

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

Metais potencialmente tóxicos em fertilizantes  
Legislação internacional

Prof. Dr. Arnaldo Antonio Rodella



Departamento de Ciências Exatas

ESALQ/USP

Abril/2009

# REGULAMENTAÇÃO DE TEOR DE CONTAMINANTES EM FERTILIZANTES

Os padrões estabelecidos em geral propõem-se a limitar:

- massa total de contaminante adicionado ao solo por unidade de área e por unidade de tempo
- máxima concentração de contaminante no produto
  - concentração absoluta
  - concentração relativa

Os limites de contaminantes podem ser estabelecidos com base em estudo de avaliação de risco ou não

Incertezas associadas aos parâmetros envolvidos nesses estudos tornam os limites intencionalmente superprotetores



# Canadá

Legislação estabelecida desde 1979

---

Metal	Adição máxima acumulativa 45anos no solo (kg ha <sup>-1</sup> )
Arsênio	15
Cádmio	4
Cobalto	30
Mercúrio	1
Molibdênio	4
Níquel	36
Chumbo	100
Selênio	2,8

---

## **ESTADO DE WASHINGTON, EUA**

Foi o primeiro estado americano a estabelecer limites para teores de contaminantes em fertilizantes

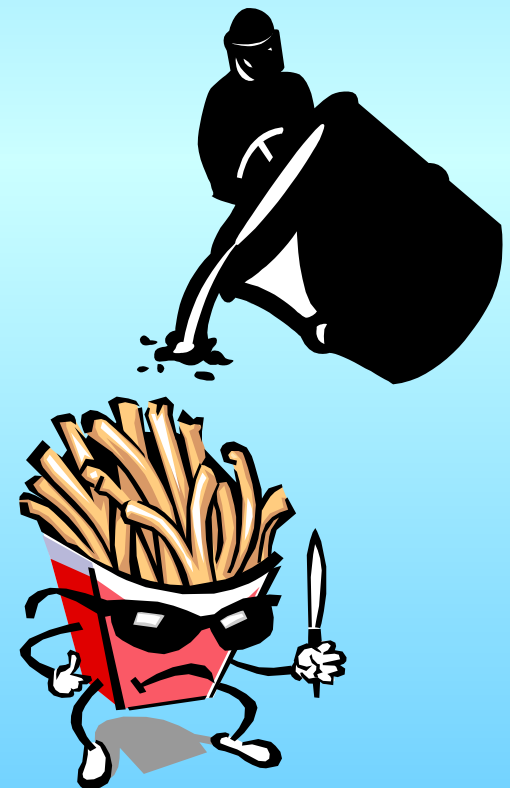
Os limites de contaminantes foram obtidos diretamente da legislação canadense

# SOMEWHERE IN WASHINGTON STATE GROWING POTATOES!

QUINCY 1996  
5044 habitantes



## Lead in "My" French Fries!





July 03, 1997	Fear In The Fields: How Hazardous Wastes Become Fertilizer
July 15, 1997	Industry Responds To 'Fear In The Fields'
August 05, 1997	EPA To Review Use Of Industrial Waste In Fertilizer
September 16, 1997	Fertilizer Industry To Pay For Study Of Heavy Metals
November 24, 1997	Washington State University Proposes To Study Fertilizer
March 05, 1998	Opponents Say Bill To Regulate Waste Is Far Too Weak
March 18, 1998	Gov. Gary Locke Signs Bill Limiting Fertilizer Toxins

# ADIÇÃO MÁXIMA ANUAL PERMITIDA DE METAIS AO SOLO POR FERTILIZANTES

Metais	Libra/acre/ano	Kg/ha/ano
Arsênio (As)	0,297	0,333
Cádmio (Cd)	0,079	0,089
Cobalto (Co)	0,594	0,667
Mercúrio (Hg)	0,019	0,022
Molibdênio (Mo)	0,079	0,089
Níquel (Ni)	0,713	0,800
Chumbo (Pb)	1,981	2,222
Selênio (Se)	0,055	0,062
Zinco (Zn)	7,329	8,222

Para avaliar se os limites estão sendo atendidos emprega-se a fórmula:

$$\frac{\text{dose de fertilizante (lb.acre}^{-1}\text{ano}^{-1}) \times \text{concentração de metal (mg.kg}^{-1})}{1.000.000}$$

A dose de fertilizante consta da embalagem do produto ou será obtida em tabela do departamento de agricultura

Rótulos de produtos contém instruções para acesso a banco de dados sobre composição de fertilizantes



Fontes de micronutrientes e fertilizantes derivados de resíduos devem ser submetidos aos *Departments of Ecology, Labor and Industries, and Health* antes de serem registrados. Essa categoria abrange resíduos da indústria de cimento, usados como corretivos e resíduos da indústria siderúrgica usados como fonte de zinco bem como esterco animal e farinha de ossos.

