

4ª REUNIÃO DO G.T. DE MICRONUTRIENTES

CONAMA

ENCONTRO TÉCNICO

**A VIABILIDADE DO USO DE RESÍDUOS INDUSTRIAIS
INDICADOS COMO MATÉRIA PRIMA PARA A
FABRICAÇÃO DE MICRONUTRIENTES: VISÃO
MULTIDISCIPLINAR E INTERINSTITUCIONAL.**

**O PROCESSO PRODUTIVO DE FERTILIZANTES
MICRONUTRIENTES E CONTROLE DE QUALIDADE**



INTRODUÇÃO:

As empresas seguem a Legislação aplicada ao setor.

Citamos abaixo algumas Instruções Normativas da Secretaria de Defesa Agropecuária - MAPA.

Instrução Normativa SDA N° 27, de 05 de junho de 2.006

Art. 1° Os Fertilizantes, Corretivos, Inoculantes e Biofertilizantes, para serem produzidos, importados ou comercializados, deverão atender os limites estabelecidos nos Anexos I,II,III,IV e V desta I.N. No que se refere as concentrações máximas admitidas para agentes fitotóxicos, patogênicos ao homem, animais e plantas, metais pesados tóxicos, pragas, e ervas daninhas.


Instrução Normativa N° 5, de 23 de fevereiro de 2.007

ANEXO VI – Estabelece os Minérios Autorizados para Fabricação de Fertilizantes Complexos Fornecedores de Micronutrientes. (Cu, Mn, Mo, e Zn).

Instrução Normativa SDA N° 024, de 20 de Junho de 2.007

Métodos reconhecidos para determinação de metais pesados tóxicos em Fertilizantes, Corretivos Agrícolas, Condicionadores de Solo e Substratos para Plantas.

Determinação dos Elementos: Arsênio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cromo (Cr), Mercúrio (Hg).



1. Matéria Prima

1.1 Matérias Primas Permitidas e seus Principais Micronutrientes

I.N. N°5 de 23 de Fevereiro de 2007

Anexo II – Especificações dos Fertilizantes Minerais Simples

Fertilizante	Garantias Mínimas / Características		Obtenção	Observação
Bórax Decahidratado	10% de B	Boro na forma Borato de Sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)	Obtenção a partir da reação do Ácido Bórico com Hidróxido de Sódio	Mínimo de 60% do teor total solúvel em ácido cítrico a 2%.
Bórax Pentahidratado	13% de B	Boro na forma Borato de Sódio ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)	Obtenção a partir da reação do Ácido Bórico com Hidróxido de Sódio	Mínimo de 60% do teor total solúvel em ácido cítrico a 2%.
Colemanita	8% de B	Boro total na forma de Borato de Cálcio ($\text{CaO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{CaB}_4\text{O}_7 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$)	Beneficiamento físico do mineral natural	Mínimo de 6 % de Ca. Mínimo de 60% do teor total de Boro solúvel em ácido cítrico a 2%.
Hidroboracita	7% de B	Boro na forma de borato de cálcio e magnésio ($\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 3\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	Beneficiamento físico do mineral natural.	Mínimo de 7% de Ca e 4% de Mg. Mínimo de 60% do teor total de Boro solúvel em ácido cítrico a 2%.
Pentaborato de Sódio	18% de B	Boro na forma de borato de sódio ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) ou ($\text{Na}_2\text{B}_{10}\text{O}_{16}$)	Reação com fusão do Borato de Sódio com Anidrido Bórico.	Mínimo de 60% do teor total solúvel em ácido cítrico a 2%.
Ulexita	8% de B	Boro na forma de Borato de Sódio e Cálcio ($\text{Na}_2\text{O} \cdot 2 \cdot \text{CaO} \cdot 5\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$).	Beneficiamento físico do mineral natural.	Mínimo de 7% de Ca e 6% de Sódio. Mínimo de 60% do teor total de Boro (B) solúvel em ácido cítrico a 2%.
Carbonato de Cobre	48% de Cu	Cobre na forma de carbonato ($\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$)	A partir da reação de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ com Carbonato de Sódio.	Mínimo de 60% do teor total solúvel em CNA + água (relação 1:1)
Óxido Cúprico	70% de Cu	Cobre total na forma de óxido (CuO)	Queima do Cobre metálico finamente moído.	Mínimo de 60% do teor total solúvel em CNA + água (relação 1:1)
Óxido Cuproso	80% de Cu	Cobre na forma de Óxido (Cu_2O).	Obtido em processo eletrolítico por meio do Cobre metálico ou em processo de redução em fornos por meio de Óxido Cúprico mais Cobre Metálico finamente moído.	Mínimo de 60% do teor total solúvel em CNA + água (relação 1:1)

