

Artigo

Nitrato de Amônio: Mocinho ou Vilão?

Simplicio, S. S.; Santos, V. L. A.; Campos, W. R. A.; Guimarães, D. G.; Gonsalves, A. A.; Araújo, C. R. M.*

Rev. Virtual Quim., 2021, 13 (1), 156-166. Data de publicação na Web: 23 de Novembro de 2020

<http://rvq.sbg.org.br>

Ammonium Nitrate: Good or Bad Guy?

Abstract: Ammonium nitrate (NA) is an inorganic salt that constitutes products used in common practices, such as application in fertilizers, odor control, production of explosive agents and production of propellants for rockets. Its physico-chemical properties demonstrate that it is a highly stable salt, which raises the question about its involvement in numerous explosive accidents recorded worldwide, the most recent being in August 2020 in the city Beirut - Lebanon. Thus, this review article gathers important information and necessary knowledge about this chemical agent, in order to avoid or minimize accidents that may involve NA. Therefore, information was addressed from the economic importance and main applications of NA to the risks and safety measures recommended for the operations of its transportation, storage and use.


Keywords: Fertilizer; agriculture; explosive; Beirut accident; safety.

Resumo

O nitrato de amônio (NA) é um sal inorgânico constituinte de vários produtos utilizados em práticas comuns, como a aplicação em fertilizantes, controle de odores, produção de agentes explosivos e produção de propelentes para foguetes. Suas propriedades físico-químicas demonstram se tratar de um sal de elevada estabilidade, o que desperta o questionamento sobre o seu envolvimento em inúmeros acidentes explosivos registrados em todo o mundo, sendo o mais recente o ocorrido em agosto de 2020 na cidade Beirute – Líbano. Dessa forma, o presente artigo de revisão reúne informações importantes e de conhecimento necessário acerca deste agente químico, a fim de evitar ou minimizar os acidentes que possam envolver o NA. Assim, foram abordadas informações desde a importância econômica e principais aplicações do NA até os riscos e as medidas de segurança recomendadas às operações de seu transporte, armazenamento e uso.

Palavras-chave: Fertilizante; agricultura; explosivo; acidente de Beirute; segurança.

* Universidade Federal do Vale do São Francisco, Colegiado de Pós Graduação em Ciências da Saúde e Biológicas, Campus Centro, Av. José de Sá Maniçoba s/n, CEP 56304-917, Petrolina-PE, Brasil.

 cleonia.araujo@univasf.edu.br
DOI: [10.21577/1984-6835.20200139](https://doi.org/10.21577/1984-6835.20200139)

Nitrato de Amônio: Mocinho ou Vilão?

Sidney Silva Simplicio,^a Victória L. dos Anjos Santos,^b  Wesley R. Alcantara Campos,^a
Délis Galvão Guimarães,^b Arlan de Assis Gonsalves,^c  Cleônia Roberta M. Araújo^{a,*} 

^a Universidade Federal do Vale do São Francisco, Colegiado de Pós Graduação em Ciências da Saúde e Biológicas, Campus Centro, Av. José de Sá Maniçoba s/n, CEP 56304-917, Petrolina-PE, Brasil.

^b Universidade Federal Rural de Pernambuco, Programa de Doutorado em Biotecnologia – Rede Nordeste de Biotecnologia, Rua Dom Manoel de Medeiros s/n, Dois Irmãos, CEP 52 171-900, Recife-PE, Brasil.

^c Universidade Federal do Vale do São Francisco, Colegiado de Pós Graduação em Ciência dos Materiais, Campus Centro, Av. José de Sá Maniçoba s/n, CEP 56304-917, Petrolina-PE, Brasil.

*cleonia.araujo@univasf.edu.br

Recebido em 22 de Agosto de 2020. Aceito para publicação em 27 de Outubro de 2020.

1. Introdução
2. Aplicações e Considerações Econômicas do Nitrato de Amônio
3. Métodos de Preparação desta Substância
4. Riscos Relacionados a este Agente Químico
 - 4.1. Riscos ambientais
 - 4.2. Riscos de explosão
5. Medidas de Segurança em Operações Envolvendo este Reagente
6. Acidentes Envolvendo o Nitrato de Amônio
7. Conclusão

1. Introdução

No dia 04 de agosto do ano de 2020, próximo às 18:00, (15:00 GMT), o Mundo volta sua atenção para Beirute no Líbano. Neste dia, uma explosão ocorreu na região portuária da capital libanesa, resultando em duzentas e vinte mortes registradas até o momento, e mais de cinco mil feridos.^{1,2} Horas após o evento, os noticiários já relatavam que a catástrofe havia ocorrido no Armazém 12, onde estavam estocados 2,750 toneladas de nitrato de amônio (NA) puro.^{3,4}

O acidente de grandes proporções conhecido como “A Explosão de Beirute”, motivou o imediato aumento da procura nos sites de busca e outras

fontes de informações sobre o que seria o NA, até então anunciado como responsável por esta tragédia. No Brasil não foi diferente, um dia após a explosão o termo “nitrato de amônio” teve relevância máxima, de acordo com o Google Trends, com as seguintes consultas sendo realizadas: “nitrato de amônia”; “nitrato de amônio para que serve”; e “o que é nitrato de amônia”.⁵

Além dos acidentes, outra preocupação em torno do NA é sua utilização em ataques terroristas. Em 1995 um ataque a bomba usando NA em Oklahoma City (EUA) foi o pior ato de terrorismo doméstico realizado em território americano, atrás apenas do atentado de 11 de setembro de 2001.⁶ Este ataque aconteceu no dia 19 de abril de 1995, onde um veículo de entrega contendo mais de

1,5 toneladas da mistura explosiva de NA e óleo combustível foi detonado em um estacionamento em frente a um prédio governamental no centro da cidade, resultando na morte de 169 pessoas.⁶

Entendendo a relevância social da academia científica em informar a população brasileira de forma responsável, e considerando o interesse pelo tema devido à recente explosão em Beirute, o presente artigo busca esclarecer de forma concisa e cientificamente comprovada a importância do NA para a humanidade, bem como, os riscos e as medidas de segurança atreladas à sua manipulação, transporte e armazenamento.

