'unica valida risposta alle problematiche dei cicli produttivi industriali. Talvolta la logica formulativa può diventare anche una forma di approccio innovativo ed originale.

A puro titolo esemplificativo verranno illustrati alcuni casi pratici dai quali risulta evidente l'aspetto multidisciplinare delle competenze richieste.

Combustibili per autotrazione

Il gasolio per autotrazione è sostanzialmente una miscela di idrocarburi, paraffinici e aromatici, caratterizzata, come tutti i formulati, da una serie di caratteristiche comportamentali, come ad esempio il cloud point, il pour point, il numero di cetano ecc. I primi due parametri descrivono il comportamento a freddo del formulato, l'ultimo descrive il comportamento come combustibile quando testato in un particolare motore diesel secondo un metodo ASTM [4].

Mentre è possibile conoscere i valori dei parametri dei singoli idrocarburi puri, non è facile prevedere o calcolare gli stessi parametri delle loro miscele. Non essendo valida, per questi parametri la proprietà additiva, per i formulati è possibile stimare con metodi empirici, ma non calcolare esattamente, i suddetti valori. Si rende quindi necessario, per ogni miscela, una nuova misura sperimentale.

Tra i numerosi studi effettuati sui gasoli, di particolare interesse risultano essere quelli dedicati alle tematiche ambientali e quindi dell'emissione dei prodotti di combustione. Attività di ricerca effettuati a questo riguardo hanno mostrato che l'emissione di polveri sottili o micropolveri, le cosiddette pm10, che costituiscono il maggiore fattore di rischio nell'inquinamento atmosferico in città e causa dei blocchi del traffico, è legata al contenuto di idrocarburi poliaromatici condensati [5]. Razionalmente verrebbe da pensare che la strada da percorrere per ridurre l'emissione di polveri sia quella di mettere a punto un taglio gasolio a minor contenuto di idrocarburi poliaromatici condensati. Questo approccio, sicuramente corretto, richiede però tempi di realizzazione molto lunghi, per le implicazioni processistiche, comportamentali, ed economiche. L'approccio formulativo, ha portato, però, una soluzione originale: è da qualche tempo comparso sul mercato, infatti, il cosiddetto "gasolio bianco" [6]. Si tratta di un formulato costituito da un'emulsione di acqua (ca. 10 %) in gasolio (ca. 88%) ed uno specifico pacchetto di additivi (ca. 2%) che rende la miscela:

- 1) omogenea;
- 2) stabile nel tempo;
- 3) immediatamente utilizzabile sui veicoli dotati di motore diesel al posto del normale gasolio senza dover effettuare alcuna modifica ai motori.

Tale formulato permette riduzioni fra il 30 e il 70% delle emissioni di polveri sottili. Questo esempio è particolarmente utile al fine di dimostrare come, l'approccio formulativo sia in grado talvolta di portare a soluzioni del problema in maniera alquanto originale e, il più delle volte imprevedibile.

La formulazione nella sintesi chimica inorganica

Nell'ambito della chimica inorganica, e più specificatamente nella catalisi eterogenea, l'aspetto formulativo ricopre un ruolo di notevole importanza, sia nella sintesi del "principio attivo" sia

nella sua "formatura" [7]. Per quanto riguarda l'aspetto di sintesi, sono comparsi, qualche anno fa, alcuni catalizzatori solidi dalle caratteristiche originali le cui sigle sono: MSA [3] e MCM-41 [8]. Si tratta, nella fattispecie, di silico-allumine amorphe mesoporose ad elevata area superficiale.

La particolarità di questi prodotti risiede essenzialmente nel fatto che, tali solidi, pur non essendo cristallini, presentano comunque un'organizzazione della struttura porosa. I due prodotti hanno una distribuzione della porosità di tipo gaussiana molto stretta e centrata attorno ai 20 Å di raggio (Figura 2). Inoltre, nel caso del prodotto denominato MCM-41, l'organizzazione della struttura porosa si estende anche nello spazio dando luogo ad un materiale avente struttura tipo "nido d'ape".

