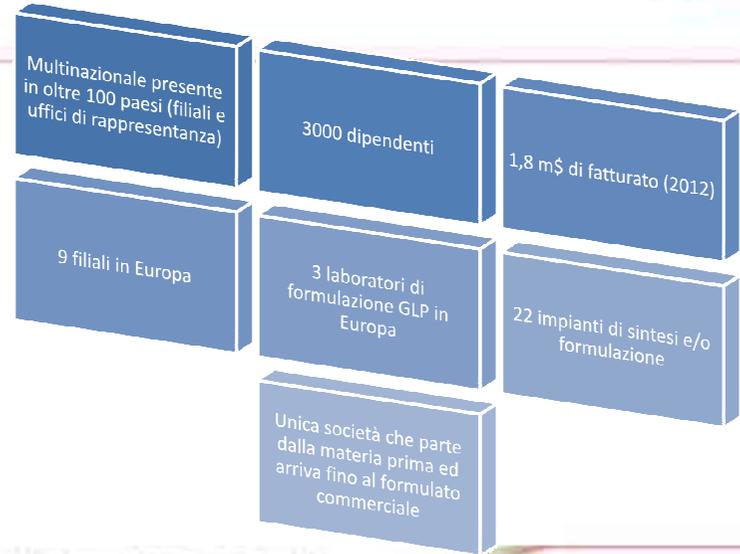
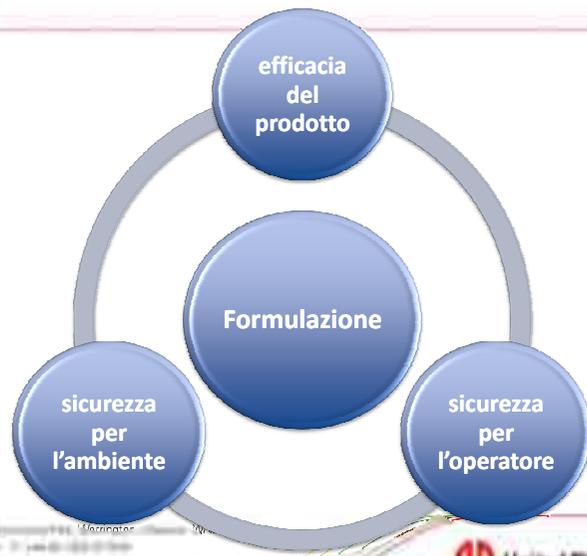


# Le formulazioni

## Perché sono qui?



## Il prodotto fitoiatrico

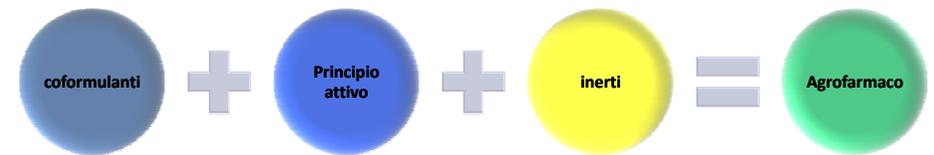


## Indice

- Come è fatto un formulato?
- Cosa fanno i singoli componenti?
- I coformulanti
- L'importanza dei coformulanti
- Tipologie di formulazione
- Le formulazioni in campo
  - Aspetto fitoiatrico
  - Aspetto pratico
- Qualità

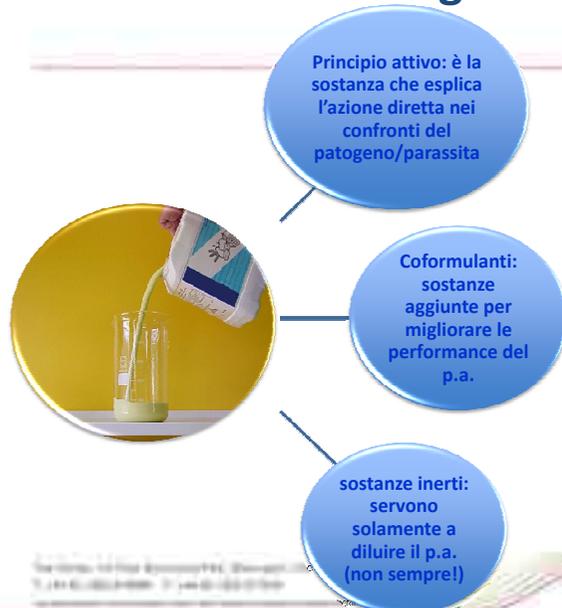
United Phosphorus Ltd

## Come è fatto un formulato?



United Phosphorus Ltd

## Cosa fanno i singoli componenti?



United Phosphorus Ltd

## I coformulanti

La loro utilizzazione dipende dal



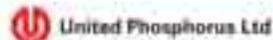
United Phosphorus Ltd

## I coformulanti

- Attivatori
- Antischiuma/schiumogeni
- Coloranti
- Disperdenti
- Riduttori di evaporazione
- Inerti
- Penetranti
- Anti dilavamento
- Surfattanti
- Acidificanti
- Anticongelanti
- Agenti chelanti
- Agenti di compatibilità
- Anti deriva
- Disperdenti
- Bagnanti
- Neutralizzanti conservanti
- .....

