



*Laura Forni, Ferruccio Trifirò
Dipartimento di Chimica Industriale
e dei Materiali
Università di Bologna
forni@ms.fci.unibo.it*

LA CHIMICA NELLA VITA QUOTIDIANA I DETERGENTI FRA DIRETTIVA REACH E FORMULAZIONE SCIENTIFICA

I detergenti sono prodotti che, entrando in tutte le case e finendo in mare, sono caratterizzati dalla particolare attenzione all'impatto sulla salute umana e sull'ambiente, a seguito delle diverse leggi che sono state promulgate nel corso degli anni e delle scelte volontarie delle aziende per conquistare il mercato con prodotti eco-compatibili e sostenibili. Sono anche prodotti per i quali la formulazione ha una notevole rilevanza ed è utilizzata con metodologie scientifiche, sulla base delle conoscenze acquisite sulla chimica-fisica della detergenza. Si può anche ritenere che questo settore sia preparato per affrontare con responsabilità e prontezza le nuove richieste della Direttiva Reach.

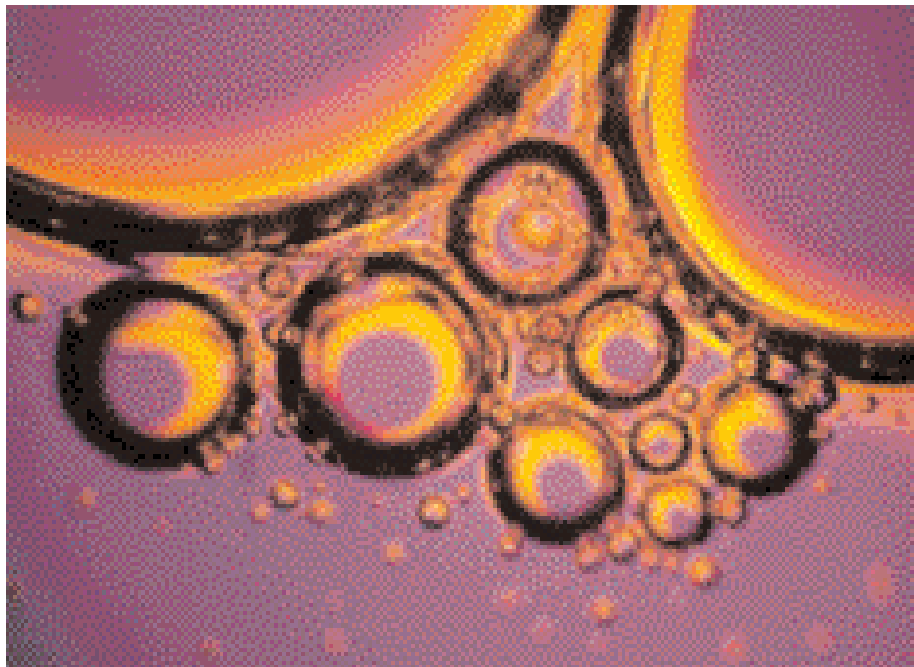
I detergenti sono i prodotti chimici coinvolti nel procedimento di distruzione e/o di passaggio in soluzione d'impurezze presenti su una superficie, e, in un linguaggio più comune, sono i prodotti utilizzati nel lavaggio di tessuti, stoviglie e superfici dure (pavimenti, vetri ecc.) [1]. Questi prodotti, che utilizziamo tutti i giorni, ci vengono incontro anche nelle comunicazioni ai consumatori (via siti web o spot televisivi) e ne possiamo leggere la composizio-

ne chimica dettagliata riportata sui contenitori.

