



UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

DIPARTIMENTO DI INGEGNERIA INDUSTRIALE

TESI DI LAUREA IN INGEGNERIA CHIMICA

CLASSE 10 INGEGNERIA INDUSTRIALE

(DM 509/99)

PREVENZIONE DELLA CONTAMINAZIONE INCROCIATA IN
UN IMPIANTO DI FORMULAZIONE E CONFEZIONAMENTO
DI UN AGROFARMACO

Relatore: Prof. Lino Conte

Tutor Aziendale: Ing. Filippo Fabbri

Laureanda: Francesca Zecchin

ANNO ACCADEMICO 2011-2012

RIASSUNTO

L'argomento trattato riguarda la prevenzione della contaminazione incrociata tra principi attivi diversi utilizzati come agrofarmaci, nella fattispecie della categoria dei fungicidi. Lo studio è stato effettuato presso lo stabilimento Isagro S.p.A. di Adria, in cui si producono numerosi fungicidi rameici, ed il problema della contaminazione sorge negli impianti dedicati alla formulazione e confezionamento di prodotti secchi in polveri dove i vari cambi di produzione rendono possibili contaminazioni incrociate. Il problema trattato riguarda in generale tutte le industrie agrofarmaceutiche, ed è nato come risposta a incidenti storici in cui si sono danneggiate numerose colture, si è poi espanso per far fronte alle nuove tematiche di ecosostenibilità, in modo da sensibilizzare le varie aziende produttrici a quelli che sono i rischi associati e i metodi di prevenzione. Lo studio effettuato è stato improntato sull'importanza della prevenzione, legata ad una sensibilizzazione del personale, in modo da mantenere alta l'attenzione in fase produttiva ed evitare errori umani, e al miglioramento delle tecniche di lavaggio, ed individuando così i punti critici e gli eventuali miglioramenti possibili.

Indice

Introduzione	7
Capitolo 1: ISAGRO S.p.A	9
1.1 IL GRUPPO ISAGRO	9
1.2 STABILIMENTO ISAGRO DI ADRIA	10
1.3 FUNGICIDI RAMEICI	13
Capitolo 2: CROSS CONTAMINATION E NORMATIVE	17
2.1 RISCHI ASSOCIATI ALLA CONTAMINAZIONE INCROCIATA	17
2.1.1 CASI STORICI	19
2.2 POLITICA PREVENTIVA	21
2.2.1 TRAINING	22
2.3 ORGANIZZAZIONE INDUSTRIALE	22
2.3.1 TECNICA	23
2.3.2 LOGISTICA	23
2.3.3 CONTROLLI QUALITA'	24
Capitolo 3: PROCEDURA ISAGRO	25
3.1 PCCA: Piano di Campionamento e Controllo Analitico	28
Capitolo 4: PARTE SPERIMENTALE	31
Conclusioni	41
Riferimenti bibliografici	43

Introduzione

Il tirocinio aziendale si è svolto presso lo stabilimento Isagro S.p.A. di Adria, dove si producono agrofarmaci, la maggior parte dei quali formulati con principi attivi a base di sali di rame.

Isagro sostiene da sempre l'importanza di un'agricoltura sostenibile, ed investe costantemente nella ricerca per fornire al mercato soluzioni che siano efficienti, in termini di utilizzo, e allo stesso tempo forniscano vantaggi in ordine ambientale; l'azienda si impegna a seguire i propri prodotti lungo l'arco della loro vita al fine di tutelare la salute delle persone e dell'ambiente.

A testimoniare la volontà di Isagro di raggiungere i più alti standard in termini di qualità, di sicurezza e di tutela ambientale sono le decisioni di aderire volontariamente a programmi di controllo, di adeguarsi ad una severa normativa nei processi interni, nonché la scelta di certificare interi processi produttivi.

Per portare avanti la politica aziendale, il responsabile dello stabilimento Isagro ha posto come temi centrali del tirocinio la sensibilizzazione del personale verso il problema delle contaminazioni incrociate, e l'applicazione della procedura di lavaggio alla linea di formulazione e confezionamento. Grazie agli argomenti sviluppati nella tesi si è effettuato così un training aziendale, previsto dalla politica preventiva della contaminazione incrociata, ed in seguito alle prove in impianto si è eseguito un monitoraggio delle contaminazioni all'interno degli inerti di lavaggio ed effettuando delle prove di pulitura si sono osservati i diversi andamenti qualitativi, validando e verificando così la procedura di lavaggio.

Per contaminazione incrociata si intende "*presenza di un componente in un prodotto, non definito nelle specifiche del prodotto, a livelli che potrebbero pregiudicare la sicurezza e l'efficacia o che non rientrano in requisiti regolamentati*" [1], il problema è di estrema importanza in quanto, nello stabilimento si utilizzano un gran numero di principi attivi, dovrà quindi essere oggetto di grande attenzione da parte di tutti gli operatori, a qualsiasi livello, interessati nelle fasi produttive (produzione, logistica, manutenzione, laboratorio). La parte dello stabilimento in cui possono avvenire le contaminazioni è quella relativa alla formulazione e confezionamento di prodotti secchi, in cui si susseguono le diverse formulazioni, per limitare i cambi produzione

si cerca di ottimizzare le pianificazioni produttive, concentrandole in determinati periodi in modo da ridurre al minimo i lavaggi da eseguire.

Si è strutturata la tesi in quattro capitoli, in modo da presentare prima l'azienda, la sua filosofia e quindi lo stabilimento ed i prodotti, dopo aver descritto il tema centrale della cross-contamination si è passato quindi alla descrizione di quella che è la procedura aziendale ed infine all'attuazione pratica della procedura con le dovute prove in impianto.

L'organizzazione della tesi segue l'andamento del tirocinio aziendale, in cui dopo una prima parte di documentazione bibliografica, e quindi di training, si è passata alla parte sperimentale in cui si è seguito un cambio produzione, con l'attuazione della procedura di lavaggio, il campionamento dell'inerte attraverso una macchina confezionatrice ed infine le prove analitiche sui campioni prelevati, tramite i quali si è potuto studiare l'andamento del contaminante.

Capitolo 1

ISAGRO S.p.A

1.1 IL GRUPPO ISAGRO

Isagro S.p.A. opera a livello mondiale, in 70 Paesi, nel mercato degli agrofarmaci (prodotti per la protezione delle colture agricole), ed è la società capofila di un gruppo che, in poco più di quindici anni, è diventato un qualificato operatore a livello mondiale nel settore, ed è l'unica società italiana che ad oggi investe nella ricerca innovativa per lo sviluppo di nuove molecole, in modo da ampliare la gamma di prodotti di proprietà.

Le categorie di prodotti che Isagro commercializza sono: fungicidi, erbicidi, insetticidi e prodotti biologici; risulta però il leader mondiale nella produzione e commercializzazione di composti rameici per il controllo delle malattie fungine delle piante coltivate, ad oggi la ricerca e sviluppo sono orientati verso prodotti in linea con la filosofia di una agricoltura sostenibile, con prodotti sempre più rispettosi nei confronti dell'ambiente.

Il Gruppo svolge la propria attività produttiva in cinque siti, quattro dei quali in Italia ed uno in India, e li gestisce in armonia con il territorio tutelando il contesto in cui operano, sia nelle condizioni normali di attività sia in caso di eventi eccezionali o incidenti.

Isagro aderisce inoltre all'iniziativa volontaria Responsible Care, in cui l'azienda, attraverso le Federazioni Nazionali delle industrie chimiche, si impegna a lavorare per migliorare continuamente le prestazioni dei prodotti e dei processi, nelle aree di Salute, Sicurezza ed Ambiente in modo da contribuire allo sviluppo sostenibile delle comunità locali e dell'intera società.

1.2 STABILIMENTO ISAGRO DI ADRIA

Lo stabilimento è situato nel Comune di Adria (RO), nel territorio della frazione di Cavanella Po, è stato costruito a partire dal 1976 e nasce come Caffaro S.p.A., successivamente (1986) il controllo viene acquisito da SNIA S.p.A. e dal 2001 da Isagro S.p.A, inizialmente controllato da Isagro Copper S.r.l.

Il complesso industriale è autorizzato dal Ministero della Salute alla produzione di fitosanitari (ultimo aggiornamento decr. N. 613/1868 del 27/01/2004) ed in seguito alla riclassificazione, conseguente alla recente revisione delle RegISTRAZIONI effettuata dal Ministero citato, il sito di Adria è assoggettato alla normativa relativa alle attività a rischio di incidenti rilevanti, in quanto le sostanze a base di rame prodotte nello stabilimento sono classificate “Pericolose per l’ambiente”.

