

Sugestão Helder -

Rocha fosfatada ou fosfática - aglomerado de minerais e outras substâncias, que contém um ou mais minerais de fósforo, passíveis de serem aproveitados, quer diretamente como material fertilizante, quer como insumo básico da indústria do fósforo e seus compostos.

fonte principiapl: DNPM- Perfil Analítico dos Fertilizantes Fosfatados - Boletim nº39. Ministério de Minas e Energia. 1976.

PROPOSIÇÃO DE LIMITES MÁXIMOS DE EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS DE FONTES FIXAS PARA A INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES EM NÍVEL NACIONAL

Composição Sub-Grupo Minas Gerais – CONAMA Fertilizantes:

- ♣ **Andréa Nardi – FEAM**
- ♣ **Antônio Carlos Barbosa - Bunge Fertilizantes**
- ♣ **Edwan Fernandes Fioravante – FEAM**
- ♣ **Flávia de Oliveira Câmara - ANDA**
- ♣ **Ísis Laponez da Silveira – FEAM**
- ♣ **José Wilson Rosa da Silva – Bunge Fertilizantes**
- ♣ **Juliana Fonseca Moura - Fosfértil**
- ♣ **Lilian Mara de Souza - FEAM**
- ♣ **Maria do Carmo Fonte Boa Souza – FEAM**
- ♣ **Paulo Tetuia Hasegawa – ANDA**
- ♣ **Renata Mendes de Sousa Carmo – FIEMG**
- ♣ **Rogério Ribas – Bunge Fertilizantes**
- ♣ **Rubens José de Oliveira – Sustenthabil Consultoria**

Julho de 2004

Limites de emissão para poluentes atmosféricos gerados na Indústria de Fertilizantes

Artigo 1º - Ficam estabelecidos os seguintes limites máximos de poluentes atmosféricos, gerados pelas Indústrias do Setor de Fertilizantes, expressos em concentração (mg/Nm^3) ou em taxa mássica (em termos de kg/t de produto ou de matéria-prima), em base seca, para as fontes de emissão listadas, como segue:

Limites de emissão, exceto fluoretos em processos MAP e DAP aprovados em 14/10/04

Estes limites deverão ser revisados pelo grupo.

Revisar apresentação da tabela- MG

Fontes de emissão da unidade:		Poluentes	Limite Máximo de Emissão
Misturadora		Material particulado	75 mg/Nm ³
Beneficiamento de Concentrado Fosfático	Transferências - Moagem	Material particulado	75 mg/Nm ³
	Secagem	Material particulado	150 mg/Nm ³
Produção de Fertilizantes Fosfatados Incluir as etapas- 14/10/04 cominuição, classificação, secagem, resfriamento, acidulação, granulação ou aglomeração.		Material particulado	75 mg/Nm ³
		Fluoretos totais (incluindo processos de MAP e DAP)	(SP) 0,03 kg/t P ₂ O ₅ alimentado para MAP e DAP 0,1 kg/t de P ₂ O ₅ alimentado para os demais processos.
		Amônia	0,02 kg/t de produto
Produção de Fertilizantes Nitrogenados Incluir as etapas do processo		Material particulado	75 mg/Nm ³
		Amônia	60 mg/Nm ³
Produção de Ácido fosfórico (H₃PO₄)		Material particulado	75 mg/Nm ³
		Fluoretos totais	0,04 kg/t de P ₂ O ₅ alimentado
Produção de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)		Dióxido de enxofre	2 kg/t de H ₂ SO ₄ a 100%
		Trióxido de enxofre	0,15 kg/t de H ₂ SO ₄ a 100%
Produção de Ácido Nítrico (HNO₃)		Óxidos de nitrogênio (expressos como NO ₂)	1,6 kg/t de HNO ₃ a 100%

(Reordenar a ordem do texto)

Artigo 2º - Para fins de aplicação desta Resolução deverão ser consideradas as seguintes definições:

Aprovado em 14/10/04

Transferência: Transporte de produto, insumo ou matéria-prima, por qualquer meio, em empreendimento industrial, incluindo descarga, recebimento, transportes intermediários (incluindo por correia transportadora e transporte pneumático) e expedição.

Misturadora: Unidade que executa a mistura física de fertilizante ou de concentrado, sem que haja reação química ou acréscimo no tamanho de partícula.

Rocha fosfática: reserva mineral rica em fosfato.

Concentrado fosfático: produto resultante do beneficiamento da rocha fosfática contendo, em relação a ela, um teor de P_2O_5 mais elevado. É também denominado concentrado apatítico.

Aprovado na reunião 7-14/10

Fertilizante fosfatado: produto resultante do tratamento químico do concentrado fosfático, que apresenta parte do P_2O_5 solúvel disponível para as plantas, e que pode ainda ter outros constituintes nutrientes ou micronutrientes agregados, além de estar com a forma e tamanho adequado a sua utilização na agricultura.

Incluem-se, dentre eles: MAP ou fosfato monoamônio, DAP ou fosfato diamônio, TSP ou superfosfato triplo, SSP ou superfosfato simples, superfosfato amoniado, fertilizante misto nitrogenado e fosforado, fosfato parcialmente acidulado, trifosfatos, hexametáfosfato, fosfato de cálcio, superfosfatos concentrados, fosfatos triamônio e fosfato desfluorizado.

(adicionado)

Produção do fertilizante fosfatado: Inclui as seguintes operações: cominuição, classificação, secagem, resfriamento, acidulação, granulação ou aglomeração.

Remover

Beneficiamento de rocha fosfática: conjunto de operações de tratamento de minérios que visam aumentar o teor de P_2O_5 contido na rocha fosfática, por meio da eliminação das impurezas nela presentes. Usualmente, compreende as etapas de britagem, moagem, classificação e concentração da rocha por meio de flotação e separação magnética, via úmida. Deste beneficiamento, obtém-se o concentrado fosfático fino e grosso.

Aprovado em 14/10/04

Beneficiamento de concentrado fosfático: conjunto de operações ou etapas do processo de produção, a partir do beneficiamento de rocha fosfática e até a obtenção do concentrado fosfático seco - transferências, cominuições, classificações e secagem.

Aprovado em 14/10/04

Fertilizante nitrogenado: produto derivado da amônia, contendo o nitrogênio como principal nutriente para utilização na agricultura. Incluem-se, dentre os fertilizantes nitrogenados: nitrato de amônio, sulfato de amônio, uréia, cloreto de amônio, sulfonitrato de amônio, nitrato de sódio, dinitrato de amônio e nitrocálcio.

Aprovado em 14/10/04

t de P_2O_5 alimentado: quantidade de P_2O_5 , em toneladas, alimentada em cada unidade de produção de fertilizante tais como: acidulação, granulação, aglomeração. São fontes de P_2O_5 : concentrado apatítico; MAP; Super Simples; TSP e Ácido Fosfórico.

Aprovado em 14/10/04

t de ácido a 100%: a quantidade de ácido produzido, com base em uma concentração de 100% de ácido em termos de peso. O valor é obtido multiplicando-se a massa de solução (em toneladas) pelo teor de ácido e dividindo por 100.

aprovado em 14/10/04

Artigo 3º - Para as fontes em que são gerados também poluentes da combustão externa de gás, óleo ou biomassa, aplicam-se os Limites Máximos de Emissão estabelecidos para estas fontes específicas.

Deslocar o texto do artigo 4 (eliminando-o) para o título- em 14/10/04

Artigo 4º - Aplicar-se-ão os Limites Máximos de Emissão desta Resolução às unidades independentes de produção de ácido nítrico, sulfúrico ou fosfórico.