Jerry M. Green Adjuvant outlook for pesticides  
Pesticides outlook 10/2000 196-199

United Phosphorus Ltd  
www.upl.com

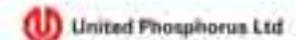


## Importanza dei coformulanti

- **Formulazione**
  - Compatibilità
  - Solubilità
  - Stabilità
  - Buffer
  - Antischiuma
- **Applicazione**
  - Deriva
  - Evaporazione
- **Ritenzione**
  - Mediazione
  - Adesività
- **Modificazione del deposito**
  - Bagnatura
  - Solubilizzazione
  - Diffusione
  - Caratteristiche fisiche
- **Penetrazione**

Jerry M. Green Adjuvant outlook for pesticides  
Pesticides outlook 10/2000 196-199

United Phosphorus Ltd  
www.upl.com



## Tipologie di formulazione

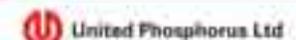


United Phosphorus Ltd  
www.upl.com

## Le formulazioni (liquide)

- Liquidi solubili (SL)
- Concentrati emulsionabili (EC)
- Flowable (SC)
- Emulsione acqua / olio (EW)
- Suspo emulsione (SE)
- Microincapsulati (CS)

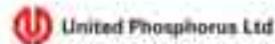
United Phosphorus Ltd  
www.upl.com



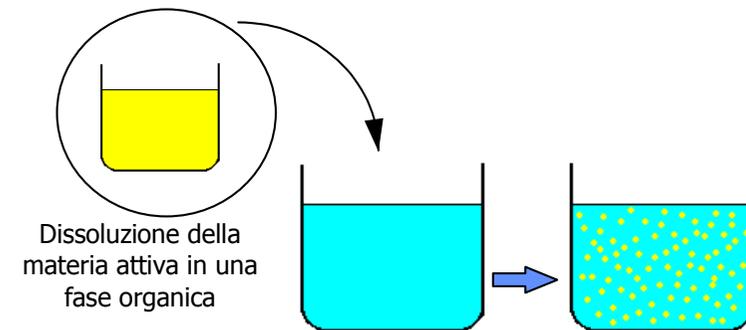
## Emulsione concentrata (EC)

- «Formulazione liquida omogenea destinata ad essere applicata, dopo diluzione in acqua, sotto forma di emulsione»
  - Materia attiva stabile e solubile in un solvente non solubile nell'acqua
  - Formulazione maggiormente diffusa

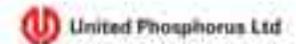
United Phosphorus Ltd



## Emulsione concentrata (EC)



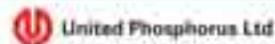
United Phosphorus Ltd



## Formulazioni EC: contro

- Coadiuvanti organici (xilene e simili)
  - Poco costosa, ma tossicità aumentata per la presenza di solventi spesso di tipo «aromatico»
  - Mantenimento o aumento della tossicità della molecola verso
    - Uomo, organismi utili, ambiente...
- Selettività colturale
  - Cv. e/o specie sensibili ai coadiuvanti

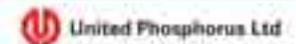
United Phosphorus Ltd



## Formulazioni EC: contro

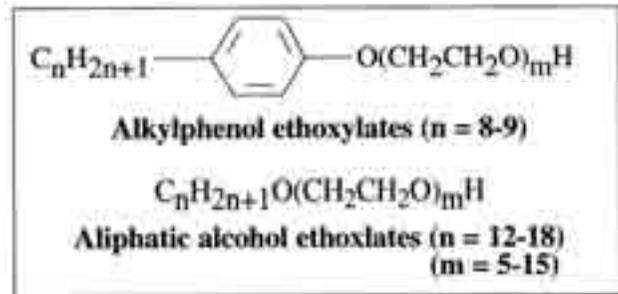
- Limitazione nelle miscele
  - Incompatibilità con zolfi
  - Incompatibilità con molecole contenenti composti solforati
  - Incompatibilità con poltiglie bordolesi tradizionali
    - Presenza di calce
- Riduzione della persistenza della m.a.
  - Aumento della fase di gassificazione
    - “Sensibilità” alle alte temperature

United Phosphorus Ltd



## Formulazioni EC: evoluzione

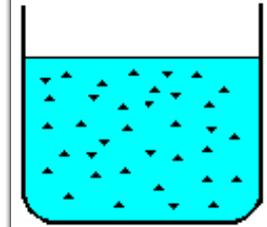
- Impiego di coadiuvanti “verdi”



Alan Knowles Trends and opportunities in formulation technology  
Outlook on pesticides management 06/2006 pp. 99-102

## Sospensione concentrata (SC)

- «Sospensione stabile di materia(e) attiva(e) in un liquido, che può contenere altre materia(e) attiva(e) dissolta(e) per l'impiego dopo diluizione nell'acqua»