1. Continuação

I.N. N°5 de 23 de Fevereiro de 2007

Anexo II – Especificações dos Fertilizantes Minerais Simples

Fertilizante	Garantias Mínimas / Características		Obtenção	Observação
Sulfato de Cobre	24% de Cu 11% de S	Cobre solúvel em água na forma de sulfato.(CuSO ₄ .xH ₂ O)	Por meio da reação por oxidação do Cobre Metálico com ácido Sulfúrico.	
Carbonato de Manganês	40% de Mn	Manganês na forma de carbonato (MnCO ₃)	A partir da reação de MnSO ₄ com Carbonato de Sódio	Mínimo de 60% do teor total solúvel em CNA + água (relação 1:1)
Óxido Manganoso	50% de Mn	Manganês total na forma de óxido (MnO).	Redução à alta temperatura do Bióxido de Manganês.	Mínimo de 60% do teor total solúvel em CNA + água (relação 1:1)
Sulfato de Manganês	26% de Mn 16% de S	Manganês solúvel em água na forma de MnSO ₄ .H ₂ O	Reação de Monóxido de Manganês com Ácido Sulfúrico.	
Trióxido de Molibdênio	57% de Mo	Molibdênio total na forma de Óxido (MoO ₃).	Obtém-se por meio da queima do Molibdato de Amônio ou ustulação da Molibdenita MoS ₂ .	Mínimo de 60% do teor total solúvel em ácido cítrico a 2%.
Molibdato de Sódio	39% de Mo	Molibdênio solúvel em água na forma de Na ₂ MoO ₄ .2H ₂ O	Reação do Trióxido de Molibdênio com Hidróxido de Sódio.	
Carbonato de Zinco	49% de Zn	Zinco total na forma de carbonato (ZnCO ₃).	A partir da reação de ZnSO ₄ com Carbonato de Sódio	Mínimo de 60% do teor total solúvel em ácido cítrico a 2%.
Oxido de Zinco	72% de Zn	Zinco total na forma de óxido (ZnO).	Oxidação por queima do Zinco metálico.	Mínimo de 60% do teor total solúvel em ácido cítrico a 2%.
Sulfato de Zinco	20% de Zn 9% de S	Zinco solúvel em água na forma de Sulfato (ZnSO ₄ .xH ₂ O)	Por meio da reação Óxido de Zinco com Ácido Sulfúrico	

I.N. Nº 5 de 23 Fevereiro 2007 – Alterada pela I.N. Nº 21 de 16 de abril de 2008

ANEXO VI

MINÉRIOS AUTORIZADOS PARA FABRICAÇÃO DE FERTILIZANTES SIMPLES E COMPLEXOS
FORNECEDORES DE MICRONUTRIENTES

Matéria Prima	Garantias Mínimas / Características		Obtenção	Minério
Minério de Cobre	5% de Cu	Teor total	1) Moagem e Concentração do minério 2) Moagem e ustulação	Cuprita Malaquita Calcopirita
Minério de Manganês	10% de Mn	Teor total	1) Moagem e Concentração do minério 2) Moagem e redução térmica	Rodocrisita Pirocroita Piroluzita
Minério de Molibdênio	5% de Mo	Teor total	Tratamento térmico do minério de Molibdênio (Mo)	Molibdenita
Minério de Zinco	10% de Zn	Teor total	1) Moagem e Concentração do minério 2) Moagem e ustulação	Willemita Herminorfita Hidrocincita Smithsonita Esfarelita