Em geral, são avaliados os teores de compostos orgânicos halogenados totais e de metais solúveis pelo método Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

---

## Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)

---

Metal	Concentração (ppm)
Arsênio (As)	5.0
Bário (Ba)	100.0
Cádmio (Cd)	1.0
Crômio (Cr)	5.0
Chumbo (Pb)	5.0
Mercúrio (Hg)	0.2
Selênio (Se)	1.0
Prata (Ag)	5.0

---

A concentração máxima de compostos orgânicos halogenados é 1%

Em 2000 foi eliminada a determinação de hidrocarboneto aromático policíclico (PAH)

Quando o fertilizante não é aprovado pelos critérios citados pede-se:

Descrição completa do processo de produção e listagem de todos os ingredientes usados, bem como a completa descrição do processo de obtenção desses ingredientes

Evidências de que nenhum dos resíduos empregados na produção do produto é classificado como resíduo perigoso de acordo com os procedimentos em vigor (WAC 173-303-070).

# REGULAMENTAÇÃO DE CONTAMINANTES EM FERTILIZANTES NO ESTADO DA CALIFÓRNIA



**CDFA - CALIFORNIA DEPARTMENT OF FOOD  
AND AGRICULTURE**

# AÇÕES DO CDFA

1998: comissionamento de um estudo de avaliação de risco

2002: regulamentação para limitar teores de As, Cd e Pb em fertilizantes

2004: reavaliação das premissas do estudo de 1998 e estudo de teores de Co, Cu, Hg, Mo, Ni e Se em fertilizantes fosfatados

- não inclusão dos novos metais porque suas concentrações eram muito baixas

- manutenção dos limites estabelecidos em 2002

# TEORES MÁXIMOS DE As, Cd E Pb EM FERTILIZANTES INORGÂNICOS PARA O ESTADO DA CALIFÓRNIA, EUA

Fertilizante*	As	Cd	Pb
	mg kg <sup>-1</sup>		
Fontes de micronutrientes			
Para cada 1% de Fe, Mn ou Zn	13	12	140
Fontes de Fósforo			
Para cada 1% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2	4	20
Fertilizantes < 6% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
Sem micronutrientes declarados			
Teor total de contaminante	10	20	100

(\*) fertilizante inorgânico comercial e produto agrícola mineral

Fertilizantes preparados com materiais recicláveis ou resíduos devem atender a normas especiais as quais regulamentam aspectos como:

definição de resíduo e resíduo perigoso

métodos de amostragem e análise química

condições em que o resíduo pode ser utilizado

Uma das formas de se atribuir características de toxicidade a um material é com base em resultados de extratos obtidos no *Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), test Method 1311*

*"Test Methods for Evaluating Solid Waste, Physical/Chemical Methods," EPA Publication SW-846,*

O *California Department of Food and Agriculture (CDFA)* amostrou cerca de 2330 fertilizantes entre 01/01/2002 a 31/12/2005. Destas, 605 amostras foram analisadas para se determinar metais e apenas 6 delas excederam os limites.



## TEORES MÁXIMOS PERMITIDOS DE CONTAMINANTES EM FERTILIZANTES NO ESTADO DO TEXAS

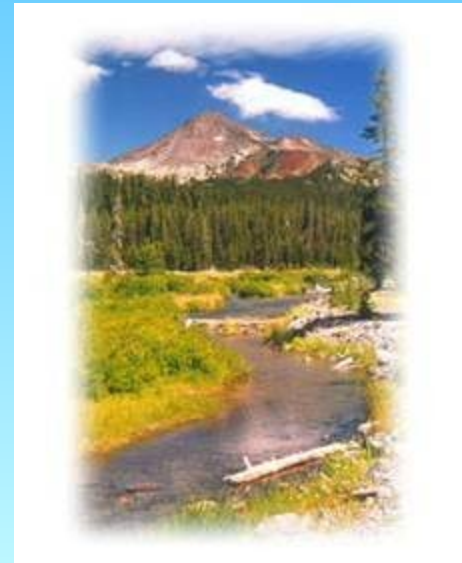
Elemento	As	Cd	Cu	Pb	Hg	Mo	Ni	Se	Zn
Teor máximo (mg kg <sup>-1</sup> )	41	39	1500*	300	17	18*	420	100*	2800*

