GRUPO DE TRABALHO DE MICRONUTRIENTES

USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS INDICADOS COMO MATÉRIA-PRIMA PARA FABRICAÇÃO DE PRODUTOS FORNECEDORES DE MICRONUTRIENTES UTILIZADOS COMO INSUMO AGRÍCOLA

09 e 10 de agosto de 2011





Decisão de Diretoria Nº 120/2009/C de 26.05.2009

Informações requeridas pela CETESB para utilizar resíduos em:

Empresas produtoras de micronutrientes ou

Empresas produtoras de matérias-primas para a produção de micronutrientes

- 1. Justificativa técnica da utilização pretendida
- 2. Manifestação do MAPA quanto ao benefício agronômico do resíduo a ser utilizado
- 3. Parâmetros na massa bruta: alumínio, arsênio, bário, chumbo, cromo total, mercúrio, níquel, selênio, zinco, vanádio, ferro, cobre, manganês, cádmio, molibdênio, boro, dioxinas e furanos (para resíduos que na sua geração passarem por processo de queima)





Decisão de Diretoria Nº 120/2009/C de 26.05.2009

Informações requeridas pela CETESB para utilizar resíduos em:

- 4. Parâmetros no extrato lixiviado: arsênio, bário, cádmio, chumbo, cromo total, selênio e mercúrio
- 5. Fluxograma do processo produtivo que deu origem ao resíduo, pontos de geração de resíduos, composição química das matérias-primas, aditivos e combustíveis
- 6. Fluxograma do processo produtivo para remoção de contaminantes dos resíduos (caso necessário)
- 7. Forma de identificação das empresas fornecedoras de resíduos





Decisão de Diretoria Nº 120/2009/C de 26.05.2009

Critério adotado:

Qualquer tipo de resíduo ou material que no seu ponto de geração (origem) apresente concentrações de contaminantes que o caracterizem como resíduo perigoso deverá ser submetido a tratamento (melhor tecnologia disponível) para enriquecer os compostos de interesse e reduzir/remover os contaminantes.





Resíduos de interesse do Setor de Micronutrientes

Resíduos com concentrações significativas de elementos micronutrientes, porém com altas concentrações de contaminantes

Resíduos com concentrações significativas de elementos micronutrientes e com concentrações de contaminantes em níveis moderados ou baixos

Resíduos com baixas concentrações de elementos micronutrientes e concentrações de contaminantes em níveis elevados ou moderados





Resultados Analíticos de Resíduos de interesse do Setor de Micronutrientes

Nº da amostra	3152				4070				4776			
Nº no CELQA	26314				26315				26302A			
Descrição da amostra	Cinza e escória de Manganês				Escória de Molibdênio				Cinza de Zamac			
Parâmetros	Massa Bruta		Lixiviado (mg/ Solubilizado		Massa Bruta		Lixiviado (mg/ Solubilizado		Massa Bruta		Lixiviado (mg/ Solubilizado	
	Unidade		L)	(mg/L)	Unidade		L)	(mg/L)	Unidade		L)	(mg/L)
Alumínio				0,18				0,26				0,38
Arsênio	ppm	47,5	0,02	0,02	ppm	155,0	0,09	0,03	ppm	82,3	0,32	< 0,01
Bário			< 0,01	< 0,01			< 0,01	< 0,01			< 0,01	< 0,01
Boro	%	0,015			%	0,045			%	0,001		
Cádmio	ppm	15,0	0,19	< 0,001	ppm	5,0	0,01	< 0,001	ppm	2,7	< 0,001	< 0,001
Cálcio	%	1,00			%	5,30			%	8,30		
Chumbo	ppm	2000,0	0,30	< 0,01	ppm	675,0	0,20	0,10	ppm	1061,0	1,80	< 0,01
Cianetos				0,06				0,08				0,08
Cloretos				680,0				425,0				2130,0
Cobalto	%	0,01			%	0,01			%	0,004		
Cobre	%	0,02		0,07	%	0,72		0,54	%	1,58		0,05
Cromo total	ppm	192,5	0,07	0,28	ppm	867,5	0,11	0,10	ppm	258,0	0,02	0,01
Ferro	%	0,73		0,01	%	4,33		0,26	%	3,10		0,32
Fluoretos			0,12	0,08			0,17	0,28			< 0,01	0,14
Fósforo	%	0,060			%	0,070			%	0,08		
Magnésio	96	0,93			%	0,58			%	1,36		
Manganês	%	61,25		0,07	%	2,82		53,0	%	0,04		0,01
Mercúrio	ppm	< 0,10	< 0,01	< 0,001	ppm	< 0,10	< 0,01	< 0,001	ppm	< 0,10	< 0,01	< 0,001
Molibdênio	%	0,01			%	2,65			%	0,01		
Níquel	ppm	142,5			ppm	115,0			ppm	6310,0		
Nitratos – NO3				2,42				3,60				3,80
Potássio	%	2,10			%	0,45			%	80,0		
Prata			< 0,01	< 0,01			< 0,01	< 0,01			< 0,01	< 0,01
Selênio			< 0,01	< 0,01			< 0,01	< 0,01			< 0,01	< 0,01
Sódio				130,0				340,0				1420,0
Sulfatos				1500,0				2250,0				114,0
Surfactantes				< 0,01				< 0,01				< 0,01
Zinco	%	0,45		0,01	%	0,52		7,70	%	63,2		1,60
рН			5,84	10,68			5,49	7,84			6,92	8,60
SiO2	%	3,0			%	31,0			%	2,20		
Umidade	%	0,90			%	1,40			%	0,90		