Análise Típica de Contaminantes nas Matérias Primas do Anexo VI

Matéria-Prima	mg/kg				
	Cd	Pb	Cr	Hg	As
Minério de cobre – 8%	< LQ	< LQ	30	< LQ	< LQ
Minério de manganês – 40%	220	490	30	< LQ	10
Minério de molibdênio – 8%	< LQ	30	19	< LQ	< LQ
Minério de zinco – 20%	190	4900	15	< LQ	< LQ
LQ - Limite de Quantificação	0,028	0,45	0,078	0,01	0,10

Metais Pesados Contaminantes em Minérios de Zinco

Minério de Zinco Concentrado

Elemento	Média	Máximo	Mínimo
Zn	53%	65%	29%

Contaminantes em mg/Kg

Cd	2.430	10.000	100
Pb	15.580	200.000	100
As	1.380	20.000	0

Contaminantes em mg/Kg por 1% de Zn

Cd	45,80	153,80	8,80
Pb	294,00	3.076,90	8,80
As	26,00	653,00	0,00

Fonte: The Australian Institute of Mining and Metallurgy Publication Series N° 7/93.

1.2 Caracterização das Matérias-Primas

1.2.1 Aspecto Físico

Granulometria

1.2.2 Aspecto Químico

A – Teor Total (HCl) dos micronutrientes: Boro (B), Cloro (Cl), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Ferro (Fe), Manganês (Mn), Molibdênio (Mo), Níquel (Ni), Silício (Si) e Zinco (Zn).

B – Teor Solúvel no segundo extrator mínimo de 60% do teor total.

O segundo extrator para Zn, B, Fe, Ni, Mo, Co, é uma solução a 2% de ácido cítrico
Para Mn e Cu, é uma solução de Citrato Neutro de Amônio com Água 1:1