\* quando não são garantidos como nutrientes

Produto	Metal	Limite (ppm)	Concentração (ppm)
Erit Micronutrient Fertilizer (10% Fe)	Pb	1400	2270
Frit Micronutrient Fertilizer (36% Zn)	Pb	5040	11600
Vegi-Max Micro Mix (12% Zn)	Pb	1690	<b>1870</b>
Ironite (1-0-0)	As	38	<b>4520</b>
Super-Garden Sulfur (12% S)	Pb	230	<b>1200</b>
Hi-Yield Ionate Soil Acidifier	As	130	248
Ironite Pro-Formula 2 (2-0-0)	As	55	<b>6190</b>
	Pb	595	2650
Ironite Plus (12-10-10)	As	24	<b>312</b>
	Pb	240	<b>344</b>
Vol Cana Phosphate	Pb	60	100
	Cd	12	46
Daphos	As	6	12

Estudo conduzido pelo Minnesota Department of Health em 2008

De 170 amostras analisadas entre 1999 e 2007, 10 produtos superaram os limites estabelecidos pela Califórnia



## OREGON



<http://www.oda.state.or.us/fertilizers>

[http://arcweb.sos.state.or.us/rules/OARS\\_600/OAR\\_603/603\\_059.html](http://arcweb.sos.state.or.us/rules/OARS_600/OAR_603/603_059.html)

# LIMITES PARA CONTAMINANTES EM FERTILIZANTES, PRODUTOS AGRICOLAS MINERAIS E CORRETIVOS

Critério	As	Cd	Pb	Hg	Ni
	mg Kg <sup>-1</sup>				
Para cada 1% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> garantido	9	7,5	43	0,7	175
Para cada 1% micro garantido	76	61	340	4,5	1330
Concentração máxima em produto sem garantia para P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ou micro	54	45	258	2	1050

Cálculo considera teores mínimos de 6% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> e 1% de micronutriente  
Para outras situações vale o critério menos restritivo

Para fertilizantes de zinco produzidos com resíduos perigosos valem as regras da EPA

# ***TFI* - THE FERTILIZER INSTITUTE**

Entidade que representa em âmbito nacional nos EUA os produtores, transportadores e fornecedores de fertilizantes

O grupo independente THE WEINBERG GROUP preparou para o TFI um *estudo de avaliação de risco* publicado em Janeiro de 2000:

HEALTH RISK EVALUATION OF SELECTED METALS IN  
INORGANIC FERTILIZERS POST APPLICATION

# CONCLUSÕES

Os teores de contaminantes em 925 amostras de fertilizantes fosfatados e misturas NPK estudadas, não excederam os valores RBC

Em 140 amostras de fertilizantes contendo micronutrientes, os valores RBC foram ultrapassados para:

Arsênio: 2 amostras de fonte de B; 8 amostras de fonte de Fe e 2 amostras de fonte de Mn

Chumbo: 1 amostra em fonte de Fe; 1 amostra em fonte de Mn; 6 amostras de fontes de Zn

# AAPFCO - Association of American Plant Food Control Officials

Metal	<a href="http://www.aapfco.org/">http://www.aapfco.org/</a> mg Kg <sup>-1</sup> por 1% P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	mg Kg <sup>-1</sup> por 1% de micronutriente
Arsênico	13	112
Cádmio	10	83
Cobalto	136	2228
Chumbo	61	463
Mercúrio	1	6
Molibdênio	42	300
Níquel	250	1900
Selênio	26	180
Zinco	420	2900

A AAPFCO trabalhando em conjunto com o TFI—THE FERTILIZER INSTITUTE e o CALIFORNIA DEPARTMENT OF FOOD AND AGRICULTURE estabeleceu limites para nove contaminantes em fertilizantes