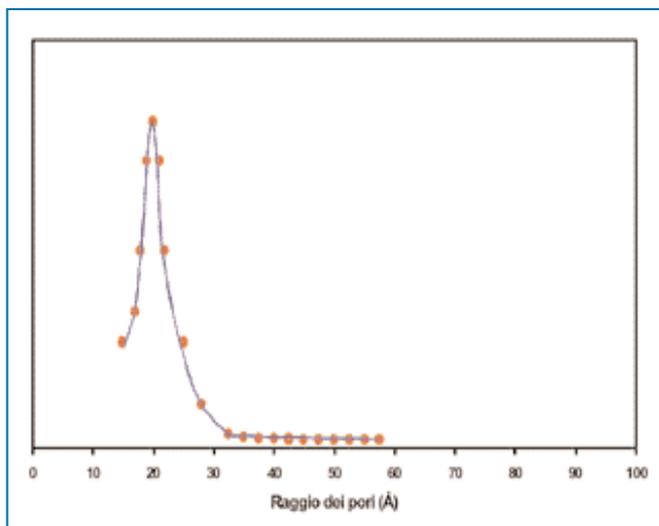


Figura 2 - Curva di distribuzione della porosità di un solido a struttura porosa regolare

L'ottenimento di tali materiali è legato alla presenza, nella miscela iniziale di reazione, di un particolare tipo di base, appartenente alla famiglia dei sali d'ammonio quaternari, che svolge un'azione catalitica. Assieme quindi alla fonte di Si ed Al abbiamo nei due casi:

- 1) tetrapropil ammonio idrossido (TPA-OH) utilizzato per la sintesi dell'MSA;
- 2) cetil trimetil ammonio idrossido (CTMA-OH) utilizzato per la sintesi dell'MCM-41.

Le strutture chimiche delle due basi sono riportate, rispettivamente, nelle Figure 3 e 4.

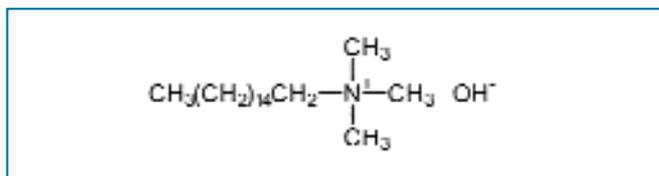


Figura 3 - Struttura del TPA-OH

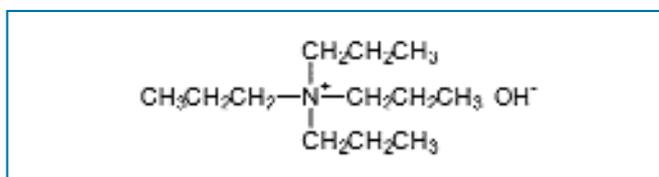


Figura 4 - Struttura del CMTA-OH

Si tenga conto che l'utilizzo di basi "tradizionali" quali ad esempio l'NaOH o la KOH, portano all'ottenimento di silico-allumine dalle caratteristiche completamente diverse e non "strutturate" dal punto di vista della porosità.

È evidente, da questo esempio, come la scelta della base, nel formulato iniziale di sintesi, sia determinante per le caratteristiche finali del prodotto. È interessante inoltre notare come sia forte l'analogia strutturale di queste basi con ciò che viene normalmente definito un "tensioattivo". È molto probabile infatti che le leggi della chimica-fisica delle interfasi, che governano i sistemi eterogenei, giochino un ruolo importante nella formazione di questi materiali.

Fotoiniziatori di polimerizzazione

La polimerizzazione fotoiniziata è una tecnica relativamente giovane dal punto di vista industriale, introdotta agli inizi degli anni Settanta, rapidamente evolutasi negli anni Ottanta ed ancora oggi in forte espansione [9]. L'uso della luce per indurre la polimerizzazione (reticolazione) di monomeri e oligomeri multifunzionali consente risparmio energetico, non richiede l'uso di diluente che deve poi essere evaporato, e linee di lavorazione estremamente compatte. La tecnica ha trovato una nicchia di impiego preferenziale nel settore del coating di svariati substrati, con film dello spessore variabile da 1-5 μm (inchiostri) a 100-200 μm (legno).

Il sistema che ha avuto maggior successo è basato su monomeri e oligomeri insaturi (acrilici o altri composti etilenici) e sulla generazione di radicali da parte del fotoiniziatore opportunamente irraggiato. Sono commercializzati anche sistemi basati su epossidi e fotoiniziatori cationici, che generano una specie acida come iniziatore di polimerizzazione.

Le conoscenze di base, per la progettazione del sistema fotoiniziatore, fanno riferimento alla fotochimica e quindi alle leggi che governano l'assorbimento delle radiazioni luminose da parte di molecole organiche ed al successivo meccanismo di decadimento dell'eccesso di energia per generare, fra l'altro, coppie di radicali. La probabilità che vengano generate specie radicaliche deve però essere combinata con quella della somma dei radicali attivi al doppio legame e il sostentamento del meccanismo di crescita a catena [10].

