

UNESP
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá

REDUÇÃO DO NIT. DE MONOETAN.
EM LAMAS EXPLOSIVAS

Guaratinguetá
1998



*"Redução do Nitrato de
Monoetanolamina em Lamas
Explosivas"*

VAGNER PINHEIRO CARINI

83



UNESP UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Campus de Guaratinguetá

**“REDUÇÃO DO NITRATO DE MONOETANOLAMINA
EM LAMAS EXPLOSIVAS”**

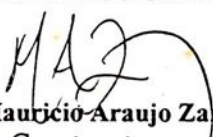
VAGNER PINHEIRO CARINI

CARO LEITOR NÃO
RISQUE O LIVRO

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA”

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

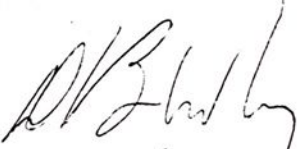
APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO


Prof. Dr. Maurício Araujo Zanardi
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:


Prof. Dr. JOÃO ANDRADE DE CARVALHO JÚNIOR
Orientador / Unesp-Feg


Prof. Dr. CARLOS DANIEL EBINUMA
Unesp-Feg


Prof. Dr. DEMÉTRIO BASTOS NETTO
INPE

356

T662.1/.4 (043)
C277v

356

Fevereiro de 1998

FACULDADE DE ENGENHARIA
DE GUARATINGUETÁ
BIBLIOTECA

DADOS CURRICULARES

VAGNER PINHEIRO CARINI

NASCIMENTO	7.12.1957 - SÃO PAULO/SP
FILIAÇÃO	Waldemar Carini Terezinha Pinheiro Carini
1976/1979	Curso de Formação Academia Militar das Agulhas Negras
1985/1987	Curso de Graduação Instituto Militar de Engenharia
1988/1991	Membro do grupo de pesquisa para a produção de grafite de alta densidade e alta pureza (Centro Tecnológico do Exército - RJ) Professor Auxiliar do Departamento de Química das Faculdades Reunidas Nuno Lisboa - RJ
1991/1997	Chefe de Produção de explosivos para fins militares e civis - Fábrica Presidente Vargas - IMBEL - Piquete/SP
1997/1998	Gerente Industrial - Fábrica Presidente Vargas - IMBEL - Piquete/SP

À minha esposa Regina Célia pela compreensão.

Aos meus filhos Vagner e Vinicius pela minha ausência.

Aos meus pais Waldemar e Terezinha pela minha educação.



AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho jamais seria possível sem a cooperação espontânea de várias pessoas. Nossa manifestação de gratidão a todas que colaboraram e em particular:

ao ex-superintendente da Fábrica Presidente Vargas (Eng. Orozimbo da Costa Filho) por autorizar fazer este curso em tempo parcial;

aos professores do Departamento de Energia e Matemática da FEG pela forma impecável com que nos transmitiram seus conhecimentos;

ao Eng. José Henrique de Faria, Gerente do Departamento de Engenharia e Qualidade da FPV, pela colocação dos meios para realização dos trabalhos experimentais;

aos servidores do Departamento de Engenharia e Qualidade (Cap Alves Eng. Fábio, Venâncio, Pedro, Gregório, Osires e Luiz Antônio) pela dedicação e presteza no atendimento da realização dos trabalhos experimentais e testes balísticos;

aos servidores da Unidade de Fabricação de Lamas e em especial ao Mestre Roberto Pereira Chaves que pela suas idéias e entusiasmo colaborou de forma decisiva para o sucesso desta dissertação;

ao amigo e companheiro de curso, Ten Cel Alaor Gomes Martho Júnior, pelo incentivo nos momentos mais difíceis;

ao Prof. João Andrade de Carvalho Júnior pela maneira simples e eficiente com que orientou este trabalho sendo este fator imprescindível para os bons resultados alcançados.



“Se a minha teoria da relatividade
tiver êxito, a Alemanha dirá que sou
alemão e a França, por sua vez, que
sou cidadão do mundo. Se a minha
teoria, porém, falhar, a França dirá
que sou alemão e a Alemanha que
sou judeu.”