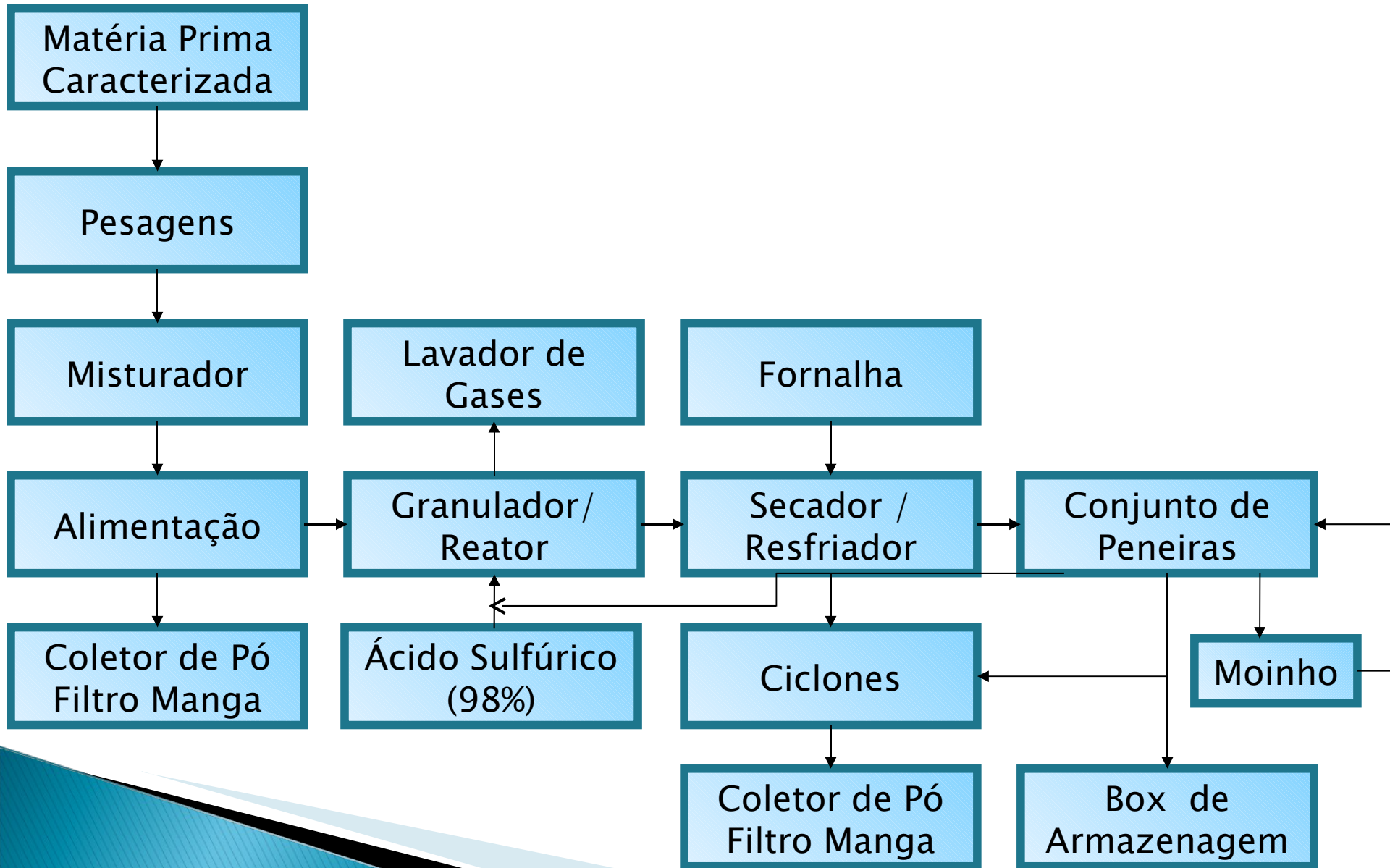
C – Controlá-se também a quantidade de contaminantes tóxicos (teor total): Arsênio (As), Cádmio (Cd), Chumbo (Pb), Cromo (Cr) e Mercúrio (Hg)

1.2.3 Controle de Qualidade

Todos os lotes das matérias-primas são amostrados e analisados utilizando como referência o procedimento analítico oficial do MAPA.

A classificação dos fornecedores de matéria-prima abrange as especificações e padrões de qualidade física e química exigidas pelas I.N.´s.