La nuova direttiva Reach sui prodotti chimici appena approvata [2], vede i detergenti come prodotti da prendere come esempio. La loro tipologia d'uso, le diverse legislazioni ad hoc, ambientali e di sicurezza promulgate nel corso degli anni (ultimo in ordine cronologico il Regolamento Detergenti 648/04) [3] e le scelte fatte volontariamente dalle aziende per migliorare l'eco-compatibilità [4] e la sostenibilità dei propri prodotti [5],

hanno anticipato le richieste della nuova direttiva, specialmente in tema di informazione ai clienti. La detergenza è, inoltre, uno dei settori chimici che più si è orientato verso l'uso di materie prime di origine vegetale: da tempo c'è una forte concorrenza fra oleochimica (sostanze naturali oleose) e petrolchimica, sia per andare incontro all'ecocompatibilità del prodotto (e poter ottenere il marchio europeo eco-label), sia perché in quest'ultimi anni i prezzi dei prodotti di derivazione naturale sono diventati competitivi [6].

Anche le altre materie prime petrolchimiche sono sempre sottoposte ad attente valutazioni per garantirne la sostenibilità. Questo impegno si è concretizzato in una recente iniziativa (il Charter per il lavaggio sostenibile) che impegna le aziende aderenti ad operare, per fornire garanzie certificate da valutatori esterni, sulla sostenibilità delle loro attività nell'industrializzazione dei detersivi. Inoltre, il ruolo delle ricerche di mercato, per definire la tipologia dei prodotti di cui realmente i consumatori sentono la necessità, è importantissimo, ma un altro importante fattore di successo è la formulazione, aspetto che l'industria chiede sempre più insistentemente di approfondire nei corsi di laurea e nelle tema-



tiche di ricerca e con i quali l'Accademia ha poca dimestichezza.

Fra le 50 aziende che aderiscono ad Assocasa, una delle 17 associazioni di Federchimica [7], attive nella produzione di detersivi e coadiuvanti per il lavaggio, la larga maggioranza opera nel campo delle formulazioni, ossia acquista materie prime da altre aziende e le "assembla" opportunamente per dare vita ad un'innumerabile quantità di prodotti per la pulizia, nei quali la specializzazione e la segmentazione sono oggi i fattori vincenti. Un elemento indicativo di quanto può essere importante la formulazione è sicuramente il numero elevatissimo di brevetti che viene registrato ogni anno in questo settore, prevalentemente dalle multinazionali, ma recentemente anche da aziende medio piccole del settore.

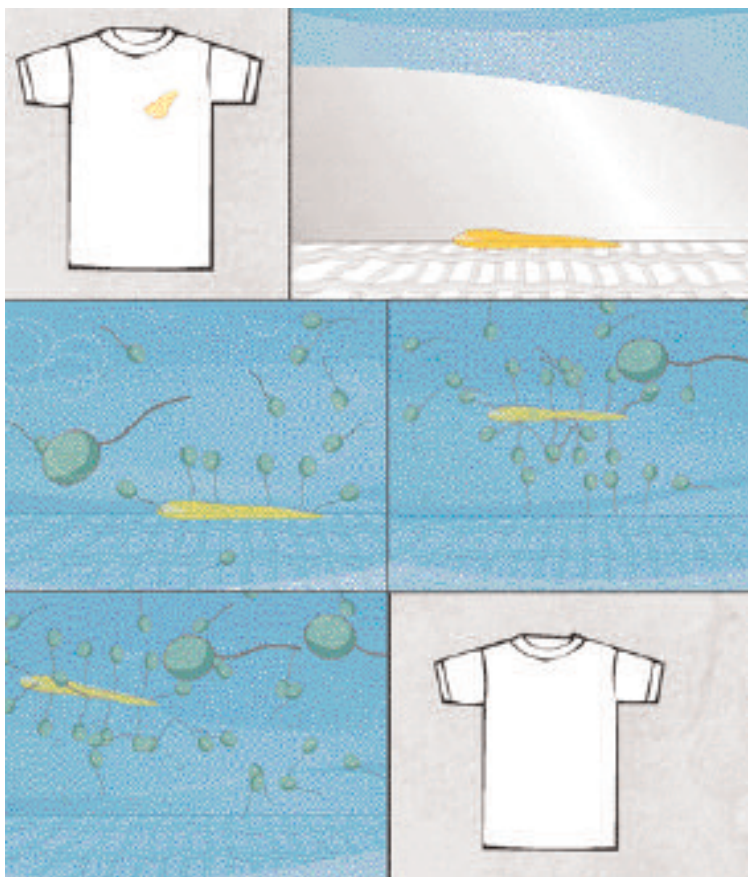
Ma cosa vuol dire formulare un detergente?