Art.5 será reescrito.

Artigo 5º - Caberá ao órgão ambiental competente, inclusive estadual, o estabelecimento de Limites Máximos de Emissão para fonte de unidade industrial

~~produtora de amônia, especialmente para emissão de óxidos de nitrogênio e para óxidos de enxofre, quando couber.~~

Já aprovado

Artigo 6° - As indústrias deverão dotar as chaminés das fontes de emissão de todos os requisitos necessários à condução de uma amostragem, conforme normas técnicas pertinentes aceitas pelo órgão ambiental competente.

Adicionado em 14/10/04

Artigo 7- Em função das características locais da área de influência da fonte poluidora sobre a qualidade do ar, o órgão ambiental competente poderá estabelecer limites de emissão mais restritivos, inclusive considerando a alternativa de utilização de combustíveis com menor potencial poluidor.

Justificativa da Proposta

1. O Setor de Fertilizantes e suas Principais Características

A indústria de fertilizantes pertence ao setor petroquímico, embora tenha vínculos estreitos com a indústria de mineração. Tecnicamente, os produtos finais da indústria de fertilizantes resultam da mistura de produtos oriundos da rota nitrogenada (N), da rota fosfatada (P) e da rota potássica (K). Os produtos da cadeia nitrogenada têm origem, fundamentalmente, na produção de amônia a partir do petróleo. Os produtos da cadeia fosfatada, por sua vez, são processados a partir da rocha fosfática. Segundo a ANDA – Associação Nacional para Difusão de adubos, no Brasil não há indústria de fertilizantes da rota potássica.

Os fertilizantes fosfatados são classificados em 3 grupos: superfosfato simples ou SSP, cujo percentual de pentóxido de fósforo (P_2O_5) varia entre 15 e 21%; superfosfato triplo ou TSP que contém mais de 40% de fósforo; e termofosfato.

Dentre os fertilizantes nitrogenados podem ser produzidos: fosfato de amônio ($NH_4H_2PO_4$), que pode ser mono-amônio fosfato – MAP ou di-amônio fosfato – DAP; uréia ($CO(NH_2)_2$); sulfato de amônio ($[NH_4]_2SO_4$); nitrato de amônio (NH_4NO_3); amoníaco; sulfonitrato de amônio; cloreto de amônio; sulfonitrato de amônio e o nitrato de amônio e cálcio. Também podem ser produzidos fertilizantes nitrogenados ou fosfatados em solução e sulfato de potássio.

A indústria de fertilizantes produz amônia (intermediário para a produção de fosfato de amônio) e os ácidos sulfúrico, fosfórico e nítrico, que constituem matérias-primas básicas largamente utilizadas nos processos de produção de fertilizantes. O ácido sulfúrico e fosfórico são utilizados no ataque ácido da rocha fosfática para produzir o superfosfato simples e o superfosfato triplo, respectivamente. O ácido nítrico é empregado principalmente como intermediário para a produção de nitrato de amônio.

De maneira geral, o processo produtivo da indústria de fertilizantes fosfatados compreende as seguintes etapas:

- Beneficiamento da rocha fosfática que visa a concentração do fosfato por meio de cominuição e de separação (magnética e flotação);
- Reação ou acidulação para conversão do concentrado fosfórico para compostos químicos com maior “disponibilidade” ou solubilidade do fósforo, etapa que ocorre no reator e prossegue em correia transportadora de reação e, em menor intensidade, no depósito de cura;
- Granulação onde é feita a adição de vapor d’água e de outros nutrientes (amônia, sulfato de amônia, uréia, ácidos – para fixação do nitrogênio, cloreto de potássio,

etc.) de maneira a obter o produto com as características físico-químicas desejáveis. A granulação é seguida da secagem e do resfriamento.

Os processos de produção dos fertilizantes nitrogenados variam muito conforme cada produto, sendo que a maior parte deles é sintetizada a partir da amônia.

2. Poluentes Atmosféricos da Indústria de Fertilizantes

A produção de fertilizantes ocasiona a emissão atmosférica dos seguintes poluentes, cuja presença e proporção variam conforme o produto produzido e o tipo de processo empregado: material particulado, tetrafluoreto de silício (SiF_4), fluoreto de hidrogênio (HF), amônia (NH_3), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x). Também é gerado material particulado nas etapas de transferências e classificação que ocorrem no decorrer do processo de produção.

De acordo com a Organização Mundial da Saúde, estudos sobre os efeitos de materiais particulados evidenciam o aumento da mortalidade e da morbidade na população exposta aos poluentes gerados pela Indústria de Fertilizantes, especificados na tabela 01. Pesquisas realizadas nos Estados Unidos mostram que há uma relação linear entre os efeitos sobre a saúde humana, principalmente das doenças respiratórias, e a concentração de particulados: a cada aumento de $10 \cdot \text{g}/\text{m}^3$ na concentração média anual de PM_{10} (partículas inaláveis), há aumento na taxa de mortalidade, que varia entre 0,3 e 1,6%.

Estudos mais recentes conduzidos no Canadá, Alemanha, Suíça e Estados Unidos demonstram que concentrações no ambiente em torno de $30 \cdot \text{g}/\text{m}^3$ já provocam sintomas de doenças respiratórias, sendo que o limite abaixo do qual estes sintomas não ocorreriam é ainda desconhecido. Como o material particulado inalável transporta gases adsorvidos que podem atingir as vias aéreas nas regiões de trocas gasosas, diversas doenças pulmonares decorrem da exposição ao particulado, sendo que já foram relatados, inclusive, efeitos carcinogênicos.

Os fluoretos, além de danosos à saúde humana, são também fortes agentes fitotóxicos, causando danos nas plantas, dentre os quais: alterações metabólicas, lesões foliares, redução no crescimento e desenvolvimento, o que resulta em prejuízos ao ecossistema como um todo. Os fluoretos gasosos, basicamente HF, são mais agressivos à vegetação que os fluoretos sólidos, sendo tóxicos para os vegetais em concentrações menores que 1 ppb. Lesões já aparecem quando a concentração deste poluente na atmosfera chega a $0,8 \cdot \text{g}/\text{m}^3$ ou mesmo $0,2 \cdot \text{g}/\text{m}^3$, em espécies sensíveis.

A degradação da vegetação em grandes áreas da Serra do Mar, no Estado de São Paulo, ocorrida na década de 80, deveu-se, em grande parte, às altas concentrações deste poluente. Sabe-se também que, em longo prazo, as regiões atingidas sofrem redução da diversidade e eliminação de espécies sensíveis.

A amônia pertence, ao lado do dióxido de enxofre e do dióxido de nitrogênio, ao grupo dos poluentes acidificantes. Dentre os danos causados por estes poluentes podem ser citados: aumento da acidez dos solos e sua conseqüente alteração química com prejuízos à vegetação natural, além da redução da produção agrícola e florestal; perda de peixes e outros organismos aquáticos, redução da diversidade biológica e aumento nos níveis de metais na água para consumo humano, decorrentes da acidificação de corpos d'água; prejuízos à saúde humana, incluindo danos à função pulmonar, ao sistema respiratório e desenvolvimento de sintomas como náuseas, dores de cabeça, tosse, entre outros.

Paralelamente aos danos à população e aos ecossistemas, há ainda os prejuízos materiais: o ozônio e os acidificantes diminuem a resistência de plásticos e tecidos, a elasticidade da borracha, intensificam a corrosão de metais e deterioram o patrimônio cultural edificado. Há sinergia entre estes poluentes, de tal forma que os efeitos

ambientais causados por eles, em conjunto, são mais significativos que o somatório de seus efeitos individuais. A amônia tem odor forte e característico e é irritante às mucosas.