2.0 – Processo Produtivo de Fertilizantes Micronutrientes Complexos



3.0 - Produtos Acabados

3.1 Requerimento de Registro de Fertilizante Mineral Complexo:

MINISTERIO DA AGRICULTURA, PECUARIA E DO ABASTECIMENTO SUPERINTENDÊNCIA FEDERAL DE AGRICULTURA		REGISTRO DE PRODUTO			
REQUERIMENTO DE REGISTRO DE PRODUTO		USO EXCLUSIVO DO MAPA			
1 - IDENTIFICAÇÃO DO ESTABELECIMENTO PRODUTOR					
NOME OU NOME EMPRESARIAL		REGISTRO DO ESTABELECIMENTO			
ENDEREÇO DO ESTABELECIMENTO		MUNICÍPIO	UF		
CNPJ	E-MAIL	FONE			
2 - IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO					
CÓDIGO	CLASSIFICAÇÃO				
7982	Fertilizante Mineral Complexo				
SE MINERAL SIMPLES, O NOME DESTA CONFORME ANEXO II DA IN Nº 21/2008					
CÓDIGO	NOME				
3 - CARACTERIZAÇÃO DO PRODUTO					
CÓDIGO	MODO DE APLICAÇÃO	CÓDIGO	NATUREZA FÍSICA		
2	Via Solo	18	Sólido		
		PRONTO PARA USO	DENSIDADE DO FLUIDO		
		<input checked="" type="checkbox"/> SIM <input type="checkbox"/> NÃO			
4 - MATÉRIAS PRIMAS/COMPONENTES (COMPOSIÇÃO EM PARTES POR MIL)					
CÓDIGO	DENOMINAÇÃO	TEORES DE NUTRIENTES	Kg / tonelada		
6172	MINÉRIO DE ZINCO	20% Zn	450		
6169	MINÉRIO DE COBRE	8% Cu	100		
1728	ÓXIDO MANGANOSO	50% Mn	41		
1711	ULEXITA	8% B	227		
1730	TIOXÍDIO DE MOLIBDÊNIO	57% Mo	2		
5013	ÁGUA		60		
1472	ÁCIDO SULFÚRICO	32% S	20		
TOTAL			1000		
5 - GARANTIAS OBRIGATORIAS A CONSTAR NO CERTIFICADO DE REGISTRO DO PRODUTO					
CÓDIGO	DENOMINAÇÃO	QUANT.	CÓDIGO	DENOMINAÇÃO	QUANT.
130	ZINCO TEOR TOTAL	9			
60	BORO TEOR TOTAL	2			
90	COBRE TEOR TOTAL	0,8			
110	MANGANÊS TEOR TOTAL	2			
120	MOLIBDÊNIO TEOR TOTAL	0,1			
50	ENXOFRE	3,8			
INOCULANTES					
Nº DA ESTIRPE NA COLEÇÃO OFICIAL		CONCENTRAÇÃO (Células/g ou ml)			
DOSAGEM (ml ou g/50 Kg sementes)		CULTURA A QUE SE DESTINA			
6 - PARA PRODUTO IMPORTADO, INFORMAR TAMBÉM:					
CÓDIGO PAÍS	NOME DO PAÍS DE ORIGEM	NOME DA EMPRESA PRODUTORA			
Anexar certificado de análise, certificado de registro ou de livre comércio, emitidos por órgão competente do país de origem, bem como modelo de rótulo do produto.					

(X) Declaramos que não possuímos e nem solicitamos, em nenhuma outra filial da empresa, o registro de produto acima especificado

Assinatura do Responsável

Nome: _____
Cargo/Função: _____

7 - ANÁLISE DO REQUERIMENTO DE REGISTRO		USO EXCLUSIVO DO MINISTÉRIO
<p>() Indeferido. Motivo:</p> <p>() Opinamos pela concessão deste registro, visto que atende a legislação em vigor.</p>		
		Assinatura e Carimbo do Fiscal

4- Matérias Primas /Componentes (Composição em Partes por Mil)

CÓDIGO	DENOMINAÇÃO	TEORES DE NUTRIENTES	Kg / tonelada
6172	MINERIO DE ZINCO	20% Zn	450
6169	MINERIO DE COBRE	8% Cu	100
1728	OXIDO MANGANOSO	50% Mn	41
1711	ULEXITA	8% B	227
1730	TRIOXIDO DE MOLIBDENIO	57% Mo	2
5013	AGUA		60
1472	ACIDO SULFURICO	32% S	120
Total			1.000

5- Garantias Obrigatórias a Constar no Certificado de Registro do Produto

CÓDIGO	DENOMINAÇÃO	QUANT.	CÓDIGO	DENOMINAÇÃO	QUANT.
130	ZINCO TEOR TOTAL	9			
60	BORO TEOR TOTAL	2			
90	COBRE TEOR TOTAL	0,8			
110	MANGANES TEOR TOTAL	2			
120	MOLIBDENIO TEOR TOTAL	0,1			
50	ENXOFRE	3,8			