2. Aplicações e Considerações Econômicas do Nitrato de Amônio

Embora esteja associado a dezenas de acidentes de detonação, o NA é um dos compostos nitrogenados mais importantes para as indústrias química e agrícola.^{7,8} Milhões de toneladas de NA são fabricados globalmente, e destinados principalmente ao uso como fertilizante e componente de explosivos.⁶ Mesmo sendo um agente químico de forte caráter oxidante, a maior parte do NA produzido em todo o mundo é destinado à agricultura, onde é responsável por aproximadamente 15% do mercado mundial de fertilizantes nitrogenados.⁹

Segundo Babrauskas e Leggett (2020),⁷ a classificação do NA como agente químico oxidante e não como explosivo, ocorre porque de outra maneira a sua utilização como fertilizante seria vetada. O fato é que os maiores produtores agrícolas mundiais apresentam alta demanda de fertilizantes nitrogenados,¹⁰ sendo a fertilização inorgânica responsável por 40-60% da produção de alimentos no mundo.¹¹ No Brasil, por exemplo, o uso de fertilizantes cresceu 87% entre 2000 e 2015, contribuindo para um aumento de 150% na produção de grãos neste mesmo período.¹²

A elevada disponibilidade de nitrogênio (N) ofertado pelo NA para as plantas (cerca de 35%)⁹ é resultado da doação de N realizada duplamente por seus íons amônio (NH_4^+) e nitrato (NO_3^-), que proporcionam uma distribuição uniforme e controlada deste macronutriente no solo.¹³ Outras vantagens do NA que justificam sua ampla utilização como fertilizante são sua elevada solubilidade em água e seu baixo custo, fatos que o tornam um sal bastante atraente para uso agrícola.¹⁴

As características do NA mostram-se vantajosas diante das demais fontes de nitrogênio que poderiam substituí-lo nas formulações de fertilizantes, tais como: a amônia anidra (NH_3) — volátil, básica, de difícil manuseio e alto custo; a ureia ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$) — volátil e propensa à perda de N; o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$) — baixa disponibilidade de N para a planta (21%) e elevada acidez; e o nitrogênio líquido (composto pela mistura de NA e ureia) — difícil manuseio e requer condições custosas para armazenamento.¹⁴

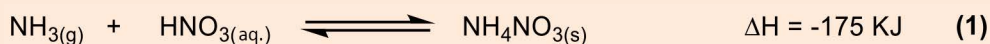
Entretanto, de acordo com Watts, Runion e Balkcom (2017),¹⁵ o domínio do NA como fertilizante nitrogenado para agricultura tem diminuído ao longo dos anos devido à preocupação em torno da utilização deste agente químico em ataques terroristas. A combinação explosiva de NA e óleo combustível, por exemplo, pode ser utilizada para a fabricação de *Improvised Explosive Devices* (IED), em tradução livre, bombas caseiras.^{6,16} Deste modo, visando diminuir os riscos desta aplicação ilegal e perigosa do NA, observa-se o endurecimento de regulamentações acerca do transporte, armazenamento e comercialização deste sal.¹⁵

Outra aplicação menos usual do NA é o controle de odores em sistemas de coleta de esgotos sanitários, uma vez que possui a capacidade de inibir a produção de gás sulfídrico (H_2S) em concentrações superiores a 1,0 mg/L.¹⁷ Tendo em vista que sua decomposição gera grandes quantidades de produtos gasosos, o NA também pode ser empregado como propelente para foguetes.¹⁸

3. Métodos de Preparação desta Substância

A reação exotérmica entre a amônia (NH_3) e o ácido nítrico (HNO_3) é a mais comumente empregada para a obtenção do NA, sendo esta utilizada em escala industrial para a obtenção do sal até os dias atuais (equação 1), Esquema 1.^{19,20}

Contudo, no início do século XX outras propostas foram estudadas, Feld em 1906 propôs a produção do NA a partir da reação entre um sal de nitrato, formado por metais alcalinos ou alcalino terrosos, com uma mistura gasosa de NH_3 e dióxido de carbono (CO_2).²¹ Outras propostas para obtenção deste sal foram apresentadas e envolvia a reação entre o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e o sulfato de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$),^{22,23} ou entre o nitrato de sódio (NaNO_3) e o $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.^{24,25,26}



Esquema 1. Reação química de preparação do NA mais empregada na indústria⁷

Na reação de preparação do NA (Esquema 1), o HNO_3 é utilizado em sua forma comercial habitual, ou seja, em solução aquosa a 60% (v/v), e a NH_3 na forma gasosa, de modo que o NA produzido também é obtido em solução. Porém, por se tratar de uma reação exotérmica, o método utiliza o próprio calor da reação para evaporar a maior parte da água presente no meio reacional. A água residual, que não consegue ser evaporada pelo calor da reação, é removida através da adição de vapor para ajustar o equilíbrio térmico do processo e, assim, o NA concentrado e na forma sólida é obtido.²⁷

Após a obtenção do NA concentrado, a indústria transforma o NA sólido em suas formas comerciais mais atrativas — os *prills* e grânulos de NA, cada um com seu processo de produção e vantagens específicas.⁷ No processo de produção dos *prills*, o NA concentrado é fundido e pulverizado no topo de uma torre de *prilling*, na qual as gotículas de NA caem contra uma corrente de ar ascendente que resfria e as solidifica, formando pequenas esferas denominadas de *prills*. Os *prills* podem ser de baixa densidade, quando mais porosos, e de alta densidade, a depender da concentração do sal fundido usada no processo produtivo. Comumente, os *prills* de baixa densidade são utilizados na produção de agentes de detonação, uma vez que sua elevada porosidade permite a absorção do óleo, enquanto que os *prills* de alta densidade são usados como fertilizantes na prática agrícola.^{4,28}

