

Sistema Estadual do Meio Ambiente
Secretaria de Estado de Meio Ambiente e Desenvolvimento Sustentável
Fundação Estadual do Meio Ambiente
Diretoria de Qualidade e Gestão Ambiental

**PROPOSTA DE PADRÕES DE EMISSÃO DE POLUENTES
ATMOSFÉRICOS GERADOS POR FONTES FIXAS EXISTENTES
DO SETOR DE FERTILIZANTES EM NÍVEL NACIONAL**

Relatório Técnico 08

SETEMBRO/2010



Autores do trabalho por instituição ou empresa:

ANGLO AMERICAN COPEBRÁS	FOSFERTIL
ATMA	GALVANI FERTILIZANTES
BUNGE	PARANAPANEMA
CIBRAFERTIL	PETROBRÁS FAFEN/BR e SE
COPEBRAS	SES
CPEA	SINPRIFERT
FEAM	YOORIN FERTILIZANTES

Coordenação do Grupo:

Antônio Alves dos Reis – FEAM/GESAR
Edwan Fernandes Fioravante – FEAM/GESAR
Elisete Gomides Dutra – FEAM/GESAR

Participação:

Agop A. Dakessiam – SINPRIFERT
Claudio Márcio C.F. de Carvalho - CIBRAFERTIL
Dany Shauer – COPEBRAS
Edison Makio Oyama – YOORIN FERTILIZANTES
Edmilson Sanfelice – BUNGE FERTILIZANTES
Flávia Maria B. Oliveira Camara – SINPRIFERT/FOSFÉRTIL
Genésio Alves Vieira – (FEAM/GESAR)
Isis Laponez da Silveira – ATMA
José Alberto M Franco – PETROBRÁS FAFEN/BR e SE
José Carlos Lopes – BUNGE
José Eduardo R. Copello – PARANAPANEMA
José Umberto B. Moreira - PARANAPANEMA
Marcela Lencine Ferraz – SES
Neder Cagliari Júnior – COPEBRAS
Orlando Marani Jr. – GALVANI IND. COM. SERV
Paulo Tetuia Hasegawa – SINPRIFERT/CPEA
Pedro João Marques Filho – GALVANI IND
Péricles Alves de Lima – Paranapanema
Renata de O. T. Rubinstein – SES
Ricardo Prado Santos – FOSFERTIL
Roberto Anjos Fernandes – ANGLO AMERICAN COPEBRÁS
Salvador A. O. Guirado – FOSFERTIL
Vitor Borges da Silveira – GALVANI FERTILIZANTES

APRESENTAÇÃO

Apresenta-se uma justificativa técnica para as propostas para padrões de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas existentes* das unidades do setor produtivo de fertilizantes do território nacional, tendo em vista subsidiar o estabelecimento de padrões de emissão para as fontes dessa tipologia no âmbito da Câmara Técnica do CONAMA.

Para os objetivos deste trabalho foram consideradas as mesmas fontes e poluentes medidos em chaminés e que constam da Resolução CONAMA Nº 382/2006, que estabelece limites de emissão para fontes novas, publicada em 2 de janeiro de 2007[1].

* *Consideram-se fontes existentes todas aquelas instaladas ou com licença de instalação requerida anteriormente à publicação da Resolução CONAMA 382/2006.*

SIGLAS

ATMA – Assessoria Técnica em Meio Ambiente

CONAMA – Conselho Nacional de Meio Ambiente

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo

COPAM – Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais

CPEA – Consultoria Paulista de Estudos Ambientais

EFMA – European Fertilizer Manufacturers Association

FEAM (MG) – Fundação Estadual de Meio Ambiente de Minas Gerais

GESAR – Gerência de Gestão da Qualidade do Ar

IAP – Instituto Ambiental do Paraná

SES (MG) – Secretaria de Estado de Saúde de Minas Gerais

SINPRIFERT – Sindicato Nacional da Indústria de Matérias-Primas para Fertilizantes

UNEP – United Nations Environment Programme

USEPA – United States Environmental Protection Agency

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 – CARACTERÍSTICAS DO SETOR DE FERTILIZANTES	2
1.2 – ETAPAS DO PROCESSO PRODUTIVO DA INDÚSTRIA DE FERTILIZANTES FOSFATADOS	4
1.3 – PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS E SISTEMA DE CONTROLE	6
1.3.1 – MATERIAL PARTICULADO, AMÔNIA E FLUORETOS.....	6
1.3.2 – NO _x	8
1.3.3 – SO ₂ E SO ₃	9
1.4 – DESCRIÇÃO DAS PRINCIPAIS UNIDADES E FONTES DE EMISSÃO PONTUAL	10
1.5 – UNIDADE ADOTADA	13
1.6 – LIMITES DE EMISSÃO ADOTADOS EM NORMAS JURÍDICAS NACIONAIS	14
1.7 – COMPARAÇÃO ENTRE LIMITES DE EMISSÃO NACIONAIS E ESTRANGEIROS	17
1.8 – UNIDADES E FONTES EXISTENTES QUE NÃO CONSTAM DA RESOLUÇÃO CONAMA 382/2006.	18
2. METODOLOGIA ADOTADA.....	20
3. ANÁLISE DE DADOS E JUSTIFICATIVAS.....	23
3.1 – MATERIAL PARTICULADO (MP).....	23
3.2 – FLUORETO TOTAL – ÁCIDO FOSFÓRICO (H ₃ PO ₄).....	24
4. CONCLUSÃO	27
5. BIBLIOGRAFIA	34
ANEXOS	1
ANEXO A – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA MATERIAL PARTICULADO	2
A1 – MISTURADORAS (MISTURADORES / PENEIRAMENTO / TRANSFERÊNCIAS).....	2
A2 – BENEFICIAMENTO DE CONCENTRADO FOSFÁTICO	3
A3 – FERTILIZANTES FOSFATADOS (EXCETO MAP E DAP).....	3
A4 – FERTILIZANTES NITROGENADOS	7
ANEXO B – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA FLUORETO – ÁCIDO FOSFÓRICO.....	7

1. INTRODUÇÃO

Em 2008, diante da necessidade de se estabelecer padrões de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas existentes do setor de fertilizantes, ficou acordado no âmbito da Câmara Técnica de Controle e Qualidade Ambiental do CONAMA, que a FEAM coordenaria o subgrupo dessa tipologia, tomando como base a experiência adquirida em 2004, quando efetuou a coordenação do subgrupo de fertilizantes voltado para fontes novas. Nesta nova fase, foram necessárias 4 reuniões, sendo três em Belo Horizonte e uma em São Paulo. Na primeira reunião ocorrida no dia 12 de dezembro de 2008, a FEAM apresentou proposta de trabalho ao setor produtivo. Após os ajustes face a interveniência do setor, ficou acertado que o SINPRIFERT encaminharia à FEAM o resultado já consolidado, proveniente do levantamento dos dados brutos do monitoramento das concentrações dos poluentes emitidos em chaminé, realizado pelas empresas instaladas nos respectivos Estados.

Foram mantidas as mesmas fontes de emissão e os poluentes atmosféricos que constam da Resolução CONAMA 382/2006, tomada como referência. Ficou também acordado que o setor apresentaria uma proposta de padrões de emissão para discussão no âmbito do subgrupo.

Após recebimento do relatório contendo a proposta, dados brutos do setor e justificativas, encaminhado pelo SINPRIFERT, a FEAM avaliou a proposta do setor utilizando como ferramenta a análise estatística e avaliação dos sistemas de controle utilizados, frente aos padrões de referência da Resolução CONAMA 382/2006 e níveis de referência de emissões de poluentes atmosféricos vigentes no território nacional, objetivando ganho ambiental.

Ao término das discussões, chegou-se ao consenso, refletido na proposta apresentada nas Tabelas 4, 5, 6 e 7 das Conclusões. Considerando as mesmas unidades produtivas, fontes e poluentes da Resolução CONAMA 382/2006, os padrões propostos igualaram em 100% aos valores estabelecidos na Resolução Federal, refletindo em ganho ambiental. Algumas unidades produtivas de fabricação de ácido fosfórico necessitarão de prazo de 5 anos para adequação.

1.1 – Características do setor de fertilizantes

A indústria de fertilizantes pertence ao setor petroquímico, embora tenha vínculos estreitos com a indústria de mineração. O complexo produtor de fertilizantes envolve uma série de atividades que vão desde a extração de matéria-prima até a composição de formulações que serão diretamente aplicadas na atividade agrícola.

Tecnicamente, os produtos finais da indústria de fertilizantes resultam da mistura de produtos oriundos da rota nitrogenada, da rota fosfatada e da rota potássica. Ou seja, a formulação básica dos fertilizantes (NPK) é uma composição de três elementos químicos: nitrogênio(N), fósforo(P) e potássio(K). A proporção de cada elemento nesta combinação depende do fim a que se propõe e das condições físico-químicas do solo onde será aplicado. A fórmula NPK é utilizada para indicar o conteúdo percentual de nitrogênio em sua forma elementar N, o conteúdo percentual de fósforo na forma de pentóxido de fósforo (P_2O_5) e o conteúdo percentual de potássio na forma de óxido de potássio (K_2O).

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. No Brasil não há indústria de fertilizantes da rota potássica (SINPRIFERT).

A solubilidade dos nutrientes e a composição química dos diversos produtos comercializados são regulamentadas por legislação específica.

Do ponto de vista físico, os fertilizantes podem ser sólidos ou fluidos. Os primeiros são os mais comuns e são comercializados na forma de grânulos ou pó. Do ponto de vista químico, os fertilizantes podem ser orgânicos, organo-minerais ou minerais, sendo que estes últimos são subdivididos em fertilizantes simples e mistos. Os fertilizantes simples possuem em sua composição um único composto químico, podendo conter um ou mais nutrientes macro (N,P,K,S,Ca,Mg), micro (Fe,Mn,B,Cl,Cu,Mo,Zn e Co) ou ambos.

Incluem-se, dentre os fertilizantes fosfatados: o superfosfato simples (SSP); superfosfato triplo (TSP); fosfato monoamônico ou monoamônio fosfato (MAP), cuja fórmula é $NH_4H_2PO_4$ e o fosfato diamônico ou diamônio fosfato (DAP), cuja fórmula é $(NH_4)_2HPO_4$,

os quais são exemplos de fertilizantes simples. Os fertilizantes mistos, como as misturas e os fertilizantes complexos, resultam da mistura de fertilizantes simples. Exemplos: superfosfato amoniado, fertilizante misto nitrogenado e fosforado, fosfato parcialmente acidulado, trifosfatos, hexametáfosfato, fosfato de cálcio, superfosfatos concentrados, fosfatos triamônio e fosfato desfluorizado.

Dentre os fertilizantes nitrogenados podem ser produzidos: ureia, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$; sulfato de amônio, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; nitrato de amônio, NH_4NO_3 ; amoníaco, NH_3 ; sulfonitrato de amônio; $\text{NH}_4\text{NO}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; cloreto de amônio, NH_4Cl e o nitrato de amônio e cálcio, $5\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Também podem ser produzidos fertilizantes nitrogenados ou fosfatados em solução e sulfato de potássio, K_2SO_4 .

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.

Os fosfatos SSP, TSP, MAP, DAP e os superfosfatos de amônio representam o maior contingente de produtos da indústria de fertilizantes fosfatados.

No fosfato SSP, a solubilização do P_2O_5 é obtida por ação do ácido sulfúrico; no TSP, pelo ácido fosfórico; enquanto a introdução da amônia no 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 SiF_4 .