Lo stabilimento Isagro di Adria è stato inoltre tra i primi siti industriali a recepire il valore dell’impegno in tema di Qualità, Sicurezza e Ambiente, attraverso la Certificazione del Sistema di Gestione della Qualità (1993) e del sistema di Gestione Ambientale (2000) da parte di Certiquality. Infine attraverso la decisione volontaria di aderire al Regolamento EMAS, con il quale si certifica la prestazione ambientale dell’organizzazione anche in termini di comunicazione esterna; tramite la partecipazione al regolamento si porta avanti la politica della società Isagro, che ha come obiettivo quello di mantenere, consolidare e migliorare le performance ambientali dello stabilimento e di dimostrarlo con atti concreti.

L’attività del sito comprende l’impianto di sintesi, formulazione e confezionamento di agrofarmaci rameici, che può produrre fino a 22.000 tonnellate/anno di fungicidi, che vengono poi venduti come principio attivo tecnico o come formulato.

Nella figura 1 si mette in evidenza il ciclo produttivo che dalle materie prime porta ai prodotti finiti.

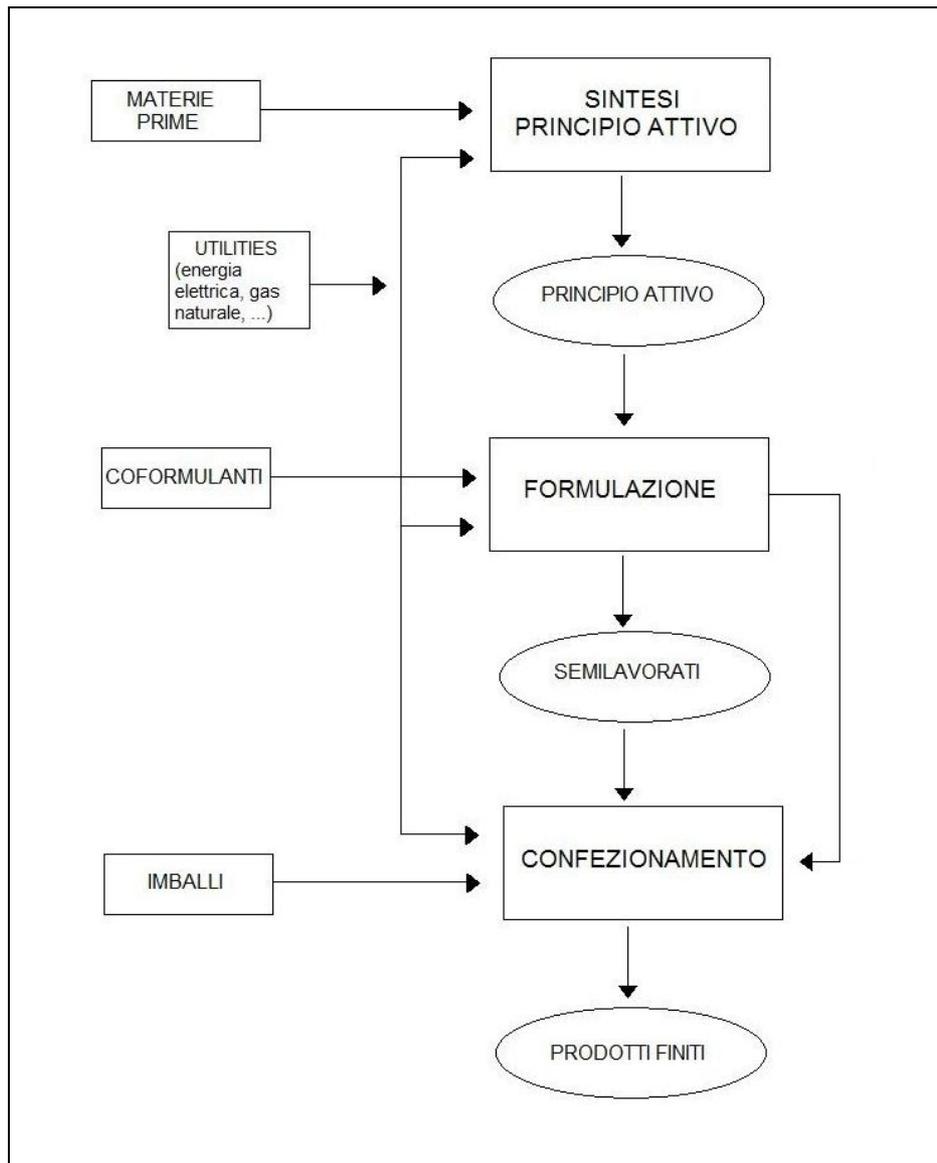


Figura 1.1: *schema del ciclo produttivo dello stabilimento.*

I principi attivi a base di rame che sono prodotti in impianto sono:

- Ossicloruro tetraramico,
- Ossicloruro cuprocalcico (triramico),
- Poltiglia bordolese (ossisolfato di rame).

I prodotti indicati appartengono ad una famiglia di composti chimici inorganici, destinati prevalentemente all'agricoltura, utilizzati come antiparassitari appartenenti alla classe dei fungicidi.

La parte produttiva dello stabilimento è suddivisa nelle seguenti sezioni che identificano le principali fasi del processo di produzione:

- Stoccaggio materie prime,
- Attacco rame,
- Completamento reazione (finitura),
- Filtrazione,
- Essiccamento prodotto tecnico in polvere,
- Formulazione WG (Wettable Granules),
- Essiccamento WG,
- Formulazione polveri,
- Confezionamento prodotti WG/polveri,
- Formulazione prodotti flow/emulsionati,
- Confezionamento prodotti flow/emulsionati.

I prodotti finiti vengono poi distribuiti in Italia e all'Estero tramite i Distributori, la normativa relativa agli agrofarmaci impone il rigoroso rispetto delle etichettature, approvate in fase di autorizzazione dei singoli formulati, in cui si precisano i campi e le modalità di impiego, il dosaggio ed i tempi di carenza (periodo che deve intercorrere dall'ultimo trattamento al momento della raccolta del prodotto agricolo).

In Europa gli agrofarmaci sono le sostanze chimiche maggiormente regolamentate; ogni prodotto deve essere sottoposto a valutazioni che ne verifichino tutti gli aspetti: analisi chimico-fisiche, valutazione di impatto ambientale, di tossicità, di ecotossicità, analisi dei residui. Gli agrofarmaci sono impiegati soprattutto su colture destinate alla produzione alimentare per il consumo umano o animale, oltre che per altri beni quali fibre tessili, amido ed oli non di uso alimentare.

1.3 FUNGICIDI RAMEICI

L'utilizzo del rame in agricoltura risale al 1878 in Francia, e nasce come rimedio contro la *Plasmopara viticola*, fungo responsabile della peronospora della vite, la malattia nacque a sud-ovest della Francia e si diffuse poi in Italia e nel resto dell'Europa. Ad ispirare la scoperta del rame come antiperonosporico fu la giusta osservazione di come rimanevano indenni certi filari di vite confinati con strade, sui quali erano stati spruzzati poltiglie di calce per difenderli dai saccheggi. Preso atto che spesso le poltiglie venivano preparate in contenitori di rame si arrivò alla conclusione che, ad uccidere il fungo fossero proprio i ridotti contenuti di rame rilasciati dai contenitori. Da allora gli studi sul modo d'azione del rame e sulle modalità di applicazione sono stati numerosi, richiamando l'attenzione di chimici, biologi e fitopatologi.

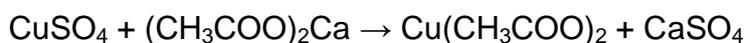
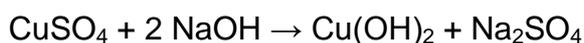
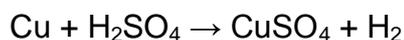
Il rame metallico utilizzato come materia per la sintesi di fungicidi può essere di due tipi:

- Rame primario: estrazione del rame a partire dal minerale,
- Rame secondario: utilizzo di rame di recupero proveniente da prodotti usati o inutilizzabili.

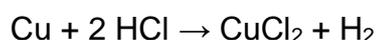
Il rame utilizzato per i sali cuprici per uso agricolo proviene principalmente da rame di recupero (bobine, fili, piastre, ...) ad alto titolo (>99,5%). I materiali di riciclo vengono selezionati in funzione della loro purezza in titolo di rame e contenuto minimo di stagno.