## Valores médios obtidos em estudo de avaliação de amostras de fertilizantes pelo AAFPCO

metal	média mg Kg <sup>-1</sup>
Cd	6
As	13
Mo	10
Pb	4
Co	4
Ni	18
Zn	61
Se	<5
Hg	<0.5



United States Environmental Protection Agency  
Solid Waste and Emergency Response (5305W)

EPA530-F-00-038

November 2000

Office of Solid Waste

## **ENVIRONMENTAL FACT SHEET**

### **REGULATIONS TO BE REVISED FOR ZINC FERTILIZER RECYCLING**

Em 1997, após questionamentos do público e da imprensa, a EPA se empenhou em avaliar contaminantes perigosos em fertilizantes e reavaliar normas existentes que controlavam essa prática. Foi observado que:

com poucas exceções, os fertilizantes não continham teores preocupantes de contaminantes como Pb, Cd e As

sendo a maioria dos fertilizantes considerados seguros não havia necessidade de se estabelecer novas normas federais

a maioria dos fertilizantes elaborados com materiais recicláveis perigosos era fontes de zinco como micronutriente, aplicados em doses relativamente baixas

cerca de metade das fontes de zinco disponíveis eram produzidas legalmente a partir de resíduos industriais perigosos

A EPA considerou que as normas existentes sobre o assunto deveriam ser revistas por 3 razões principais:

as normas eram aplicadas de modo inconsistente, permitindo exceções que levavam ao uso de fertilizantes com teores elevados de contaminantes;

o uso legítimo de resíduos perigosos era dificultado por restrições desnecessárias;

os limites existentes para contaminantes em fertilizantes produzidos com resíduos perigosos deveriam ser mais restritos para refletir níveis que a indústria pudesse atingir através de processos de produção exeqüíveis e seguros.

# LIMITES DE CONTAMINANTES EM FERTILIZANTES CONTENDO ZINCO PRODUZIDOS COM RESÍDUOS INDUSTRIAIS

## JULHO 2002

Componente	Concentração máxima permitida* mg kg <sup>-1</sup> por 1% de Zn no produto
Arsênio	0,3
Cádmio	1,4
Cromo	0,6
Chumbo	2,8
Mercúrio	0,3

(\*) Exemplo: fertilizante com 15% Zn pode conter no máximo, 21 mg kg<sup>-1</sup> Cd

## COMPARAÇÕES

Limites da Califórnia (RBC) são mais restritivos que aqueles da AAPFCO e TFI

A Califórnia limita-se a controlar um número menor de metais que AAPFCO, TFI e EPA

Os limites da Califórnia, AAPFCO e TRI são baseados no cenário de uma família rural

Os limites da EPA são caracterizados como *technology-based limits*

## LIMITES PARA CONCENTRAÇÃO DE CÁDMIO EM FERTILIZANTES EM ALGUNS PAISES EUROPEUS

Pais	Fertilizantes (mg Cd kg <sup>-1</sup> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> )	Aporte ao solo (g Cd ha <sup>-1</sup> ano <sup>-1</sup> )	Teor máximo no solo (mg Cd kg <sup>-1</sup> )
Áustria	75	10 <sup>(1)</sup> / 5 <sup>(2)</sup>	1
Bélgica/Luxemburgo	90	150	1 - 3
Dinamarca	47	-	0,5
Finlândia	21,5	3	0,5
Alemanha	40 - 90 <sup>(7)</sup>	16,7 <sup>(3)</sup>	1
Holanda	(8)	-	0,5 -1
Portugal	40 - 70 <sup>(9)</sup>	-	-
Suécia	43 <sup>(10)</sup>	1,75 <sup>(4)</sup>	-
Inglaterra	-	0,15 <sup>(5)</sup>	3 <sup>(6)</sup>