De maneira geral, as principais fontes fixas de emissão atmosférica e os respectivos poluentes são apresentados na Tabela 1 para cada etapa de produção, bem como os equipamentos de controle das emissões mais comumente utilizados.

Tabela 1 – Principais fontes fixas de emissão atmosférica levantadas para a Indústria de Fertilizantes Fosfatados e Nitrogenados e respectivos poluentes e sistemas de controle da poluição mais usualmente empregados.

Unidade de Produção	Fontes de Emissão	Principais Poluentes	Sistema de Controle Usual
Misturadoras	Transferências; Moagem; Classificação.	Material Particulado	Filtro de Mangas
Beneficiamento de Concentrado Fosfático	Transferências; Moagem	Material Particulado	Filtro de Mangas
	Secagem	Material Particulado	Filtro de Mangas Precipitador eletrostáticos
Produção de Fertilizantes Fosfatados	Transferências	Material Particulado	Filtro de Mangas
	Reator (inclusive de correia)	Material Particulado; Fluoretos; Amônia	Lavador de Gases.
	Granulação; Cura; Secagem.	Material Particulado; Fluoretos; Amônia	Lavador de Gases.
	Transferências; Classificações; Resfriamento.	Material Particulado.	Filtro de Mangas; Lavador de Gases.
Produção de Fertilizantes Nitrogenados	Reações; Concentração; Evaporação	Material Particulado; Amônia	Lavador de Gases.
	Cristalização; Perolação; Granulação	Material Particulado; Amônia	Lavador de Gases.
	Secagem; Transferências; Resfriamento.	Material Particulado; Amônia	Lavador de Gases.
Produção de Ácido Fosfórico (H₃PO₄)	Reator; Filtração; Evaporação	Material Particulado Fluoretos	Lavador de Gases.
Produção de Ácido Sulfúrico (H₂SO₄)	Oxidação; Conversão; Torre de Absorção.	Dióxido de Enxofre. Trióxido de Enxofre.	Eficiência do processo.
Produção de Ácido Nítrico (HNO₃)	Oxidação; Torre de Absorção.	Óxidos de Nitrogênio.	Absorção Estendida; Absorção Alcalina; Redução Catalítica Não Seletiva e Seletiva.

3. Delimitação da Proposta quanto aos Segmentos da Indústria de Fertilizantes

A presente proposta aplica-se à produção de fertilizantes nitrogenados e fosfatados, seus intermediários e unidades auxiliares produtoras de ácidos sulfúrico, fosfórico e nítrico, bem como às unidades misturadoras de fertilizantes.

Com relação aos fertilizantes nitrogenados, a pertinência de se incluir a amônia no escopo da presente proposta foi embasada nas considerações técnicas a seguir.

A amônia é a base da indústria de fertilizantes nitrogenados: para sua produção são utilizados três processos industriais, representativos das três rotas de matérias primas empregadas para sua obtenção: gás natural, GLP ou nafta; óleos combustíveis e gases da coqueria.

No primeiro processo, a fixação do nitrogênio atmosférico através da amônia é conseguida por meio de reações entre as fontes de hidrogênio – gás natural, GLP ou nafta – com vapor de água, de acordo com as seguintes reações de reforma e conversão: $0,88 \text{ CH}_4 + 1,26 \text{ ar} + 1,24 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow 0,88 \text{ CO}_2 + \text{N}_2 + 3 \text{ H}_2$ e $\text{N}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2 \text{ NH}_3$.

Nos outros processos, a amônia é sintetizada por meio da oxidação parcial dos hidrocarbonetos presentes no óleo combustível e por sua absorção e recuperação a partir dos gases de coqueria.

Em todos esses processos, há intensa formação de CO_2 – gás do efeito estufa - que é aproveitado parcialmente para a produção da uréia em plantas amônia-uréia, usualmente integradas com este objetivo.

Ao contrário do observado no mundo - onde prevalece a tecnologia do gás natural - no Brasil, a síntese da amônia a partir do óleo combustível é significativa, enquanto o aproveitamento do gás de coqueria é praticado pela grande maioria das indústrias siderúrgicas integradas.

As emissões atmosféricas associadas à produção da amônia são o CO_2 e o NO_x , cujas quantidades emitidas são variáveis em função do processo empregado: plantas modernas, operando com gás natural, emitem 2,2 t de CO_2 /t de amônia e menos de 1 kg de NO_2 /t amônia enquanto, plantas baseadas na oxidação de óleo combustível e gases de coqueria emitem de 2,7-2,8 t de CO_2 /t amônia e 1,8 kg NO_2 /t amônia, além de cerca de 3,0 kg de SO_2 /t amônia.

Em vista disso, a definição dos Limites Máximos de Emissão para esta tipologia – cujos valores poderão inclusive ser específicos para cada alternativa de processo considerada – demandará uma necessária caracterização desse segmento industrial no País, sendo indispensável para tanto, a participação dos setores petroquímico e siderúrgico.

Por estas razões, foi decidida a exclusão da produção da amônia do escopo da presente proposta com a recomendação de que o estabelecimento do LME vigente em nível nacional seja conduzido futuramente, com a contribuição de todos os setores envolvidos.

Na produção de fertilizantes fosfatados, foram excluídas as etapas de transferências da rocha fosfática da mineração até a indústria, por ser obviamente fonte difusa de poluição. Também foi excluído o beneficiamento da rocha fosfática, que compreende as etapas de: britagem, classificação e concentração da rocha para obtenção do concentrado fosfático ou apatítico fino e grosso. A exclusão desta fase decorre do fato de que ela não constitui fonte significativa de emissão atmosférica porque, em geral, é feita via úmida. As fontes consideradas na proposta para os fertilizantes fosfatados são aquelas das etapas que ocorrem a partir da secagem do concentrado fosfático, inclusive.

Além dos fosfatados convencionais há, apenas em Minas Gerais, uma única unidade que produz o chamado termofosfato magnesiano fundido, um fertilizante cuja solubilização do P_2O_5 é obtida a partir da fusão de uma carga constituída por uma fonte de fósforo (concentrado fosfático aglomerado) e outra de magnésio (silicato; dolomita e outros) em fornos elétricos de redução. O resfriamento brusco desta carga fundida, obtido com jatos de água fria sobre o material fundido durante o vazamento, tem como finalidades assegurar a solubilidade do P_2O_5 e promover uma granulação prévia do material.

As emissões atmosféricas associadas à produção do termofosfato são o material particulado e os fluoretos, gerados nas fontes: forno elétrico; dosadores de matérias primas; secador; moinho; granulador; secador e resfriador. Para abatimento dessas emissões são empregados lavadores de gases e filtros de mangas.

A Deliberação Normativa do COPAM N. 011/86 estabeleceu os seguintes padrões de emissão para a produção do termofosfato: 100 mg/Nm³ de material particulado e 0,3 kg/t de fosfato para os fluoretos emitidos do forno elétrico de fusão.

Como este processo é exclusivo de um empreendimento no Estado de Minas Gerais, o grupo optou por não inserir a produção de termofosfato na proposta considerando que, por ser baseada no uso intensivo de energia elétrica, esta tecnologia não compete em termos de custo com as convencionais, não havendo perspectiva da ampliação desta atividade no País.