Il rame viene compattato in cubi da circa 200 kg, viene posto in vasche molto capienti per essere attaccato dagli acidi, e si producono così i seguenti sali rameici.

- Facendo reagire il rame con l'acido solforico si producono:



- Facendo reagire il rame con l'acido cloridrico si produce:



Dalla combinazione idrata tra il cloruro rameico e l'ossido rameico si ottiene l'ossicloruro tetrarameico.

Il rame nelle sue varie formulazioni presenta notevoli proprietà fungicide, non solo nei confronti di peronosspore ma anche verso altre malattie fungine, come Alternaria, Cancro del legno, Corineo, Moniliosi, Septoriosi, Ruggini, Antracnosi, è inoltre efficace nei confronti di batteri e rallenta la diffusione di pericolosi fitofagi, quali gli acari. Il rame è inoltre un prodotto di contatto ad azione preventiva, pertanto la sua presenza sugli organi vegetali da proteggere deve avvenire prima che il fungo riesca ad instaurarsi.

Il vero principio attivo delle varie formulazioni a base di rame è lo ione rame che si libera, quanto più velocemente si ha la sua liberazione e tanti più ioni vengono rilasciati in forma libera tanto più attivo risulta il preparato.

Il rame è autorizzato per l'agricoltura biologica e rappresenta l'unico fungicida anti-peronosporico autorizzato secondo le direttive CEE.

Nel mercato agricolo italiano, i sali cuprici vengono utilizzati prevalentemente in viticoltura, ma anche in frutticoltura e orticoltura, l'azione fungicida è data dalla capacità che ha il rame di accumularsi nelle spore, anche quando la concentrazione nel mezzo è molto bassa.

Riguardo al fenomeno della resistenza, il rame per i suoi meccanismi d'azione è un prodotto che difficilmente consentirà lo sviluppo di ceppi insensibili. Un fungicida che agisce su un preciso processo enzimatico è molto probabile che, nel tempo, possa dar luogo a fenomeni di resistenza; al contrario il rame agendo sulla denaturazione delle proteine in maniera non specifica, sarà sempre immune dal fenomeno dell'assuefazione, per cui si ritiene che le sue capacità fungicide persisteranno nel tempo rendendolo un elemento difficile da sostituire. Gli effetti più immediati e significativi che si verificano sono l'attacco agli enzimi respiratori e la denaturazione delle strutture proteiche, di conseguenza si ha un'alterazione della permeazione della membrana cellulare bloccando i meccanismi di trasporto, inoltre si modificano i processi ossido-riduttivi che avvengono al livello respiratorio. E' proprio il meccanismo d'azione multisito a rendere improbabile la comparsa o la selezione di ceppi insensibili, in tal modo l'impiego del rame come fungicida e battericida non ha riscontrato fenomeni di resistenza.

Ogni formulato cuprico è dotato di caratteristiche proprie (solubilità, adesività, resistenza al dilavamento, selettività, efficacia, ...), tuttavia si possono avere differenze naturali a seconda della formulazione, la quale gioca un ruolo fondamentale nella qualità e nell'efficacia dei diversi sali di rame, a volte addirittura a prescindere dalla loro forma.

Le formulazioni più usate in agricoltura sono:

- Solfato di rame puro: si presenta sotto forma di cristalli blu solubili in acqua che se usato tal quale sulla vegetazione provoca un repentino e abbondante rilascio di ioni di rame che causano elevata fitotossicità.
- Poltiglia bordolese: si tratta di una miscela di solfato di rame e idrossido di calcio che rappresenta il primo agrofarmaco utilizzato dal viticoltore. Le attuali poltiglie industriali sono chimicamente neutre, hanno il pregio di persistere maggiormente sulla vegetazione ma hanno rilascio di ioni rame molto lento.
- Solfato tribasico di rame: in questo caso il solfato di rame viene neutralizzato con idrossido di ammonio conferendo una struttura molecolare tale da rendere subito disponibile parte del rame contenuto con una adeguata persistenza di azione.
- Ossicloruro di rame e calcio (Tiramico): presenta un'azione più veloce del tetraramico ma meno persistente a causa della molecola poco stabile.
- Ossicloruro tetraramico: possiede un'azione più lenta ma più persistente del Tiramico, con un maggiore rilascio finale di rame.
- Idrossido di rame: si caratterizza per una liberazione massiccia ed istantanea di ioni rameici con una migliore prontezza di azione.
- Gluconato di rame: nuova formulazione in cui il rame è presente in una percentuale massima dell'8%, commercializzato per il momento come concime fogliare ma la sua efficacia contro la peronospora è simile all'Idrossido con il vantaggio di rilasciare nell'ambiente una quantità di rame molto più bassa.

Capitolo 2

CROSS CONTAMINATION E NORMATIVE

La cultura alla prevenzione della contaminazione si è sviluppata per assicurare ai clienti alti standard qualitativi, proponendo una serie di procedure e piani aziendali che diano le più basse contaminazioni tra le diverse produzioni.

2.1 RISCHI ASSOCIATI ALLA CONTAMINAZIONE INCROCIATA

I danni biologici alle colture conseguenti alle contaminazioni possono essere molteplici, e sono funzione del tipo e del quantitativo di inquinante, le contaminazioni incrociate che possono avvenire tra prodotti diversi sono:

- Fungicidi-erbicidi: causa tossicità con ustioni sull'apparato fogliare;
- Fungicidi-insetticidi: effetto residuo non desiderato;
- Insetticidi-erbicidi: causa tossicità con ustioni sull'apparato fogliare;

Le contaminazioni che possono verificarsi su stessi prodotti ma destinati a colture diverse sono per esempio:

- Fungicidi-fungicidi: effetto residuo non desiderato con possibili ustioni;
- Erbicidi-erbicidi: effetto residuo non desiderato con possibili ustioni;
- Insetticida-insetticida: effetto residuo non desiderato con possibili ustioni.

L'effetto residuo è definito dalla legge come: “ *residui delle sostanze attive contenute nei prodotti fitosanitari, dei loro metaboliti e dei loro prodotti di degradazione o di reazione presenti nei o sui prodotti destinati all'alimentazione umana e a quella degli animali*” [2], il relativo DM disciplina i livelli massimi di residui, espressi in mg di sostanza attiva per kg di prodotto, che si possono avere nelle diverse categorie di prodotti.

Nello stabilimento Isagro di Adria si prenderanno quindi in considerazione le possibili contaminazioni tra fungicidi destinati a diverse colture.

Per quantificare le diverse conseguenze delle contaminazioni, in base alla coltura trattata, e alle concentrazioni di contaminante, si effettuano degli studi sperimentali che permettono di determinare i limiti di contaminazione consentita. Nelle figure 2.1 e 2.2 si riportano degli esempi sulle contaminazioni tra diverse categorie di agrofarmaci, e sulle stesse categorie ma destinate a colture diverse, è utile osservare le basse concentrazioni a cui si riferiscono, dai risultati ottenuti si vede come la sensibilità biologica verso questi inquinanti risulti molto alta.

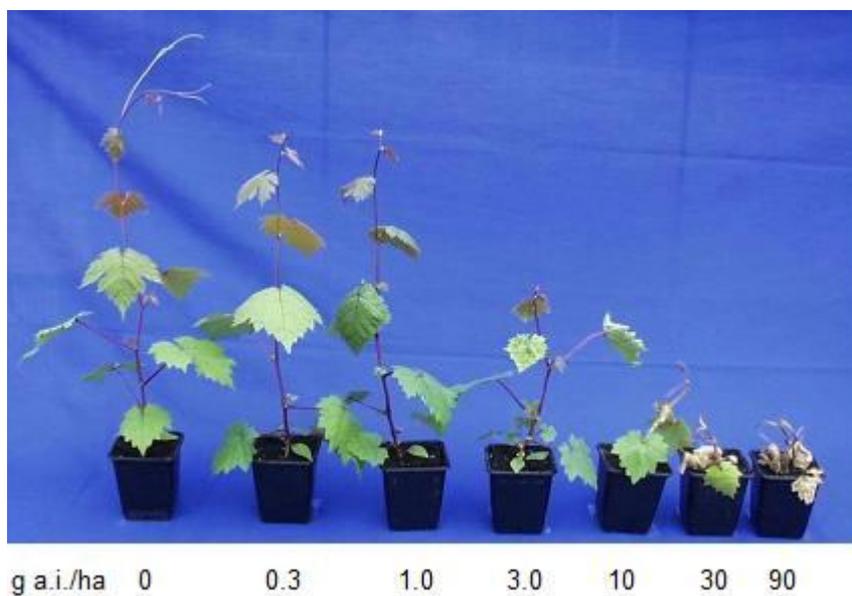


Figura 2.1: studio sperimentale effettuato sulla pianta di vite con diverse concentrazioni di erbicida nel fungicida con cui è stata trattata.