Fonte: <http://afpc.net/Metal%20Regulations.html>

- (1) Solo cultivado, (2) pastagem e legumes
- (3) Media de 3 anos
- (4) Media para 7 anos; cairá para  $0.75 \text{ g ha}^{-1} \text{ ano}^{-1}$  a partir de 2000
- (5) Com lodo de esgoto apenas
- (6) Solos com  $\text{pH} \geq 5$  tratado com lodo
- (7) Baseado em acordo entre indústria e governo
- (8) OECD (1994) menciona limite de  $40 \text{ mg/kg P}$  ( $17 \text{ mg / kg P}_2\text{O}_5$ ). Não existe limite para teor de Cd em fertilizantes fosfatados na Holanda. Acordo voluntário em preparação
- (9) Mencionado na OECD (1994); provavelmente não é limite legal
- (10) Limite voluntário de  $21.5 \text{ mg/kg P}_2\text{O}_5$  introduzido pelo SLR

Source: Hutton, M. and C. de Meeus, for and behalf of Environmental Resources Management, Analysis and Conclusions from Member States' Assessment of the Risk to Health and the Environment from Cadmium in Fertilisers, October 2001.

Pais	Limite Cd mg kg <sup>-1</sup> P	implantação
Austrália	450	atual
	350	1995
	300	2000
Áustria	275	atual
Dinamarca	200	atual
	150	1995
	110	1998
Finlândia	100	atual
Alemanha	200	voluntário
Japão	343	atual
Noruega	100	atual
	50	1995
Suécia	100	incerto
Suíça	50	1996
Holanda	35	1995



# AUSTRÁLIA

<b>Contaminante</b>	<b>Fertilizante</b>	<b>Concentração máxima permitida</b>
<b>Cádmio (Cd)</b>	Fertilizante fosfatado ( $\geq 2\%$ P)	300 mg Cd kg <sup>-1</sup> P
	Elementos traços	50 mg Cd kg <sup>-1</sup> produto
	Outros fertilizantes	10 mg Cd kg <sup>-1</sup> produto
<b>Chumbo (Pb)</b>	Fonte exclusiva de micronutrientes	2000 mg Pb kg <sup>-1</sup> produto
	Fonte parcial de micronutrientes	500 mg Pb kg <sup>-1</sup> produto
	Outros fertilizantes	100 mg Pb kg <sup>-1</sup> produto
<b>Mercúrio (Hg)</b>	Todos fertilizantes	5 mg Hg kg <sup>-1</sup> produto
<b>Flúor (F)</b>	Superfosfatos	2.5 %
	Fosfato de rocha	4.0 %

Sempre que os teores de contaminantes expressos em  $\text{mg kg}^{-1}$  excederem: Cd >1, Pb >20 e Hg > 0,2, isolados ou combinados, uma advertência de vera ser afixada na embalagem:

*This product contains heavy metal impurities. Its use may lead to an accumulation of cadmium, mercury and lead in the soil. Depending on soil characteristics, irrigation water quality, plant species and variety, crop uptake of cadmium may exceed the maximum limits allowed in food standards. In pasture, the offal from grazing animals may also exceed these limits*

	CHINA	JAPÃO
Metal	Fertilizantes	Fertilizantes fosfatados
	mg/kg	
Arsênio	50	50
Cádmio	8	8
Mercúrio	5	5
Chumbo	100	100
Crômio	500	500

## Contaminantes considerados em diferentes sistemas

Local	Ag	As	Ba	Cd	Cr	Hg	Ni	Pb	Se
Oregon		X		X		X	X	X	
Texas		X		X		X	X	X	X
Califórnia		X		X				X	
Washington		X		X		X	X	X	X
TCLP	X	X	X	X	X	X		X	X
EPA Zn		X		X	X	X		X	
Austrália				X		X		X	
Canadá		X		X		X	X	X	X

## Limites de contaminantes em termos de teores totais no produto

Contaminante	Teor mínimo	Teor máximo
	—————	—————
		mg kg <sup>-1</sup>
As	10	54
Cd	10	50
Pb	100	300

É difícil determinar com exatidão elementos traços em misturas complexas como são os fertilizantes minerais.

O NIST (*National Institute of Standards and Technology*) em colaboração com *Association of American Plant Food Control Officials* (AAPFCO) e *The Fertilizer Institute* (TFI) desenvolveu o Standard Reference Material, SRM 695, "Trace Elements in Multi-Nutrient fertilizer,"

Valores certificados para teores de elementos regulados : As, Cd, Co, Cr, Hg, Mo, Ni, Pb, Se, e Zn; nutrientes: B, Ca, Cl, Cu, Fe, K, Mg, Mn, N, e P; e mais 4 elementos não nutrientes Al, Na, Ti, e V.