Per capire il processo di formulazione occorre descrivere le seguenti fasi:

- 1) la valutazione dello scenario d'esposizione del prodotto (l'analisi del rischio del suo utilizzo);
- 2) gli aspetti chimico-fisici delle proprietà di comportamento e della tecnologia d'applicazione;
- 3) l'individuazione dei diversi ingredienti che possono espletare i diversi stadi chimico-fisici;
- 4) l'individuazione delle diverse famiglie di molecole o di composti selezionabili per ogni ingrediente, la loro scelta e la definizione della loro composizione quantitativa;
- 5) il loro "assemblaggio" per ottenere il formulato finale.

Valutazione dello scenario d'esposizione

Una delle richieste del Reach è l'analisi di rischio del prodotto, che consiste nel valutare fino a che punto le persone e l'ambiente possono essere esposti a questi prodotti. I detergenti sono utilizzati in maniera dispersiva, infatti, finiscono senz'altro nell'ambiente, anche passando attraverso i sistemi di trattamento delle acque. Sono utilizzati in grandi quantità, infatti si valuta che ogni persona ne consumi in media 23 g al giorno, e sono maneggiati da persone non esperte, i consumatori, che ne vengono a contatto quotidianamente, sia per contatto, sia per inalazione, sia per ingestione (perché, ad esempio, possono rimanere nelle stoviglie dopo il lavaggio) o per ingestione accidentale, per esempio da parte dei bambini. Infine non sono immagazzinati in ambienti sicuri e sono utilizzati in apparecchiature dove possono verificarsi inneschi accidentali, quindi non devono essere infiammabili. L'analisi del rischio rappresenta quindi una fase estremamente importante nella produzione di un detergente e deve tenere conto dei seguenti diversi aspetti:



- selezione delle materie prime che non devono essere assolutamente pericolose per l'uomo almeno nelle concentrazioni utilizzate;
- selezione di tensioattivi, generalmente presenti in percentuale importante, che siano facilmente e prontamente biodegradabili dai microrganismi dei sistemi di depurazione acque;
- selezione di ingredienti che non siano pericolosi per il sistema acquatico o, in caso di impossibilità tecnica, uso limitato di sostanze pericolose per l'ambiente, dopo aver valutato l'impatto per verificare che sia accettabile.

Aspetti chimico-fisici della detergenza

Gli aspetti chimico-fisici coinvolti in un'operazione di detergenza sono diversi: occorre bagnare le molecole non desiderate (lo sporco) e le superfici da pulire, abbassando la loro tensione superficiale; adsorbire queste molecole dalle diverse superfici, emulsionarle se oleose, e mantenerle in sospensione acquosa; effettuare reazioni (bio)chimiche, efficaci a bassa temperatura, per ossidare le molecole recalcitranti (sostanze colorate) e distruggere i substrati proteici ed i grassi con enzimi per ottenere, alla fine, molecole più piccole, più facilmente eliminabili; addolcire l'acqua, riducendo la concentrazione in soluzione dei cationi dei metalli alcalino-terrosi che rendono inefficaci i tensioattivi presenti nel detergente, mediante complessazioni, scambio ionico o formazione di sali insolubili, e mantenere un pH ottimale; dare agli oggetti puliti proprietà accettabili di odore, colore e di tatto; evitare la corrosione degli elettrodomestici, la degradazione e l'infiammabilità del detersivo, favorire la scorrevolezza delle polveri e l'omogeneità dei liquidi nei formulati finali.