O grupo técnico discutiu a pertinência de se incluir nesta proposta as unidades produtoras de ácidos – sulfúrico, nítrico e fosfórico – existentes na maior parte das indústrias de fertilizantes, uma vez que estes processos aplicam-se também à Indústria Química, para diferentes usos. As discussões levaram o grupo a optar por incluir Limites Máximos de Emissão para estas fontes porque o processo de produção de fertilizantes apresenta uma demanda considerável, provavelmente a maior delas, por estes compostos, o que torna a Indústria de Fertilizantes uma das maiores produtoras. No caso de ácido fosfórico, as empresas do setor são as mesmas que fabricam os fertilizantes fosfatados.

O Grupo de Trabalho recomenda que os mesmos Limites Máximos de Emissão sugeridos para a Resolução CONAMA sejam aplicados às unidades independentes de produção de ácidos nítrico, sulfúrico e fosfórico e àquelas pertencentes a outros setores industriais, desde que o processo produtivo seja similar.

Para as emissões de NO_x e de SO_x que sejam geradas em processo de combustão, a exemplo das unidades de secagem que utilizem óleo combustível, o grupo sugere que sejam aplicados os mesmos Limites Máximos de Emissão do CONAMA para as unidades de combustão externa a óleo.

O grupo discutiu sobre a relativa restrição da delimitação exclusiva de padrões, independentemente da sua respectiva unidade (concentração ou taxa), visto que não se levam em consideração os aumentos das cargas totais de poluentes emitidos à atmosfera. A cada nova fonte de poluição implantada ou a cada ampliação de fonte já existente, aumentam os níveis de poluição ainda que os limites máximos fixados por fonte sejam atendidos. Tal fato é agravado em regiões saturadas em que o aumento da carga de poluição pode trazer prejuízos às populações. No decorrer das discussões, foram citadas algumas iniciativas da CETESB que, paralelamente à fixação de padrões de emissão, determinou valores máximos de taxas de emissão ou carga para cada empreendimento industrial, para regiões consideradas críticas naquele Estado. Desta maneira, o incremento de fontes é compensado de modo a não aumentar a quantidade total de poluentes lançados no ar.

Embora não faça parte do escopo deste trabalho de definição de limites máximos de emissão para fontes fixas de algumas tipologias industriais, o grupo desejou registrar a importância de que o CONAMA venha a favorecer ou mesmo coordenar um trabalho,

junto aos Estados, no sentido de que todos executem os respectivos inventários de emissões para, futuramente, delimitarem possíveis áreas críticas em termos de poluição do ar e fixarem limites de cargas para estas regiões, que deverão vigorar em paralelo e sem prejuízo dos limites máximos de emissão em fontes estacionárias industriais.

4. Limites de Emissão Adotados em Normas Jurídicas Nacionais e Internacionais

Foram levantados alguns limites de emissões atmosféricas para a Indústria de Fertilizantes adotados em outras Legislações ou citados/recomendados pela literatura especializada, os quais são apresentados na Tabela 2.

Os valores da Agência Ambiental dos Estados Unidos (USEPA); da CETESB – Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental, de São Paulo; do COPAM – Conselho de Política Ambiental, de Minas Gerais e do IAP – Instituto Ambiental do Paraná, referem-se a limites legais. Os valores do Banco Mundial (BIRD) são apenas de caráter de recomendação, enquanto os UNEP - United Nations Environment Programme e da EFMA - European Fertilizer Manufacturers Association, tomam como base uma compilação dos valores praticados por indústrias de fertilizantes no mundo e em países europeus, respectivamente.

Foram apresentados como referência, por um dos membros do grupo, alguns valores máximos de emissão estabelecidos pela FEPAM – órgão ambiental do Rio Grande do Sul – para uma empresa produtora de fertilizante daquele Estado, por ocasião do licenciamento da unidade. Os valores são: 32 mg/Nm³ para amônia; 80 g/t P₂O₅ (unidades de MAP e DAP) e 100 g/t P₂O₅ (TSP, SSP e demais unidades) para fluoretos; e 80, 100 ou 150 mg/Nm³ para material particulado, conforme a fonte.

A comparação entre os valores apresentados na Tabela 2 demonstra que, para a emissão de material particulado, os padrões nacionais vigentes são cerca de 30% superiores aos padrões internacionais. Tal diferença ocorre em virtude das diferenças nas matérias-primas – rochas fosfáticas – nacional e importada.

As reservas brasileiras de minérios fosfatados possuem baixo teor de pureza, além de serem de natureza ígnea, características que dificultam o processamento industrial. Para aumentar a reatividade do minério, as indústrias nacionais precisam obter o concentrado fosfático seco e com granulometria inferior, o que resulta em maior emissão de material particulado. Desta forma, mesmo com o emprego de sistemas de controle de alta eficiência, as taxa de emissão não atingem 50 mg/Nm³.

Para os demais poluentes, há uma relativa convergência de valores, quando se compara em mesmas bases. Entretanto, o Grupo de Trabalho teve dificuldades em estabelecer algumas correlações entre unidades distintas para fins de comparação de valores.

Tabela 2 – Limites de emissão dos poluentes da indústria de fertilizantes expressos em concentração (mg/Nm³) e, em seguida, em quantidade de poluente por parâmetros de fonte característicos.

	Unidade	COPAM MG	IAP PR	CETESB SP	UNEP	USEPA	EFMA	BIRD
Material Particulado	<i>mg/Nm³</i>	<i>100 (Termo fosfato)</i>	<i>75</i>	<i>75</i>	<i>50 (AN e CAN)</i>	<i>50</i>		<i>50</i>
	<i>Kg/t produto</i>				<i>0,5 (Perolação/Uréia) 0,25 (Granulação/Uréia) 0,3 – 1,0 (SSP;TSP)</i>		<i>0,2 a 0,5 (conforme a fonte)</i>	
Fluoretos	<i>mg/Nm³</i>		<i>5</i>		<i>5 (Ácido Fosfórico)</i>		<i>5</i>	<i>5</i>
	<i>Kg/t P₂O₅ alimentado</i>	<i>0,3 (Termo fosfato)</i>		<i>0,1</i>	<i>0,04 (Ácido Fosfórico) 0,1 (SSP;TSP)</i>	<i>0,01 (Ácido Fosfórico) 0,1 (TSP) 0,03 (DAP)</i>	<i>0,04 (Ácido Fosfórico)</i>	
Amônia	<i>mg/Nm³</i>		<i>60 (Perolação/Uréia)</i>		<i>20 (AN e CAN) *</i>		<i>50 (Secagem AN) 50 (Nitrofosfatos)</i>	<i>50</i>
	<i>Kg/t produto</i>			<i>0,02</i>	<i>0,5 (Uréia/Perolação) 0,25(Uréia/Granulação) 0,06(Uréia/Chaminé) 0,3 (Nitrofosfatos)</i>		<i>0,06(Uréia) 0,3(Nitrofosfatos) 0,5(Uréia/Perolação)</i>	
NO_x (expresso com NO₂)	<i>mg/Nm³</i>		<i>500</i>		<i>150 (Amônia)</i>		<i>70 (Prod. Ácidos) 150 (Amônia) 500(Nitrofosfato)</i>	<i>70(Prod. Ácidos) 300(Nitrogenados) 500(Nitrofosfatos)</i>

	Kg/t produto	0,6 – 1,3 (Amônia/Reformas) 1,6 (Ácido Nítrico)	0,3(Prod. Ácidos) 0,45(Prod. Amônia)	
	Kg/t HNO₃ 100%	1,6	1,5	
SO_x (expresso como SO₂)	mg/Nm³	500		
	Kg/t H₂ SO₄ 100%	0,15 (SO₃) 2,0 (SO₂)	0,15 (SO₃) 2,0 (SO₂)	0,15 (SO₃) 2,0 (SO₂)