Albert Einstein
(1879-1955)



SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	9
LISTA DE TABELAS	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	11
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 História do desenvolvimento dos explosivos	16
1.2 Lamas explosivas	17
1.3 Objetivos da dissertação	18
2 NOÇÕES GERAIS SOBRE EXPLOSIVOS	21
2.1 Definição	21
2.2 Classificação dos explosivos	21
2.3 Características dos explosivos	23
3 O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE LAMAS EXPLOSIVAS	29
3.1 Matérias-primas	29
3.2 Processo de fabricação	35
4 DESCRIÇÃO DOS TESTES BALÍSTICOS	38
4.1 Teste do bloco de Trauzl	38
4.2 Medida da velocidade de detonação	39
5 DESENVOLVIMENTO DOS TRABALHOS EXPERIMENTAIS	41
5.1 Primeira fase - Redução do teor de NMEA de 36% para 24%	42
5.2 Segunda fase - Redução do teor de NMEA para 17%	46
5.3 Terceira fase - Aplicação da técnica de Projeto de Experimentos	49
6 A TEORIA TERMOHIDRODINÂMICA APLICADA A EXPLOSIVOS CONDENSADOS	70
6.1 Determinação do calor de detonação do explosivo	72
6.2 Cálculo da temperatura de detonação do explosivo	79
6.3 Levantamento da curva $\alpha(v_2) \times v_2$ e cálculo da velocidade e pressão de	

detonação	79
6.4 Descrição sumária do programa para cálculos de propriedades termohidrodinâmicas	81
6.5 Resultados e discussões	82
7 CONCLUSÕES	88
APÊNDICE A - Afinidade entre dinamite lama e TNT	90
APÊNDICE B - Resumo da teoria de Projeto de Experimentos	92
APÊNDICE C - A teoria termohidrodinâmica	104
APÊNDICE D - Tabela D.1 - Densidade x Fugacidade	109
APÊNDICE D - Tabela D.2 - Capacidades caloríficas	109
APÊNDICE E - Tabela E.1 - Constantes para cálculos de fugacidades	110
APÊNDICE F - Programa para cálculo das propriedades dos explosivos	112
REFERÊNCIAS	129

LISTA DE FIGURAS

Figura	1.1 - Valor relativo do NMEA em relação a outras matérias-primas	20
Figura	2.1 - Desmonte de uma bancada utilizando pólvora negra	26
Figura	2.2 - Desmonte de uma bancada utilizando alto explosivo	26
Figura	2.3 - Arranjo de cargas explosivas no teste “gap”	28
Figura	3.1 - Fluxograma de fabricação de lamas explosivas	36
Figura	3.2 - Lama explosiva encartuchada em filme de polietileno	37
Figura	4.1 - Desenho esquemático do bloco de Trauzl	39
Figura	4.2 - Desenho esquemático do teste de velocidade de detonação	40
Figura	5.1 - Balanço de oxigênio em relação ao teor de NMEA	43
Figura	5.2 - Representação geométrica dos três fatores utilizados na nova composição da lama	57
Figura	5.3 - Distribuição normal dos resíduos	68
Figura	6.1 - Curva $\alpha(v_2) \times v_2$	80
Figura	a.1 - Aparelhagem dos experimentos com TNT	91
Figura	b.2 (a) - Representação do espaço geométrico para duas variáveis dependentes e duas independentes	97
Figura	b.2 (b) - Representação gráfica da variação das propriedades de uma mistura com sua composição	97
Figura	b.3 (a) - Representação do espaço geométrico de três variáveis dependentes e três independentes	97
Figura	b.3 (b) - Uma superfície de resposta para três componentes	98
Figura	b.3 (c) - Curvas de níveis da superfície de resposta	98
Figura	b.4 - Resposta como função da concentração de um dos componentes da mistura	99
Figura	c.1 - Representação das velocidades no problema da detonação	104
Figura	c.2 - Curva Hugoniot	107

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 - Resultados teóricos comparativos com a formulação padrão	43
Tabela 5.2 - Custos dos produtos e formulações com redução do teor de NMEA até 24% (fase inicial dos experimentos)	44
Tabela 5.3 - Resultados teóricos comparativos entre o padrão e os experimentos da primeira fase	44
Tabela 5.4 - Resultados experimentais comparativos entre o padrão e os diversos experimentos	45
Tabela 5.5 - Custos dos produtos com redução do teor de NMEA até 17% (segunda fase dos experimentos)	46
Tabela 5.6 - Resultados teóricos comparativos entre o padrão e os experimentos da segunda fase	47
Tabela 5.7 - Resultados obtidos nos experimentos da segunda fase	47
Tabela 5.8 - Matriz do Projeto de Experimentos (terceira fase)	58
Tabela 5.9 - Resultados teóricos do Projeto de Experimentos	58
Tabela 5.10 - Resultados balísticos do Projeto de Experimentos	59
Tabela 5.11 - Resultados médios balísticos do Projeto de Experimentos	61
Tabela 5.12 - Coeficientes e erros das modelagens para VOD e Bloco	67
Tabela 6.1 - Propriedades dos explosivos (primeira fase)	83
Tabela 6.2 - Propriedades dos explosivos (segunda fase)	84
Tabela 6.3 - Propriedades dos explosivos (terceira fase)	85
Tabela 6.4 - Propriedades dos explosivos (dados de literatura)	86
Tabela D.1 - Relação entre densidade e fugacidade	109
Tabela D.2 - Capacidades caloríficas a volume constante	109
Tabela E.1 - Constantes para cálculos de fugacidades	110