Ingredienti di un detergente

È possibile individuare tre classi di ingredienti di un detergente [8-10]:

- 1) gli ingredienti che sono direttamente ed indirettamente coinvolti nell'eliminazione e distruzione dello sporco: tensioattivi, saponi antiridepimenti, agenti sbiancanti-ossidanti e relativi attivatori, abrasivi, enzimi, agenti anticalcare e agenti complessanti per sequestrare gli ioni metallici e agenti per il controllo del pH;
- 2) gli ingredienti che hanno la funzione di migliorare l'aspetto delle superfici pulite: azzuranti ottici, fragranze, profumi, ammorbidenti e agenti protettivi dei colori;
- 3) altri ingredienti complementari utili per l'operazione di lavaggio come cariche (solidi inerti o solventi), coloranti (per

identificare il prodotto), inibitori di corrosione, conservanti, agenti per il controllo della schiuma, e modificatori reologici. Alcuni di questi ingredienti saranno analizzati più in dettaglio.

Tensioattivi

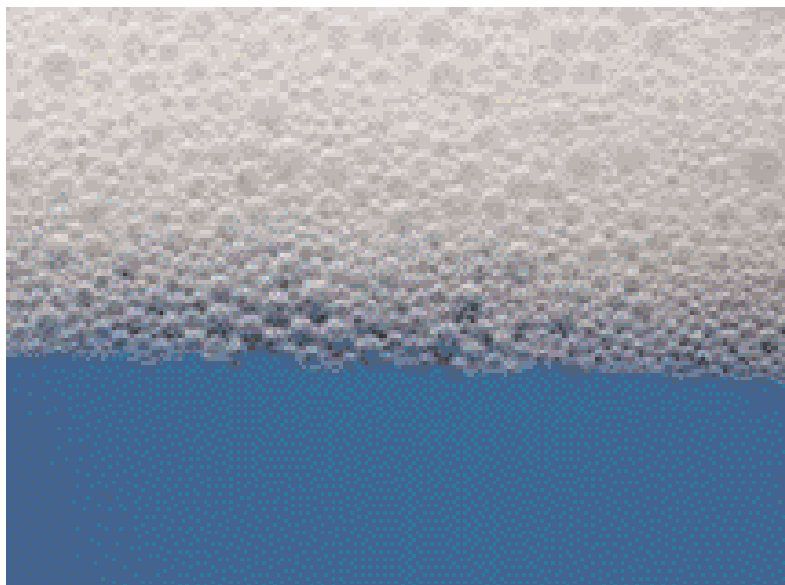
Sono costituiti da uno o più gruppi polari che conferiscono loro proprietà idrofile, ossia in grado di assicurare la loro dissoluzione in acqua, e di una catena idrocarburica, che conferisce proprietà lipofile, che favorisce l'interazione con le molecole dello sporco, asportandolo. Ci sono quattro tipi di tensioattivi che presentano proprietà diverse.

I tensioattivi anionici, i più diffusi, sono in genere sali costituiti da lunghe catene di atomi di carbonio terminanti con gruppi solfonato o solfato. Fanno parte di questa classe gli alchilsolfati, gli alchiletossisolfati, gli alchilarilsolfonati sodici, gli alchiletossisolfati e gli alcansolfonati.

I tensioattivi cationici sono sali di cui è importante la parte positiva, costituita da lunghe catene di atomi di carbonio terminanti con un gruppo ammonico quaternario.

I tensioattivi non ionici che non hanno carica elettrostatica e quindi sono meno sensibili alla durezza dell'acqua e sono composti come gli alcoli etossilati, gli ossidi di alchilammina e gli eteri o esteri di polietilene glicole.

I tensioattivi anfoteri che presentano a seconda del pH un carattere anionico o cationico, sono composti come le betaine e gli alchilammino-ossidi.