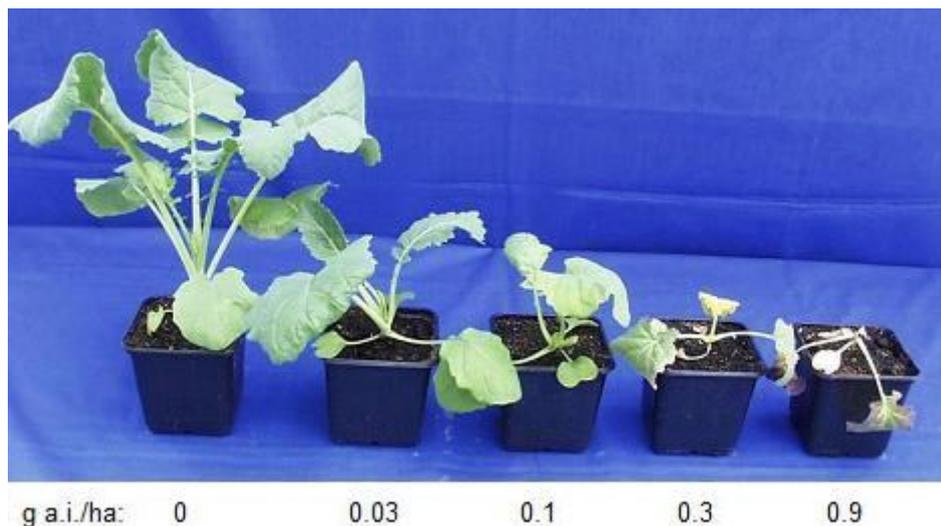


Figura 2.2: studio sperimentale effettuato sulla pianta di rapa, trattandola con un erbicida contaminato con un altro erbicida destinato però a cereali.

Per la quantificazione del danno biologico si utilizza il NOEL (No Observable Effect Level) definito come il tasso più alto, espresso in grammi di principio attivo ingrediente per ettaro (g a.i./ha), per il quale il contaminante non è “osservabile”, ovvero non presenta effetti negativi su una determinata specie; il “cleaning level” richiesto nel prodotto è dell’ordine dei ppm o ppb.

Il danno biologico alla coltura produce all’azienda una perdita di immagine che causa una sfiducia da parte, non solo dell’utilizzatore finale (agricoltore), ma anche della catena commerciale, si crea quindi una diminuzione delle vendite con conseguente danno economico. L’azienda incorre inoltre in controversie legali per gli eventuali risarcimenti dei danni alle colture, nonché in un’ammenda dello stato per aver emesso prodotti fuori specifica, ai quali si aggiungono i costi interni per richiamare il prodotto dal mercato, incenerire le scorte e i vari costi correlati.

2.1.1 CASI STORICI

Per mettere in evidenza le conseguenze che derivano da una contaminazione e dimostrare come possano danneggiare non solo le colture ma anche l’economia aziendale si presentano dei casi di contaminazione avvenuti in passato dimostrando come l’organizzazione aziendale debba porre attenzione in tema di contaminazioni.

- I. Incidente causato da un processo di pulizia improprio, la contaminazione è avvenuta tra diversi erbicidi, il reclamo è partito da alcuni coltivatori di rose per la presenza di macchie sul fogliame dopo l'uso di un erbicida per le infestanti. L'erbicida per suolo era stato prodotto in un impianto di formulazione dopo uno per cereali, che conteneva un principio attivo che agiva sul fogliame, ed in seguito alle analisi si è osservato che il primo erbicida era contenuto in concentrazioni di 87 ppm, nettamente superiore al NOEL per le impurità sulle rose. In seguito all'indagine sull'impianto si è osservato che il processo di pulizia consisteva in due lavaggi con acqua, dall'analisi del primo lavaggio si è osservato che era sotto i limiti richiesti, successivamente le acque di scarico del secondo lavaggio si sono stoccate nel serbatoio per la seconda formulazione, ipotizzando fossero nei limiti consentiti, senza che ciò fosse comunicato, sono state poi utilizzate provocando così la contaminazione. Come conseguenze, oltre ai tre richiami da parte dei clienti si è dovuta fare una campagna di rilavorazione durata tre anni.
- II. Incidente causato da etichettamento errato, la contaminazione è avvenuta tra un' insetticida ed un'erbicida, il reclamo è partito in seguito alla distruzione di 250 ha di barbabietole da zucchero. La causa è stata il confezionamento di un erbicida in bottiglie destinate all'insetticida, l'azienda adotta bottiglie diverse in funzione dell'utilizzo finale in modo da renderle visivamente identificabili. In seguito all'indagine si è osservato che le bottiglie non venivano etichettate per una scelta aziendale di risposta più rapida al mercato, nel momento in cui sono venute meno le bottiglie di erbicida, a causa di un errore di pianificazione, si è deciso di utilizzare le altre senza comunicarlo. Il personale della logistica ha poi stoccato le bottiglie pensando contenessero l'insetticida e quindi destinandolo a tale zona del magazzino. Il danno economico è stato notevole per l'azienda, in tribunale venne infatti deciso che essa doveva coprire anche le perdite di prodotto per il coltivatore comprese quelle delle due stagioni successive.

Dagli esempi si è quindi osservato che:

- Si deve tenere una procedura scritta di lavaggio, testata, che descriva come procedere passo a passo, e registrare tutte le operazioni svolte, con

indicazione anche dei tempi di inizio e fine procedura ed analizzare un numero sufficiente di campioni di inerte di lavaggio e di campioni del prodotto immediatamente successivo.

- Non bisogna stoccare imballaggi non etichettati (sia se essi contengano semilavorati, principi attivi o prodotti finiti), bisogna assicurarsi che quando vengono usate etichette non definitive il contenuto sia comunque correttamente identificato (nome del prodotto, n. batch, data produzione, etc.), si devono inoltre stoccare le diverse materie prime, nella fattispecie erbicida, in magazzini dedicati e separate da insetticidi/fungicidi, tutte le “deviazioni” dagli ordini devono essere approvate dal cliente, documentate e comunicate all’interno dell’organizzazione.

2.2 POLITICA PREVENTIVA

La prevenzione inizia dai gesti più semplici fino all'utilizzo di apparecchiature più sofisticate, ogni singolo tecnico quando lavora deve prestare attenzione al processo che lo circonda e soffermarsi su eventuali anomalie, spesso la contaminazione avviene per cause più disparate alle quali anche un’ottima pulizia dei macchinari non può far fronte.

L'obiettivo è quello di avere una consapevolezza del valore della prevenzione, ed ogni dipendente deve essere motivato ed assumersi la responsabilità per impedire la contaminazione. Purtroppo l'errore umano è un alto fattore di rischio per la contaminazione del prodotto, ogni dipendente deve avere a disposizione gli strumenti (istruzione, formazione e servizi) per prevenire eventuali possibilità di errore. La formazione avviene inizialmente, e va poi mantenuta alta l’attenzione verso queste tematiche proseguendo con corsi di aggiornamento.

La prevenzione alla contaminazione deve essere inoltre un obiettivo importante nella fase di progettazione di impianti nuovi o nella loro modifica, in modo da incorporare nuove tecniche di pulizia regolabili a seconda dei casi.

2.2.1 TRAINING

Si effettuano degli training allo scopo di sensibilizzare tutto il personale alle deviazioni dallo standard, facendo riportare eventuali anomalie che vengono riscontrate; essi avvengono annualmente in modo da rinnovare l'attenzione verso la prevenzione alla contaminazione incrociata.

Per verificare le conoscenze e la sensibilità degli operatori, in termini di prevenzione, si effettua un auditing interno in cui si tiene conto del training, esso è un questionario tramite il quale si analizza anche quanto l'azienda si impegna nella comunicazione e nella formazione dei suoi tecnici.

Il controllo si effettua ogni 2-3 anni (a seconda del risultato finale) in caso di un auditing esterno, condotto da un team di professionisti del settore nominati dal cliente (per esempio per Isagro si tratta di DuPont), e nell'intervallo tra un auditing esterno e l'altro se ne effettua uno interno all'azienda.