* AN – Nitrato de amônio; CAN – Nitrato de Amônio e Cálcio

5. Metodologia Adotada e Proposição dos Limites Máximos de Emissão

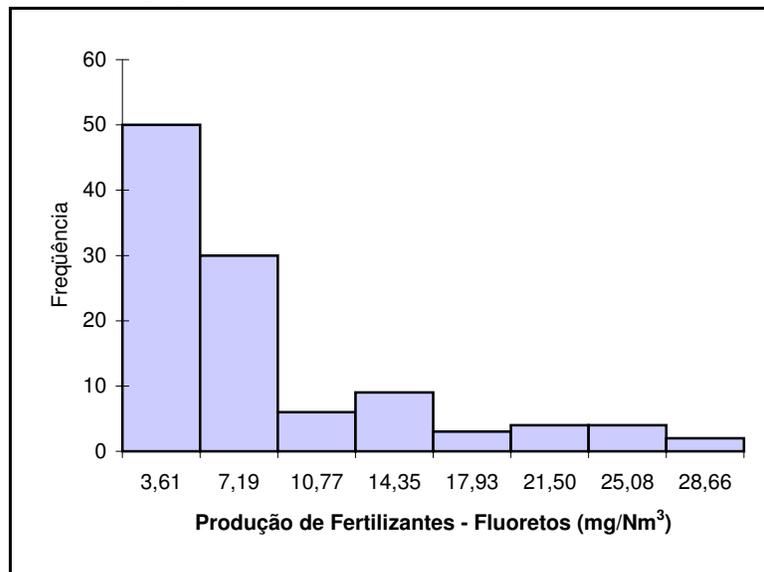
Parte dos LME da Indústria de Fertilizantes são definidos por poluente ou parâmetro e não para cada fonte de emissão, como pode ser verificado na Tabela 2. Provavelmente, isso decorre da dificuldade de avaliar os fatores de emissão e os abatimentos máximos alcançáveis, em face da melhor tecnologia economicamente disponível, para cada fonte de emissão do Setor de Fertilizantes. Tais fontes de emissão apresentam grande variabilidade de fatores de emissão, em função da diversidade dos produtos e das diferentes alternativas de processos de produção. O grupo ponderou que, além dessa dificuldade prática, não haveria resultados de medição disponíveis em número significativo para se definir valores de LME por fonte de emissão para os diferentes produtos da indústria de fertilizantes. Desta forma, optou-se por avaliar os LME para o conjunto dos fertilizantes nitrogenados, fosfatados e seus intermediários, tomando como base os principais poluentes gerados, ou seja, material particulado, fluoretos e amônia.

Assim, foram desconsideradas as diferenças entre os fatores de emissão dos superfosfatos (TSP e SSP) e dos fosfatos de amônio (MAP e DAP), até porque os resultados de medição encaminhados pelo setor produtivo não continham, em muitos casos, a especificação clara do produto fabricado.

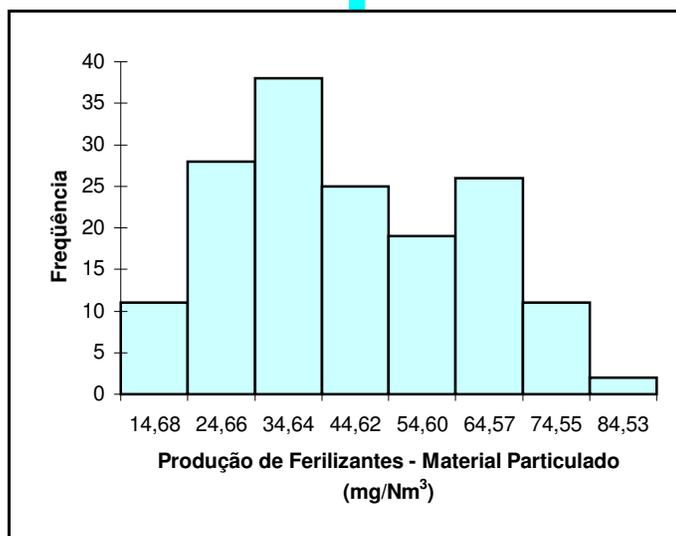
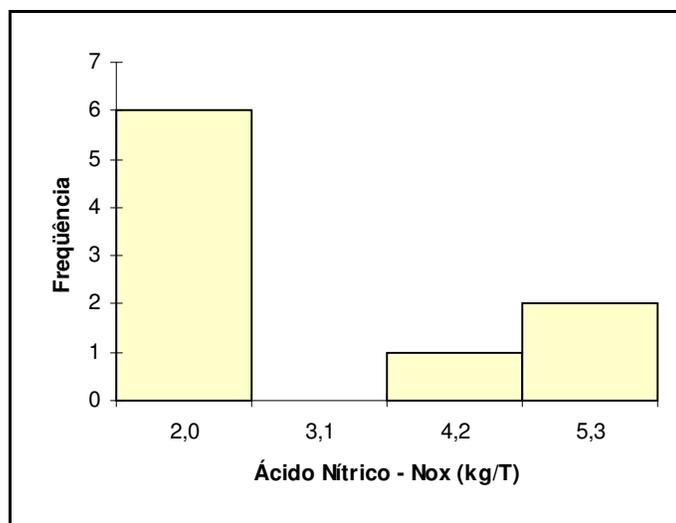
Inicialmente, o grupo tentou utilizar como instrumento básico para a proposição de valores a análise estatística da série histórica de resultados de medição de indústrias produtoras de fertilizantes, obtidos nos últimos três anos, a partir do monitoramento periódico executado por estas empresas. Tal avaliação tomou como premissa considerar como referência apenas os resultados das indústrias do setor que tivessem implantadas as melhores tecnologias economicamente disponíveis e praticáveis para o controle da poluição. Definidas as fontes de poluição atmosférica que seriam consideradas, foi solicitado a entidades representantes do setor produtivo (ANDA e FIEMG) o encaminhamento das seguintes informações: identificação de cada amostragem (data, fonte, poluente), e, para cada uma delas, as respectivas: produção em base seca, taxa de alimentação de rocha ou concentrado e teor de pentóxido de fósforo correspondente, vazão dos gases CNTP, taxas de emissão e concentração (média da duplicata ou triplicata), os equipamentos do sistema de controle implantado e a eficiência média do abatimento das emissões.

Foram apresentados resultados de nove indústrias, e não foram enviadas todas as informações solicitadas ao grupo, especialmente com relação aos sistemas de controle implementados e suas eficiências em termos de remoção de poluentes.

Uma análise preliminar do conjunto de dados indicou que a distribuição da maior parte deles é do tipo assimétrica com maior frequência de observações nas classes de menores concentrações de poluente, a exemplo do histograma, apresentado a seguir, para a concentração de fluoretos (em mg/Nm³) na produção de fertilizantes.



A análise geral dos dados demonstrou que os resultados das medições, provavelmente, constituem amostras de diferentes populações, ou seja, resultados de medição de fontes com e sem controle das emissões ou fontes controladas em níveis bastante distintos. É o que indicam os histogramas apresentados abaixo para emissão de NO_x em plantas de ácido nítrico e de material particulado em fertilizantes.



A ausência de classes no histograma ou dois picos consecutivos evidenciam a probabilidade das amostras pertencerem a populações distintas, uma delas referente ao controle mais eficiente e outra cujo controle do processo e das emissões é mais ineficaz ou inexistente. Esta hipótese é reforçada pelo fato de que, para diversas fontes de emissão avaliadas, a variação medida pelo desvio-padrão supera a média das observações. Isto inviabiliza a utilização dos resultados de medição para os propósitos do Grupo de Trabalho, ou seja, para fins de estabelecimento de Limites Máximos de Emissão. Associados aos histogramas, foram feitos “Boxplots” e percentis (90%, 85%, 75% e 50%) que evidenciaram o que foi anteriormente discutido, ou seja, número relativamente grande de “outliers” e valores extremos superiores e inferiores, conforme a fonte e o poluente, em relação aos padrões internacionais.