1.2 – Etapas do processo produtivo da indústria de fertilizantes fosfatados

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

1ª) Beneficiamento da rocha fosfática – visa a concentração do fosfato por meio de cominuição e de separação (magnética e flotação);

2ª) Reação ou acidulação para conversão do concentrado fosfórico para compostos químicos com maior “disponibilidade” ou solubilidade do fósforo – ocorre no reator e prossegue em correia transportadora de reação e, em menor intensidade, no depósito de cura;

3ª) Granulação – etapa onde é feita a adição de vapor d’água e de outros nutrientes (amônia, sulfato de amônia, ureia, 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.

A cadeia produtiva de fertilizantes é composta pelo segmento extrativo mineral que fornece a rocha fosfática, o enxofre, o gás natural e as rochas potássicas, pelo segmento que produz as matérias-primas intermediárias como o ácido sulfúrico, o ácido fosfórico e a amônia anidra, pelo segmento produtor de fertilizantes simples e pelo segmento produtor de fertilizantes mistos e granulados complexos (NPK) conforme se pode observar na Figura 1.

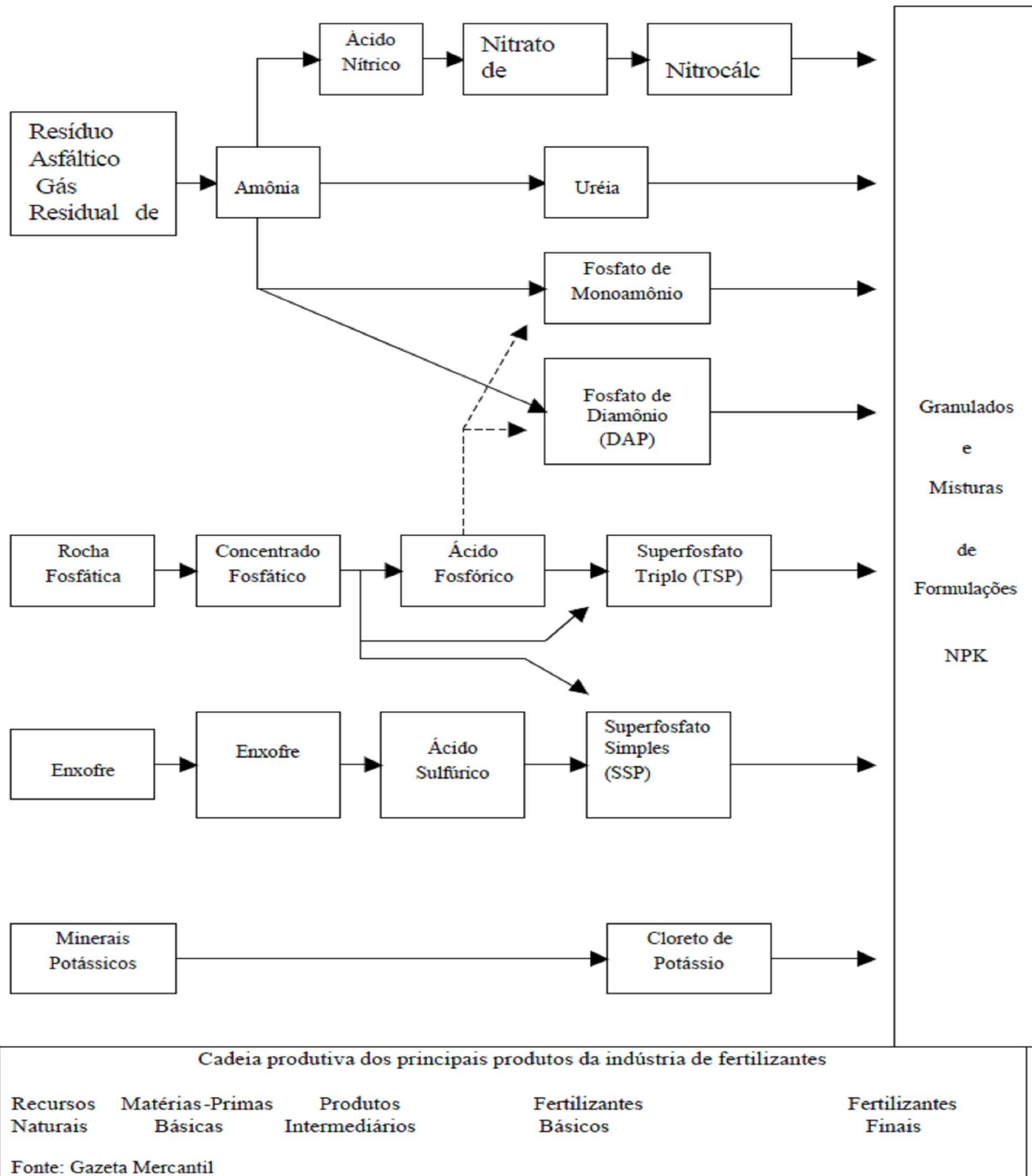


Figura 1 – Cadeia produtiva da indústria de fertilizantes

1.3 – Principais poluentes atmosféricos e sistema de controle

1.3.1 – Material Particulado, Amônia e Fluoretos

A quase totalidade do material particulado gerado nas diversas operações dessa atividade decorre da movimentação do concentrado fosfático ou dos produtos com ele formados.

O segmento dos fertilizantes nitrogenados é representado principalmente pela ureia – 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 ureia – 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 ureia: 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 ureia são reaproveitados, retornando ao processo.

Os principais efluentes do processo - amônia e particulados de ureia – são gerados majoritariamente nas etapas de perolação e granulação, sendo suas emissões controladas com o uso de lavadores.

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.

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.

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 P_2O_5 : o aumento deste teor para atender algumas especificações da indústria de fertilizantes (de 40 a 55% de P_2O_5) 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 (SiF_4) 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 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).

A utilização das melhores técnicas disponíveis (BAT) permite reduzir as emissões de fluoretos gasosos e material particulado.

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.

1.3.2 – NO_x

Na produção de ácido nítrico 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.

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).

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 - utilização da amônia para converter o NO_x em nitrogênio em presença de catalisadores, diminuindo a concentração do NO_x emitido para 100 ppmv.

1.3.3 – SO₂ e SO₃

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.

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 ácida 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). Atualmente o dióxido de enxofre é obtido também da queima de enxofre extraído de derivados de petróleo.

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. O sistema de duplo contato é reconhecido como a melhor técnica disponível (BAT) para o controle das emissões de SO₂, 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). Plantas mais antigas tem seus limites conforme condições de projetos e melhor possibilidade de operação estabelecida e aprovada pelo órgão ambiental estadual.

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.

1.4 – Descrição das Principais Unidades e Fontes de Emissão Pontual

O Quadro 1 apresenta, de maneira geral, as principais fontes fixas de emissão atmosférica e os respectivos poluentes para cada etapa de produção, bem como os equipamentos de controle das emissões mais comumente utilizados nas respectivas unidades produtivas do setor de fertilizantes.

Quadro 1 – Principais fontes fixas de emissão atmosférica da Indústria de Fertilizantes Fosfatados e Nitrogenados e respectivos poluentes e sistemas de controle da poluição mais usualmente empregados nas respectivas unidades produtivas do setor.

Unidade de Produção	Fontes de Emissão	Principais Poluentes	Sistema de Controle Usual
Misturadoras	Transferências; Moagem; Classificação.	Material Particulado	Filtro de Manga
Beneficiamento de Concentrado Fosfático	Transferências; Moagem	Material Particulado	Filtro de Manga
	Secagem	Material Particulado	Filtro de Manga Precipitador eletrostático
Produção de Fertilizantes Fosfatados	Transferências	Material Particulado	Filtro de Manga
	Reator (inclusive de correia)	Material Particulado; Fluoretos; Amônia	Lavador de Gases.
	Acidulação; Granulação; Cura; Secagem.	Material Particulado; Fluoretos; Amônia	Lavador de Gases.
	Transferências; Classificações; Resfriamento.	Material Particulado.	Filtro de Manga; 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 (H ₃ PO ₄)	Reação; Filtração; Evaporação	Material Particulado Fluoretos	Lavador de Gases.
Produção de Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Oxidação; Conversão; Torre de Absorção.	Dióxido de Enxofre. Trióxido de Enxofre.	Eficiência do processo.
Produção de Ácido Nítrico (HNO ₃)	Oxidação; Torre de Absorção.	Óxidos de Nitrogênio.	Absorção Estendida; Absorção Alcalina; Redução Catalítica Não Seletiva e Seletiva.

A produção de fertilizantes ocasiona a emissão atmosférica de material particulado, tetrafluoreto de silício (SiF_4), fluoreto de hidrogênio (HF), amônia (NH_3), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), cuja presença e proporção variam conforme o produto obtido, matéria prima utilizada e o tipo de processo empregado.

Misturadora: Unidade que executa a mistura física de fertilizantes ou de concentrados, sem que haja reação química ou acréscimo no tamanho das partículas.

Peneiramento: Operação destinada a promover a segregação de impurezas e material grosseiro dos fertilizantes e concentrados que são alimentados no misturador.

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

Beneficiamento de Concentrado Fosfático: Conjunto de operações unitárias, compreendendo moagem e secagem, que visam adequar as características físicas do concentrado para o transporte ou para a produção de fertilizantes fosfatados.

Secagem do Concentrado Fosfático: Etapa do beneficiamento destinada à remoção da umidade contida no concentrado.

Moagem do Concentrado Fosfático: Etapa do beneficiamento que consiste em reduzir a granulometria das partículas, com conseqüente aumento da área de contato, para favorecer as reações do concentrado fosfático com os ácidos.

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 ter ainda 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 monoamônico; DAP ou fosfato diamônico; 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.

Acidulação: Reação entre o concentrado fosfático e um ácido, usualmente sulfúrico ou fosfórico, que tem como o objetivo solubilizar o fósforo contido no concentrado para torná-lo assimilável pelas plantas. O principal produto desta reação é o fosfato monocálcico, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$.

Granulação: Processo de aglomeração de partículas onde, mediante a ação de rolamento em tambores ou pratos rotativos, são produzidos fertilizantes em forma de grânulos que, em seqüência, são submetidos à secagem, classificação e resfriamento.

Secador: Equipamento integrante do processo de granulação, destinado a remover a umidade contida nos granulados provenientes do granulador.

Resfriador: Equipamento integrante do processo de granulação, destinado a promover o resfriamento dos granulados provenientes do secador.

Classificação: Operação destinada a separar fisicamente, por tamanhos, os granulados descarregados do resfriador.

Neutralização: Etapa do processo de produção dos fosfatos de amônio, que consiste na reação de neutralização entre o ácido fosfórico e a amônia anidra, líquida ou gasosa, com a formação de uma lama de fosfatos de amônio.

Amoniação: Etapa do processo de produção dos fosfatos de amônio onde ocorre a introdução adicional de amônia e a granulação dos fosfatos de amônio, em tambor rotativo ou amoniador.

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; ureia; cloreto de amônio; sulfonitrato de amônio; nitrato de sódio; dinitrato de amônio e nitrocálcio.

Torre de absorção da produção de H_2SO_4 : Equipamento da planta de fabricação do ácido sulfúrico, localizado anteriormente à chaminé, onde ocorre a absorção do SO_3 (trióxido de enxofre) em ácido sulfúrico diluído.