Por sua vez, os grânulos de NA são produzidos utilizando granuladores do tipo tambores rotativos, onde o NA concentrado (entre 99,0 e 99,8%(m/m)) é fundido e resfriado. Conforme as partículas giram no tambor, camadas sucessivas do sal são adicionadas às demais partículas, formando assim os grânulos que são posteriormente selecionados de acordo com os seus tamanhos.²⁸

Desta forma, observa-se que a fabricação industrial do NA envolve várias operações, e o número de etapas do processo dependerá da forma do produto final desejado. De maneira concisa, são elas: i) síntese do sal; ii) concentração da solução de NA produzido no meio reacional; iii) formação do NA sólido; iv) granulometria e revestimento do NA; e v) ensacamento e/ou envio a granel do produto. As fábricas que produzem

soluções de NA utilizam apenas a operação de formação do sal, a mistura da solução e transporte a granel, enquanto que as indústrias que produzem o NA sólido podem empregar todas as operações anteriormente descritas.²⁸

4. Riscos Relacionados a este Agente Químico

4.1. Riscos ambientais

Fertilizantes a base de NA fornecem N tanto na forma do cátion NH_4^+ como do ânion NO_3^- , sendo este último a forma mais aproveitada pela planta. O crescente uso deste sal na agricultura desperta preocupação para o aumento dessas espécies iônicas no meio, podendo resultar em riscos ambientais para os mais diversos ecossistemas. Neste sentido, a elevada solubilidade do NA em água pode resultar no acúmulo dos íons NH_4^+ e NO_3^- nos lençóis freáticos, atingindo posteriormente lagos e rios.²⁹

É conhecido que o excesso de íons NH_4^+ e NO_3^- em ambientes aquáticos gera prejuízos ao ecossistema local,³⁰ como o crescimento anormal de algas e outras plantas. Ao morrerem, estes vegetais são decompostos por bactérias que utilizam o oxigênio dissolvido na água, desoxigenando o ambiente e trazendo consequências negativas para peixes e outros organismos que o habitam.^{31,32,33}

Para minimizar os danos causados, principalmente pelo excesso de NO_3^- , diversas técnicas podem ser utilizadas para removê-lo da água, como a osmose reversa, a troca iônica e o tratamento biológico, todos com vantagens e desvantagens específicas.³⁴ Já no solo, pode ser utilizado inibidores de nitrificação para impedir a conversão de NH_4^+ em NO_3^- , já que o cátion NH_4^+ tende a ficar retido em argilas.³⁵

Outro risco ambiental relacionado ao uso de NA é a produção de gases tóxicos, como o óxido nitroso (N_2O), através da redução anaeróbica do ânion NO_3^- . Além disso, segundo Kirova-Yordanova (2017),²⁷ o processo de produção e aplicação de fertilizantes a base de NA resulta na geração de aproximada 837 Kg de CO_2 por cada tonelada de NA produzida ou utilizada. Um agravante é que tanto o N_2O ,

quanto o CO_2 são gases químicos que contribuem para a ocorrência do fenômeno de efeito estufa, e o primeiro ainda pode promover a destruição da camada de ozônio na estratosfera.^{27,33}

4.2. Riscos de explosão

Segundo o Regulamento do Conselho Europeu (CE) N.º 1272/2008, que dispõe sobre a classificação, rotulagem e embalagem — CRE de produtos químicos, o NA é classificado como um sólido oxidante, categoria 3, H272, ou seja, um oxidante fraco e comburente, que pode intensificar incêndios.³⁶ Enquanto que a *National Fire Protection Association* (EUA), nas normas NFPA 490 e 704, categoriza o NA como um sal não-inflamável, estável e com baixo poder de detonação.³⁷

Devido ao amplo uso do NA em áreas acessíveis a toda a população, assim como, aos acidentes ocorridos ao longo da história de uso deste sal, suas propriedades térmicas são amplamente estudadas e estabelecidas, a fim de minimizar potenciais riscos atrelados à sua manipulação e armazenamento (Tabela 1).

O NA é um sal de elevada estabilidade térmica, porém, apresenta algumas particularidades que afetam essa característica, como a presença de seis ou mais possíveis estruturas cristalinas em

sua composição, sendo as mais comuns as formas I, II, III, IV e V.⁷ O fato de algumas destas formas poderem ocorrer em temperaturas baixas, muitas vezes temperaturas ambientes, como as fases III, IV e V, permite uma transição na estrutura do NA que afeta sua estabilidade térmica. As mudanças de estado cristalino citadas, acompanham também alterações de volume, resultando na formação de grânulos de NA, e que por serem altamente higroscópicos, absorvem água, se aglomeram e tendem a formar uma massa sólida de NA, que após a evaporação da água adquire elevada dureza.^{7,38,39}

Outros fatores que podem também influenciar na formação desta massa sólida dura e indesejável de NA são os fatores intrínsecos do NA (tamanho, forma, porosidade e umidade), assim como, os fatores ambientais (umidade relativa, temperatura ambiente e estado de confinamento).^{39,40} Este fenômeno ocorre principalmente quando o NA é armazenado por longos períodos em locais com temperaturas que permitam a transição das fases citadas e, normalmente, resulta na perda da sua funcionalidade, gerando prejuízo econômico uma vez que deve ser descartado.^{7,38,39}

Observa-se que o NA exibe elevadas temperaturas de ebulição, decomposição e ponto de fusão igual a 169,6°C, conforme os dados apresentados na Tabela 1.⁴¹ Tais características fazem o NA ser considerado