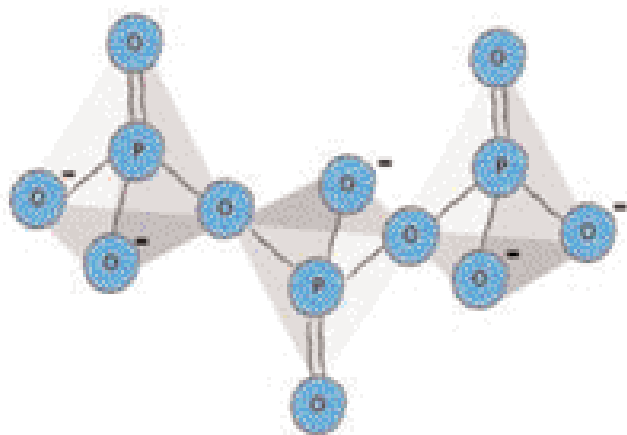


Saponi

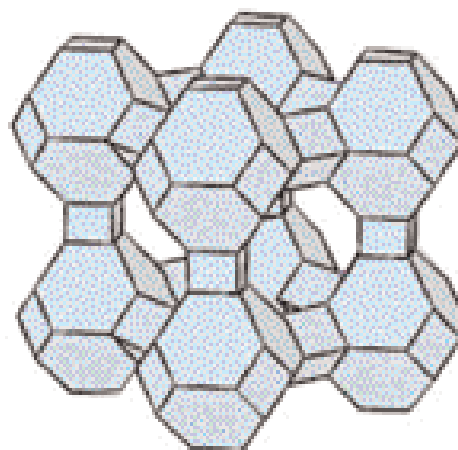
Sono dei tensioattivi anionici dove il gruppo polare è un carbonato, molto sensibile alla durezza dell'acqua e che sono ottenuti dai trigliceridi per idrolisi alcalina.

Prodotti anticalcare

Tali ingredienti hanno la funzione di favorire le prestazioni dei tensioattivi anionici e saponi, diminuendo la durezza dell'acqua. Un ingrediente "storico" di questa categoria erano i poli-



STTP



Zeolite A



fosfati, ora sono utilizzati dei sequestranti (citrato di sodio), o scambiatori di ioni a base di alluminosilicati di sodio (zeoliti tipo A) che catturano ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} liberando Na^+ , o precipitanti (carbonato o silicato sodico). L'uso delle zeoliti richiede anche la presenza di poliacrilati (carbossilati), che sono polimeri solubili in acqua che catturano ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} e li trasportano all'interno delle zeoliti.

Agenti sbiancanti

Sono composti che ossidano lo sporco più recalcitrante formando molecole più piccole, facilmente asportabili dal tensioattivo. Il più utilizzato attualmente è il percarbonato sodico, altri sono acqua ossigenata e sodio ipoclorito. L'ossidazione avviene in seguito a rilascio di acqua ossigenata per riscaldamento fra 60 e 80 °C. Al percarbonato può essere aggiunto un attivatore TAED (tetracetiltildiamide) che reagisce a circa 60 °C con l'acqua ossigenata formando peracidi, che sono più attivi nelle reazioni di ossidazione dell'acqua ossigenata stessa.

Azzurranti ottici

Sono sostanze che si depositano sui tessuti e non vengono eliminate durante il lavaggio e che assorbono le radiazioni ultraviolette della luce solare e la emettono nello spettro visibile dell'azzurro conferendo al tessuto un aspetto più bianco e luminoso; i derivati dello stilbene e della cumarina sono i più utilizzati.

Complessanti

I complessanti più noti sono acido etilendiammino tetracetico (EDTA), acido citrico, acidi fosfonici e PVP (polivinilpirrolidone). Il loro ruolo è di chelare i cationi metallici pesanti che possono provenire dall'acqua di lavaggio (Ni, Cr, Cu, Fe), questi possono depositarsi sulle superfici e provocare anche la decomposizione prematura del percarbonato. Il ruolo di questi ingredienti è anche quello di complessare i colori, formando macro-molecole solubili in acqua evitando che si ridepositino.

Enzimi

Sono utilizzati enzimi di proteasi, amilasi, lipasi e cellulasi, che hanno la funzione di rompere a temperature fra 20-50 °C le molecole dello sporco in parti più piccole, più facilmente rimovibili.