~ 2 µm

Alan Knowles Trends and opportunities in formulation technology  
Outlook on pesticides management 06/2006 pp. 99-102

## Sospensione concentrata: pro

- Materia(e) attiva(e) insolubili in acqua in sospensione in un sistema liquido
- Formulazione liquida senza solventi (bassa tossicità)
- Buona efficacia grazie alla micronizzazione delle particelle

Alan Knowles Trends and opportunities in formulation technology  
Outlook on pesticides management 06/2006 pp. 99-102

## Formulazioni SC: contro

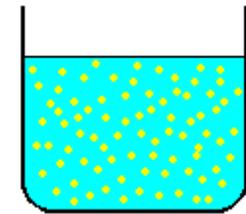
- Rischio riduzione efficacia
  - M.a. non uniformemente micronizzata
  - M.a. tecnica solida
  - Insetticida: modalità d'azione per gassificazione
    - riduzione effetto knock down
- Fungicida: riduzione della sistemica (se prodotto sistemico)
- Miscela con altri formulati

Alan Knowles Trends and opportunities in formulation technology  
Outlook on pesticides management 06/2006 pp. 99-102

## Emulsione acqua / olio (EW)

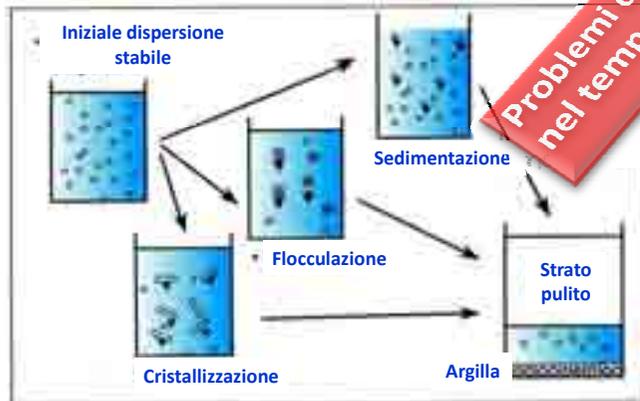
• «Formulazione fluida che consiste in una dispersione, in una fase continua, di goccioline contenenti la materia attiva»

- Emulsione acquosa (olio in acqua)
- Materia(e) attiva(e) solubile(i) in un solvente emulsionato in acqua



~ 1 µm

## Formulazioni SC: contro



A. Knowles Trends and opportunities in formulation technology  
Outlook on pesticides management 06/2006 pp. 99-102

## Formulazioni EW: pro

- Riduzione delle problematiche formulazioni EC in termini di:
  - Tossicità in senso lato
  - Miscele

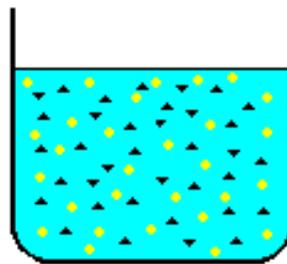
## Formulazioni EW: contro

- Difficoltà tecnologiche di messa a punto
- Procedimento non sempre applicabile a tutti i principi attivi
- Stabilità della formulazione critica
  - Rottura del sistema olio / acqua
  - Creazione di problemi di selettività colturale



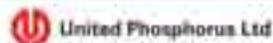
## Suspo - emulsione (SE)

- «Formulazione fluida eterogenea costituita da una dispersione stabile di materie attive sotto forma di particelle solide e di minuti globuli non miscibili in acqua in fase acquosa continua omogenea»



~ 1 - 2  $\mu\text{m}$

United Phosphorus Ltd

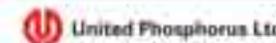


## Suspo - emulsione (SE)

- Materia(e) attiva(e) insolubile(i) in acqua in un sistema emulsionato contenente o no materie attive in fase organica.
- Buona efficacia grazie alla micronizzazione delle particelle ma costi di fabbricazione più elevati
- Migliore stabilità rispetto a un SC

$$\text{SE} = \text{SC} + \text{EW}$$

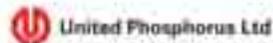
United Phosphorus Ltd



## Formulazioni SE: pro

- Tecnologia impiegabile per particolari m.a.
  - Massa molecolare elevata
  - log P
  - Elevato punto di ebollizione della molecola
  - Legami idrogeno
  - Accettori / donatori
  - Disposizione spaziale legami
  - Enantiomeri (molecole chirali), forme -cis -trans,
  - Limitata traslocazione nella pianta
  - Insolubilità della molecola
  - Limitazione alla penetrazione fogliare

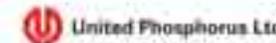
United Phosphorus Ltd



## Formulazioni SE: pro

- Buona efficacia grazie alla micronizzazione delle particelle
- Migliore stabilità rispetto a un SC
- Ampia possibilità di miscele

United Phosphorus Ltd



## Formulazioni SE: un esempio

- Prima della formulazione SE si impiegavano formulazioni EC ed EW
- Problemi di tossicità e/o fitotossicità
- Un'evoluzione si è ottenuta con
- SC e coadiuvanti speciali
- WG e coadiuvanti speciali