Tabela 1. Propriedades térmicas do NA³⁸

Propriedades térmicas – NH_4NO_3	
Calor de combustão	1.447,7 J/g
Calor de explosão	1.447,7 J/g
Calor de fusão	76,7 J/g
Densidade	1,725 g/cm ³
Ponto de ebulição	210°C a 11 mmHg
Ponto de fusão	169,6°C
Formas Cristalinas:	
Fase I – Cúbica	125 a 169°C
Fase II – Tetragonal	84 a 125°C
Fase III – Ortorrômbica	32 a 84°C
Fase IV – Ortorrômbica	-18 a 32°C
Fase V – Tetragonal	Abaixo de 18°C
Temperatura de decomposição	230°C, a 760 mmHg
Teor de Oxigênio	60,0 %
Temperatura estimada da chama	1500°C
Velocidade de detonação	1,250 a 4,650 m/s
Coefficiente de expansão térmica a 20°C	9,82 x 10 ⁴ %/°C
Calor específico de 0 a 31°C	1,72 J/mol

um sal de uso relativamente seguro, desde que as orientações preconizadas pelos órgãos competentes para sua produção, transporte e armazenamento sejam adotadas.⁸ Deste modo, o NA em sua forma sólida e puro, não apresenta riscos de combustão e explosão, porém, a elevação da temperatura sob determinadas condições pode ocasionar sua decomposição térmica formando assim espécies químicas comburentes e explosivas.³⁷

A decomposição térmica do NA pode ser resumida em três eventos básicos (Esquema 2), onde, a depender da temperatura aplicada, os respectivos produtos de decomposição serão formados: 1) temperaturas em torno de 170°C — o NA se decompõe por meio de uma reação endotérmica e há a produção de NH₃ que posteriormente é oxidada pelo HNO₃ também formado no meio (equação 1); 2) temperaturas compreendidas entre 170 e 208°C — o NA apresenta decomposição acelerada, exotérmica e irreversível, com a produção de N₂O, podendo resultar em incêndios ou explosões (equação 2); e 3) temperaturas elevadas, acima de 208°C — rapidamente o NA se decompõe nos gases oxigênio (O₂), nitrogênio (N₂) e água (H₂O), promovendo eventos explosivos com grande liberação de energia (equação 3).^{8,37,42}

Respeitando as condições térmicas descritas, durante o processo de produção, armazenamento e manuseio, o NA é considerado um sal de uso seguro.⁸ No entanto, outros fatores, como a presença de contaminantes químicos também podem resultar em eventos explosivos, através da formação de subprodutos capazes de diminuir a temperatura de decomposição.¹³

Como exemplo de contaminantes químicos capazes de diminuir a estabilidade térmica do NA, tem-se: cloretos, sais de sódio, potássio, amônio e cálcio, ácidos, zinco, alumínio, enxofre, nitrocelulose, carvão vegetal, serragem, papel e vidro.^{7,13,14,43} Tais materiais estão comumente presentes na constituição ou na embalagem dos produtos que podem conter NA como ativo, sendo

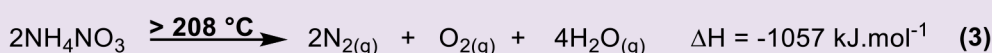
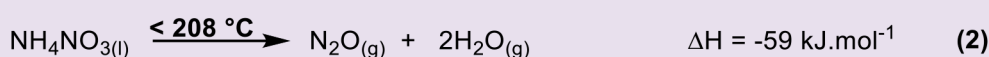
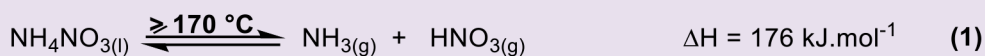
necessário atenção às possíveis incompatibilidades químicas durante todo o processo de fabricação, armazenamento e transporte deste sal.

Assim como alguns agentes químicos podem diminuir a estabilidade térmica do NA, existem também aqueles capazes de aumentá-la, conferido maior segurança para seu armazenamento, transporte e uso.¹³ Dentre estes, destacam-se o hidróxido de sódio (NaOH) e o carbonato de cálcio (CaCO₃) e magnésio (MgCO₃), que além de inibirem a decomposição do NA são frequentemente utilizados em preparações de fertilizantes a base de NA, por melhorarem a eficiência destas preparações.^{7,13}

Agentes químicos que diminuem a higroscopicidade do NA, visando impedir sua aglutinação e consequente formação da massa dura indesejável, também são comumente utilizados para aumentar o tempo de armazenamento do NA. São exemplos destes agentes: os silicatos (Si_xO_y), o ácido silícico (Si(OH)₄), o sulfato de sódio (Na₂SO₄), os superfosfatos, a alumina (Al₂O₃), a fucsina ácida, os sulfonatos orgânicos, os aldeídos, as cetonas e algumas ceras.^{39,44} Contudo, a adição destes agentes químicos deve respeitar as compatibilidades químicas com o NA, assim como, as concentrações preconizadas pelos órgãos competentes, tanto para o NA como para os produtos formados a partir deste.

5. Medidas de Segurança em Operações Envolvendo este Reagente

Assim como todos os agentes químicos, a produção industrial do NA deve seguir as Boas Práticas de Fabricação, bem como, toda a legislação vigente e específica para evitar acidentes durante o processo fabril desta substância. Sendo assim, serão descritas apenas as principais medidas de segurança relacionadas aos processos de transporte e armazenamento do NA.



Esquema 2. Reações de decomposição térmica do NA

Devido a estabilidade térmica do NA, as medidas de segurança relacionadas ao seu transporte, armazenamento e uso, baseiam-se principalmente no controle de fatores que podem diminuir sua temperatura de decomposição inicial, como as incompatibilidades químicas, o controle de temperatura e as condições de armazenamento. É válido reforçar que estas medidas de segurança devem ser aplicadas tanto para o NA puro quanto para os produtos que o contém como ingrediente em sua composição.