Torre de absorção da produção de HNO_3 : Unidade da planta de fabricação do ácido nítrico onde, com resfriamento contínuo a água, ocorrem sucessivas oxidações e hidratações do óxido de nitrogênio (NO) que resultam na formação do ácido nítrico.

Reação de formação do ácido fosfórico: Reação de obtenção do ácido fosfórico via úmida, entre o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico, em condições especiais de concentração de temperatura, da qual resulta também a formação do sulfato de cálcio hidratado ou fosfogesso.

Filtragem: Processo utilizado para separar o sulfato de cálcio hidratado ou fosfogesso do ácido fosfórico obtido por meio do processo via úmida.

Concentração: Processo utilizado para aumentar o teor de P_2O_5 presente no ácido fosfórico e obter-se o concentrado apatítico.

1.5 – Unidade Adotada

A unidade adotada, conforme prevalece na literatura especializada e na Resolução CONAMA 382/2006, para o caso de material particulado foi mg/Nm^3 , em base seca, considerando que é a mais usual para este parâmetro. Nos demais casos, as unidades foram expressas em termos de quantidade de poluente por tonelada do produto ou tonelada de matéria-prima alimentada (kg/t) ou de quantidade de um determinado elemento contido na matéria-prima alimentada, normalmente o pentóxido de fósforo (kg/t P_2O_5 alimentado).

1.6 – Limites de Emissão Adotados em Normas Jurídicas Nacionais

As Tabelas 1 e 2 apresentam, respectivamente, os limites de emissões atmosféricas para fontes novas da Indústria de Fertilizantes (Resolução CONAMA 382/2006) e os limites adotados em nível estadual.

Os valores da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo; do COPAM – Conselho de Política Ambiental, de Minas Gerais e do IAP – Instituto Ambiental do Paraná, referem-se a limites legais.

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 taxas de emissão não atingem 50 mg/Nm^3 para material particulado.

Para os demais poluentes, há uma relativa convergência de valores, quando se compara em mesmas bases.

Tabela 1 – Padrões de Emissão Atmosférica de Fontes Fixas do Setor de Fertilizantes - Anexo XII da Resolução CONAMA 382/2006

Unidade de Produção	Fontes de emissão	Amônia ⁽¹⁾	Fluoretos Totais ⁽¹⁾	MP ⁽¹⁾	SO ₂	SO ₃	NO _x
Misturadoras	Misturadores/Peneiramento/Transferências	NA	NA	75	NA	NA	NA
Beneficiamento de Concentrado Fosfático	Secagem	NA	NA	150	NA	NA	NA
	Moagem e Transferências	NA	NA	75	NA	NA	NA
Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)	Acidulação/Granulação (Granuladores/Secadores e Resfriadores)	NA	0,1 kg/t P ₂ O ₅ alimentado	75	NA	NA	NA
	Classificação e Transferências	NA	NA	75	NA	NA	NA
Fertilizantes Fosfatados: MAP e DAP	Neutralização/Amoniação/Granulação	0,02 kg/t produto	0,03 kg/t P ₂ O ₅ alimentado	75	NA	NA	NA
	Secadores e Resfriadores	NA		75	NA	NA	NA
Fertilizantes Nitrogenados	Evaporação, Granulação e Perolação	60	NA	75	NA	NA	NA
	Secadores, Resfriadores, Classificação e Transferências	NA	NA	75	NA	NA	NA
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)	Torre de absorção de H ₂ SO ₄	NA	NA	NA	2,0 kg/t H ₂ SO ₄ 100%	0,075 kg/t H ₂ SO ₄ 100%	NA
Ácido Nítrico (HNO ₃)	Torre de absorção de HNO ₃	NA	NA	NA	NA	NA	1,6 kg/t HNO ₃ 100%
Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Reação de formação; filtragem e concentração	NA	0,04 kg/t P ₂ O ₅ alimentado	75	NA	NA	NA

Notas: (1) Expressos em mg/Nm³ – base seca, a menos que explicitado de outra forma; NA = Não aplicável. Fonte: CONAMA, 2006.

Tabela 2 – Padrões de Emissão Atmosférica Estadual e Nacional de Fontes Fixas do Setor de Fertilizantes

UNIDADE DE PRODUÇÃO	FONTES DE EMISSÃO	POLUENTE	SÃO PAULO ⁽¹⁾ (1976)	RIO GRANDE DO SUL ⁽²⁾ (1988)	MINAS GERAIS ⁽³⁾ (1992)	PARANÁ ⁽⁴⁾ (2006)	CONAMA382 (2006)
Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)	Acidulação/Granulação (Granuladores/Secadores e Resfriadores)	MP	50-75 mg/Nm ³	Novas: 100 mg/Nm ³ Existentes: 150 mg/Nm ³	75 mg/Nm ³	75 mg/Nm ³	75 mg/Nm ³
	(Granuladores/Secadores e Resfriadores)	Fluoretos totais	0,10 kg/t P ₂ O ₅ alimentado	100 g/t P ₂ O ₅ alimentado	0,10 kg/t P ₂ O ₅ alimentado		0,10 kg/t P ₂ O ₅ alimentado
	Classificação e Transferências					NA	75
		Flúor e seus compostos voláteis na acidulação (expresso como HF)				5 mg/Nm ³	
	Neutralização/Amoniação/Granulação	Fluoretos facilmente solúveis na acidulação (expresso F)				5 mg/Nm ³	
Fertilizante Termofosfatado	Forno elétrico de fusão, dosador de matéria-prima, secador e moinho de termofosfato	MP			100 mg/Nm ³		
	Forno elétrico de fusão (Termofosfato)	Flúor			0,30 kg/t fosfato alimentado		
Fertilizantes Fosfatados: MAP e DAP	Neutralização/Amoniação/Granulação	NH ₃	0,02 kg/t produto	32 mg/Nm ³	0,02 kg/t produto		0,02 kg/t produto
	Neutralização/Amoniação/Granulação Secadores / Resfriadores	Fluoretos totais	0,03 kg/t P ₂ O ₅ alimentado				0,03 kg/t P ₂ O ₅ alimentado
	Acidulação	Flúor e seus compostos voláteis na acidulação (expresso como HF)				5 mg/Nm ³	
	Acidulação	Fluoretos facilmente solúveis na acidulação (expresso como F)				5 mg/Nm ³	
Ácido Sulfúrico	Dupla absorção	SO ₂	2,0 kg/t H ₂ SO ₄ 100%		2,0 kg/t H ₂ SO ₄ 100%		2,0 kg/t H ₂ SO ₄ 100%
	Simple absorção convertida em dupla		3,5 kg/t H ₂ SO ₄				
		SO ₃	0,075 kg/t H ₂ SO ₄ 100%		0,075 kg/t H ₂ SO ₄ 100%		
Ácido Nítrico	Média e alta pressão	NO _x	250 ppmv (1,6 kg/t HNO ₃ 100%)				1,6 kg/t HNO ₃ 100%)
	Baixa pressão		800 ppmv (5,0 kg/t HNO ₃ 100%)				
Ácido Fosfórico	Fluoretos	F ⁻	0,01 – 0,03kg/t P ₂ O ₅ alimentado		0,10 kg/t P ₂ O ₅ alimentado		0,04 kg/t P ₂ O ₅ alimentado

Notas: (1) = Padrões definidos pela CETESB – SP, fundamentos no Decreto nº 8468/76; (2) = Portaria SSMA nº 20 (19.12.1988) – RS (3) = DN COPAM/MG nº 001 (24.2.1992) e limites definidos no licenciamento; (4) – Res. SEMA nº 054/06 – PR; (5) – Parágrafo 1º do Art. 52 da Res. SEMA/PR nº 054/06 define que serão aceitas concentrações de até 100 mg/Nm³ se o total de emissão de NH₃ não ultrapassar 1,5 kg/t de ureia produzida.

1.7 – Comparação entre Limites de Emissão Nacionais e Estrangeiros

Na Tabela 3, os valores da Agência Ambiental dos Estados Unidos (USEPA) referem-se a limites legais. Os valores do Banco Mundial (BIRD) são apenas de caráter de recomendação, enquanto os United Nations Environment Programme (UNEP) e da European Fertilizer Manufacturers Association (EFMA) tomam como base uma compilação dos valores praticados por indústrias de fertilizantes no mundo e em países europeus, respectivamente.

A comparação entre os valores apresentados na Tabela 3 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.

Para os demais poluentes, há uma relativa convergência de valores, quando se compara em mesmas bases.

1.8 – Unidades e fontes existentes que não constam da Resolução CONAMA 382/2006.

Tabela 3 – Limites de emissão dos poluentes da indústria de fertilizantes expressos em concentração (mg/Nm³) e em quantidade de poluente por tonelada de produto (kg/t) ou parâmetro característico da fonte.

	Unidade	PADRÕES NACIONAIS			PADRÕES INTERNACIONAIS			
		COPAM MG	IAP PR	CETESB SP	UNEP ⁽²⁾	USEPA	EFMA	BIRD
Material Particulado	mg/Nm ³	100 (Termofosfato)	75	75	50 (AN e CAN)	50		50
	kg/t produto				0,5 (Perolação/Ureia) 0,25 (Granulação/Ureia) 0,3 – 1,0 (SSP;TSP)		0,2 a 0,5 (conforme a fonte)	
Fluoretos	mg/Nm ³		5		5 (Ácido Fosfórico)		5	5
	kg/t P ₂ O ₅ alimentado	0,3 kg/ t fosfato (Termofosfato)		0,1	0,04 (Ácido Fosfórico) 0,1 (SSP;TSP)	0,01 (Ácido fosfórico) 0,1 (TSP) 0,03 (DAP)	0,04 (Ácido Fosfórico)	
Amônia	mg/Nm ³		60 ⁽³⁾ (Perolação/Ureia)		20 (AN e CAN) ⁽¹⁾		50 (Secagem AN) 50 (Nitrofosfatos)	50
	kg/t produto			0,02	0,5 (Ureia/Perolação) 0,25 (Ureia/Granulação) 0,06 (Ureia/Chaminé) 0,3 (Nitrofosfatos)		0,06 (Ureia) 0,3 (Nitrofosfatos) 0,5 (Ureia/Perolação)	
NO_x (expresso como NO₂)	mg/Nm ³		500		150 (Amônia)		70 (Prod. Ácidos) 150 (Amônia) 500 (Nitrofosfato)	70 (Prod. Ácidos) 300 (Nitrogenados) 500 (Nitrofosfatos)
	kg/t produto				0,6 – 1,3 (Amônia/Reformas) 1,6 (Ácido Nítrico)		0,3 (Prod. Ácidos) 0,45 (Prod. Amônia)	
	kg/t HNO ₃ 100%				1,6	1,5		
SO_x (expresso como SO₂)	mg/Nm ³		500					
	kg/t H ₂ SO ₄ 100%	0,15 (SO ₃) 2,0 (SO ₂)					0,15 (SO ₃) 2,0 (SO ₂)	0,15 (SO ₃) 2,0 (SO ₂)

(1) AN – Nitrato de amônio; CAN – Nitrato de Amônio e Cálcio

(2) UNEP – United Nations Environment Programme; USEPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos; EFMA – European Fertilizer Manufacturers Association; BIRD – Banco Mundial

(3) Res. SEMA nº 054/06 – PR – Parágrafo 1º do Art. 52 da Res. SEMA/PR nº 054/06 define que serão aceitas concentrações de até 100 mg/Nm³ se o total de emissão de NH₃ não ultrapassar 1,5 kg/t de ureia produzida.