Optou-se, então, por adotar a seguinte metodologia: aplicação direta de padrões internacionais, quando aplicável e segundo o consenso do Grupo de Trabalho. Nos casos em que não foi possível utilizar referências internacionais, a exemplo da secagem do concentrado apatítico – etapa típica da indústria brasileira de fertilizantes, foram considerados os resultados de medição de um único empreendimento industrial, cuja tecnologia de controle atinge 99% de eficiência no abatimento das emissões.

Os limites ou padrões adotados para as indústrias de fertilizantes são expressos, em alguns casos, em concentração (mg/Nm^3), ou em termos de quantidade de poluente (kg ou g) por tonelada do produto ou tonelada de matéria-prima alimentada ou de quantidade de um determinado elemento contido na matéria-prima alimentada, normalmente o pentóxido de fósforo. No caso do material particulado, o grupo optou por adotar unidade de concentração, em mg/Nm^3 , base seca, considerando que é a mais usual para este parâmetro e, nos demais casos, as unidades foram estabelecidas, conforme prevalece na literatura especializada.

No setor de produção de fertilizantes, particularmente dos nitrogenados, observa-se um significativo desenvolvimento tecnológico que, privilegiando a eficiência dos processos, contribuiu para a redução das perdas e, conseqüentemente, das emissões.

Neste setor, o princípio das BAT – Best Aviable Techniques -, aplica-se adequadamente para a definição dos Limites Máximos de Emissão de fontes novas que, ao se instalarem, já deverão incorporar estes aprimoramentos técnicos.

As BAT consideram os progressos mais recentes verificados em relação ao processo produtivo e condições operacionais, sem determinar uma tecnologia específica ou método de construção. Para eleição da melhor técnica disponível (BAT), os aspectos técnico e econômico são ponderados na mesma proporção.

Em vista disso, a definição dos LME foi também direcionada para a adoção de valores correspondentes à utilização das BAT que, também no Brasil, já estão sendo atingidos pela indústria de fertilizantes.

A seguir são apresentadas as justificativas para os valores dos Limites Máximos de Emissão propostos para as diversas unidades e respectivas fontes consideradas.

- **Misturas e Beneficiamento**

Fontes de Emissão da Unidade	Poluentes	Limites Máximos de Emissão
Misturadora	Material Particulado	75 mg/Nm^3
Beneficiamento de Concentrado Fosfático	Transferências Moagem Material Particulado	75 mg/Nm^3

Secagem do Concentrado	Material Particulado	150 mg/Nm ³
------------------------	----------------------	------------------------

No Brasil, cerca de 80% das jazidas de fosfato são de origem ígnea, de baixo teor de P₂O₅, variando em torno de 10%. O aproveitamento econômico dessas reservas impõe a eliminação de um conjunto de impurezas contidas na rocha fosfática e conseqüente elevação do teor de P₂O₅ para cerca de 35 a 37%, valores típicos encontrados na grande maioria dos concentrados fosfáticos brasileiro.

A concentração da rocha requer uma série de operações de tratamento mineral – britagem, moagem, separação magnética e flotação - da qual resulta um produto concentrado fino.

Antes de sua transformação em fertilizantes fosfatados, esses concentrados são submetidos à secagem e posteriormente, para uma melhor adequação da granulometria, são moídos a seco, operação cuja finalidade é aumentar a superfície específica das partículas de fosfato, para favorecer as reações de solubilização do P₂O₅ por ataque ácido.

Assim sendo, para efeito de imposição de LME às atividades de produção de fertilizantes fosfatados, essas peculiaridades da rocha e concentrados nacional são relevantes, pois trata-se de definir um valor compatível com a eficiência das técnicas existentes para reter partículas muito finas de minério.

As unidades listadas na tabela acima – Misturadora e Beneficiamento, compreendendo transferências e moagem - envolvem basicamente a movimentação do concentrado fosfático, atividade de intensa geração de material particulado fino para o qual se aplicam as seguintes técnicas de controle de emissões: lavadores venturi de baixa e alta energia, precipitadores eletrostáticos e filtros de mangas.

A eficiência para remoção do material particulado dos lavadores venturi varia conforme a granulometria do concentrado fosfático: os de baixa energia, apresentam uma eficiência variável entre 80 – 99% para remoção de partículas de diâmetro de 1 –10 µm e, entre 10 – 80% para aquelas com diâmetro inferior a 1 µm. Já, para os de alta energia, a eficiência aumenta de 96 – 99,9% para remover partículas com diâmetro de 1 a 10µm e, de 80 a 86%, para partículas menores que 1 µm. Com relação ao precipitador eletrostático, é relatada uma eficiência variável, entre 90 – 99%, para remoção das partículas de fosfato, independente de sua granulometria.

Nos EUA e em alguns países da Europa a emissão máxima permitida para estas operações é de 50 mg/Nm³, valor provavelmente definido em função das características dos fosfatos, de origem sedimentar, lá processados.

Em razão disto, foi descartada a importação deste valor, preferindo-se adotar os vigentes em alguns estados brasileiros (São Paulo; Paraná) de 75 mg/Nm³.

Como se verá adiante, este LME é extensivo a todas as unidades das indústrias de fertilizantes que utilizam concentrados fosfáticos em atividades geradoras de material particulado a partir da movimentação desse material.

Especificamente com relação à secagem do concentrado fosfático, dados práticos de uma indústria demonstram dificuldade no controle das emissões de material particulado com a utilização simultânea de ciclones e precipitador eletrostático e alguma melhora com a adição de filtro de mangas ao sistema de controle existente.

Em função dessas considerações e a partir da argumentação dos representantes do setor produtivo no sub-grupo de trabalho, houve consenso em estabelecer um valor menos restritivo (150 mg/Nm³) para limitar as emissões de material particulado para a atividade de secagem do concentrado.

- **Produção de Fertilizantes Fosfatados**

Fontes de Emissão da Unidade	Poluentes	Limites Máximos de Emissão
Produção de Fertilizantes Fosfatados	Material Particulado	75 mg/Nm ³
	Fluoretos Totais	0,1 kg/t P ₂ O ₅ alimentado
	Amônia	0,02 kg/t de produto

Os fosfatos SSP (superfosfato simples), TSP (Superfosfato triplo), MAP (monofosfato de amônio), DAP (fosfato di-amônio) e os superfosfatos de amônio representam o maior contingente de produtos da indústria de fertilizantes fosfatados.

No fosfato super simples, a solubilização do P₂O₅ é obtida por ação do ácido sulfúrico (SSP) e, no super triplo (TSP), pelo ácido fosfórico enquanto a introdução da amônia nos fosfatos (MAP; DAP e superfosfatos de amônio) é feita por meio de sua reação com o ácido fosfórico, seguida de adição e mistura da solução resultante aos TSP e SSP.

As fontes de emissão de efluentes atmosféricos destes processos são o carregamento e alimentação das matérias primas; o reator onde transcorrem as acidulações e adições de amônia; a granulação, secagem e cura dos produtos e as operações de transferências, classificações e resfriamento dos fertilizantes obtidos. Os poluentes emitidos por estas fontes são o material particulado e os seguintes gases: amônia e fluoretos na forma de HF e SiF₄.