As incompatibilidades químicas apresentadas pelo NA requerem cuidados durante o armazenamento e transporte deste sal, pois podem catalisar sua decomposição térmica e provocar graves acidentes. A *National Fire Protection Association* (US) recomenda o armazenamento do NA distante de materiais ácidos, alcalinos, de agentes redutores e de combustíveis. Para os materiais de embalagem e transporte, este órgão recomenda a utilização de estruturas de aço e alumínio não reativas, uma vez que os óxidos metálicos, como os presentes na ferrugem, são agentes catalisadores da decomposição térmica do NA.⁴⁵

Segundo Baraza e colaboradores (2020),⁴⁶ uma série de medidas podem ser estabelecidas para evitar acidentes envolvendo o NA, seguindo as orientações dos órgãos responsáveis. No que se refere ao armazenamento deste agente químico, destacam-se as seguintes recomendações de segurança: i) as instalações de armazenamento devem ser ventiladas (Oluwoye et al. 2020),⁴⁵ possuir Infraestrutura à prova de fogo e, no caso de silos, devem ser protegidos com lonas para evitar umidade; ii) o NA deve ser armazenado isolado de outros produtos químicos e em locais limpos; iii) o armazenamento do NA deve ser localizado distante de potenciais fontes de calor, fogo ou explosão; iv) as instalações elétricas não devem entrar em contato com o material armazenado, de forma que o painel elétrico deve ser localizado na área externa da instalação; v) as instalações devem possuir sensores de detecção de incêndio, bem como, disponibilidade de água para lidar com estes, considerando a quantidade de material armazenado; e vi) quaisquer possíveis derramamentos devem ser rapidamente removidos e limpos para evitar acúmulo e mistura com outros resíduos.

Quanto ao transporte de NA, as incompatibilidades químicas devem ser o principal fator a ser considerado, além das seguintes recomendações: i)

o equipamento de carga e descarga deve ser limpo antes e depois do uso com outros produtos; ii) não é recomendado o carregamento e o descarregamento em dias chuvosos; e iii) todos os operadores devem receber treinamento sobre os riscos de operações envolvendo o NA, bem como, os procedimentos a serem seguidos em caso de acidente.

No caso da ocorrência da decomposição do NA, ou de derramamento do mesmo, é recomendado: i) informar imediatamente a brigada de incêndio local, descrevendo o risco da ocorrência de possíveis explosões; ii) isolar o local e os indivíduos contaminados; iii) evitar a inalação de gases e vapores tóxicos se forem detectados; iv) no caso de incêndios, utilizar água em abundância; e v) evitar o contato do NA com potenciais agentes combustíveis ou oxidantes.

O uso de água nos casos de incêndios envolvendo NA, ainda é algo controverso e que merece atenção, principalmente, nos casos de deflagração de incêndios. Estudos realizados por Han e colaboradores (2017)¹⁴ demonstraram que a utilização de quantidades insuficientes de água para interromper a decomposição do NA pode resultar na sensibilização, confinamento e contaminação do NA puro, endurecimento ou formação de pasta.¹⁴ Os perigos associados à presença de água no NA, tornam-se evidentes quando este solvente evapora através do aumento da temperatura, seja por uma fonte de calor ou naturalmente. Quando isso ocorre, é observado um aumento na pressão, assim como, no auto-confinamento do NA e, conseqüentemente, nos riscos de ocorrência de evento de explosivo.

Outro fator relacionado ao uso de água em quantidades inadequadas para controlar o evento térmico inicial é a possibilidade da água atuar como carreador de contaminantes que podem catalisar a decomposição térmica do NA.¹⁴ Desta forma, o recomendado é que a água seja utilizada em abundância visando a imersão completa do produto de risco, de modo que se garanta a extinção imediata do incêndio.¹⁴

Os sistemas *Sprinkles*, por exemplo, devem ser projetados em número e posições adequados a fim de fornecer uma quantidade de água suficiente para apagar incêndios ainda em suas fases iniciais.¹⁴ Além disso, recomenda-se que estes só sejam utilizados para apagar incêndios em locais onde o NA esteja embalado ou coberto, evitando assim o contato com os possíveis contaminantes solubilizados e disseminados pela água.¹⁴

A brigada de bombeiros deve receber treinamento e orientação sobre os possíveis riscos atrelados ao uso de quantidades insuficientes de água para extinguir incêndios em NA.¹⁴ Ressalta-se ainda que, como dito anteriormente, o uso de água nestes incêndios é algo que requer bastante atenção e que apenas diante das particularidades de cada situação é que as decisões sobre o uso ou não deste solvente devem ser tomadas.

No Brasil, o NA é um dos compostos que estão sob o controle do exército brasileiro, e a Portaria do Ministério da Defesa de nº 147 de 21 de Novembro de 2019 dispõe sobre procedimentos que envolve a fabricação, importação, exportação, comércio, transporte, armazenagem, detonação, locação, utilização, aquisição, tráfego e rastreamento do NA ou de produtos que contenha o sal.⁴⁷

6. Acidentes Envolvendo o Nitrato de Amônio

Apesar de se tratar de um sal com características físico-químicas e de segurança conhecidas, e estar presente em alguns materiais de uso comum, a história do NA é acompanhada por uma série

de acidentes explosivos que destacam-se pelos danos materiais e, principalmente, pelo número de vítimas fatais registradas.¹⁸ A capacidade explosiva do NA puro, ou seja, de atuar como agente detonador, é considerada baixa, por isso comumente os acidentes envolvendo este agente químico são iniciados por um incêndio descontrolado que resulta na decomposição térmica e abrupta deste sal (Esquema 2, Equação 3), resultando assim em um evento explosivo.¹⁴