2. METODOLOGIA ADOTADA

Conforme metodologia acordada no subgrupo, o trabalho inicial, realizado pelo SINPRIFERT, consistiu em compilar os dados de emissão de poluentes atmosféricos obtidos em amostragens realizadas em chaminés, no período de 2005 a 2008, incluindo alguns resultados medidos em 2009, em mais de 80 fontes estacionárias representativas de todos os processos industriais relacionados à produção de fertilizantes, o que envolve mais de 30 plantas industriais, representando dez dos principais grupos do setor, instaladas nos Estados de São Paulo, Paraná, Minas Gerais, Rio Grande do Sul, Bahia e Sergipe. A consolidação, o tratamento e a análise técnica dos dados levantados ficaram a cargo da empresa Consultoria Paulista de Estudos Ambientais – CPEA, contratada do SINPRIFERT.

Os dados recebidos das várias empresas de produção de fertilizantes foram classificados por indústria e por processos / equipamentos associados aos diferentes tipos de sistema de controle de emissões atmosféricas instalados. A maioria das empresas enviou os resultados das médias obtidas em cada campanha de amostragem em chaminés, sendo que algumas calcularam e enviaram valores médios de todo o período considerado.

A abrangência do levantamento envolveu as empresas do setor de fertilizantes, relacionadas às seguintes unidades produtivas:

- Misturadoras de Fertilizantes;
- Fertilizantes Fosfatados, exceto MAP e DAP;
- Fertilizantes Fosfatados MAP e DAP;
- Fertilizantes Nitrogenados - Nitrato de Amônio e Ureia;
- Ácido Sulfúrico;
- Ácido Nítrico;
- Ácido Fosfórico.

Para efeito de comparação, foram tomados como padrões e níveis de referência de emissões atmosféricas, na esfera federal - o Anexo II da Resolução CONAMA 382/2006 e na esfera regional - os limites adotados nas legislações dos estados onde se localizam as empresas do setor.

Em São Paulo, os valores de referência e limites legais regionais considerados foram os da CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, especificamente Decreto N°

8.468/78; em Minas Gerais, foram aqueles estabelecidos pelo COPAM – Conselho de Política Ambiental de Minas Gerais, DN COPAM Nº 11/1986 e Nº DN COPAM 001/1992; no Paraná, foram os do IAP – Instituto Ambiental do Paraná, Resolução SEMA Nº 054/06 e no Rio Grande do Sul, os da FEPAM, Portaria SSMA Nº 20, de 19 de dezembro de 1988.

Para o tratamento estatístico, os dados das amostragens de emissão recebidos, distribuídos por fábrica, foram agrupados por tipo de produção e por tipo de operação ou processo (acidulação, granulação, secagem, etc.) associado ao tipo de sistema de controle de poluentes atmosféricos utilizados (lavador, filtro de manga, etc.).

Para cada poluente estudado (material particulado, fluoretos, amônia, dióxido de enxofre, trióxido de enxofre e óxidos de nitrogênio) foram determinados, em função do processo ou operação e tipo de controle de poluição do ar, os valores para os seguintes parâmetros:

- Valor mínimo e máximo: o menor e o maior valor observado em cada conjunto de dados em análise;
- Média: média aritmética dos resultados de cada conjunto de dados levantados e analisados;
- Desvio padrão: desvio padrão do conjunto de dados analisados.

Os dados de medição brutos, relacionados ao número de observações consideradas, foram transpostos para gráficos de linha para se avaliar a série temporal. Retas correspondentes aos valores da concentração média apurada, do Percentil 95 e do valor proposto para o Limite Máximo de Emissão também foram transpostos.

Para avaliar a variabilidade das medições em cada empreendimento, foi utilizado o gráfico em caixas obtido a partir do software SPSS, de forma a identificar os valores que poderiam ser considerados extremos para cada empreendimento.

O gráfico em caixas é representado por diagramas no formato retangular, baseado em quartis (Q), mediante o qual se visualiza um conjunto de dados. É utilizado também para identificar valores extremos de emissão para cada empreendimento. Se a mediana não está no centro do retângulo, a distribuição não é simétrica (SOARES & SIQUEIRA, 1999)[3].

Os gráficos em caixa apresentam o percentil 25 (Q1) que é o limite inferior de cada caixa, a mediana, que é a linha no interior de cada caixa (Q2) e o percentil 75 (Q3), que é o limite superior de cada caixa, ou seja, dentro de cada caixa está a metade das medições de cada empreendimento.

Se uma das caixas distancia-se das demais, isso é um indicativo de que se refere a um empreendimento, cujas características são diferentes das demais, devendo ser avaliado separadamente.

Os *outliers*, dados muito discrepantes em relação ao conjunto de dados, provavelmente associados a eventos atípicos, quer nas amostragens ou na própria operação da fonte e portanto, não pertencentes ao processo, foram apontados no estudo. Como se trata de valores extremos para o próprio empreendimento, esses valores não são indicados para avaliação, definição ou proposição dos limites máximos de emissão.

Para exclusão desses dados foi verificado também o distanciamento dos mesmos em relação ao grupo como um todo através de histogramas e gráficos de série temporal.

Após essa análise foi calculado o percentil 95, considerando todo o grupo de empreendimentos.

3. ANÁLISE DE DADOS E JUSTIFICATIVAS

Do resultado das discussões técnicas ocorridas no período de dezembro/2008 a abril/2010, obteve-se 100% de concordância entre os padrões propostos e aqueles que constam da Resolução CONAMA 382/2006, relativos aos mesmos poluentes e fontes de emissão. Para esses casos, justificativas técnicas adicionais foram dispensadas, exceto para fluoretos totais da unidade de Ácido Fosfórico, no qual foi acordado prazo de adequação de 5 anos e para material particulado, onde foi solicitado que o prazo para adequação seja negociado junto ao órgão ambiental licenciador para as empresas que necessitem.

A seguir são apresentadas as proposições e justificativas técnicas, abrangendo o sistema de controle utilizado, análise estatística, o ganho ambiental, investimentos feitos e a serem feitos, prazos, referentes aos dados de emissão dos principais poluentes emitidos nas respectivas fontes de emissão das unidades produtivas.

3.1 – Material Particulado (MP)

PROPOSIÇÃO 1: Adotar os mesmos limites para MP especificados na Resolução CONAMA nº 382/2006, com prazos a serem discutidos com o órgão ambiental licenciador para as fontes com dificuldades de adequação.

Observando-se os gráficos de série temporal das Figuras A1, A2, A3 e A4 do Anexo A, que se referem as seguintes unidades produtivas e fontes de emissão: Misturadoras (Misturadores/Peneiramento/Transferências); Beneficiamento de Concentrado Fosfático (Secagem, moagem e transferência); Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP) (Acidulação, granulação, classificação e transferência) e Fertilizantes Fosfatados – MAP e DAP (Neutralização, Amoniação/granulação, Secadores, Resfriadores, Classificação e Transferência), alguns resultados de medição mostraram-se acima dos limites que vêm sendo exigidos pelos órgãos ambientais locais e pela Resolução CONAMA nº 382/2006. Isso se deve ao fato de que essas fontes de emissão encontram-se em unidades mais antigas, com sistemas de controle que apresentam necessidades de manutenção, reforma e até mesmo de substituições de equipamentos / sistemas.

Apesar disso, objetivando ganho ambiental foi proposto que seja adotado o mesmo limite para material particulado de fontes novas, ou seja, de **150 mg/Nm³** para secagem de concentrado fosfático e de **75 mg/Nm³** para as demais fontes de emissão de MP, com concessões de prazos a serem discutidos com o órgão ambiental licenciador para as unidades que necessitem de manutenção mais rigorosa, para atender aos limites propostos, considerando as características locais e as características de cada unidade de produção.

3.2 – Fluoreto Total – Ácido Fosfórico (H₃PO₄)

PROPOSIÇÃO 2: Adotar o mesmo limite para Fluoretos Totais de 0,04 kg/t de P₂O₅ alimentado para produção de Ácido Fosfórico, com prazo de 5 anos para adequação e de 75 mg/Nm³ para material particulado na reação de formação, filtragem e concentração de H₃PO₄ para produção de Ácido Fosfórico.

Das unidades atualmente instaladas para a produção de ácido fosfórico, existem três plantas em operação no Estado de Minas Gerais, com tecnologia *Krebs-Rhoune Poulenc* que foram projetadas em meados da década de 70.

Duas delas tiveram suas capacidades diárias iniciais projetadas para produção de 470 toneladas de P₂O₅ cada uma. A tecnologia empregada se diferencia das demais no tipo de reatores utilizados para ataque da rocha fosfática com o ácido sulfúrico, os quais são circulares e possuem um agitador central e dez agitadores periféricos para promover o melhor contato entre o ácido e a rocha, bem como revolver toda massa do fundo do reator para a superfície, promovendo maior contato com o ar frio aspirado da atmosfera e permitindo controlar a temperatura da reação (“*air-cooling*” - resfriamento de ar).

O controle das emissões das plantas atuais (Processo *Krebs-Rhoune Poulenc*) é composto de um sistema de lavagem de gases, tipo conjunto Venturi - torre ciclônica de “*spray*”. Em 1987, foram realizadas modificações, substituindo o primeiro estágio de

lavagem que era operada com água de recirculação por água mais limpa de processo, o que aferiu maior eficiência e confiabilidade ao sistema de controle.

A terceira unidade com projeto de 1996 e capacidade original de 520 toneladas de P_2O_5 , operando em processo tipo “DIPLO” com uma das plantas já instaladas, com tecnologia *Krebs-Technip*, idêntica às anteriores.

Em 2004, modificações foram implantadas nas três unidades, abandonando-se a rota de processo tipo “DIPLO” para o conceito original de “Monocuba”, adequando-se os sistemas de lavagem, permitindo atender os níveis máximos de emissão regional vigente de 100 g/t P_2O_5 (ou 0,1 kg/t P_2O_5), envolvendo custos da ordem de R\$ 8,5 milhões. Os resultados do monitoramento das chaminés das três plantas, após 2004 apresentam valor médio de 0,0832 kg/t P_2O_5 alimentado (com mínimo de 0,0610 e máximo de 0,0942 kg/t P_2O_5 alimentado).

Vale ressaltar que, de acordo com as referências internacionais, a recomendação da *European Fertilizer Manufacturers Association* (EFMA, 2000) para plantas de produção de ácido fosfórico, com adoção de melhor tecnologia disponível (BAT- *Best Available Techniques*), como nível de emissão para fluoretos em plantas existentes, o valor é de 30 mg/Nm³. Assim sendo, se considerarmos a concentração de 30 mg/Nm³, para plantas usuárias desta rota tecnológica e em operação com vazão média de 121.000 Nm³/h, representaria uma taxa de emissão de 3,6 kg/h de fluoretos. Utilizando-se a alimentação de projeto prevista de 29,6 t/h de P_2O_5 tem-se um limite de emissão de 0,12 kg/t de P_2O_5 alimentado, o que é superior aos valores verificados nas referidas plantas, demonstrando atendimento ao limite de emissão fixado pelo órgão ambiental regional de 0,10 kg/t P_2O_5 alimentado.