Dal punto di vista del formulatore è estremamente importante conoscere l'obiettivo applicativo. Ad esempio, in un inchiostro pigmentato fotoreticolabile per la stampa di arti grafiche l'obiettivo è quello di conseguire la maggiore velocità di linea (economia di processo) compatibilmente con il massimo grado di reticolazione, sia in superficie (resistenza all'abrasione) che in profondità, sia all'interfaccia con il substrato (resistenza al graffio). Difficilmente tali requisiti potrebbero essere soddisfatti con un fotoiniziatore di struttura ben definita. Infatti, le condizioni imposte dal sistema al "fotoiniziatore" sono quanto mai complesse.

Lo spettro di assorbimento deve possedere un'intensità significativamente elevata nella regione di lunghezza d'onda ove il film pigmentato mostra una variazione contemporanea dell'assorbimento (in diminuzione) e della riflettanza (in aumento), cioè nella cosiddetta finestra ottica. Dato che le finestre ottiche più comuni vanno da 360 a 400 nm, poche molecole (molto costose) sono in grado di soddisfare la condizione, e spesso hanno la controindicazione di essere colorate. Si ricorre allora a molecole dotate di assorbimento elevata a 310-320 nm in combinazione con piccole quantità di sostanze do-

tate di assorbimento elevata a 360-400 nm, utilizzando un meccanismo di trasferimento di energia per poter sfruttare il quale è necessario conoscere i livelli energetici degli stati eccitati. L'assorbimento non può essere molto elevato in quanto alle concentrazioni che garantirebbero la giusta velocità di linea (1-5% per un sufficiente flusso di radicali generati), la luce verrebbe quasi totalmente assorbita nel primo decimo di micron del film, causando un effetto pelle (reticolazione solo superficiale). Si ricorre allora alla combinazione di più fotoiniziatori sfruttando le code dei picchi di assorbimento intensi (transizioni $\pi-\pi^*$) o picchi deboli (transizioni $n-\pi^*$) in modo da permettere una penetrazione della luce fino all'interfaccia fra film liquido e supporto.

Per ottenere una buona velocità di linea è inoltre necessario superare l'effetto di inibizione dell'ossigeno che, per film sottili da 1 a 50 μm , è particolarmente potente. Si sfrutta allora una particolare coppia di sostanze, vale a dire un chetone aromatico (tipo benzofenone) ed un'ammina terziaria provvista di idrogeni sul carbonio vicinale all'azoto. Con un meccanismo di trasferimento di idrogeno indotto dalla luce si ha la formazione di un radicale alchilamminico che virtualmente consuma l'ossigeno presente nel film (oltre che sommare al doppio legame e attivare un processo a catena) accelerando notevolmente la velocità di linea.

La combinazione di un fotoiniziatore a rottura omolitica, di un sensibilizzante spettrale, di un fotoiniziatore a trasferimento di idrogeno e del relativo donatore di idrogeno è quindi una base formulativa di principi attivi su cui impostare lo sviluppo di un nuovo fotoiniziatore per inchiostri pigmentati (comunemente chiamato cocktail).

La sfida però continua qualora si voglia rendere disponibile per praticità di incorporazione nell'inchiostro, il formulato in forma liquida. In questo caso l'uso di solventi non è ovviamente consentito (la loro eliminazione è un obiettivo della tecnica fotochimica), ma anche l'uso di diluenti inerti trova controindicazione in fattori tecnici (plastificazione del film e riduzione delle caratteristiche meccaniche) ed economici (confronto con prodotti puri ma in forma solida). Si ricorre allora alla selezione di alcuni ingredienti attivi liquidi dotati di elevato potere solvente nei confronti degli altri, o si ricercano combinazioni capaci di formare eutettici liquidi, il che ha consentito il riconoscimento di brevetti [11].

Bibliografia

- [1] H. Bennet, *The Chemical Formulary*, Vol. XVI, Chemical Publishing Company, New York, 1971.
- [2] C. Baumann *et al.*, *Helv. Chim. Acta* 33/1997.
- [3] G. Bellussi *et al.*, *Proc. 10th Int. Zeolite Conference*, Garmish-Partenkirchen (D), July 17-22, 1994; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 1994, **84**, 85.
- [4] ASTM test D-613.
- [5] EPA420-P-01-001, July 2001.
- [6] <http://www.gasoliobianco.com/italiano/index.html>
- [7] C. Perego, *Chimica e Industria*, 2000, **82**(7), 745.
- [8] *US Pat.* 5098684
- [9] J.P. Fouassier, J.F. Rabek, *Radiation Curing in Polymer Science and Technology*, Chapman, London, 1993.
- [10] J.P. Fouassier, *Photoinitiation, Photopolymerization, Photocuring*, Hanser, Munich, 1995.
- [11] *US Pat.* 4755541.