A ocorrência de explosões associadas ao NA são relatadas desde o início de sua produção, e segue acompanhada de vários acidentes, principalmente em instalações de armazenamento ou durante o transporte desta substância.⁴⁸ Segundo Han e colaboradores (2015),⁹ já foram registrados mais de 77 acidentes explosivos envolvendo NA, sendo que 13 ocorreram apenas nos últimos 20 anos (Tabela 2).^{9,48}

A mais recente explosão envolvendo o NA ocorreu no porto de Beirute no Líbano e, assim como a maioria dos eventos explosivos relacionados a este sal, teve início com um incêndio descontrolado que logo atingiu o armazém 12 da zona portuária onde estavam armazenados 2,750 toneladas de NA puro.^{2,4} O NA armazenado no local foi abandonado há 6 anos pela tripulação do navio de carga Russo MV Rhous, que atracou

Tabela 2. Eventos explosivos envolvendo NA registrados nos últimos 20 anos

Data	Local	Nº de vítimas	Referência
21 set. 2001	Toulouse, França	31	Gillis et al., 2017 ⁴⁹
02 out. 2003	Saint-Romain-en-Jarez, França	-	Gillis et al., 2017 ⁴⁹ Babrauskas, 2016 ⁴⁸
18 fev. 2004	Neshabur, Irã	328	Gillis et al., 2017 ⁴⁹ Babrauskas, 2016 ⁴⁸
09 mar. 2004	Castellon, Espanha	2	Gillis et al., 2017 ⁴⁹ Babrauskas, 2016 ⁴⁸
22 abr. 2004	Ryongchon, Coreia do Norte	161	Gillis et al., 2017 ⁴⁹
24 maio 2004	Mihailesti, Romênia	18	Gillis et al., 2017 ⁴⁹ Babrauskas, 2016 ⁴⁸
12 set. 2005	Shengang Zhai, China	11	Gillis et al., 2017 ⁴⁹
06 mar. 2007	Pernik, Bulgária	-	Babrauskas, 2016 ⁴⁸
17 abr. 2013	West, EUA	15	Gillis et al., 2017 ⁴⁹
05 set. 2014	Charleville, Austrália	-	Babrauskas, 2016 ⁴⁸
06 nov. 2014	Kamloops, Canadá	-	Han et al., 2015 ⁹
18 nov. 2014	Ti Tree, Austrália	-	Han et al., 2015 ⁹
12 ago. 2015	Tianjin, China	-	Gillis et al., 2017 ⁴⁹
04 ago. 2020	Beirute, Líbano	> 220	BBC1, 2020 ²

em Beirute em 2013 após problemas técnicos durante sua navegação até Moçambique. Durante este período toda a carga de NA foi mantida, por ordem judicial, no referido armazém, enquanto se aguardavam as orientações de destino final para o mesmo.² O NA foi estocado por esse longo período de tempo, em condições ainda incertas, mas que dada a ocorrência e a magnitude do acidente, há de se considerar que houve negligência e/ou falha no armazenamento deste agente químico.

O evento detonador da “Explosão de Beirute” ainda não foi identificado mas, acredita-se que uma soldagem realizada na porta do armazém horas antes, possa ter dado início ao incêndio que resultou na explosão do NA estocado.² Dos 22 acidentes listados por Baraza, Pey e Giménez em artigo publicado este ano, cinco deles tiveram como causa trabalhos de soldagem.⁵⁰ A quantidade de NA armazenado na zona portuária resultou em uma explosão intensa, percebida a uma distância de 241 quilômetros do local de ocorrência e comparada a um terremoto com escala de 3,3 de magnitude.⁴

No Brasil, há dois relatos noticiados em sites de acidentes envolvendo NA, o primeiro em 24 de setembro de 2013, em um armazém localizado em São Francisco do Sul - SC, onde estavam armazenados 10,000 mil toneladas do composto. Neste episódio o NA entrou em decomposição, e foram necessários três dias de resfriamento do material para evitar uma explosão.⁵¹ O segundo evento ocorreu em 5 de Janeiro de 2017 em um armazém de fertilizantes em Cubatão - SP, e foi provocado pelo vazamento de NA.⁵²

O histórico de acidentes graves envolvendo o NA, bem como, o quantitativo de vítimas associado a estes eventos trágicos, reforçam a necessidade de conhecimento e estudos sobre as propriedades físico-químicas dos agentes químicos utilizados, ainda que estes sejam considerados seguros, como no caso do NA. Além disso, o conhecimento e adoção das medidas de segurança relacionadas à fabricação, transporte, armazenamento e uso destas substâncias é indispensável para evitar ou minimizar ao máximo a ocorrência de acidentes.

7. Conclusão

O NA possui grande importância econômica e de aplicabilidade em diversos setores, com destaque para o seu uso na agricultura como fertilizante. Sua história de produção e uso,

é acompanhada de acidentes graves que se destacam pelos enormes danos materiais e pelo expressivo número de vítimas, como a recente Explosão de Beirute. Porém, considerando as características térmicas apresentadas e o perfil de decomposição do NA, observa-se que os riscos atrelados ao uso, transporte e armazenamento estão associados a falta de conhecimento destas características, bem como ao descumprimento das medidas de segurança preconizadas pelos órgãos competentes. Dessa forma, a propagação de informações desta natureza faz-se de extrema importância para a realização desses processos de forma segura, a fim de minimizar a ocorrência de acidentes relacionados ao NA, como a catástrofe ocorrida em agosto de 2020 na capital libanesa.

Referências Bibliográficas

¹ Guglielmi, G. Why Beirut's ammonium nitrate blast was so devastating. *Nature* **2020**. [CrossRef]

² BBCNEWS. Beirut explosion: What we know so far. Disponível em: <<https://www.bbc.com/news/world-middle-east-53668493>>. Acesso em: 12 agosto 2020.