Modificações e investimentos necessários:

Deverá ser realizado um estudo de projeto para modificação do sistema atual de lavagem de gases das unidades de ácido fosfórico, o qual atende o limite de emissão de 0,1 kg/t

4. CONCLUSÃO

Diante do exposto, como produto das discussões técnicas ocorridas no período de dezembro/2008 a abril/2010, o subgrupo de fertilizantes propõe os limites de emissão de poluentes para fontes existentes das unidades produtivas de fertilizantes de base fosfórica e nitrogenada, ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido fosfórico, mostradas nas Tabelas 4, 5, 6 e 7, com proposta de redação para o Anexo XII.

Observa-se nestas Tabelas que há 100% de concordância entre os valores propostos e os padrões da Resolução CONAMA 382/2006, respectivamente a cada poluente e fonte de emissão.

ANEXO XII LIMITES DE EMISSÃO DE POLUENTES ATMOSFÉRICOS GERADOS NA PRODUÇÃO DE FERTILIZANTES, ÁCIDO SULFÚRICO, ÁCIDO NÍTRICO E ÁCIDO FOSFÓRICO.

1. Ficam aqui definidos os limites **máximos** de emissão de poluentes atmosféricos **para fontes fixas existentes** na produção de fertilizantes, ácido fosfórico, ácido sulfúrico e ácido nítrico.

2. Para aplicação deste Anexo devem ser consideradas as seguintes definições dos termos:

a) **acidulação**: reação entre o concentrado fosfático e um ácido, usualmente sulfúrico ou fosfórico, que tem como objetivo solubilizar o fósforo contido no concentrado para torná-lo assimilável pelas plantas. O principal produto desta reação é o fosfato monocálcico, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$;

b) **amoniação/granulação**: etapa do processo de produção dos fosfatos de amônio onde ocorre, simultaneamente, a introdução adicional de amônia e a granulação dos fosfatos de amônio, em tambor rotativo ou amoniador;

c) **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;

d) **classificação**: operação destinada a separar fisicamente, por tamanhos, os granulados descarregados do resfriador;

e) **concentração**: processo utilizado para aumentar o teor de P_2O_5 presente no ácido fosfórico;

f) **concentrado fosfático**: produto resultante do beneficiamento da rocha fosfática contendo, em relação a ela, um teor de P_2O_5 mais elevado e menor teor de impurezas. É também denominado concentrado apatítico;

g) DAP: fosfato diamônico ou diamônio fosfato - $(NH_4)_2HPO_4$, fertilizante granulado, resultante da reação entre amônia anidra e ácido fosfórico;

h) **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 ter ainda 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 monoamônico; DAP ou fosfato diamônico; TSP ou superfosfato triplo; SSP ou superfosfato simples; superfosfato amoniado; fertilizante misto nitrogenado e fosfatado; fosfato parcialmente acidulado; trifosfatos; hexametafosfato; fosfato de cálcio; superfosfatos concentrados; fosfatos triamônio; fosfato desfluorizado; fosfogesso e termofosfato;

i) **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;

j) **filtragem**: processo utilizado para separar o sulfato de cálcio hidratado ou fosfogesso do ácido fosfórico obtido por meio do processo via úmida;

l) **granulação**: processo de aglomeração de partículas onde, mediante a ação de rolamento em tambores ou pratos rotativos, são produzidos fertilizantes em forma de grânulos que, em seqüência, são submetidos à secagem, classificação e resfriamento;

m) **granulador**: equipamento integrante do processo de granulação, constituído por tambor ou prato rotativo onde são produzidos fertilizantes granulados;

n) MAP: fosfato monoamônico ou amônio fosfato - $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, fertilizante granulado, resultante da reação entre amônia anidra e ácido fosfórico;

o) **misturador**: equipamento destinado à produção de fertilizantes mistos, onde ocorre a mistura física de fertilizantes ou de concentrados, dosados de acordo com formulação especificada, sem que haja reação química ou acréscimo no tamanho das partículas;

p) **moagem do concentrado fosfático**: etapa do beneficiamento que consiste em reduzir a granulometria das partículas, com conseqüente aumento da área de contato, para favorecer as reações do concentrado fosfático com os ácidos;

q) **neutralização**: etapa do processo de produção dos fosfatos de amônio, que consiste na reação de neutralização entre o ácido fosfórico e a amônia anidra, líquida ou gasosa, com a formação de uma lama de fosfatos de amônio;

r) **peneiramento**: operação destinada a promover a segregação de impurezas e material grosseiro dos fertilizantes e concentrados que são alimentados no misturador;

s) **perolação**: processo de formação de partículas sólidas onde, mediante a ação de queda de gotículas em contra-corrente ao fluxo de ar, são produzidos fertilizantes em forma de pérolas que, em seqüência, são submetidos a resfriamento, secagem e classificação;

t) **reação de formação do ácido fosfórico**: reação de obtenção do ácido fosfórico via úmida, entre o concentrado fosfático e o ácido sulfúrico, em condições especiais de

concentração e de temperatura, da qual resulta também a formação do sulfato de cálcio hidratado ou fosfogesso;

u) **resfriador**: equipamento integrante do processo de granulação, destinado a promover o resfriamento dos granulados provenientes do secador;

v) **rocha fosfática ou fosfatada**: 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;

x) **secador**: equipamento integrante do processo de granulação destinado a remover a umidade contida nos granulados provenientes do granulador;

z) **secagem do concentrado fosfático**: etapa do beneficiamento destinada à remoção da umidade contida no concentrado;

a.1) **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;

b.1) **t de P₂O₅ alimentado**: quantidade de P₂O₅, em toneladas, alimentada em cada unidade de produção de fertilizantes. São fontes de P₂O₅: concentrado apatítico; MAP; Super Simples; TSP e Ácido Fosfórico;

c.1) **torre de absorção da produção de ácido nítrico**: unidade da planta de fabricação do ácido nítrico onde, com resfriamento contínuo à água, ocorrem sucessivas oxidações e hidratações do óxido de nitrogênio (NO) que resultam na formação do ácido nítrico;

d.1) **torre de absorção da produção de ácido sulfúrico**: equipamento da planta de fabricação do ácido sulfúrico, localizado anteriormente à chaminé, onde ocorre a absorção do SO₃ (trióxido de enxofre) em ácido sulfúrico **diluído**;

e.1) **torre de perolação**: equipamento integrante do processo de perolação, constituído de uma torre com chuveiros ou cestos, onde são produzidos fertilizantes perolados; e

f.1) **transferência**: transporte de produto, insumo ou matéria-prima, por qualquer meio, em empreendimento industrial, incluindo carregamento, descarga, recebimento, transportes intermediários (incluindo por correia transportadora e transporte pneumático) e expedição.

3. Ficam estabelecidos, nas tabelas 4, 5, 6 e 7 a seguir, os seguintes limites **máximos** de emissão para poluentes atmosféricos **para fontes fixas existentes** na produção de fertilizantes, de ácido sulfúrico, de ácido nítrico e de ácido fosfórico.

3.1. Nos casos da produção de fertilizantes e da produção de ácidos, o somatório das taxas de emissão (expressas em quilograma de poluente por tonelada de produto ou por tonelada de P_2O_5 alimentado) das chaminés e dutos de cada unidade de produção deve atender, em conjunto, ao respectivo limite de emissão estabelecido;

3.2. Para as unidades de fabricação de ácido fosfórico fica definido o prazo de 5 (cinco) anos, a partir da publicação desta Resolução, para enquadramento das emissões de fluoretos totais;

4. Os limites de emissão para as fontes não especificadas nesta Resolução deverão ser estabelecidos pelo órgão ambiental licenciador.

5. As atividades ou fontes emissoras de poluentes deverão contar com a estrutura necessária para a realização da amostragem e/ou determinação direta de poluentes em dutos e chaminés, de acordo com metodologia normatizada ou equivalente aceita pelo órgão ambiental licenciador.

6. O lançamento de efluentes gasosos na atmosfera deverá ser realizado através de dutos ou chaminés, cujo projeto deve levar em consideração as edificações do entorno à fonte emissora e os padrões de qualidade estabelecidos.

7. Em função das características locais da área de influência da fonte emissora sobre a qualidade do ar, o órgão ambiental licenciador poderá estabelecer limites de emissão mais restritivos que aqueles aqui estabelecidos.

Tabela 4 - Limites máximos de emissão para fontes fixas existentes nas unidades de fabricação de fertilizantes.

Unidade de Produção	Fontes de emissão	Amônia ⁽¹⁾	Fluoretos Totais ⁽¹⁾	MP ⁽¹⁾
Misturadoras	Misturadores /Peneiramento/ Transferências	NA	NA	75
Beneficiamento Conc. Fosfático	Secagem	NA	NA	150
	Moagem e Transferências	NA	NA	75
Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)*	Acidulação/Granulação (Granuladores/Secadores/Resfriadores)	NA	0,1 kg/t P ₂ O ₅ alim.	75
	Classificação e Transferências	NA	NA	75
Fertilizantes Fosfatados: MAP e DAP	Neutralização/Amoniação/Granulação	0,02 kg/t produto	0,03 kg/t P ₂ O ₅ alim.	75
	Secadores e Resfriadores	NA		75
	Classificação e Transferências	NA	NA	
Fertilizantes Nitrogenados	Evaporação, Granulação e Perolação	60**	NA	75
	Secadores, Resfriadores, Classificação e Transferências	NA	NA	75

Notas: (1) Expressos em mg/Nm³ – base seca, a menos que explicitado de outra forma;
NA = Não aplicável.

* Não se aplica às unidades de produção de termofosfato.

** Não se aplica em unidades de uréia existentes com tecnologia de perolação.

Tabela 5 - Limites **máximos** de emissão para **fontes fixas existentes na** fabricação de ácido sulfúrico.

Unidade de Produção	Fontes de emissão	SO ₂	SO ₃
Ácido Sulfúrico (H ₂ SO ₄)*	Torre de absorção de H ₂ SO ₄ – Dupla absorção	2,0 kg/t de H ₂ SO ₄ 100%	0,15 kg/t H ₂ SO ₄ a 100%

Nota: (1) resultados expressos em base seca.

* Não se aplicam às plantas de simples absorção convertidas para dupla absorção e plantas de ácido sulfúrico integradas a processos de ustulação de minério.

Tabela 6 - Limite **máximo** de emissão para **fontes fixas existentes na** fabricação de ácido nítrico.

Unidade de Produção	Fontes de emissão	NO _x ⁽¹⁾
Ácido Nítrico (HNO ₃)*	Torre de absorção de HNO ₃	1,6 kg/t de HNO ₃ a 100%

Notas: (1) Resultados Expressos como NO₂ em base seca ;

* Não se aplicam às plantas de baixa pressão ou baixa escala de produção, menor que 120 t/dia.

Tabela 7 - Limites **máximos** de emissão para **fontes fixas existentes na** fabricação de ácido fosfórico.

Unidade de Produção	Fontes de emissão	Fluoretos Totais	MP
Ácido Fosfórico (H ₃ PO ₄)	Reação de formação de H ₃ PO ₄ , filtragem e concentração	0,04 kg/t de P ₂ O ₅ alimentado	75 g/Nm ³

(1) Resultados expressos em base seca.