Concentração de metais no extrato lixiviado que classificam o resíduo como classe I - perigoso

CETESB





- Utilização de resíduos industriais na fabricação de insumos agrícolas deve basear-se necessariamente no conceito de reaproveitamento dos elementos micronutrientes de interesse neles contidos

- Micronutriente: elemento essencial e/ou benéfico para o crescimento e produção agrícola como boro, cobre, ferro, manganês, molibdênio, zinco e cobalto

- Resíduos industriais fornecedores de elementos micronutrientes não devem ser utilizados diretamente no solo





- O resíduo industrial para ser considerado como fonte de micronutriente deve apresentar uma concentração mínima do elemento micronutriente de interesse. Estabelecer o limite.

- Não deve ser permitida a diluição de materiais e resíduos a serem utilizados como fonte de micronutriente

- Resíduos industriais não devem ser utilizados como carga (material utilizado em mistura de fertilizantes para o ajuste de formulação)





 O aporte de poluentes no solo provenientes dos resíduos não poderá resultar em concentrações que ultrapassem valores orientadores de qualidade ambiental nacionais ou internacionais

- Estabelecer concentrações máximas de contaminantes nos resíduos sólidos industriais fornecedores de elementos micronutrientes

- Para o cálculo das concentrações máximas considerar um cenário hipotético para uma condição crítica





- Pontos a serem considerados nos cálculos das concentrações máximas de contaminantes inorgânicos:

concentração máxima dos poluentes nos fertilizantes (principal fonte difusa)

necessidade agronômica do micronutriente para a planta taxa de aplicação do insumo agrícola número de aplicações

valores limites dos poluentes no solo





1. Cálculo do aporte de poluente inorgânico no solo via fertilizante (contribuição por fertilizante)

$$AMP = \frac{PFxTAxNA}{QS}$$

AMP = aporte máximo de poluente inorgânico no solo via fertilizantes em mg/kg

PF = concentração máxima do poluente no fertilizante em mg/kg

TA = taxa de aplicação do fertilizante

NA = número de aplicações

QS = quantidade de solo em 1 hectare, 2.600.000 kg/ha (para uma camada arável de 0,2 m e densidade do solo de 1.300 kg/m3)





2. Cálculo do aporte de poluente inorgânico no solo via micronutriente (adição máxima aceitável de poluentes via insumo agrícola em cuja formulação se utilizou resíduo)

$$AP = B - (AMP + C)$$

AP = aporte de poluente inorgânico no solo via micronutriente em mg/kg B = valor limite para o aporte de poluente inorgânico no solo - adotar valor máximo de fitotoxicidade

AMP = aporte máximo de poluente inorgânico no solo via fertilizantes em mg/kg C = valor de referência de qualidade do solo constante da lista de valores orientadores para solos e águas subterrâneas aprovados pela CETESB





3. Cálculo do fator multiplicativo para a determinação da concentração máxima aceitável do poluente inorgânico no resíduo

$$CMP = \frac{APxQSxCMxFD}{NGxNA}$$

CMP = concentração máxima do poluente inorgânico no resíduo em mg/kg

AP = aporte de poluente inorgânico no solo via micronutriente em mg/kg

QS = quantidade de solo em 1 hectare, 2.600.000 kg/ha (para uma camada arável de 0,2 m e densidade do solo de 1.300 kg/m3)

CM = concentração do elemento micronutriente no resíduo em mg/kg

FD = fitodisponibilidade do micronutriente - porcentagem do micronutriente na forma disponível/solúvel

NG = necessidade agronômica do elemento micronutriente

NA = número de aplicações





4. Cálculo da concentração máxima aceitável do poluente inorgânico no resíduo

CMP = Fator x CM do elemento micronutriente mg/kg

CMP = concentração máxima do poluente inorgânico no resíduo em mg/kg Fator = Fator multiplicativo

CM = menor concentração do elemento micronutriente de interesse em mg/kg





Referências Biliográficas a serem consultadas para o Cálculo da Concentração Máxima de Poluentes Inorgânicos nos Resíduos Sólidos

ALLOWAY, B.J. (Ed.). Heavy metals in soils. New York: Blackie/John Wiley & Sons, Inc., 1990.