Un detergente o coadiuvante per il lavaggio può presentare differenze notevoli nel contenuto sia qualitativo che quantitativo dei diversi componenti sopra elencati e queste differenze sono dovute ai seguenti fattori: alla tipologia d'uso, se detergenti (per tessuti, stoviglie o superfici dure) o coadiuvanti (sbiancanti chimici, ammorbidenti, anticalcare, brillantanti o sgrassanti); al tipo di utilizzo, per lavaggio a mano o in lavatrice; al tipo di azienda produttrice e da qui la necessità del marketing familiare; al paese in cui viene venduto, per il tipo di legislazione ambientale vigente. È possibile, inoltre, che in un prodotto siano presenti diversi tipi di additivi e componenti principali aventi funzioni analoghe (diversi tensioattivi, anticalcare, solventi, profumi o fragranze). Quindi, il numero di componenti in un detersivo può superare benissimo il numero di 20.

Tipologia delle materie prime per la detergenza

Gli unici simboli di pericolo normalmente presenti nei detergenti e coadiuvanti sono Xi (irritante) e Xn (nocivo) e le sole frasi di rischio principalmente presenti sono R36 (irritante per gli occhi) e 38 (irritante per la pelle). I tensioattivi, i componenti organici principali, devono essere biodegradabili al 90% e questa è la "biodegradazione primaria", ossia la modifica strutturale di un tensioattivo da parte di microrganismi che ne provoca la perdita delle proprietà tensioattive a causa della degradazione della sostanza madre, ma dal Regolamento Detergenti (Reg.

Det.) è stata recentemente richiesta anche la biodegradazione completa aerobica a CO₂, secondo un'altra metodologia di test. Sostanze allergeniche o irritanti possono essere utilizzate solo in bassa concentrazione. Per motivi ambientali, il contenuto di fosforo deve essere inferiore ai limiti prefissati per legge per i diversi tipi di detergente ed alcune nazioni o aziende li hanno completamente eliminati. Infine anche le proprietà chimico-fisiche devono essere valutate e nel caso della presenza di componenti infiammabili, può essere necessario etichettare il prodotto con l'adeguato simbolo di pericolo. Esiste anche una normativa per la concessione del marchio eco-label che pone limiti all'utilizzo di determinati ingredienti [11]. Per ottenere la certificazione ecologica eco-label, nessun componente, anche se usato in basse concentrazioni, deve essere pericoloso per l'uomo, non deve essere cancerogeno, teratogeno e mutageno, non deve provocare danni ai lattanti, dare sensibilizzazione alla pelle, danni irreversibili, essere tossico per gli organismi acquatici o dare effetti a lungo termine e danneggiare lo strato di ozono. Sempre per ottenere l'eco-label alcune sostanze storiche per i detergenti, devono essere eliminate come: alcuni complessanti (EDTA ed acido nitrilotriacetico), diverse fragranze artificiali a base di nitroaromatici e policiclici aromatici, tensioattivi a base di nonilfenoli etossilati, a base di sali di ammonio quaternario poco degradabili e tensioattivi che non sono biodegradabili anche anaerobicamente (nell'eventualità che fossero presenti in sedimenti, fanghi o nel suolo), come gli alchilsolfonati. Inoltre, deve essere fortemente ridotta la concentrazione dei fosfonati per la loro bassa biodegradabilità. Infine sono stati messi recentemente in discussione, e quindi non utilizzati da alcune aziende, sbiancanti a base di perborati e gli azzuranti ottici. Molte di queste limitazioni si sono estese anche a tutti gli altri detersivi anche se non portano l'eco-label.