5. BIBLIOGRAFIA

1. BRASIL. **Conselho Nacional de Meio Ambiente. Resolução nº 382 de 2 janeiro de 2007.** Estabelece os limites máximos de emissão de poluentes atmosféricos para fontes fixas.
2. ZYLBERSZTAJN, DÉCIO; JANK, MARCOS SAWAYA et AL. **Complemento do Relatório sobre o Setor de Fertilizantes contido na página 154 do Relatório Final.** São Paulo, Setembro de 2002.
3. SOARES, José Francisco; SIQUEIRA, Arminda Lúcia. **Introdução à estatística médica.** Belo Horizonte: UFMG, 1999. Departamento de Estatística – UFMG.
4. GRAUER, Andréas. **Padrões de Emissão Atmosférica da Alemanha – TA Luft 2002.**
5. MINAS GERAIS. **Conselho de Política Ambiental. Deliberação normativa nº 01, de 24 de fevereiro de 1992.** 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.
6. http://europa.eu.int/comm/environment/air/pdf/200181_progr_pt.pdf>. **International Fertilizer Industry Association; United Nations Environment Programme. The fertilizer industry, world food supplies and the environment.** Paris: IFA, 1998. 60 p
7. MINAS GERAIS. **Conselho de Política Ambiental. Deliberação normativa nº 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.
8. PARANÁ. **Secretaria do Meio Ambiente e Recursos Hídricos. Resolução SEMA 054/06 de 22 de dezembro de 2006.** Define critérios para o Controle de Qualidade do Ar com estabelecimento de padrões de emissão e de condicionamento. Disponível em: <http://www.pr.gov.br/iap/Resolucao041-02.pdf>>.

ANEXOS

ANEXO A – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA MATERIAL PARTICULADO

Obseando-se os gráficos das Figuras A1, A2, A3.1, A3.2 e A3.3, apenas alguns resultados de medição mostraram-se acima dos limites que vêm sendo exigidos pelos órgãos ambientais locais e pela Resolução CONAMA nº 382/2006. Foi identificado que essas fontes de emissão referem-se àquelas que se encontram em unidades mais antigas e com sistemas de controle que apresentam necessidades de manutenção, reforma e até mesmo de substituições de equipamentos / sistemas.

A1 – Misturadoras (Misturadores / Peneiramento / Transferências)

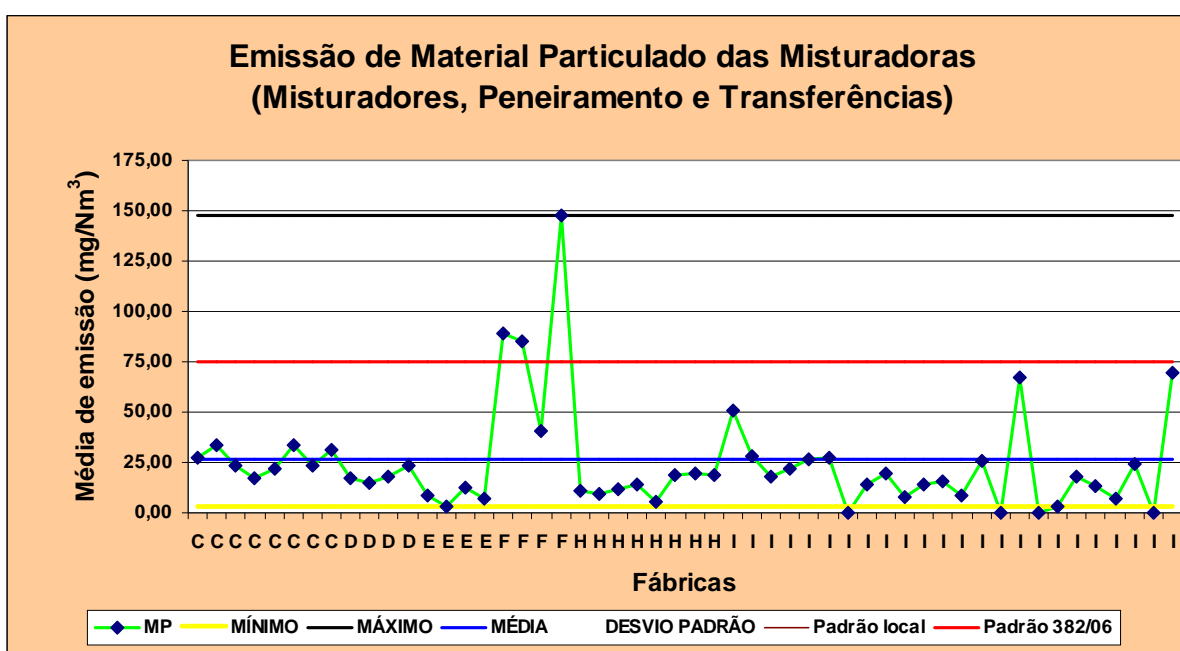


Figura A1 – Gráfico dos valores de emissão de MP das Misturadoras de fertilizantes fosfatados das fábricas C, D, E, F, H, I e J.

Verifica-se na Figura A1 que 75% das medições de particulados emitidos nas chaminés da unidade produtiva F violaram o padrão de 75 mg/Nm³ para essas fontes de emissão, no período considerado. As emissões das demais fábricas mantiveram-se abaixo do padrão da Resolução CONAMA 382/2006.

A2 – Beneficiamento de Concentrado Fosfático

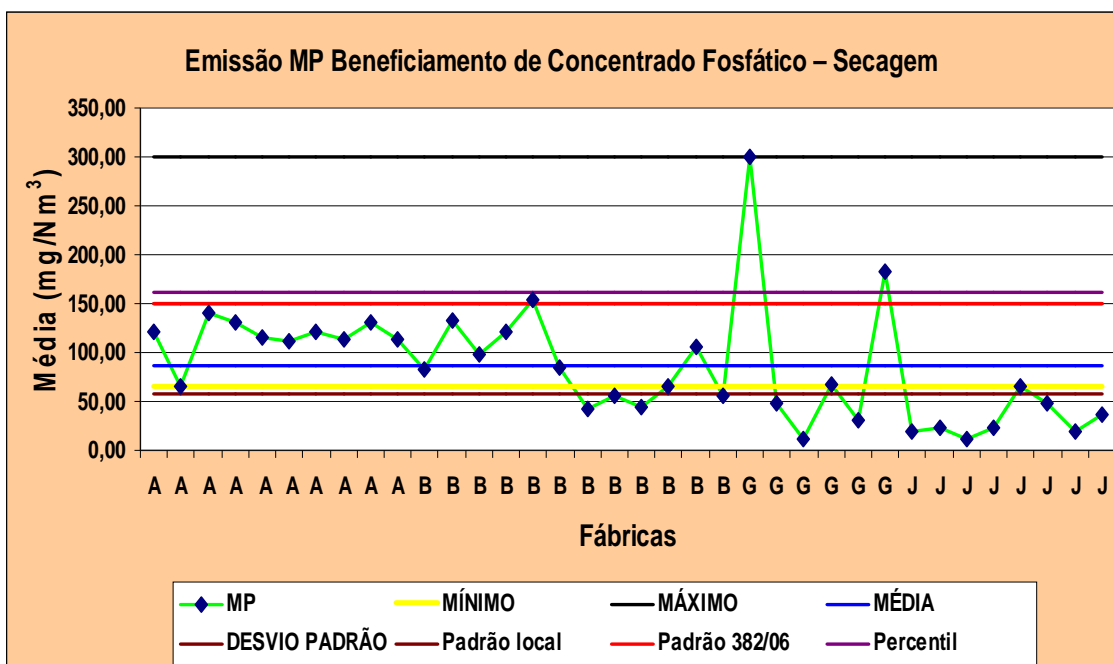


Figura A2 – Gráfico dos valores de emissão de MP na unidade de beneficiamento de Concentrado Fosfático das fábricas A, B, G e J.

Observa-se na Figura A2 que as fábricas A, B e J encontram-se abaixo do limite ou no limite de emissão estabelecido pela Resolução CONAMA 382/06. Entretanto, a fábrica G apresenta alguns pontos acima do padrão de 150 mg/Nm³.

A3 – Fertilizantes Fosfatados (exceto MAP e DAP)

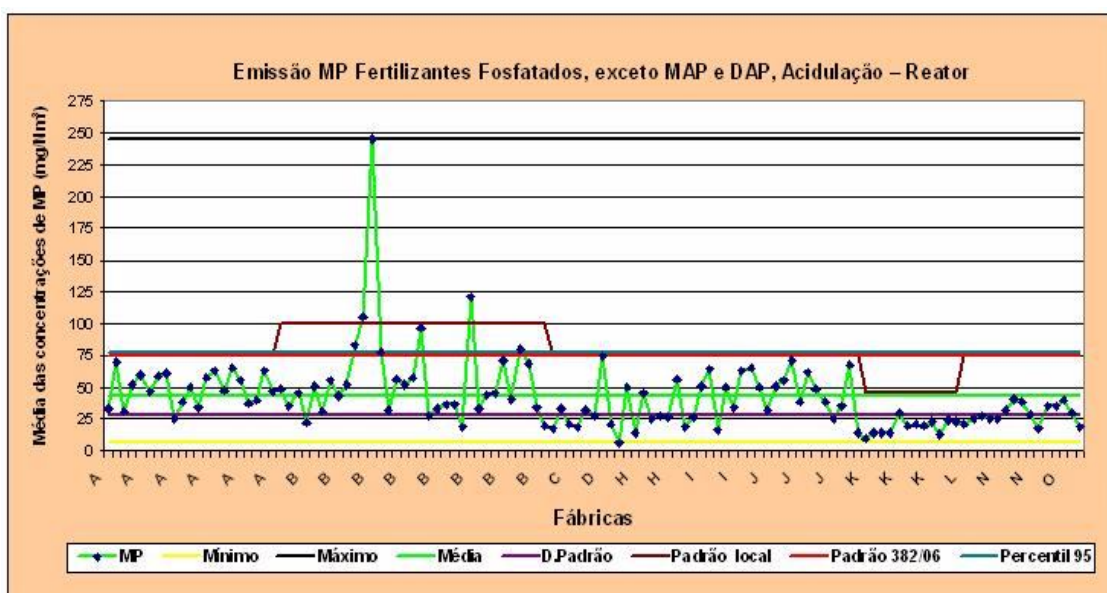


Figura A3.1 – Gráfico dos valores de emissão de MP do reator de acidulação das unidades de fertilizantes fosfatados, exceto MAP e DAP das fábricas de A, B, C, D, H, I, J, K, L, N e O.

Observa-se na Figura A3.1 que somente a fábrica B apresentou ultrapassagens do padrão CONAMA 382/2006 de 75 mg/Nm³, tendo como valor máximo de emissão, 250 mg/Nm³.