A quase totalidade do material particulado gerado nas diversas operações dessa atividade decorre da movimentação do concentrado fosfático ou dos produtos com ele formados: em vista disto, conforme já justificado, foi estabelecido o LME de 75 mg/Nm³.

Por outro lado, a remoção dos gases formados no reator, na granulação, secagem e cura, é feita em dois estágios de lavagem: primária, para abatimento e recuperação da amônia e material particulado - que retornam ao processo - e lavagem secundária, para remoção dos fluoretos.

Neste último caso, a eficiência do tratamento varia de menos de 90% até valores superiores a 99%, dependendo da concentração de flúor, da temperatura dos gases e dos tipos de lavador (ciclone; venturi; torres de spray; lavagem com impregnação).

Os valores propostos para os Limites Máximos para as emissões gasosas decorrem dessas observações, acrescidas do pressuposto da utilização das melhores técnicas disponíveis para a produção e tratamento das emissões: o valor para fluoretos totais (100 mg/t de P₂O₅ alimentado) é coincidente com o estabelecido pela USEPA e CETESB.

Para a amônia (20 mg/t de produto) – representativo das emissões na produção de MAP, DAP e super fosfatos de amônio – prevaleceu o valor do limite da CETESB que, comparativamente aos adotados na Europa, mesmo considerando as melhores tecnologias de abatimento (300 mg/t de produto), é muito mais restritivo. Entretanto, na avaliação dos próprios representantes da indústria, este limite atende a realidade do setor e já vem sendo obedecido com segurança.

- **Produção de Fertilizantes Nitrogenados**

Fontes de Emissão da Unidade	Poluentes	Limites Máximos de Emissão
Produção de Fertilizantes Nitrogenados	Material Particulado	75 mg/Nm ³
	Amônia	60 mg/Nm ³

O segmento dos fertilizantes nitrogenados é representado principalmente pela uréia – que contribui com cerca de 50% de toda a produção mundial - pelos nitratos de amônio (NA) e nitratos de amônio e cálcio (CAN) e pelo sulfato de amônio.

Neste segmento predominam processos envolvendo reações gás-líquido, com a formação e evolução de gases e material particulado cujos tratamentos para abatimento baseiam-se no uso de lavadores.

A uréia – fertilizante de alto teor (46%) de nitrogênio, extensamente usada nas misturas como fonte de N – é obtida a partir da reação da amônia com o dióxido de carbono sob altas pressões (140-250 atm) e temperaturas da ordem de 180-200° C, de acordo com três processos, caracterizados quanto ao nível de reaproveitamento do CO₂ e NH₃ não convertidos à uréia: sem reciclagem (todo CO₂ e NH₃ não convertidos são transferidos para outras plantas de produção de fertilizantes nitrogenados); com reciclagem parcial (parte do CO₂ e NH₃ são transferidos para outras plantas) e reciclagem total (todo CO₂ e NH₃ não convertidos à uréia são reaproveitados, retornando ao processo).

Os principais efluentes do processo - amônia e particulados de uréia – são gerados majoritariamente nas etapas de perolação e granulação, sendo suas emissões controladas com o uso de lavadores. Com adoção das melhores técnicas (BAT) são relatadas, em plantas novas, emissões de 50 mg NH₃/Nm³ e 50 mg de particulados de uréia/Nm³ na perolação e granulação. Na torre de perolação, melhoramentos recentes no sistema de tratamento para remoção de particulados de uréia, permitiram reduzir as emissões para 30 mg de particulados de uréia/t uréia.

O nitrato de amônio (NA) é produzido de acordo com a seguinte seqüência de operações: neutralização do ácido nítrico com a amônia gasosa; evaporação da solução resultante até determinada concentração; perolação ou granulação; resfriamento e secagem dos produtos. No caso do nitrato de amônio e cálcio (CAN) uma fonte de cálcio (cal, dolomita ou carbonato de cálcio) é adicionada à solução de nitrato de amônio e, em seguida, o produto é granulado ou perolizado.

Os efluentes atmosféricos do processo são os particulados de nitrato e amônia gasosa - emitidos durante a aglomeração e secagem dos produtos - cujo tratamento para remoção é feito com emprego de lavadores úmidos. Com o uso das melhores técnicas (BAT) as emissões de fontes novas são reduzidas a 15 mg de particulados/Nm³ e 10 mg NH₃/Nm³ (perolação e granulação) e 30 mg de particulados/Nm³ e 50 mg NH₃/Nm³ (resfriamento e secagem).

O sulfato de amônia é sintetizado a partir da reação entre o ácido sulfúrico e a amônia anidra, podendo ser obtido também pela reação deste ácido com a amônia recuperada do gás de coqueria. A solução resultante passa através de um evaporador, quando são formados cristais de sulfato de amônio, posteriormente separados da solução por

centrifugação. Os cristais úmidos são submetidos à secagem em leito fluidizado ou tambor rotativo.

O poluente mais significativo é o sulfato particulado emitido durante a secagem dos cristais, cuja intensidade depende do processo empregado: em leito fluidizado as emissões são cerca de cinco vezes maiores em comparação ao tambor rotativo. O processo mais eficiente para remoção do material particulado é a lavagem úmida (lavadores venturi e centrífugos) que permitem abater em mais de 99% as quantidades emitidas.

A definição do valor de 75 mg/Nm³ como limite para a emissão de particulados das unidades de produção de fertilizantes nitrogenados atendeu o critério da manutenção de um mesmo teto para as emissões de material particulado, válido para todas as unidades e fontes das indústrias de fertilizantes.

Entretanto, dado às diferenças entre processos de geração e da própria natureza dos particulados - quando se trata de fertilizantes fosfatados, deve-se considerar: partículas minerais, resultantes da movimentação do concentrado, com controle de emissão baseado principalmente no uso de precipitadores eletrostáticos e filtros de mangas; e, no caso dos nitrogenados: partículas não minerais, sempre associadas a gases, cujo controle baseia-se no uso de lavadores – deve ser dado a este LME um caráter referencial, com valor sujeito a reavaliação e futura alteração.

Já, para as emissões de amônia o LME proposto é coincidente com o adotado no Paraná (60 mg/Nm³), sendo ligeiramente superior em relação aquele alcançado com o uso das melhores técnicas (BAT) para o controle das emissões das fontes mais críticas das unidades de produção de nitrogenados (granulação e perolação da uréia).

• **Produção de Ácido Nítrico**

Fontes de Emissão da Unidade	Poluentes	Limites Máximos de Emissão
Produção de Ácido Nítrico	Óxidos de Nitrogênio (expressos como NO ₂)	1,6 kg/t de HNO ₃ a 100%

O ácido nítrico é obtido a partir da oxidação da amônia segundo dois métodos de produção: ácido fraco, compreendendo as etapas de oxidação, condensação e absorção, das quais resulta um ácido com concentrações variando entre 30 e 70%; e ácido forte, com concentrações elevadas a mais de 90%, alcançadas ao submeter o ácido fraco à desidratação, “bleaching”, condensação e absorção.

Por sua vez, existem dois sistemas para produção do ácido fraco: simples estágio de pressão (sistema antigo) e duplo estágio de pressão compreendendo a oxidação a baixas pressões (até 4 atm) e absorção sob altas pressões (entre 8 e 14 atm).

O principal efluente atmosférico é o NO_x emitido na torre de absorção em quantidades que dependem, dentre outros fatores, da cinética da reação de formação do ácido nítrico e do projeto da torre de absorção.