M.A. Faers at al. **Factors influencing the association between active ingredient and adjuvant in the leaf deposit of adjuvant-containing suspoemulsion formulation**  
Pest Management Science 64: 820-833 (2008)

Tel: +31 (0) 486 331100 Fax: +31 (0) 486 331101

## Formulazioni SE: un esempio

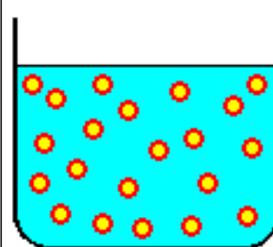


Tel: +31 (0) 486 331100 Fax: +31 (0) 486 331101

Fitotossicità tebuconazolo EC

## Sospensione di capsule (CS)

- «Sospensione di capsule in un liquido diluibile nell'acqua prima dell'impiego»
- La materia attiva è contenuta nella capsula. Si ottengono delle microriserve di materia attiva che si libera per diffusione (differenza di pressione osmotica)
- POLICONDENSAZIONE INTERFACCIALE



- Materia attiva
- Film polimerico

Tel: +31 (0) 486 331100 Fax: +31 (0) 486 331101

## Sospensione di capsule (CS)



Tel: +31 (0) 486 331100 Fax: +31 (0) 486 331101

## Formulazioni CS: pro

- Incremento residuale dell'attività
- Allungamento dei turni di trattamento
- Riduzione della dose
- Stabilizzazione della s.a. contro la degradazione ambientale
- Riduzione degli odori
- Riduzione della deriva
- Maggiore selettività nei confronti degli utili
- Aumento della sistemica e riduzione dei problemi di fitotossicità
- Effetto biologico costante
- Riduzione dell'assorbimento su superfici porose
- Miglioramento del profilo tox vs. i mammiferi
- Riduzione dell'inquinamento ambientale
- Riduzione delle perdite per volatilizzazione e percolazione
- Incremento della compatibilità
- Riduzione del rischio di infiammabilità
- Trattamento sementi senza coadiuvanti adsorbenti

B. Perrin Improving insecticides through encapsulation  
Pesticides Outlook 04/2004 pp. 68-71

## Formulazioni CS: contro

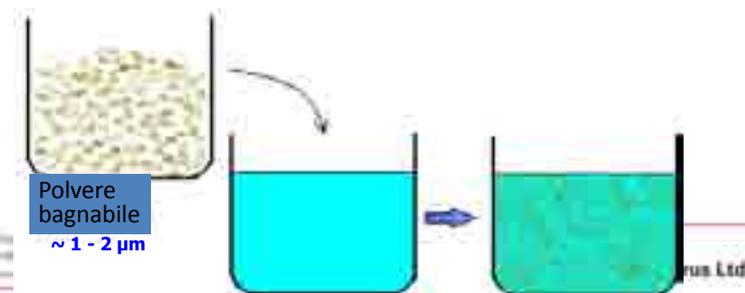
- Know how
- Costi di fabbricazione

## Le formulazioni (secche)

- Polveri secche
- Polveri solubili (poco diffuse)
- Polveri bagnabili (WP)
- (Micro) Granuli idrodispersibili (WG)

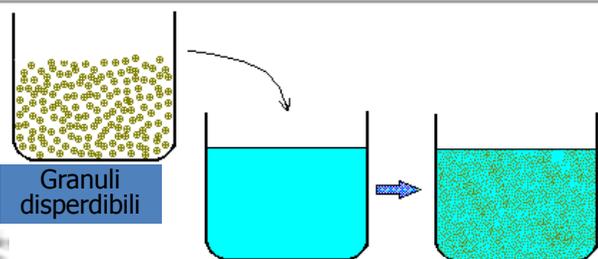
## Polvere bagnabile (WP)

- «Formulazione polverulenta destinata ad essere disperse nell'acqua in vista della sua applicazione»



## Granuli disperdibili (WG) (denominati anche DG, DF, WDG)

- «Formulazione costituita da granuli destinati a essere applicati dopo disgregazione e dispersione in acqua»



~ 100 - 200 µm

United Phosphorus Ltd

## Granuli disperdibili (WG) metodi produttivi

Granulazione per estrusione

Agglomerazione per letto fluido

Atomizzazione



Rapidità di  
dispersione  
in acqua\*

\*cfr. A. Knowles "Trends and opportunities in formulation technology"

Outlooks on pest management 06/06

United Phosphorus Ltd

## Granuli disperdibili (WG) Estrusione

- principio attivo e coadiuvanti allo stato fluido vengono fatti passare attraverso una trafilatrice riscaldata
  - procedura semplice, economica, ma non applicabile ai p.a. termo sensibili
  - se la temperatura di asciugatura è troppo elevata il granulo ha difficoltà a prendere acqua
  - resistenza all'attrito dipendente dalla temperatura di asciugatura

United Phosphorus Ltd

United Phosphorus Ltd

## Granuli disperdibili (WG) Granulazione

- principio attivo e coadiuvanti allo stato fluido vengono fatti passare attraverso due piatti rotanti traforati o lungo un piano inclinato traforato.
  - riduzione delle problematiche dell'estrusione
  - bagnabilità e disperidibilità migliorata
  - Resistenza all'attrito