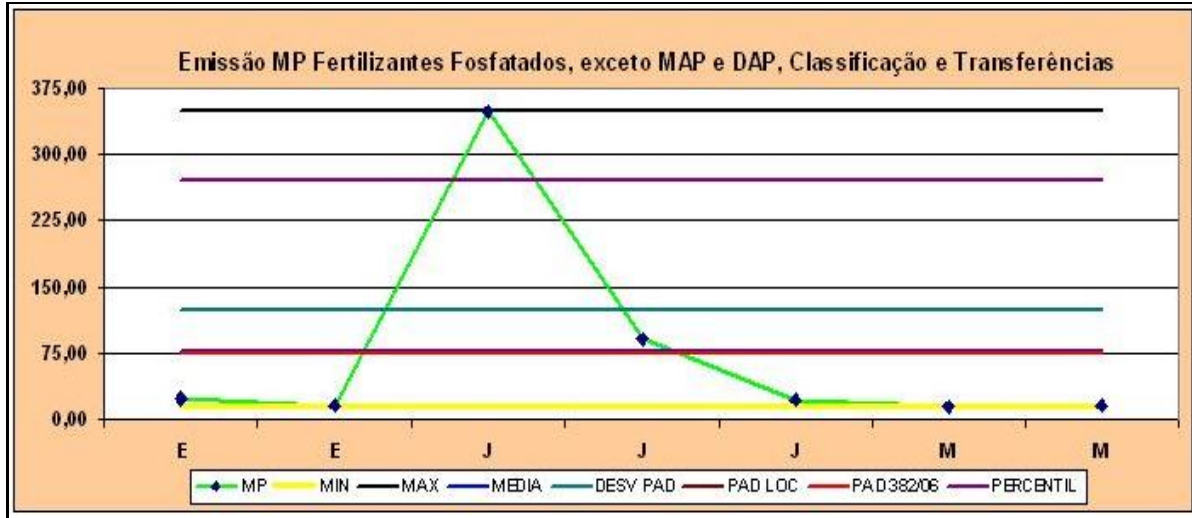


Figura A3.2 – Gráfico dos valores de emissão MP das fontes de classificação e transferências da unidade de fertilizantes fosfatados, exceto MAP e DAP.

Nota-se na Figura A3.2, que a fábrica J apresentou duas ultrapassagens do padrão CONAMA 382/2006 e padrão local, quando se mediu sua concentração média de emissão de material particulado no período considerado.

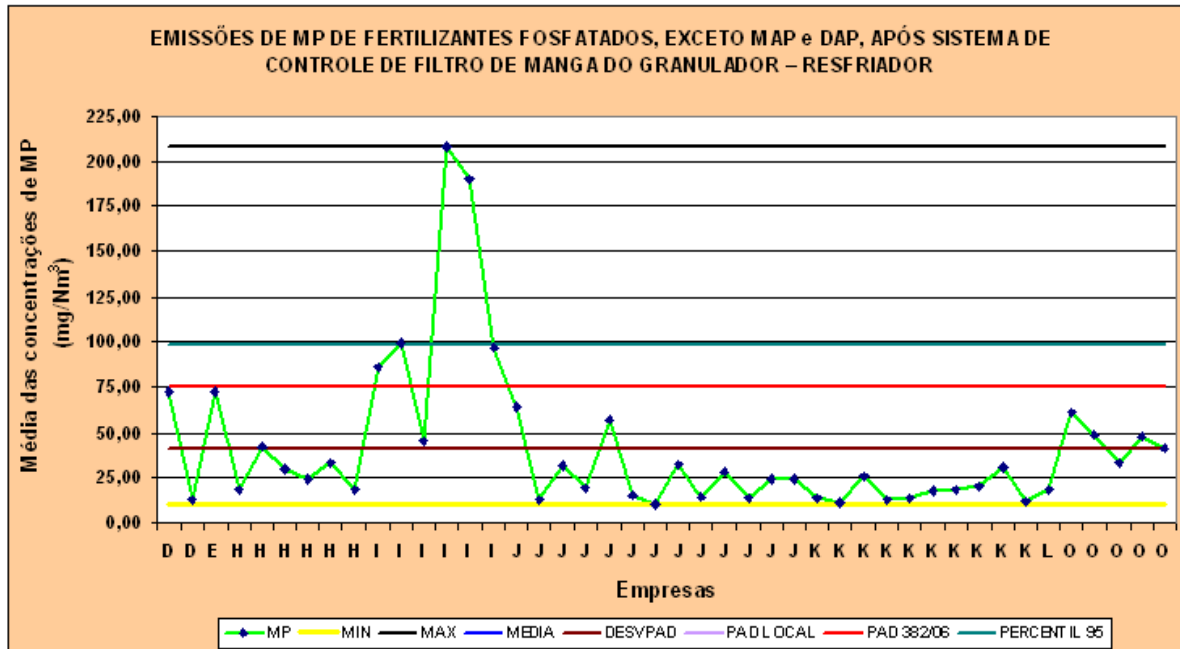


Figura A3.3 – Gráfico dos valores de emissão de MP, após sistema de controle de filtro de manga do granulador de fertilizantes fosfatados, exceto MAP e DAP das fábricas D, E, H, I, J, K, L e O.

Observa-se na Figura A3.3 que as emissões da fábrica I violaram os padrões 5 vezes.

A4 – Fertilizantes Nitrogenados

Tabela A4 – Emissão de Material Particulado da fábrica A da unidade de Fertilizantes Nitrogenados.

Fonte	Granulação Total - Lavador		Granulação - Granulador - Lavador		Granulação - secador + Resfriador + Lavador		Granulação - Pontos de Referência + Filtro de Mangas		Aglomeração Multifosfato + Lavador Venturi		Secagem Leito Fluidizado (Secador / Resfriador) + Filtro de Mangas		Granulação - Granulador + Lavador	
	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h	mg/Nm ³	kg/h
Média dos valores de MP determinados na emissão da chaminé	31,78	4,17	28,41	0,20	36,65	3,86	33,67	1,46	35,23	0,73	19,72	1,66	18,68	
	32,45	4,97	32,81	0,31	51,93	4,83	47,11	1,68						
	20,52	3,51	16,15	0,16	55,30	5,97								
	20,30	3,33												
	20,32	3,29												
	38,14	5,14												
	41,11	6,56												
	31,99	4,75												
Mínimo	20,30	3,29	16,15	0,16	36,65	3,86	33,67	1,46	35,23	0,73	19,72	1,66	18,68	
Máximo	41,11	6,56	32,81	0,31	55,30	5,97	47,11	1,68	35,23	0,73	19,72	1,66	18,68	
Média	29,58	4,46	25,79	0,22	47,96	4,89	40,39	1,57	35,23	0,73	19,72	1,66	18,68	
D.Padrão	7,74	1,05	7,05	0,07	8,11	0,86	6,72	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	
Padrão														
Padrão 382/06	75,00		75,00		75,00		75,00		75,00		75,00		75,00	

Na única unidade de produção fertilizantes nitrogenados de cujas fontes de emissão foram feitas medidas de material particulado, conclui-se com base na Tabela A5 que o padrão da Resolução CONAMA 382/2006 é atendido com folga. Observa-se que o valor máximo das emissões, no período considerado, foi de 55,30 mg/Nm³.

ANEXO B – ANÁLISE ESTATÍSTICA PARA FLUORETO – ÁCIDO FOSFÓRICO

Fluoreto (kg/t) de ácido fosfórico Explore

Warnings

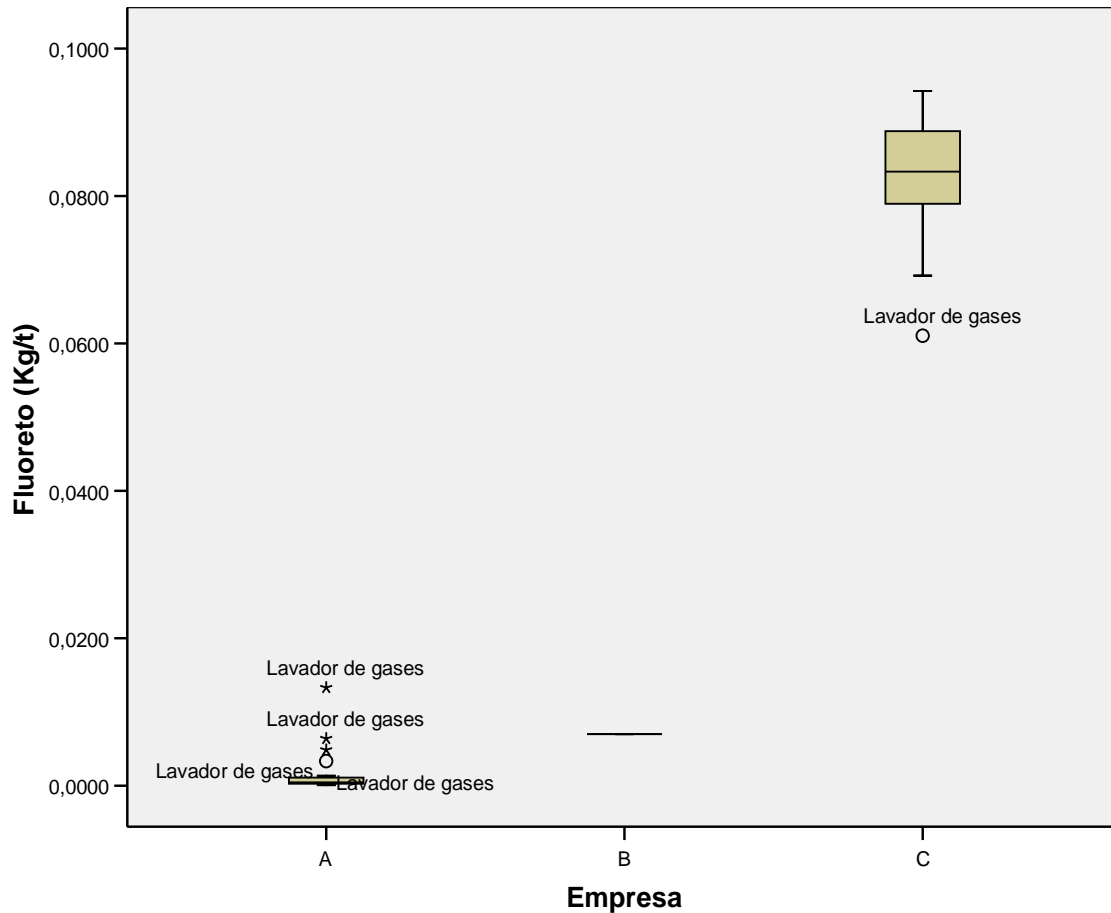
Fluoreto (Kg/t) is constant when Empresa = B. It will be included in any boxplots produced but other output will be omitted.