³ Ruhayem, R.; Adams, P. The inferno and the mystery ship. Disponível em: <<https://www.bbc.co.uk/news/extra-x2iutcqf1g/beirut-blast>>. Acesso em: 10 agosto 2020.

⁴ NYTIMES. Anger Rises After Beirut Blast and Evidence Officials Knew of Risks. Disponível em: <<https://www.nytimes.com/2020/08/05/world/middleeast/beirut-lebanon-explosion.html>>. Acesso em: 12 agosto 2020.

⁵ Sítio do GoogleTrendsBR. Disponível em: <<https://trends.google.com.br/trends/explore?date=today1m&geo=BR&q=Nitratodeamônio&hl=pt-BR&tz=180>>. Acesso em: 19 agosto 2020.

⁶a) CNN. 15 years later, victims, residents remember Oklahoma City bombing. Disponível em: <<https://edition.cnn.com/2010/US/04/19/okc.bombing.anniversary/index.html>>. Acesso em: 20 agosto 2020. b) Zygmunt, B.; Buczkowski, D. Agriculture Grade Ammonium Nitrate as the Basic Ingredient of Massive Explosive Charges. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2012**, *37*, 685. [CrossRef]

⁷ Babrauskas, V.; Leggett, D. Thermal decomposition of ammonium nitrate. *Fire and Materials* **2020**, *44*, 250. [CrossRef]

⁸ Tan, L.; Liu, D.; Xu, S.; Wu, Q.; Xia, L. Effect of mixing methods on the thermal stability and detonation characteristics of ammonium nitrate and sodium chloride mixtures. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* **2017**, *42*, 1315. [CrossRef]

- ⁹ Han, Z.; Sachdeva, S.; Papadaki, M.; Mannan, M. S. Calorimetry studies of ammonium nitrate and Effect of inhibitors, confinement, and heating rate. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries* **2015**, *38*, 234. [CrossRef]
- ¹⁰ Hernandez, M. A.; Torero, M. Market concentration and pricing behavior in the fertilizer industry: a global approach. *Agricultural Economics* **2013**, *44*, 723. [CrossRef]
- ¹¹ Yadav, R. S.; Singh, V.; Pal, S.; Meena, S. K.; Meena, V. S.; Sarma, B. K.; Singh, H. B.; Rakshit, A. Seed bio-priming of baby corn emerged as a viable strategy for reducing mineral fertilizer use and increasing productivity. *Scientia Horticulturae* **2018**, *241*, 93. [CrossRef]
- ¹² Embrapa. Visão 2030: o futuro da agricultura brasileira. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-publicacoes/-/publicacao/1090820/visao-2030-o-futuro-da-agricultura-brasileira>>. Acesso em: 13 agosto 2020. [Link]
- ¹³ Popławski, D.; Hoffmann, J.; Hoffmann, K. Effect of carbonate minerals on the thermal stability of fertilisers containing ammonium nitrate. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* **2016**, *124*, 1561. [CrossRef]
- ¹⁴ Han, Z.; Pasman, H. J.; Mannan, M. S. Extinguishing fires involving ammonium nitrate stock with water: Possible complications. *Journal of Fire Sciences* **2017**, *35*, 6, 457. [CrossRef]
- ¹⁵ Watts, D. B.; Runion, G. B.; Balkcom, K. S. Nitrogen fertilizer sources and tillage effects on cotton growth, yield, and fiber quality in a coastal plain soil. *Field Crops Research* **2017**, *201*, 184. [CrossRef]
- ¹⁶ Diaz, D.; Hahn, D. W. Raman spectroscopy for detection of ammonium nitrate as an explosive precursor used in improvised explosive devices. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2020**, *233*, 118204. [CrossRef]
- ¹⁷ Liliantis, T. B.; Mancuso, P. C. S. A aplicação de nitrato de amônio para o controle de odores em sistemas de coleta de esgotos sanitários. *Revista Brasileira de Ciências Ambientais* **2005**, *2*, 37. [Link]
- ¹⁸ Kaniewski, M.; Hoffmann, K.; Hoffmann, J. Influence of selected potassium salts on thermal stability of ammonium nitrate. *Thermochimica Acta* **2019**, *678*, 178313. [CrossRef]
- ¹⁹ Partington, J. R.; Jones, G. J.; Brownson, T. K. Production of ammonium nitrate, U.S. Patent n. 1330136, **1920**. [Link]
- ²⁰ Kiiski, H.; *Tese de Doutorado*, University of Helsinki, 2009. [Link]
- ²¹ Feld, W. Production of ammonium nitrate. U.S. Patent n. 839741, **1906**. [Link]
- ²² Weyer, H. Verfahren zur herstellung von ammoniumnitrat. D.E. Patent n. 254935, **11 1911**. [Link]
- ²³ Hulin, P. Perfectionnement à la préparation du nitrate d'ammonium. F.R. Patent n. 480150, **1916**. [Link]
- ²⁴ Naumann, E. Verfahren zur darstellung von ammoniumnitrat us ammoniumsulfat und nitriumnitrat. D.E. Patent n. 259995, **1911**. [Link]
- ²⁵ Freeth, F. A.; Cocksedge, H. E. Process of manufacturing of ammonium nitrate from ammonium sulfate and sodium nitrate, U.S. Patent n. 1051097, **1913**. [Link]
- ²⁶ Rivett, A. C. D. Improvements in and relating to the production of ammonium nitrate. G.B. Patent n. 131358, **1918**. [Link]
- ²⁷ Kirova-Yordanova, Z. Exergy-based estimation and comparison of urea and ammonium nitrate production efficiency and environmental impact. *Energy* **2017**, *140*, 158. [CrossRef]
- ²⁸ EPA - United States Environmental Protection Agency – 5th ed, Vol 1, chapter 8. [Link]
- ²⁹ Zhang, M.; Huang, G.; Liu, C.; Zhang, Y.; Chen, Z.; Wang, J. Distributions and origins of nitrate, nitrite, and ammonium in various aquifers in an urbanized coastal area, south China. *Journal of Hydrology* **2020**, *582*, 124528. [CrossRef]
- ³⁰ Li, Y.; Nwankwegu, A. S.; Huang, Y.; Norgbey, E.; Paerl, H. W. Evaluating the phytoplankton, nitrate, and ammonium interactions during summer bloom in tributary of a subtropical reservoir Kumud Acharya. *Journal of Environmental Management* **2020**, *271*, 110971. [CrossRef]
- ³¹ Mahmud, M. A. P.; Ejeian, F.; Azadi, S.; Myers, M.; Pejčić, B.; Abbassi, R.; Razmjou, A.; Asadnia, M. Recent progress in sensing nitrate, nitrite, phosphate, and ammonium in aquatic environment. *Chemosphere* **2020**, *259*, 127492. [CrossRef]
- ³² LEE, J. D. *Química inorgânica não tão concisa*. 5a ed., Blucher, 1999.
- ³³ Powlson, D. S.; Addiscott, T. M. *Nitrogênio em solos, nitratos*. Encyclopedia of soils in the environment **2005**, *21*. [CrossRef]
- ³⁴ Park, J. Y.; Yoo, Y. J. Biological nitrate removal in industrial wastewater treatment: which electron donor we can choose. *Applied Microbiology and Biotechnology* **2009**, *82*, 415. [CrossRef]