Para controle das emissões de NO_x são empregadas as técnicas: absorção estendida (são atingidas reduções até a concentração de 100 ppmv); absorção alcalina (tratamento do gás com NaOH); redução catalítica não seletiva (queima do gás em presença de catalisador com a conversão do NO_x em N₂) e redução catalítica seletiva (com a utilização da amônia para converter o NO_x em nitrogênio em presença de catalisadores, diminuindo a concentração do NO_x emitido para 100 ppmv).

O limite máximo de emissão para a produção de ácido nítrico foi definido em função do valor alcançado em fontes novas, com o uso das melhores técnicas disponíveis (BAT):

de 1,6 kg de NO₂/t de HNO₃ 100%, equivalente à concentração de 300 mg de NO₂/Nm³, valores que já vêm sendo atendidos pelas plantas em operação no País.

- **Produção de Ácido Sulfúrico**

Fonte de Emissão da Unidade	Poluentes	Limites Máximos de Emissão
Produção de Ácido Sulfúrico	Dióxido de Enxofre	2,0 kg SO ₂ /t H ₂ SO ₄ a 100%
	Trióxido de Enxofre	0,15 kg SO ₃ /t H ₂ SO ₄ a 100%

Mais de 60% da produção mundial de ácido sulfúrico é destinada à indústria de fertilizantes. Em suma, o ácido sulfúrico resulta da oxidação (conversão) do SO₂ para SO₃, seguida da absorção do SO₃ em água para formação do ácido. As fontes de dióxido de enxofre mais comumente empregadas são a queima do enxofre elementar ou aquele gerado a partir da ustulação de sulfetos metálicos (ZnS; PbS e outros).

Dentre os tipos de processos existentes, o simples contato (a absorção do SO₃ se dá em único estágio, no fim do processo) e o duplo contato (o SO₃ é absorvido em dois estágios, aumentando a eficiência do processo) são os mais consagrados.

Os efluentes atmosféricos associados à produção de ácido sulfúrico são o SO₂ e o SO₃, emitidos a partir da torre final de absorção. A intensidade destas emissões é determinada pela própria eficiência do processo de conversão: menor (variando entre 95-98%), quando se trata do simples contato e maior (acima de 99%) para o duplo contato.

O sistema de duplo contato é reconhecido como a melhor técnica disponível (BAT) para o controle das emissões de SO₂ que atingem 2,0 kg de SO₂/t H₂SO₄, considerando uma eficiência de conversão SO₂-SO₃ de 99,7%.

Alternativamente, a redução das emissões de SO₂ associadas ao sistema de simples contato para o nível das alcançadas no duplo contato, pode ser conseguida por meio da conversão de um sistema para o outro ou pela utilização de sistemas convencionais de controle (lavagem dos gases).

Os Limites Máximos para as emissões de SO₂ e SO₃ são decorrentes da aplicação do princípio da BAT às novas unidades de ácido sulfúrico que, no caso de Minas Gerais, por imposição da DN COPAM 11/86, já são atendidos pelas plantas em operação no Estado.

- **Produção de Ácido Fosfórico**

Fontes de Emissão da Unidade	Poluentes	Limite Máximo de Emissão
Produção de Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Material Particulado	75 mg/Nm ³
	Fluoretos Totais	0,04 kg/t P ₂ O ₅ alimentado

O ácido fosfórico de uso corrente na indústria de fertilizantes é o de via úmida, obtido como produto da reação entre o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico concentrado (normalmente a 93%). A formação do ácido fosfórico é favorecida com a utilização do concentrado fosfático em granulometria mais fina que, proporcionando um aumento da superfície específica das partículas para a reação, eleva o rendimento do processo.

Geralmente, o ácido fosfórico via úmida contém originalmente de 26 a 30% de P₂O₅: o aumento deste teor para atender algumas especificações da indústria de fertilizantes (de 40 a 55% de P₂O₅) requer sua concentração, por evaporação a vácuo.

Os efluentes atmosféricos mais importantes associados à produção do ácido fosfórico via úmida são os fluoretos gasosos, principalmente como tetra fluoreto de silício (SiF₄) e

fluoreto de hidrogênio (HF), emitidos a partir do reator e do evaporador: para abatimento dessas emissões são usados lavadores, tipos: venturi, ciclônico e outros.

A utilização das melhores técnicas (BAT) permite reduzir as emissões de fluoretos gasosos e material particulado para 5 mg de fluoretos/Nm³ (cerca de 0,04 kg de fluoretos/t P₂O₅) e 50 mg/Nm³, respectivamente.

Para estabelecimento do LME para fluoretos gasosos, presumiu-se que a agregação das melhores técnicas (BAT) às plantas novas, torna plenamente viável a adequação das emissões ao valor proposto de 0,04 kg de fluoretos/t P₂O₅.

Em relação ao material particulado, originado em decorrência da movimentação do concentrado fosfático fino, foi adotado o LME de 75 mg/Nm³, conforme as justificativas precedentes.

6. Bibliografia Consultada

ASSUNÇÃO, J. V. **Poluição do ar**: alguns conceitos. Belo Horizonte, 2001. 71 p. Apostila.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 5, de 15 de junho de 1989. Institui o Programa Nacional de Controle da Qualidade do Ar - PRONAR. In: FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Licenciamento ambiental**: coletânea da legislação. 3 ed. Belo Horizonte: FEAM, 2002. p. 203-206.

BRASIL. Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução n. 8, de 6 de dezembro de 1990. Estabelece limites máximos de emissão previstos no PRONAR. In: FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Licenciamento ambiental**: coletânea da legislação. 3 ed. Belo Horizonte: FEAM, 2002. p. 213-215.

INORGANIC chemical industry. In: UNITED STATES OF AMERICA. Environmental Protection Agency - EPA. **Compilation of air pollutant emission factors**. 5 ed., v. I. 1993. 1 CD-ROM.

INSTITUTO DO AMBIENTE. Programa para os Tetos de Emissão Nacional: Estudos de Base. Lisboa, dez 2002. Disponível em: <http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/200181_progr_pt.pdf>. Acesso em: jul. 2004.

INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION; UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME. **The fertilizer industry, world food supplies and the environment**. Paris: IFA, 1998. 60 p.

MINAS GERAIS. Conselho de Política Ambiental. Deliberação normativa n. 11, de 16 de dezembro de 1986. Estabelece normas e padrões para emissões de poluentes na atmosfera e dá outras providências. In: FUNDAÇÃO ESTADUAL DO MEIO AMBIENTE. **Licenciamento ambiental**: coletânea da legislação. 3 ed. Belo Horizonte: FEAM, 2002. p. 416-422.

PARANÁ. Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Resolução SEMA 041/02 de 09 de dezembro de 2002. Estabelece padrões de emissões atmosféricas. Disponível em: <<http://www.pr.gov.br/iap/Resolucao041-02.pdf>>. Acesso em: 6 fev. 2004.

PARANÁ. Lei 13.806, de 30 de setembro de 2002. Dispõe sobre as atividades de controle da poluição atmosférica, padrões e gestão da qualidade do ar no Estado do Paraná e dá outras providências. Disponível em: <<http://www.pr.gov.br/iap/LEI%2013.806.pdf>>. Acesso em: 6 fev. 2004.

UNICAMP. Instituto de Economia et al. **Estudo da competitividade da indústria brasileira**: competitividade da indústria de Fertilizantes. Campinas: UNICAMP, 1993. 79 p.

UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME; INTERNATIONAL FERTILIZER INDUSTRY ASSOCIATION. **Mineral fertilizer production and the environment**: part I - The Fertilizer Industry's Manufacturing Processes and Environmental Issues. Paris: UNEP, 1998. 61p.