Le tematiche del controllo comprendono l'adeguatezza della separazione delle strutture e il loro design, la verifica e la coerenza della pianificazione gestionale sull'uso dell'impianto, si mettono inoltre in evidenza: la sensibilità verso la prevenzione, l'adeguatezza delle procedure, delle norme e delle pratiche e in che modo vengono comunicate, e l'applicazione del controllo della qualità.

2.3 ORGANIZZAZIONE INDUSTRIALE

Lo scopo primario e' quello di garantire la rintracciabilità di ogni imballo/apparecchiatura e assicurare la separazione fisica di principi attivi incompatibili tra loro, per assicurare gli standard qualitativi si attuano dei controlli secondo quanto previsto nel piano di campionamento aziendale.

2.3.1 TECNICA

L'organizzazione tecnica aziendale, in termini di prevenzione, comprende una serie di procedure, ad esempio il PCCA (Piano di Campionamento e Controllo Analitico), ed istruzioni operative che toccano ogni singola parte dello stabilimento, e hanno lo scopo di minimizzare gli eventuali errori umani e rendere ogni processo produttivo indipendente da quelli che lo seguono, o precedono, e soprattutto dare rintracciabilità ad ogni componente, imballo e apparecchiatura usata, in modo da evitare mescolamenti.

Le parti impiantistiche, dello stabilimento Isagro di Adria, che devono attuare le procedure di prevenzione alla contaminazione sui prodotti finiti sono la linea in cui si effettua la formulazione dei diversi principi attivi e quindi la linea del confezionamento. La parte esaminata riguarda la preparazione di fungicidi secchi, prodotti come polveri, in quanto nella parte di impianto dove si producono i fungicidi liquidi si lavora con un unico principio attivo, i prodotti non possono quindi andare in conflitto con eventuali contaminazioni, lo stesso problema viene evitato per la parte di impianto che produce il fungicida in forma WG.

2.3.2 LOGISTICA

Quando le materie prime arrivano in stabilimento vengono campionate secondo il PCCA e in caso di conformità vengono introdotte nel processo produttivo, al loro arrivo vengono stoccate in magazzino in modo da poterle identificare e separate da eventuali materiali incompatibili in modo da evitare mescolamenti.

Si deve fare in modo che le diverse materie prime siano identificabili per cercare di evitarne lo scambio, a tal proposito si deve sempre garantire un'evidente e chiara etichettatura di tutti gli imballi, sia che si trovino nei magazzini che nei reparti produttivi senza tralasciare nessuna tipologia di materiale, in caso di prodotti senza identificazione si deve ricorrere allo smaltimento.

Quando si effettuano gli spostamenti dai magazzini verso la linea di processo, e viceversa, avendo a disposizione diversi tipi di prodotti si devono effettuare controlli multipli da almeno due operatori, in modo da evitare mescolamenti di diversi imballi

che poi introdotti nello stesso processo possono provocare gravi contaminazioni, a tal proposito si cerca di creare imballi ed etichette identificabili anche visivamente.

Dalla linea produttiva si devono inoltre rimuovere tutti i materiali non necessari al prodotto da formulare, creando così ambienti puliti e sgombri da materiali che possono creare confusione. Per impianti in cui si lavorano erbicidi potrebbe essere necessario un adeguato arrangiamento anche del magazzino contenente i ricambi delle apparecchiature ausiliarie, esso dovrà suddividerle per prodotti trattati o comunque rintracciare il loro utilizzo precedente, in modo che i ricambi o le apparecchiature siano controllate e si limiti così il loro utilizzo con certe categorie di prodotti.

Per evitare la contaminazione tra diverse categorie di agrofarmaci si regolano anche produzioni che avvengono in contemporanea su diversi impianti dello stesso stabilimento, in particolari casi si deve quindi procedere con una sola produzione, a tal proposito si pianifica la produzione in funzione delle possibili contaminazioni.

2.3.3 CONTROLLI QUALITA'

Sulle materie prime che entrano in impianto, e poi sui semilavorati e sui prodotti finiti, vengono effettuate una serie di analisi qualitative e quantitative che permettono di garantire la conformità alle specifiche interne e alle normative di legge

Nel PCCA aziendale vengono descritti i piani di campionamento e i piani analitici per il controllo della produzione, i campioni prelevati non vanno poi reintrodotti nel processo produttivo, in modo da evitare che vengano immessi campioni con principi attivi diversi da quelli in circolo nella produzione, i contenitori devono essere nuovi come pure le spatole per il prelievo in modo da evitare contaminazioni nel campionamento.

Capitolo 3

PROCEDURA ISAGRO

Nello Stabilimento Isagro di Adria vengono trattate diverse *formulazioni secche* (polveri idrodispersibili) di fungicidi soprattutto a base di rame, in caso di più principi attivi diversi tra loro coesistenti in un impianto è stata valutata la possibile contaminazione nei cambi lavorazione.

L'ECPA (European Crop Protection Association) è l'ente che funge da ambasciatore del settore della protezione delle colture in Europa, promuove la moderna tecnologia agricola nel contesto dello sviluppo sostenibile, a tal proposito detta le linee guida per la prevenzione alla contaminazione incrociata per i prodotti fitosanitari. Per i fungicidi, anche se destinati a diverse colture, definisce un limite della contaminazione incrociata di 1000 ppm, tabella 3.1, alcune società del settore richiedono però restrizioni maggiori (es. DuPont). Per rientrare quindi nei limiti consentiti prima di effettuare il cambio produzione si passa alla procedura di pulizia dell'impianto che si divide in diverse fasi, al termine del quale si può passare alla nuova produzione garantendone gli standard qualitativi.

La tabella 3.1, presa dalla "Guidelines" dell'ECPA [1], mette in evidenza le diverse tipologie di contaminazione, e per ognuna di esse ne quantifica il limite massimo ammissibile, la quarta colonna infatti presenta il livello di "*rilevanza tossicologica*", ovvero la concentrazione pari o superiore a cui l'EPA (Environmental Protection Agency) avrebbe considerato il contaminante per avere una tossicità significativa, misurata in concentrazione (ppm) in base al rapporto tra il peso del contaminante e al peso del prodotto formulato.

Tabella 3.1: *tabella presente in [1] in cui si quantificano le diverse contaminazioni incrociate.*

Category	Type of Contaminant	Type of Pesticide that is contaminated	Toxicologically Significant Level (ppm)
1	Insecticide, fungicide, molluscicide, or nematocide in ...	Any insecticide, fungicide, molluscicide, nematocide, herbicide, plant growth regulator, defoliant, or desiccant	1000
2	Herbicide, plant growth regulator, defoliant, or desiccant in ...	Any pesticide where the contaminant is accepted for use on all sites for which the product is labeled	1000
3	Any pesticide other than a low application rate herbicide in ...	An antimicrobial pesticide	1000
4	Normal rate herbicide, plant growth regulator, defoliant, or desiccant in ...	Any herbicide, plant growth regulator, defoliant, or desiccant	250
5	Any pesticide in ...	A pesticide applied to the human body	100
6	Normal rate herbicide, plant growth regulator, defoliant, or desiccant in ...	Any insecticide, fungicide, molluscicide, or nematocide	100
7	Low application rate herbicide in ...	A low application rate herbicide	Level of quantification or 100 ppm, whichever is higher
8	Low application rate herbicide in ...	A normal rate herbicide, plant growth regulator, defoliant, or desiccant	Level of quantification or 20 ppm, whichever is higher
9	Low application rate herbicide in ...	A pesticide other than a herbicide, plant growth regulator, defoliant, or desiccant	Level of quantification or 1 ppm, whichever is higher

La prima fase di pulizia della parte di impianto interessata inizia con la battitura manuale delle attrezzature soggette a cross-contamination e in alcuni casi pulizia manuale con spazzole ove ci siano incrostazioni persistenti. In seguito alla battitura si verificare visivamente che ci sia un totale svuotamento dai precedenti prodotti, e si passa poi all'apertura di tutti i boccaporti, in questo modo si possono aspirare tutti i residui precedentemente separati tramite un aspiratore industriale centralizzato, destinato a tutti i prodotti a base di rame (per tutti gli altri composti si utilizza un aspiratore portatile).