Contaminantes em Fertilizantes Micronutrientes Complexo

Produto: BR 12 – Exemplo de Formulação

Garantias:	Zn	B	Cu	Mn	Mo	Soma	S
%	9	1,8	0,8	2	0,1	13,7	3,8

Contribuição de contaminantes por matéria-prima

Matéria-Prima	Massa (kg/t)
Minério de Zinco 20%	450
Minério de Cobre 8%	100,2
Óxido Manganoso 50%	41
Ácido Sulfúrico (S: 32%)	120
Água	60
Ulexita 8%	227
Trióxido de Molibdênio 57%	1,8
	1000

Teor na matéria-prima (mg/kg)					Teor no produto final (mg/kg)				
Cd	Pb	Cr	Hg	As	Cd	Pb	Cr	Hg	As
190,00	4.900,0	15,00	0,00	0,00	85,50	2.205,0	6,75	0,000	0,00
0,00	0,00	30,00	0,00	0,00	0,00	0,00	3,01	0,000	0,00
0,00	280,00	0,00	0,06	28,00	0,00	11,48	0,00	0,002	1,15
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,000	0,00
0,00	0,00	0,00	0,00	48,60	0,00	0,00	0,00	0,000	11,03
0,00	310,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,56	0,00	0,000	0,00
mg/kg no produto final					86	2217	10	0,002	12
Limite tabela B					206	10275	6850	137	6850
Limite tabela D					450	10000	-	-	4000

Cálculo de contaminantes no produto final = massa (kg/t) x teor de contaminante na matéria prima/1000

Contaminantes: Aplicação dos Limites – I.N. SDA Nº 27, 05 de junho de 2006

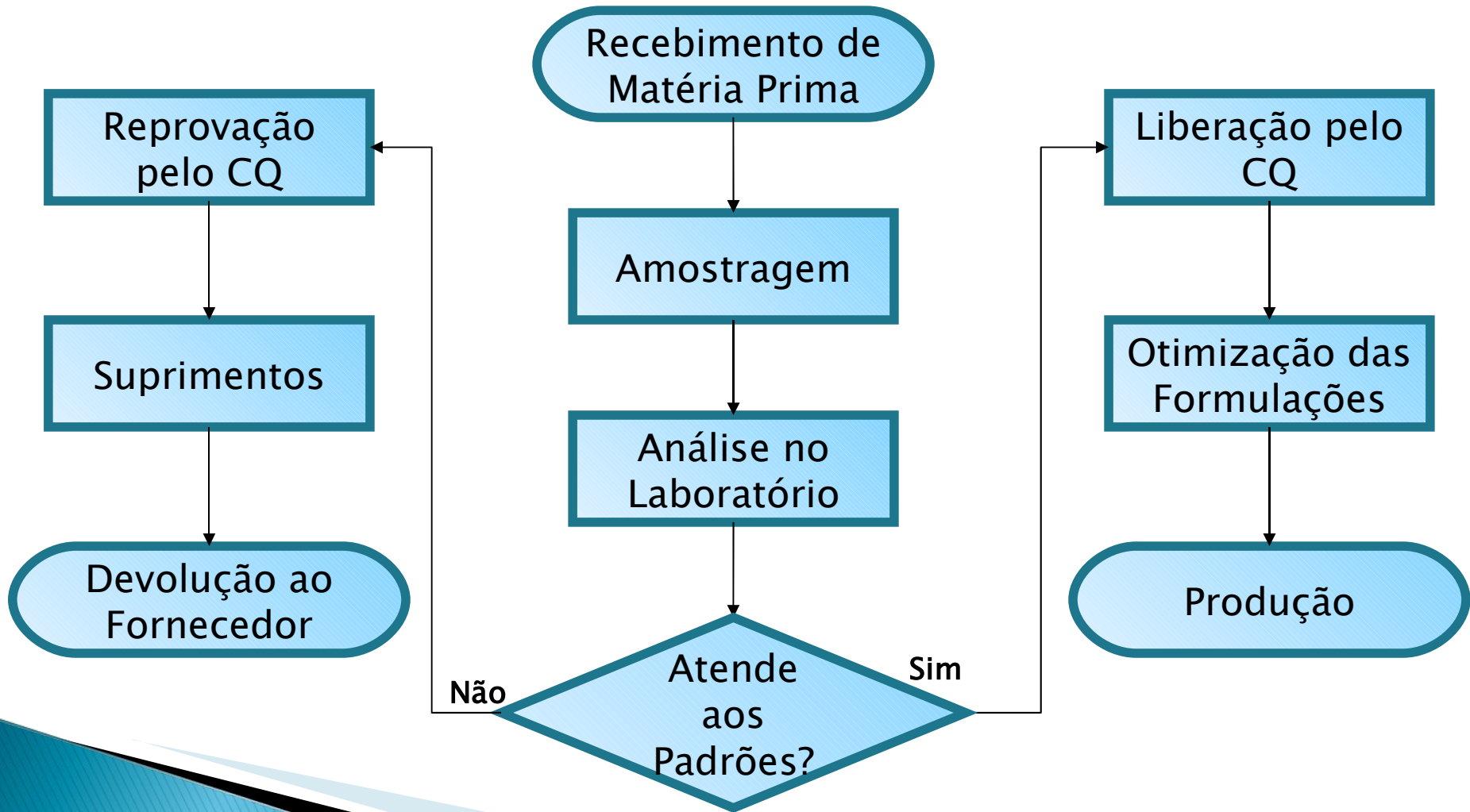
FERTILIZANTES MINERAIS FORNECEDORES EXCLUSIVOS DE MICRONUTRIENTES E FERTILIZANTES MINERAIS COM MACRONUTRIENTES SECUNDÁRIOS E MICRONUTRIENTES