CETESB. Decisão de Diretoria nº 195-2005-E, de 23 de novembro de 2005. Dispõe sobre a aprovação dos Valores Orientadores para Solos e Águas Subterrâneas no Estado de São Paulo – 2005, em substituição aos Valores Orientadores de 2001, e dá outras providências. Diário Oficial do Estado de São Paulo, Poder Executivo, São Paulo, 3 dez. 2005. Seção 1, v.115, n.227, p.22-23. Retificação no DOE, 13 dez. 2005, v.115, n.233, p.42.

GANGLOFF, W.J.; WESTFALL, D.G.; PETERSON, G.A.; MORTVEDT, J.J. Availability of organic and inorganic Zn fertilizers. Fort Collins: Colorado State University Agricultural Experiment Station, 2000 (Technical Bulletin – TB 00-1). Disponível em: http://www.colostate.edu/Depts/AES/Pubs/pdf/tb00-1.pdf. Acesso em: 25 fev. 2011





Referências Biliográficas a serem consultadas para o Cálculo da Concentração Máxima de Poluentes Inorgânicos nos Resíduos Sólidos

IAC, Instituto Agronômico de Campinas. Recomendações de adubação e calagem para o estado de São Paulo. Campinas : IAC, 1985. 107p. (Boletim técnico n. 100)

MALAVOLTA, E. Fertilizantes e seu impacto ambiental: micronutrientes e metais pesados, mitos, mistificações e fatos. São Paulo: Produquímica, 1994.

WESTFALL, D.G.; GANGLOFF, W.J.; PETERSON, G.A.; MORTVEDT, J.J. Agronomic effectiveness of Zn fertilizers: solubility and relative availability coefficient relationships. In: World Congress of Soil Science, 17, Tailândia, 2002. Disponível em: http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/summary?doi=10.1.1.5.9764. Acesso em: 25 fev. 2011





Emenda ao 40 CFR – Parts 261, 266, 268 e 271 Documento:

FERTILIZANTES À BASE DE ZINCO PRODUZIDOS A PARTIR DE MATERIAL SECUNDÁRIO PERIGOSO Julho/2002

Este regulamento estabelece:

- estrutura regulatória mais consistente para a reciclagem de materiais secundários perigosos na produção de fertilizantes à base de zinco (Resource Conservation and Recovery Act- RCRA),
- requisitos para a exclusão destes materiais da definição regulatória de resíduos sólidos e
- limites para contaminantes em novos produtos fertilizantes à base de zinco produzidos com material secundário.





Seção 261– Identificação e lista de resíduos perigosos, parágrafos (a)(20) e (a)(21)

- (20) materiais secundários perigosos podem ser utilizados para produção de fertilizantes à base de zinco, desde que condições específicas sejam atendidas, sendo estas basicamente resumidas como:
- documentação relativa a origem, transporte, manuseio, destino, notificação às autoridades estaduais competentes e devidos registros por parte do gerador do material secundário e fabricante do fertilizante e
- formas de armazenamento do material secundário no gerador e fabricante do fertilizante.





Seção 261– Identificação e lista de resíduos perigosos, parágrafos (a)(20) e (a)(21)

- (21) fertilizantes à base de zinco produzidos a partir de resíduos perigosos, ou material secundário perigosos, excluído de acordo com o parágrafo (a)(20) dessa seção, devem atender os seguintes limites:
- DIOXINAS o fertilizante não deve conter mais que 8 ppt (oito partes por trilhão) de dioxinas, medida como toxicidade equivalente (TEQ)





Seção 261– Identificação e lista de resíduos perigosos, parágrafos (a)(20) e (a)(21) - continuação Metais

CONSTITUINTES	CONCENTRAÇÃO TOTAL MÁXIMA PERMITIDA NO FERTILIZANTE, POR UNIDADE DE ZINCO (1%) (ppm)				
ARSENIO	0,3				
CADMIO	1,4				
CROMO	0,6				
CHUMBO	2,8				
MERCURIO	0,3				





Seção 261– Identificação e lista de resíduos perigosos, parágrafos (a)(20) e (a)(21) - continuação

O produtor deve realizar amostragem e análise dos produtos fertilizantes :

- para metais a não menos que a cada 6 meses
- para dioxinas a não menos que a cada 12 meses
- sempre que ocorrerem alterações no processo e matériasprimas, que possam vir a alterar significativamente a quantidade de contaminantes no produto fertilizante





Seção 261– Identificação e lista de resíduos perigosos, parágrafos (a)(20) e (a)(21) - continuação

- o produtor deve utilizar qualquer método analítico confiável para demonstrar que nenhum constituinte de interesse está presente no produto em concentrações acima dos limites estabelecidos
- é de responsabilidade do produtor garantir que a amostragem e análise são imparciais, precisas e representativas dos produtos introduzidos no mercado
- são também definidos os prazos e informações requeridas para os registros destas atividades