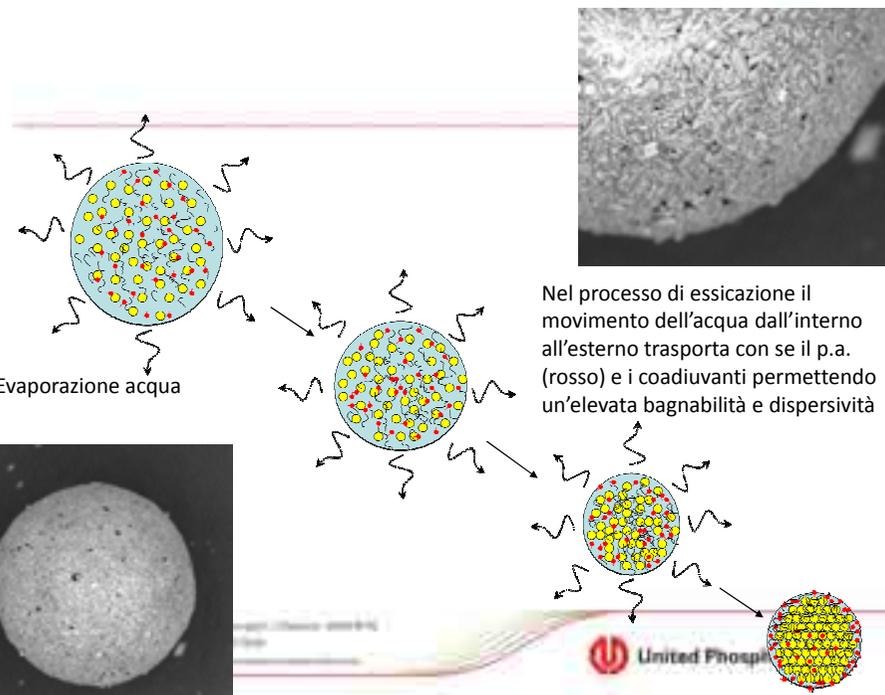
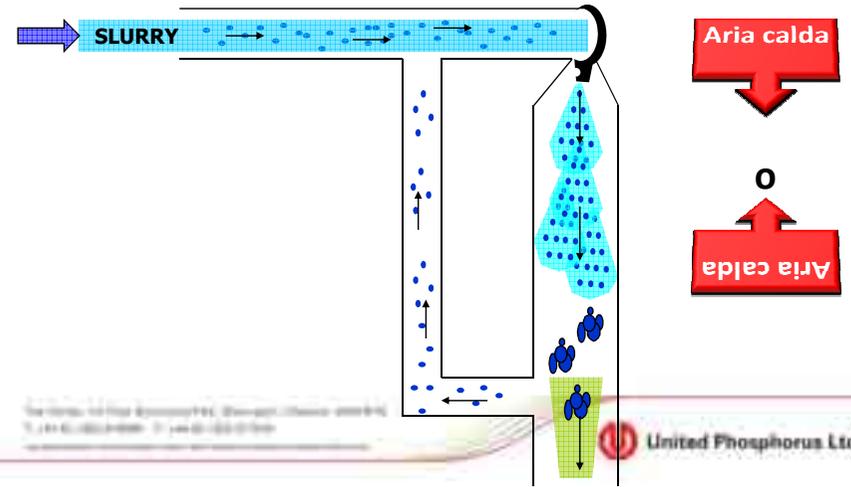
United Phosphorus Ltd

United Phosphorus Ltd

# Granuli disperdibili (WG) Atomizzazione

- principio attivo e coadiuvanti allo stato fluido vengono immessi in una colonna (spray dry) essiccato in corrente di aria calda.
  - p.a. viene rivestito dei coadiuvanti
  - Umidità del formulato molto bassa
  - bagnabilità e disperidibilità immediata
  - eliminazione dello spolverio
  - applicabile per la maggior parte dei p.a.

# Granuli disperdibili (WG) Atomizzazione



Formulazione WG per atomizzazione "spray dry"



Formulazione WG per agglomerazione letto fluido "fluid bed technology"