Anexo I – Nota 1 : O valor máximo admitido do contaminante será obtido pela multiplicação da somatória das porcentagens garantidas ou declaradas de micronutrientes no fertilizante pelo valor da coluna B. O máximo de contaminante admitido será limitado aos valores da coluna D.

Contaminante	Valor máx. admitido (mg / kg) (coluna D)	Zn 15 %		10 % Zn + 3 % B + 8 % Cu + 12 % Mn	
		Calculado	Admitido	Calculado	Admitido
Arsênio (As)	4.000	15 x 500 = 7.500	4.000	33 x 500 = 16.500	4.000
Cádmio (Cd)	450	15 x 15 = 225	225	33 x 15 = 495	450
Chumbo (Pb)	10.000	15 x 750 = 11.250	10.000	33 x 750 = 24.750	10.000
Cromo (Cr)		15 x 500 = 7.500	7.500	33 x 500 = 16.500	16.500
Mercúrio (Hg)		15 x 10 = 150	150	33 x 10 = 330	330

4.0 - Gestão do Controle de Qualidade

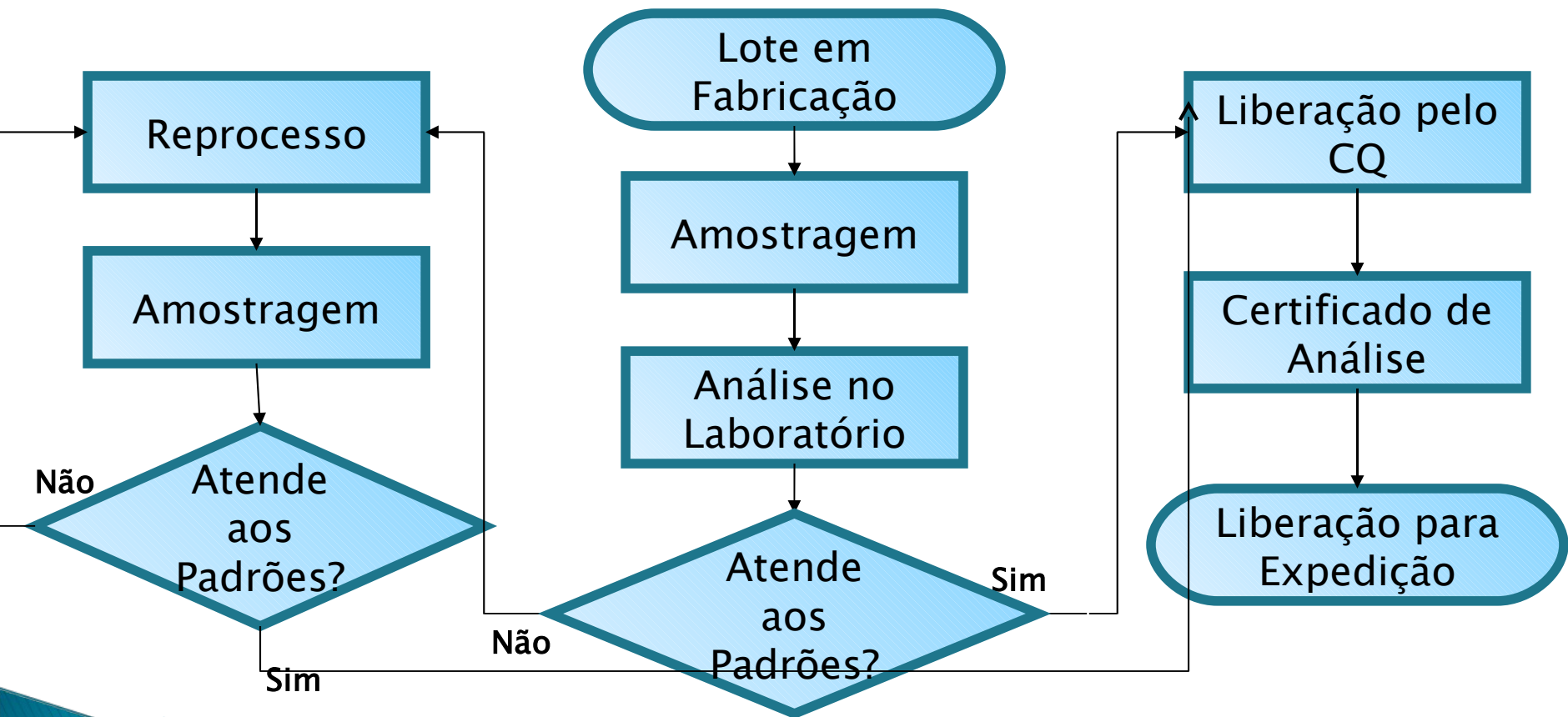
4.1. Controle no Recebimento da Matéria-Prima



4.0 - Gestão do Controle de Qualidade

4.2. Controle no Processo de Fabricação e Produto Acabado

4.2.1 Consiste no acompanhamento do processo e produto final retirando-se amostras sistematicamente para os controles analíticos físicos e químicos.



4.0 – Gestão do Controle de Qualidade

4.1 A Gestão de Qualidade abrange todas as etapas do processo de fabricação incluindo o Controle de Qualidade e a Garantia da Qualidade.

O Controle de Qualidade refere-se aos meios operacionais utilizados para atender aos requisitos da qualidade, enquanto a Garantia da Qualidade visa prover confiança neste atendimento, tanto internamente, para a própria organização, como externamente, para os clientes.

4.2 Os maiores clientes são as próprias empresas de fertilizantes que requerem outros itens de controles não regulamentados: Dureza, Água-livre, Granulometria.

4.3 A ANDA – Associação Nacional de Difusão de Adubos e Corretivos, mantém o comitê de qualidade, e a mais de trinta anos o programa interlaboratorial que consiste na distribuição de amostras idênticas para os laboratórios das empresas de fertilizantes associadas, além dos independentes e Oficiais, com a finalidade de verificar a confiabilidade analítica dos laboratórios. As análises contemplam os micronutrientes e contaminantes.