Composizione dei prodotti

Per legge (Reg. Det. 648/04), sulle etichette dei contenitori dei detergenti e dei coadiuvanti commerciali sono riportate informazioni su alcuni componenti. Tensioattivi, fosfati e fosfonati, sbiancanti, EDTA, carbossilati, zeoliti e solventi organici se presenti in concentrazione >0,2% devono essere riportati nelle seguenti fasce di composizione: inferiore al 5%, uguale o superiore al 5% ma inferiore al 15%, uguale o superiore al 15% ma inferiore al 30% ed oltre. I seguenti costituenti devono essere menzionati (perché possibili allergici) indipendentemente dalla loro concentrazione: enzimi, disinfettanti, brillantanti ottici, profumi e conservanti. I componenti allergizzanti delle fragranze (sono 26 elencate come tali) se presenti in concentrazione superiore allo 0,01% devono essere menzionati singolarmente. Deve essere indicato che la biodegradabilità dei tensioattivi è superiore al 90%, che il

contenuto di fosforo è inferiore al 6% nei detersivi

per piatti, inferiore allo 0,5% nei detersivi per tessuti e inferiore all'1% in quelli per superfici dure. Inoltre, deve essere riportato nell'etichetta il sito web dove trovare la composizione completa del prodotto ed il numero di telefono del distributore, per richiedere la scheda tecnica.

È possibile avere accesso per ogni tipo di prodotto (detergente o coadiuvante) a tre tipi di composizioni diverse:

- 1) una composizione qualitativa e quantitativa, media del mercato italiano di tutti i detergenti e coadiuvanti, documentata da ISPESL [12] a fini di sicurezza (tabelle preparate per i medici dei centri antiveneno); molti dei componenti in queste tabelle sono riportati solo per famiglia;
- 2) una composizione riportata sulle etichette apposta sull'imballo primario dei prodotti: sono presenti solo alcuni componenti e la composizione quantitativa è approssimata alle fasce di composizione già citate;
- 3) una composizione qualitativa riportata nel sito web, evidenziato

nella scatola del prodotto: sono elencati tutti i componenti in ordine decrescente, ma senza dati quantitativi.

Quindi, in conclusione, la conoscenza della composizione quantitativa esatta di un detergente o coadiuvante non è accessibile, se non in maniera approssimativa, mentre la composizione qualitativa completa si può trovare sul sito web.

Conclusioni

La descrizione "scientifica" del comportamento di un detergente o di un coadiuvante è oramai ben documentata, perché gli aspetti chimico-fisici legati alla modalità di applicazione sono noti, così come il ruolo dei diversi ingredienti, la loro pericolosità ed impatto ambientale [13]. Non esistono, invece, per adesso, criteri per la scelta e la previsione della composizione quantitativa ottimale, neppure utilizzando conti stechiometrici, basati sulla durezza delle acque, sul contenuto presunto di sporco e sulle curve di abbassamento della

tensione superficiale in funzione della concentrazione dei tensioattivi, poiché occorre sempre tenere conto anche dell'apporto al processo di lavaggio dell'energia meccanica e di quella termica. Generalmente, i produttori valutano l'efficacia dei propri prodotti attraverso test prestazionali eseguiti secondo protocolli standard o "consumer test", nelle condizioni effettivamente utilizzate dai consumatori. Il processo di assemblaggio dei diversi ingredienti, nella maggior parte dei casi, è una miscelazione, processo che comunque deve essere gestito, seguendo tutte le norme di sicurezza tipiche di una produzione chimica. Per i prodotti liquidi, la metodologia di preparazione consiste grosso modo nella miscelazione dei diversi liquidi, mentre per i prodotti solidi, si esegue, in genere, prima uno *spray drying* dei componenti solidi non termolabili (come i tensioattivi, le cariche ecc.) e dopo si aggiungono i prodotti termolabili (come gli enzimi e gli sbiancanti ecc.). In realtà non si tratta di una semplice miscelazio-