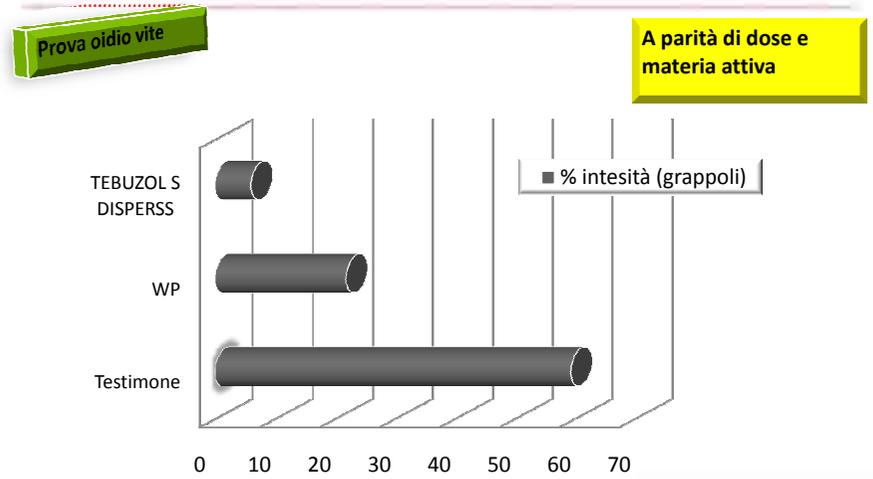
# Le formulazioni in campo



United Phosphorus Ltd



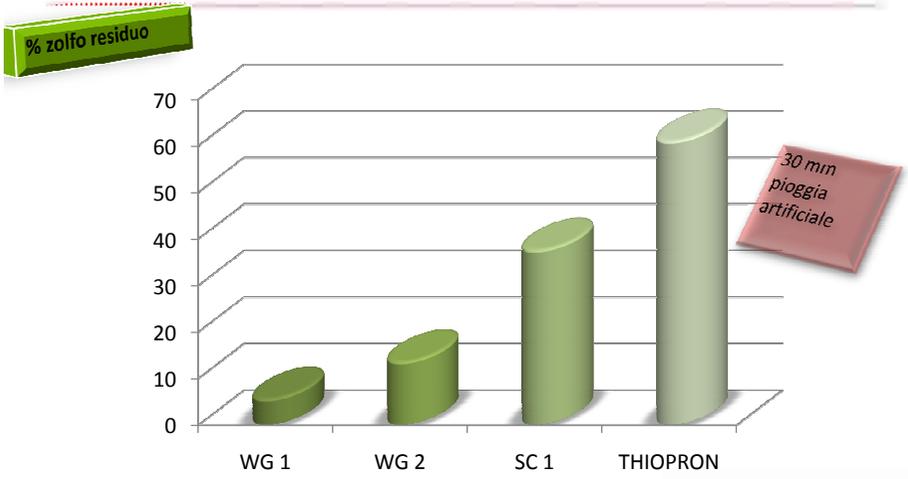
# Aumento dell'efficacia



United Phosphorus Ltd



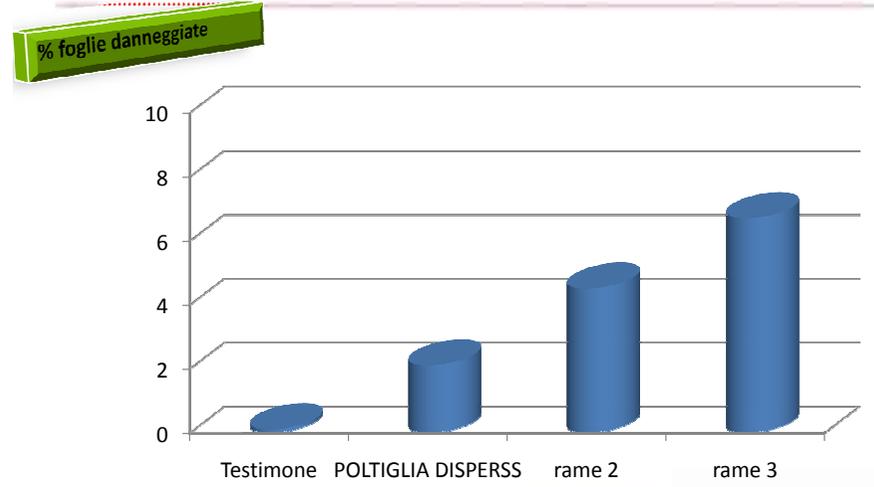
# Aumento della resistenza dilavamento



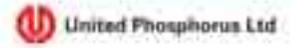
United Phosphorus Ltd



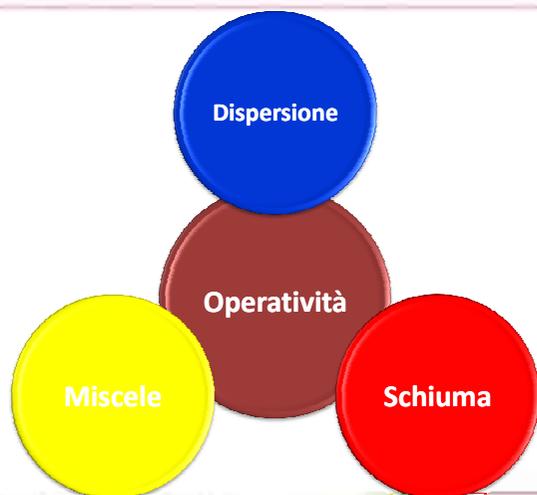
# Aumento della selettività



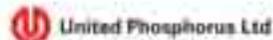
United Phosphorus Ltd



## Le formulazioni in campo



United Phosphorus Ltd



## Dispersione

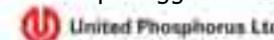
### 10 Kg di prodotto in 100 L di acqua!