Si inizia poi a far scorrere l'inerte di lavaggio, quale carbonato di calcio naturale micronizzato o Argirec B 22 cioè il caolino (argilla caolinica costituita da alluminio

silicati), nel quantitativo tale da assicurare il riempimento dei miscelatori, accumulando cicli di lavaggio si cerca di riempire al meglio anche i serbatoi polmoni. Le due tipologie di inerti di lavaggio che si utilizzano variano in funzione dell'inerte usato in fase di formulazione del prodotto, si impiega quindi un composto che poi possa essere riciclato nella formulazione del fungicida con la funzione di inerte.

La criticità con questi tipi di lavaggi è legata al fatto che possono rimanere incrostazioni sui punti più difficili da raggiungere manualmente e tali incrostazioni possono poi staccarsi e venire trascinate da un qualsiasi prodotto in circolo, provocando così una contaminazione, quindi serve sensibilizzare il personale ed individuare i punti critici, in questo modo si ottimizza la fase di battitura e pulizia focalizzandola nei punti di ristagno dei prodotti.

L'inerte usato per il lavaggio viene quindi analizzato alla ricerca del contaminante, il lavaggio si ritiene ultimato quando si scende al di sotto della specifica, un'ulteriore ricerca analitica si effettua sui primi prodotti uscenti in modo da verificarne la qualità.

Per il lavaggio dell'impianto di formulazione e confezionamento l'azienda ha validato una "*Scheda di disposizioni ed istruzioni per il personale*" in cui si forniscono le varie procedure di lavaggio da seguire in base al tipo di impianto e alla linea prodotti interessata. Nella Scheda aziendale si tiene conto della sequenza di prodotti sullo stesso impianto: infatti potrebbe non essere necessario un lavaggio oppure potrebbe servirne uno molto accurato, con lo scopo di minimizzare il tempo e la quantità di inerte garantendo l'obiettivo di pulizia.

La validazione di un processo di lavaggio si effettua in base alla curva di decadimento, che ha quindi lo scopo di dimostrarne la capacità di pulitura, per costruire la curva si misurano le tracce di componente inquinante in diversi quantitativi di prodotto uscente dalla parte di impianto in pulizia, si verifica quindi che la concentrazione vada diminuendo e scenda sotto i limiti imposti.

In seguito alle analisi dei lavaggi si osserva che il primo prodotto uscente dall'impianto mano a mano che viene campionato e quindi analizzato contiene tracce di inquinante che vanno diminuendo fino ad arrivare al LOD (limite di rilevabilità del metodo analitico utilizzato), si chiama materiale di transizione il prodotto uscente che contiene tracce di inquinante superiore al LOD, il campionamento del prodotto

dovrebbe continuare fino ad ottenere tre campioni consecutivi con quantitativi di tracce al di sotto del limite.

Il campionamento e l'analisi vengono effettuati secondo il relativo piano aziendale (PCCA), ogni volta che i risultati sono superiori alle direttive aziendali si deve ricercare la causa della contaminazione ed eliminarla, talvolta fermando il processo in corso; ogni produzione oltre il limite di rilascio deve essere immediatamente determinata mediante analisi, isolata e mandata alla rilavorazione.

Per produzioni conto terzi i limiti massimi di contaminazione (TCAL) andranno chiesti al cliente mediante un relativo modulo, in cui si indicheranno anche le apparecchiature che verranno utilizzate per la produzione e la procedura di lavaggi che si seguirà.

Nella pratica, per assicurarsi di essere sempre sotto il limite imposto, si è fissato che il massimo quantitativo di inquinante che si può trovare nel prodotto finito deve essere $\frac{2}{3}$ di quello indicato dall'ECPA e quindi **666** ppm, che diviene così il nuovo limite che l'azienda deve rispettare.

3.1 PCCA: Piano di Campionamento e Controllo Analitico

Ha lo scopo di descrivere i metodi e le frequenze di campionamento ed analisi, esso è specifico per ogni tipologia di campione trattato ed è riferito alla sua provenienza, è destinato quindi ai reparti di interesse, in questo modo gli operatori seguono la procedura in ogni suo passaggio, e si evitano così possibili deviazioni operative.

Il campionamento compete al reparto di interesse e si effettua prelevando un campione di prodotto uscente nel quantitativo dettato dalla specifica procedura, e lo si chiude in un sacchetto nuovo ed integro in polietilene dove si riporta la denominazione del prodotto, la data del prelievo ed il n° del campione; il reparto recapita poi il campione al laboratorio di controllo qualità accompagnato dalla relativa richiesta di analisi.

Per quanto riguarda l'analisi chimica del prodotto essa è eseguita dal laboratorio di controllo qualità, e varia in funzione del tipo di inquinante da rintracciare, in laboratorio si trovano i diversi metodi analitici da seguire con le relative procedure. Al termine dell'analisi il campione relativo all'inerte di lavaggio non viene conservato in laboratorio, mentre si conserva per tre anni quello del prodotto finito.

I risultati vengono infine riportati sul modulo della richiesta di analisi ed inviati al reparto, una copia verrà archiviata dal laboratorio stesso.

Capitolo 4

PARTE SPERIMENTALE

Di seguito si presenta una validazione della procedura di lavaggio dell'impianto di confezionamento in cui si è misurato il livello di cross-contamination in un prodotto finito dopo il cambio produzione.

La parte dell'impianto che si è presa in esame per verificare la procedura di pulizia e quindi controllare la possibili contaminazioni incrociate è la linea di confezionamento in cui il prodotto arriva dalla formulazione e viene confezionato in sacchi da 1 ÷ 3 Kg, in figura 4.1 si riporta il percorso compiuto da entrambe i prodotti e quindi le apparecchiature soggette a maggiore pulizia e le parti che danno i maggiori rischi di contaminazione.

Per la pulizia si è utilizzato del carbonato di calcio, si tratta di un composto solido in polvere di colore biancastro, che può essere formulato poi all'interno dei fungicidi.

La linea di confezionamento presa in esame è visibile in figura 4.1, la miscela contenuta in S 1 e S 2 è trasportata tramite una serie di coclee (che lavorano in depressione per compattare le polveri) e polmonazioni S 3 e S 4 (munite di pale di distribuzione in modo da spargere le polveri nelle varie uscite) fino ad arrivare alla macchina confezionatrice R da cui poi esce da U 1 il prodotto imballato. Si osserva che in figura è presente un filtro di sicurezza a maniche F 1, esso raccoglie le polveri di tutta l'aria che arriva dai vari cicloni, l'aria filtrata in uscita da U 3 viene convogliata in un filtro finale e quindi mandata al camino. Nella linea confezionamento è presente la tramoggia T 1 che viene caricata in A 3 manualmente, essa recupera i prodotti contenuti in imballi difettati.

I serbatoi S 1 ed S 2 fanno parte della linea formulazione, la cui procedura di lavaggio è precedente a quella del confezionamento, non sono quindi stati presi in esame nei lavaggi effettuati.