Empresa

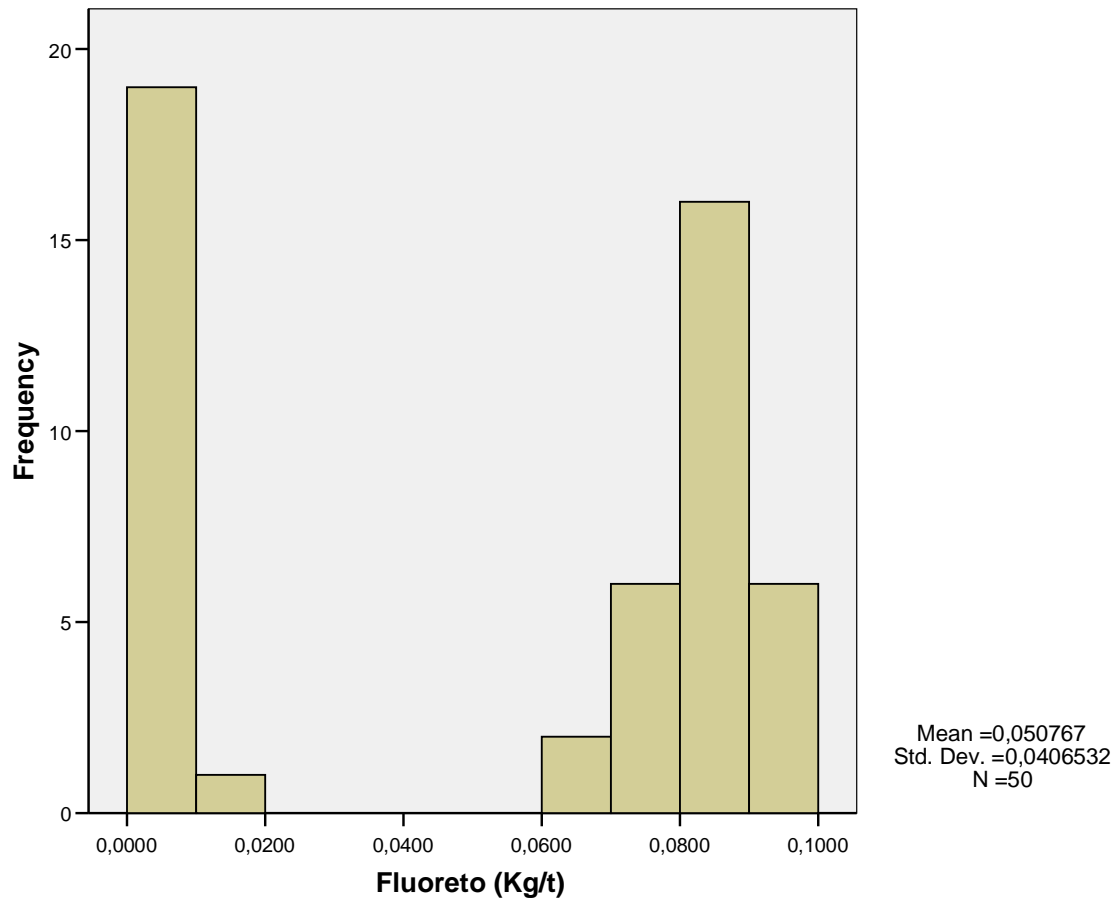
Case Processing Summary

Fluoreto (Kg/t)	Empresa	Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
	A	19	100,0%	0	,0%	19	100,0%
	B	1	100,0%	0	,0%	1	100,0%
	C	30	100,0%	0	,0%	30	100,0%

Fluoreto (kg/t)



Graph



Fluoreto (kg/t) de fosfórico das empresas A e B (sem a empresa C)

Explore

Warnings

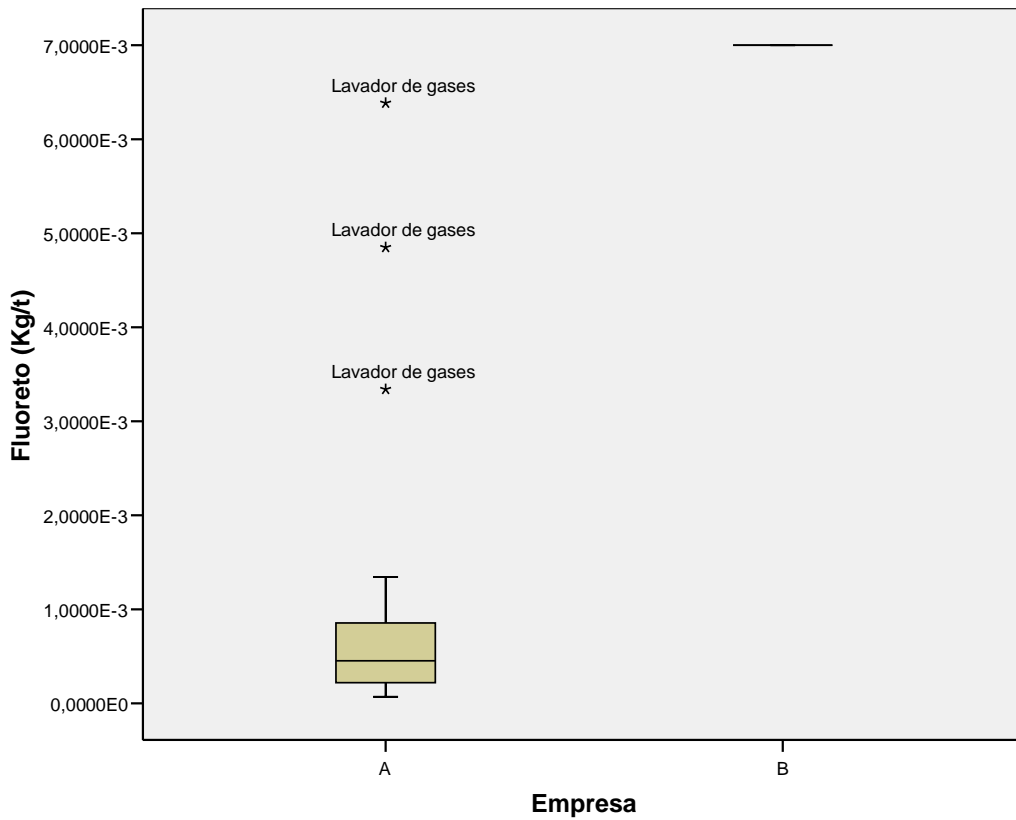
Fluoreto (Kg/t) is constant when Empresa = B. It will be included in any boxplots produced but other output will be omitted.

Empresa

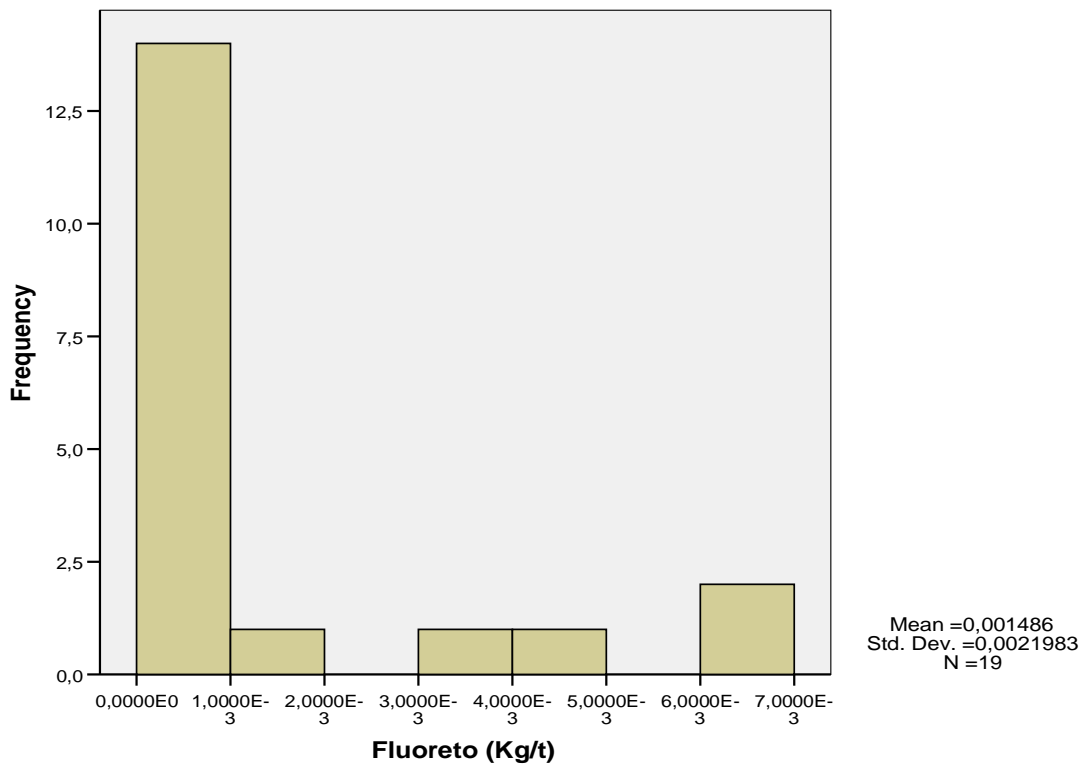
Case Processing Summary

	Empresa	Cases					
		Valid		Missing		Total	
		N	Percent	N	Percent	N	Percent
Fluoreto (Kg/t)	A	18	100,0%	0	,0%	18	100,0%
	B	1	100,0%	0	,0%	1	100,0%

Fluoreto (kg/t)



Graph



Fluoreto menor ou igual a 0,003 de fosfórico

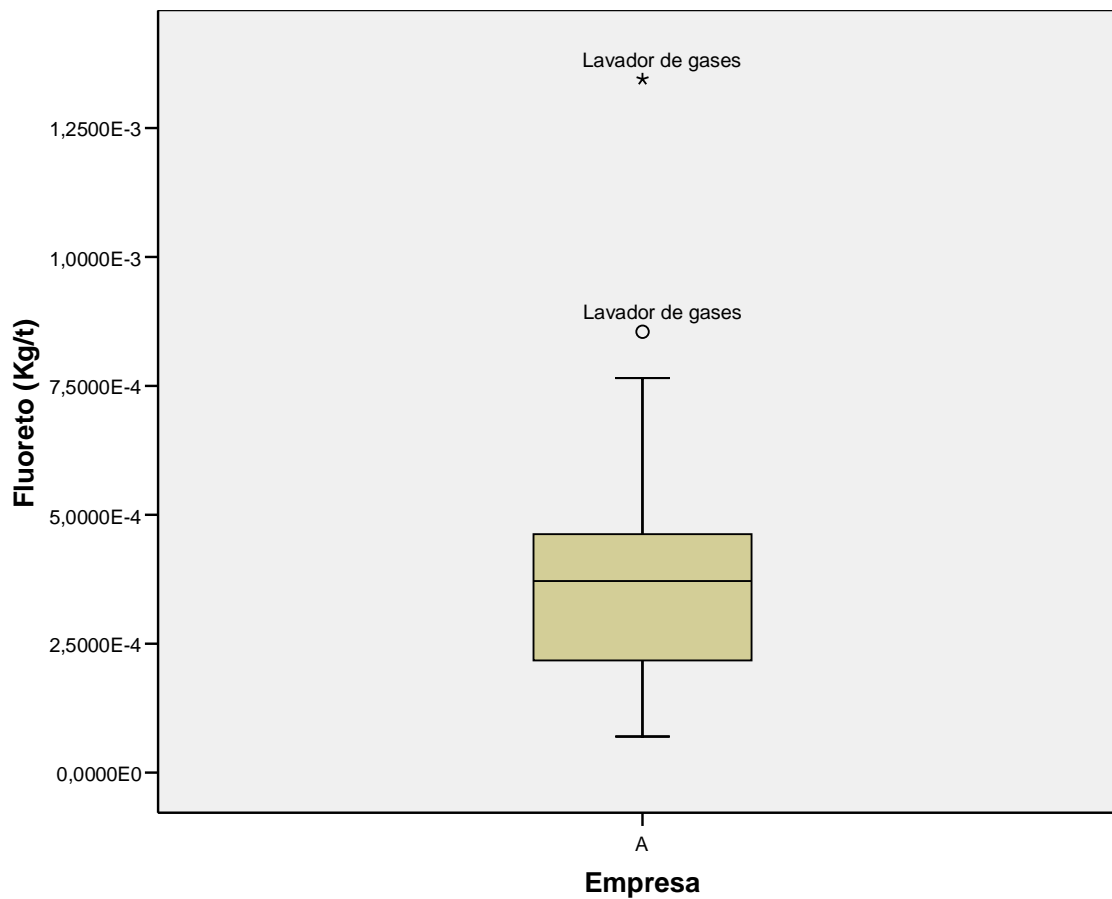
Explore

Empresa

Case Processing Summary

Empresa	Cases					
	Valid		Missing		Total	
	N	Percent	N	Percent	N	Percent
Fluoreto (Kg/t) A	15	100,0%	0	,0%	15	100,0%

Fluoreto (kg/t)



Graph