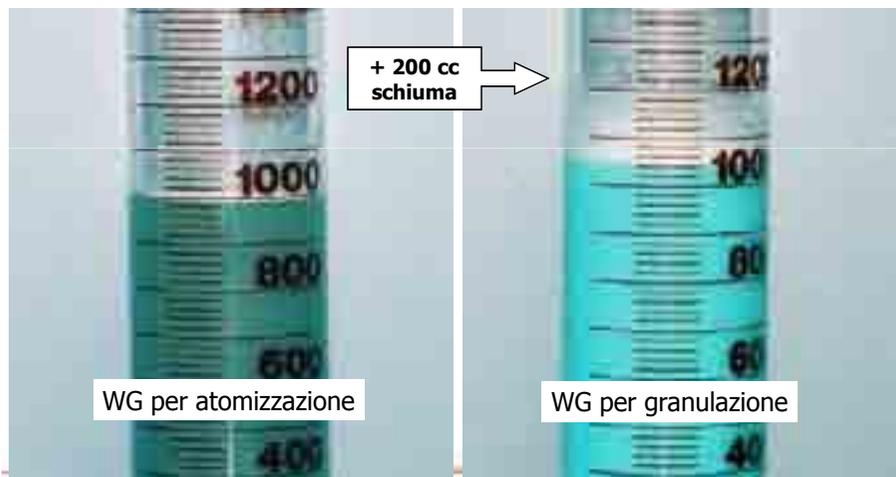
POLTIGLIA DISPERSS  
Filtro 25mesh (750 µ)

WG per agglomerazione

WG per agglomerazione



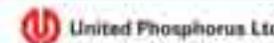
## Schiuma



## Miscele

- Nel realizzare una miscela di più agrofarmaci occorre rispettare un ordine di introduzione nella botte
  - Cambiando l'ordine dei componenti... il risultato cambia
- Una corretta gestione delle miscele deve tenere in considerazione questa sequenza di formulazioni

United Phosphorus Ltd



## Miscele

- La miscelazione di due o più agrofarmaci dipende da
  - Tipo di formulazione
  - Ordine di immissione nella botte
  - pH dell'acqua e dei formulati e/o della m.a. impiegata
- “Regola aurea”: prima il solido poi il liquido

## pH e miscele

- pH alcalino
  - riduzione dell'attività di insetticidi di sintesi fosfororganici, piretroidi, fungicidi es. cymoxanil (idrolisi alcanina)
  - riduzione dell'attività di insetticidi biologici (bacillus)
- pH alcalino o acido
  - influisce sulla miscibilità e stabilità di altri prodotti fitosanitari
    - formazione di precipitati,
    - difficoltà di distribuzione,
    - formazione di schiuma
    - etc.

## Miscele “case study pH”

- Es. mancozeb + fosetyl-Al: entrambi in WG
  - A priori nessuna preclusione, invece.....
  - Prima fosetyl Al poi mancozeb
- Oppure: Arius & fosetyl Al\*
  - In teoria prima Fosetyl DG poi Arius SC
  - Invece SC poi DG

**\*Beratungsring: Bollettino del 26.05.2006**  
**www.beratungsring.org**

## Miscele

Microincapsulti CS

Granuli idrodispersibili WG

Sospensione concentrata SC

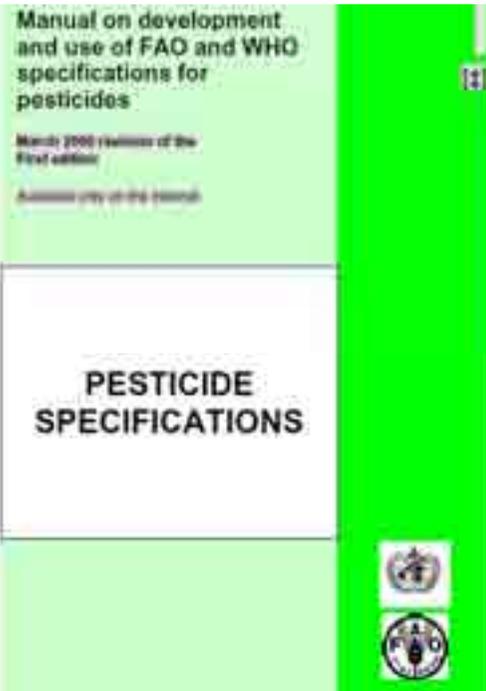
Emulsione EW

Suspoemulsione SE

Emulsione concentrata

## Qualità

- ... e questo vale per ogni tipo di formulazione!!!!!!
- La situazione non sempre è entusiasmante



## Parametri qualitativi

PRODOTTO	pH	% > 6 µm	Polverosità <sup>2</sup> mg/ 30 g	Schiuma <sup>1</sup> (mL)		
				0 min	1min	2 min
POLTIGLIA DISPERS	7.0	19.9	4	30	0	0
Poltiglia 20 WG (1)	8.3	41.3	26	160	60	40
Poltiglia 20 WG (2)	7.8	26.1	54	500	500	500
Idrossido di Cu	9.8	54.4	16	180	60	40