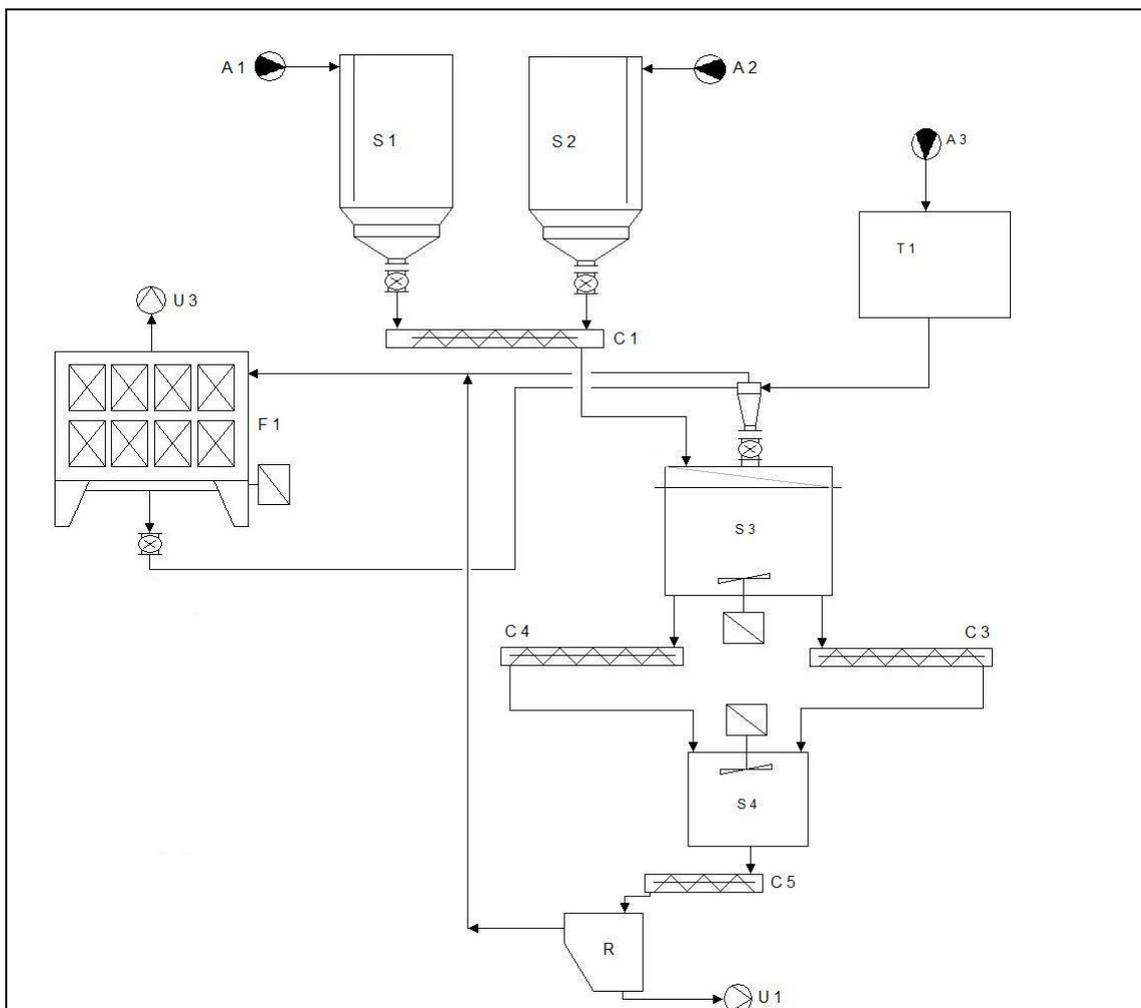


Figura 4.1: *schema della linea di confezionamento.*

Per verificare la cross-contamination si è preso in esame il passaggio dalla produzione di ASPOR RAMATO 30 10 BLU alla produzione di OSSICLORURO DI RAME (prodotto tecnico al 57% di rame).

L' ASPOR RAMATO 30 10 BLU è una formulazione secca che contiene il 30% (p/p) di Mancozeb ed il 10% (p/p) di Ossicloruro tetrarameico 53/54 blu, con l'aggiunta di Bretax S (ligninsolfonato di calcio) e di Supragil WP che fungono da tensioattivi, di Argirec B 22 inerte che serve per diluire la miscela, raggiungere la specifica e ha inoltre proprietà essiccanti ed assorbenti, ed infine l'aggiunta di blu di prussia, che rende il prodotto come una polvere di colore blu.

L'aggiunta di tensioattivi al principio attivo ha uno scopo di aumentare la bagnabilità delle polveri.

La miscelazione avviene in due fasi la prima in cui si forma una premiscela tra Supragil WP, blu di prussia e Argirec la seconda miscelazione con il resto dei componenti, ognuna delle quali avviene in specifici miscelatori; si passa poi al confezionamento del prodotto finito.

Il principio attivo che può dare contaminazione con il cambio produzione è il Mancozeb, il cui nome IUPAC è manganese ethylenebis(dithiocarbamate) complesso polimerico con sali di zinco, di formula generale $[-SCSNHCH_2CH_2NHCSSMn-]_x(Zn)_y$.

Il Mancozeb è un composto chimico a struttura polimerica, in cui lo ione zinco è chimicamente legato alla molecola dell'etilenbisditiocarbammato di manganese, per mezzo di un legame di coordinazione che risulta estremamente stabile. Il complesso è completamente diverso, sia chimicamente che biologicamente da altri ditiocarbammati in quanto contiene 3 componenti ionici: zinco, manganese ed etilenbisditiocarbammato.

Nella tabella 4.1, del PCCA, si evidenziano i limiti massimi consentiti nella produzione di Ossicloruro di rame sui quali si basano le diverse metodologie di pulizia impiantistica.

Tabella 4.1: griglia della cross-contamination presente nel PCCA.

GRIGLIA CROSS CONTAMINATION PRODOTTI RAMEICI						
<i>passaggio da a</i>		Aspor ramato 20/20 o 30/10 o Aspor ramato 40, Ramato M40, Borzol, Ramezin blu	Ramedit combi, Crioram C	Crioram F, F T 2- F, folprame blu, cuprofolpet	FT2/Neoram, Cuprocaffaro ERAWAN, Ossicloruro 50, Ossicloruro tetrarameico tecnico 53/54, Ossicloruro tetrarameico tecnico	Ossicloruro 30%, Coprantol
	<u>principi attivi</u>	Mancozeb/Cu	Cu/Cymoxanil	Cu/Folpet	Cu (Oxy, Pbb, idrossido, cuprocalcico)	Cu (oxy)
Aspor ramato 20/20 o 30/10 o Aspor ramato 40, Ramato M40, Borzol, Ramezin blu	Mancozeb/Cu	x	1000 ppm	1000 ppm	x	x
Ramedit combi, Crioram C	Cu/Cymoxanil	1000 ppm	x	1000 ppm	x	x
Crioram F, F T 2- F, folprame blu, cuprofolpet	Cu/Folpet	1000 ppm	1000 ppm	x	x	x
FT2/Neoram, Cuprocaffaro ERAWAN, Ossicloruro 50, Ossicloruro tetrarameico tecnico 53/54 , Ossicloruro tetrarameico tecnico	Cu (Oxy, Pbb, idrossido, cuprocalcico)	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	x	x
Ossicloruro 30%, Coprantol	Cu (oxy)	1000 ppm	1000 ppm	1000 ppm	x	x

La procedura di lavaggio della linea in esame si può sintetizzare con i seguenti passaggi:

- Dopo aver svuotato tutti i silos di stoccaggio, le tramogge e i serbatoi si passa alla battitura manuale delle pareti degli stessi e si controllano visivamente, tutti i vari svuotamenti;
- Si verifica che tutte le coclee siano completamente svuotate e dopo averne battuto le pareti le si lascia in marcia per circa 15 minuti;
- Si lascia in marcia il filtro dell'aria per circa 1 ora in modo da effettuare la pulizia delle maniche e si verifica poi che sia completamente vuoto anche dopo la battitura delle pareti;
- Ultimata la battitura si passa all'aspirazione, fin dove risulta possibile, dell'eventuale prodotto rimasto all'interno di ogni apparecchiatura verificando che non ci siano incrostazioni alle pareti;
- Dopo aver richiuso le apparecchiature si caricano circa 50 kg di carbonato di calcio nella tramoggia T 1 si aprono le valvole e cicloni in modo da distribuirlo a valle. Si caricano oltre 200 kg di carbonato di calcio all'interno del filtro a maniche immettendolo dagli sportelli più esterni rispetto alla bocca di scarico e alimentandolo poi al ciclone;
- Si svuota quindi il carbonato di calcio attraverso la macchina confezionatrice R, riportata in figura 4.3, facendo sacchetti in bobina anonima, ed etichettandoli con: "carbonato di lavaggio contenente Mancozeb".

Si passa ora alla procedura di campionamento per il controllo dei lavaggi, ovviamente il primo ciclo ricco in Mancozeb verrà stoccato e riutilizzato per i fungicidi che lo conterranno nella formulazione.

L'operazione di lavaggio continua fino ad alimentare complessivamente 500 kg di inerte e si preleva un campione o ogni 50 kg fluiti o dopo 100 kg.

Per il campionamento si sono confezionati sacchi di carbonato di lavaggio da circa 300 g e dopo averli contrassegnati con le dovute indicazioni si sono portati al laboratorio di analisi per quantificare il quantitativo di Mancozeb negli stessi.



Figura 4.3: *macchina confezionatrice dalla quale si sono effettuati i campionamenti.*

La presenza del Mancozeb nel carbonato di calcio di lavaggio è effettuata analizzando la percentuale di Manganese presente, il Manganese infatti è presente al 20% nel Mancozeb, secondo quanto previsto dalla specifica tecnica.

Una volta preparati i campioni del primo ciclo di lavaggio questi sono stati analizzati mediante spettrofotometria all'Assorbimento Atomico, per determinare il quantitativo di Manganese presente. Per ricavare la concentrazione di Mancozeb si moltiplicano per 5 i grammi di manganese contenuti nel campione, sapendo che il Manganese è presente al 20% nel prodotto si trova così il contenuto in grammi di Mancozeb.