- ³⁵ Buchanan, J. R. Tratamento descentralizado de águas residuais. *Comprehensive Water Quality and Purification* **2014**, 3, 244. [CrossRef]
- ³⁶ EURLEX. Acesso a Europa Union law. Disponível em: <<https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:353:0001:1355:PT:PDF>>. Acesso em: 08 agosto 2020.
- ³⁷ Laboureur, D. M.; Han, Z.; Harding, B. Z.; Pineda, A.; Pittman, W. C.; Rosas, C.; Jiang, J.; Mannan, M. S. Case study and lessons learned from the ammonium nitrate explosion at the West Fertilizer facility. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 308, 164. [CrossRef]
- ³⁸ Chaturvedi, S.; Dave, P. N. Review on thermal decomposition of ammonium nitrate. *Journal of Energetic Materials* **2013**, 31, 1. [CrossRef]
- ³⁹ Videla, A. R.; Polanco, C.; Escalona, N. Phenomenological model of the effect of organic polymer addition on the control of ammonium nitrate caking. *Powder Technology* **2017**, 315, 114. [CrossRef]
- ⁴⁰ Vargeese, A. A.; Muralidharan, K.; Krishnamurthy, V. N. Thermal stability of habit modified ammonium nitrate: Insights from isoconversional kinetic analysis. *Thermochimica Acta* **2011**, 524, 165. [CrossRef]
- ⁴¹ Haynes, W. M.; *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 94th ed, CRC Press LLC: Boca Raton, 2013-2014. [Link]
- ⁴² Han, Z.; Sachdeva, S.; Papadaki, M. I.; Mannana, S. Effects of inhibitor and promoter mixtures on ammonium nitrate fertilizer explosion hazards. *Thermochimica Acta* **2016**, 624, 69. [CrossRef]
- ⁴³ Xia, R.; Wang, J.; Hanb, Z.; Lia, Z.; Mannan, M. S.; Wilhite, B. Mechanism study of ammonium nitrate decomposition with chloride impurity using experimental and molecular simulation approach. *Journal of Hazardous Materials* **2019**, 378, 120585. [CrossRef]
- ⁴⁴ Gezerman, A. O. A novel industrial-scale strategy to prevent degradation and caking of ammonium nitrate. *Heliyon* **2020**, 6, 03628. [CrossRef]
- ⁴⁵ Oluwoye, I.; Mosallanejad, S.; Soubans, G.; Altarawneh, M.; Gore, J.; Dlugogorski, B. Z. Thermal decomposition of ammonium nitrate on rust surface: Risk of low-temperature fire. *Fire Safety Journal* **2020**, 116, 103063. [CrossRef]
- ⁴⁶ Baraza, X.; Pey, A.; Giménez, J. The self-sustaining decomposition of ammonium nitrate fertiliser: Case study, Escombreras valley, Spain. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, 387, 121674. [CrossRef]
- ⁴⁷ Sítio da Imprensa Nacional. Disponível em: <<https://www.in.gov.br/web/dou/-/portaria-n-147-colog-de-21-de-novembro-de-2019-229121073>>. Acesso em: 20 outubro 2020.
- ⁴⁸ Babrauskas, V. Explosions of ammonium nitrate fertilizer in storage or transportation are preventable accidents. *Journal of Hazardous Materials* **2016**, 304, 134. [CrossRef]
- ⁴⁹ Gillis, S.; Ranganathan, S. Variables associated with the classification of ammonium nitrate – A literature review. *Fire Protection Research Foundation, Quincy: Fire Protection Research Foundation*, **2017**, 38. [Link]
- ⁵⁰ Baraza, X.; Pey, A.; Giménez, J. The self-sustaining decomposition of ammonium nitrate fertiliser: Case study, Escombreras valley, Spain. *Journal of Hazardous Materials* **2020**, 387, 121674. [CrossRef]
- ⁵¹ Sítio do governo de Santa Catarina. Disponível em <<https://www.sc.gov.br/noticias/temas/defesa-civil-e-bombeiros/perito-do-igp-explica-semelhancas-entre-explosao-em-beirute-e-incidente-em-sao-francisco-do-sul>>. Acesso em: 20 outubro 2020.
- ⁵² Sítio de notícias A Tribuna. Disponível em <<https://www.tribuna.com.br/2.713/inc%C3%AAndio-atinge-unidade-da-vale-fertilizantes-em-cubat%C3%A3o-1.15874>>. Acesso em: 20 outubro 2020.