Bibliografia

- [1] <http://assocasa.federchimica.it/assocasa/home.nsf/0/85BEFD024AE824DBC1257108004B5092?OpenDocument>
- [2] http://ec.europa.eu/enterprise/reach/index_en.htm
- [3] Regolamento (CE) N. 648/2004 del Parlamento Europeo e del Consiglio del 31 marzo 2004 relativo ai detergenti in GU L 104/1 del 8.4.2004, oppure http://www.amblav.it/Download/L_10420040408it00010035.pdf
- [4] http://ec.europa.eu/environment/ecolabel/index_en.htm
- [5] <http://www.washright.com>
- [6] K. Noweck, W. Grafahrend, Fatty alcohols, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, December 2006, http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a10_277/current/html?hd=All%2Cfatty
- [7] <http://assocasa.federchimica.it/assocasa/home.nsf/0/6477662E5A4D2A83C125710700388227?OpenDocument>
- [8] E. Smulders *et al.*, Laundry Detergents, September 2001, in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry http://www.mrw.interscience.wiley.com/emrw/9783527306732/ueic/article/a08_315/current/html?hd=All,laundry
- [9] http://www.scienceinthebox.com/en_UK/research/detergentsprinciple_en.html
- [10] <http://www.chemistry.co.nz/deterg.htm>
- [11] http://www.apat.gov.it/certificazioni/site/_contentfiles/01378200/1378241_detersivibucato.pdf
- [12] S. Palmi *et al.*, in Quaderni per la salute e la sicurezza, I Detergenti, giugno 2004, 52-65. <http://www.ispesl.it/osservatorio/Quaderni.asp>. Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività, in Quaderni dell'osservatorio, Chimica Fine e Intermedi per l'Industria, aprile 2004, 64-80.
- [13] http://www.osservatoriochimico.it/allegati/0130_studio_%20chimica_fine.pdf

The Chemistry of Everyday Life. The Industry of Detergents between Formulation and Reach Directive

Detergents are products that for their features to enter in all the houses are characterized by a particular cure to the effects on human health and on the environment. As products widely used it is important for their business to carefully analyze the market in order to select the needs of the consumers. It is also fundamental the product formulation which is mostly realized with scientific methodologies based on the well grounded knowledge of the industries on the chemical-physical aspects of detergency. Besides, it is possible to forecast that the industry of detergency is now prepared to apply with responsibility and quickness to the new requirements of the Reach Directive.



ne, perché alla base c'è un know-how aziendale sulla strategia di selezione dei tensioattivi e dei co-formulanti, sull'aggiunta sequenziale dei diversi componenti e sul loro stato fisico ottimale (liquido, solido, pasta). C'è, inoltre un processo produttivo più complesso della miscelazione di liquidi o solidi, che è la preparazione di pasticche (tabs) per il lavaggio, dove i diversi componenti si sciolgono in tempi diversi.

Questa è una tipologia di prodotto messa recentemente sul mercato da varie multinazionali del settore, per altro già seguita anche da produttori medio-piccoli. In conclusione basta cambiare la parola sporco, con quella di impurezze adsorbite su una superficie, che una procedura di lavaggio può essere descritta, condotta e insegnata come una normale reazione chimica. Tuttavia la varietà di condizioni in cui il prodotto deve operare (diversa natura dei substrati, degli sporchi, della modalità di lavaggio, delle prestazioni richieste ecc.) fa sì che in questo campo sia insostituibile la verifica pratica con il consumatore. Per questo lo stadio finale della formulazione è ancora basato su metodologie *trial and error*. Per quello che riguarda i futuri cambiamenti dei formulati dei detergenti, con l'applicazione della direttiva Reach, si può senz'altro concludere che sarà richiesta un'attenzione ancora maggiore perché tutte le aziende si organizzino per valutare l'impatto sulla salute e sull'ambiente degli ingredienti che utilizzano. Il marketing familiare, comunque, che è uno dei fattori di successo del settore, ha già spinto molte aziende a mettere sul mercato prodotti eco-compatibili e sostenibili, che si avvicinano alle richieste della nuova direttiva, infatti, una buona parte della pubblicità attuale si basa sul sottolineare il ridotto consumo di acqua, di energia e quantità di detergente, sull'utilizzo di materie prime naturali, biodegradabili e sicure per l'uomo e l'ambiente.