La procedura seguita per effettuare l'analisi è la seguente:

- Circa 1 g di campione di carbonato di calcio di lavaggio lo si pone in matraccio tarato da 100 ml e lo si scioglie in 10 ml di acido nitrico concentrato, diluito 1 a 1, e lo si porta a volume con acqua distillata; mediante un'ancoretta magnetica il campione è agitato per 5 minuti. La soluzione è quindi filtrata per togliere la parte insolubile.
- Per l'analisi si è utilizzato lo spettrometro in assorbimento atomico Perkin-Elmer mod. 2280, usando la lampada per il manganese che emette a 279,5 nm, utilizzando una fiamma ossiacetilenica. In tabella 4.1 sono riportati i risultati delle analisi.

Tabella 4.1: *analisi dei campioni del primo lavaggio.*

<i>n° campione</i>	<i>quantità di carbonato di lavaggio [kg]</i>	<i>conc. Mancozeb nel quantitativo di carbonato di lavaggio [ppm]</i>
1	50	18932
2	100	13069
3	150	8614
4	250	13431
5	350	14300
6	450	11524
7	550	10909

Si osserva che dopo aver ripetuto la procedura si è ridotta la concentrazione di Mancozeb, il carbonato di lavaggio ha cioè trascinato gran parte delle incrostazioni presenti nella linea di confezionamento.

Rimanendo comunque alta la concentrazione di inquinante si è proseguito con nuovi caricamenti del carbonato di calcio di lavaggio, si è ripetuta quindi la procedura di campionamento ed i nuovi campioni ottenuti sono stati analizzati seguendo la stessa procedura ed ottenendo i risultati di tabella 4.2.

Tabella 4.2: *analisi dei campioni del secondo lavaggio*

<i>n° campione</i>	<i>quantità di carbonato di lavaggio [kg]</i>	<i>conc. Mancozeb nel quantitativo di carbonato di lavaggio [ppm]</i>
8	700	1723
9	800	1604
10	900	1804
11	1000	3118
12	1100	2380
13	1200	1540
14	1450	1340
15	1700	1373
16	1800	621
17	2000	520

Dai dati ottenuti si è potuto così eseguire una validazione della procedura di pulizia e costruire la curva di decadimento riportata in figura 4.4.

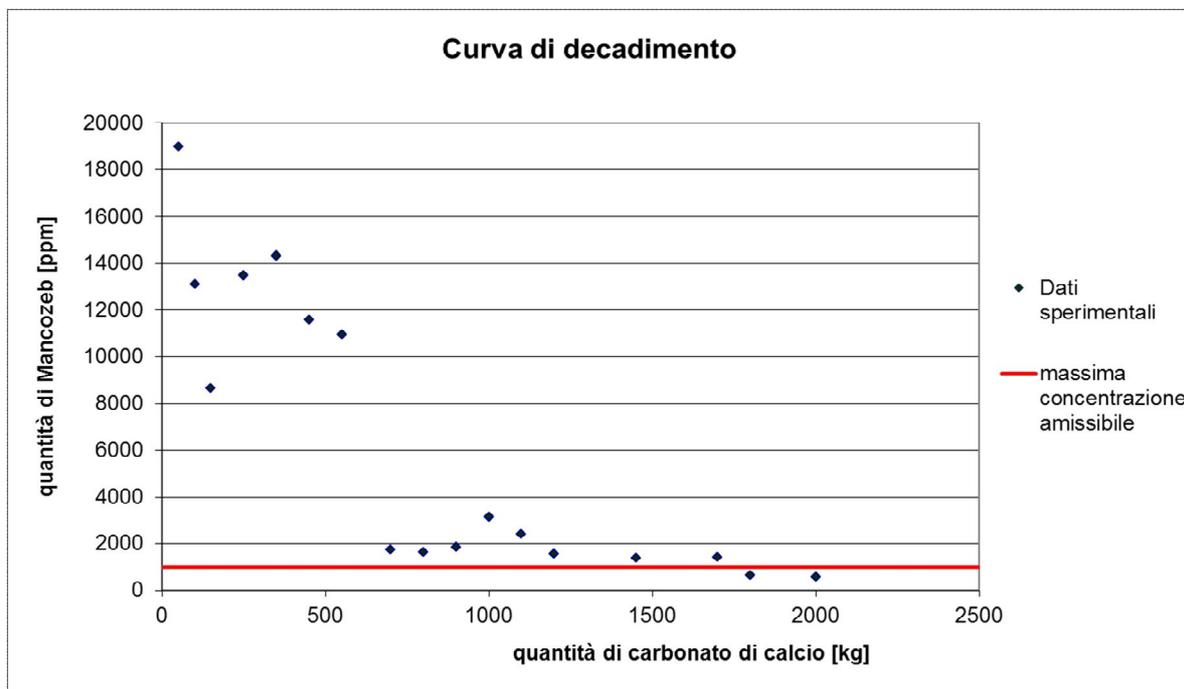


Figura 4.4: curva di decadimento.

Come si osserva, dopo il passaggio di 2000 kg di carbonato si è arrivati ad una concentrazione di Mancozeb di 520 ppm, ben al di sotto della soglia massima prevista per i prodotti Isagro, messa in evidenza dalla retta in rosso a 1000 ppm.

Per verificare ora l'effettiva concentrazione del contaminante sul prodotto uscente dalla macchina confezionatrice e cioè l'Ossicloruro di rame tecnico, lo si è analizzato e si sono trovate le concentrazioni di Mancozeb riportate in tabella 4.3.

Tabella 4.3: controllo della contaminazione sul primo prodotto uscente dal confezionamento di Ossicloruro di rame.

<i>campione</i>	<i>prelievo a kg</i>	<i>ppm Mancozeb</i>
1	1	437
2	5	300
3	10	275

Essendo tutte al di sotto del massimo valore imposto (2/3 del TCAL ovvero 666 ppm) si è potuto verificare l'efficacia dei lavaggi.

Ulteriori analisi sui prodotti, al passaggio di 50 kg, hanno poi verificato che la concentrazione scendeva oltre il limite di rilevabilità del metodo analitico (LOD) che per questa analisi è di 100 ppm in Mancozeb (20 ppm di Mn) come previsto dalla procedura.

CONCLUSIONI

Il lavoro svolto durante il tirocinio ha consentito di verificare le metodologie messe in atto da Isagro S.p.A. per ridurre i fenomeni di contaminazione incrociata durante il cambio di produzione nel confezionamento di agrofarmaci.

Il problema è molto delicato perché agro farmaci inquinati dalla presenza di altri composti confezionati nello stesso impianto possono provocare danni alle coltivazioni.

E' stato possibile verificare che nel passaggio dal confezionamento di ASPOR RAMATO 30/10 a Ossicloruro Tetrameico 53/54 è necessaria una procedura di pulizia dell'impianto particolarmente attenta. In particolare si è osservato che dopo la pulizia con 500 kg di carbonato di calcio non è da ritenersi sufficiente sono presenti infatti nel carbonato di calcio circa 11000 ppm di Mancozeb, principio attivo dell'ASPOR RAMATO 30/10.

La pulizia può ritenersi completa solo dopo l'alimentazione di 2000 kg di Carbonato di Calcio. Ora infatti il Mancozeb è presente in quantità inferiori a 666 ppm limite imposto dal manuale di Controllo Qualità di Isagro.

Il lavoro svolto ha evidenziato difficoltà che dovevano essere affrontate nella pulizia degli impianti soprattutto in presenza di polveri.

La società Isagro utilizzerà queste osservazioni nel training aziendale previsto dalla politica dell'azienda.

Riferimenti bibliografici

- [1] ECPA, "Implementing Contamination Prevention", ed. 2.1 English (2008)
- [2] Decreto Ministeriale del 27 Agosto 2004
- [3] Isagro S.p.A, Dichiarazione ambientale EMAS, Certiquality S.r.l.
- [4] Isagro S.p.A., Bilancio ambientale 2009/10
- [5] DuPont, "Contamination Prevention"
- [6] Fabrizio Prosperi, "L'informatore agricolo" assessorato all'agricoltura e risorse naturali della Regione Valle d'Aosta
- [7] "The pesticide manual" British Crop Protection Council, eleventh edition
- [8] Schede di sicurezza dei composti utilizzati fornite dall'azienda.
- [9] Documentazione tecnica fornita dall'azienda.