<sup>1</sup> Specifica FAO 1 min ≤ 60 mL  
<sup>2</sup> per valori > 20 "prodotto polveroso"

United Phosphorus Ltd

## Parametri qualitativi

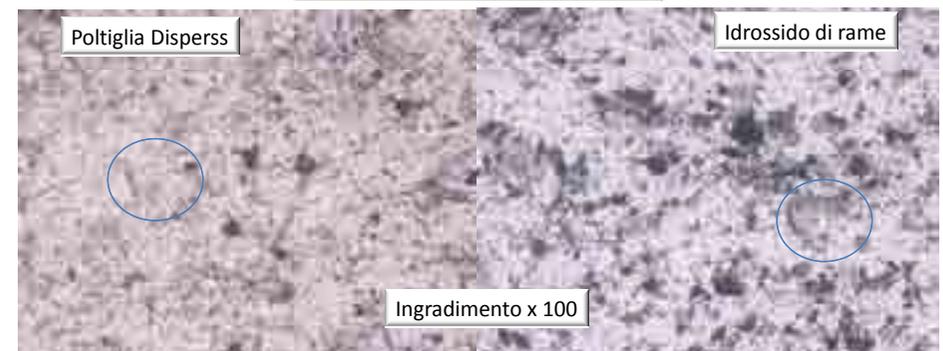
PRODOTTO	Sospensività prodotto % (10 g/l)	Sospensività <sup>1</sup> rame	Bagnabilità <sup>2</sup>	D (50) µm
POLTIGLIA DISPERS	82	84	10 sec.	1.86
Poltiglia 20 WG (1)	77	38	2 min.	4.6
Poltiglia 20 WG (2)	75	52	> 5min.	2.88
Idrossido di Cu	80	77	2 min.	7.00

<sup>1</sup> Specifica FAO ≥ 60 %  
<sup>2</sup> Specifica FAO ≤ 1 min

United Phosphorus Ltd

## Parametri qualitativi

D(50) rappresenta il valore medio delle micelle di rame una volta messe in acqua, valori così elevati nei prodotti i prova vuole dire che le micelle tendono ad aggregarsi

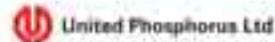


United Phosphorus Ltd

## Conclusioni

- La creazione di una formulazione è un approccio multi disciplinare (chimica, biologia, fisica,...)
- Occorre superare la “fascinazione” della nuova molecola
- La formulazione è alla base di vecchie e nuove molecole

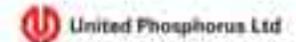
United Phosphorus Ltd. Via S. Maria Maddalena 100, 36015 Montebelluna (TV) Italy  
Tel. +39 0422 931111 Fax +39 0422 931112



## Bibliografia essenziale

- Recent Developments of Safer Formulations of Agrochemicals Alan Knowles [www.form-ak.com](http://www.form-ak.com)
- New developments in crop protection product formulation Alan Knowles Agrow Reports
- Holden WTC, 1992. Future formulation trends - the likely impact of regulatory and legislative pressures, Brighton Crop Protection Conference, Vol.1, BCPC, Brighton, pp.313-20.
- Seaman D, 1990. Trends in the formulation of pesticides - an overview. Journal of Pesticide Science. 29, pp.437-49.
- Holloway PJ and Stock D, 1990. Factors affecting the activation of foliar uptake of agrochemicals by surfactants, in Industrial Applications of Surfactants II, Karsa DR (ed.). Royal Society of Chemistry, Cambridge, pp.303-37.

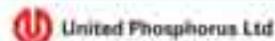
United Phosphorus Ltd. Via S. Maria Maddalena 100, 36015 Montebelluna (TV) Italy  
Tel. +39 0422 931111 Fax +39 0422 931112



## Bibliografia essenziale

- Manual on development and use of FAO and WHO specifications for Pesticides November 2010 - second revision of the First Edition Available only on the internet
- Global trends in pesticide formulation technology: the development of safer formulations in china Alan Knowles, Outlooks on Pest Management – August 2009
- Improving insecticides through encapsulation Bob Perrin Pesticides Outlooks – April 2000
- Adjuvant outlook for pesticides Jerry Green - Pesticides Outlooks – October 2000
- Technical Monograph n°2, 6th Edition Revised May 2008 Catalogue of pesticide formulation types and international coding system
- Factors influencing the association between active ingredient and adjuvant in the leaf deposit of adjuvant-containing suspoemulsion formulations Malcolm A Faers\* and Rolf Pontzen Pest Management Science 64:820–833 (2008)

United Phosphorus Ltd. Via S. Maria Maddalena 100, 36015 Montebelluna (TV) Italy  
Tel. +39 0422 931111 Fax +39 0422 931112



## Grazie per l'attenzione

**Andrea Bergamaschi**

 **+39 335 5642415**

 **andrea.bergamaschi@uniphos.com**

United Phosphorus Ltd. Via S. Maria Maddalena 100, 36015 Montebelluna (TV) Italy  
Tel. +39 0422 931111 Fax +39 0422 931112