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

β	constante adimensional
β_i	parâmetro de um modelo estatístico
α	covolume (l/kg)
ρ	densidade (kg/m ³ ; g/cm ³)
Δ	densidade de carregamento (kgf/l; N/m ³)
γ	relação de calores específicos
v	volume específico (m ³ /kg; l/kg)
σ^2	variância populacional
ΔH	variação de entalpia (cal/mol; cal/g; kJ/kg)
v_i	número de graus de liberdade
$v_{i,j}$	número de moles
γ_j	número de moles
$\mu_{j,k}$	número de átomos do k-ésimo elemento na j-ésima molécula
Δu	velocidade de partícula (m/s)
a. C.	antes de Cristo
A.D.	Anno Domini
ANFO	ammonium nitrate fuel oil
aq	meio aquoso
$b_{i,j,k}^*$	parâmetros do modelo de regressão
BO	balanço de oxigênio
c	velocidade do som (m/s)
C ₂ H ₂	acetileno
Ca(NO ₃)	nitrato de cálcio
cal	caloria
CaO	óxido de cálcio (cal)
CaSO ₄	sulfato de cálcio

CHONNaSCaFeMg	carbono-hidrogênio-oxigênio-nitrogênio-sódio-enxofre-cálcio-ferro-magnésio
c_i	proporção mássica (%)
cm	centímetro
CNTP	condições normais de temperatura e pressão
CO	monóxido de carbono
$Cov(x,y)$	covariância
c_p	calor específico molar a pressão constante (cal/mol*K)
c_v	calor específico molar a volume constante (cal/mol*K)
d	distância
D	velocidade de detonação (m/s)
DEQ	Departamento de Engenharia e Qualidade
dm	decímetro
e	energia interna (cal/mol)
e_i	resíduo de um modelo de regressão
F	distribuição F; fugacidade total
f	força (m; dm); fugacidade parcial;
Fe_2O_3	óxido de ferro
FeS_2	sulfeto de ferro
FPV	Fábrica Presidente Vargas
g	grama; gás
h	entalpia específica (cal/mol)
H_2	hidrogênio
HgS	sulfeto de mercúrio
IMBEL	Indústria de Material Bélico do Brasil
J	Joule
k	quilo; constante de equilíbrio
K	Kelvin
kg	quilograma
l	litro

LOX	liquid oxygen (explosivo a base de carvão ativado e oxigênio líquido)
M	mega; número de Mach
m	metro
M.V.A.	massa volumétrica aparente (kg/m^3 ; g/cm^3)
MgO	óxido de magnésio
mm	milímetro
mol	molécula grama
MQ_r	média quadrática dos resíduos
MQ_R	média quadrática segundo à regressão
n	número de observações; número de moles
N	Newton
Na_2CO_3	carbonato de sódio
Na_2O	óxido de sódio
Na_2SO_3	sulfito de sódio
Na_2SO_4	sulfato de sódio
NaNO_3	nitrato de sódio
NC	nitrato de cálcio; nitrocelulose
NDEA	nitrato de dietanolamina
NH_3	amônia
NH_4NO_3	nitrato de amônio
NMEA	nitrato de monoetanolamina
NO	óxido nitroso
NO_2	dióxido de nitrogênio
Nr	número
O_2	oxigênio
$^{\circ}\text{C}$	graus Celsius
OH-C-C-NH_2	monoetanolamina
$\text{OH-C-C-NH}^3+\text{NO}_3^-$	nitrato de monoetanolamina
p	parâmetros estimados
p	pressão (Pa)

Pa	Pascal
PbS	sulfeto de chumbo
PbSO ₄	sulfato de chumbo
PETN	pentaeritritoltetranitrato (nitropenta)
q (Q)	calor de detonação (cal/g; cal/mol)
R	constante universal dos gases (cal/mol*K)
RDX	ciclotrimetilenotrinitroamina (hexogênio)
s	entropia (cal/mol*K)
S	enxofre
SANFO	sodium and ammonium nitrate fuel oil
SBR	borracha sintética (estireno + butadieno)
SO ₂	dióxido de enxofre
SQ _R	soma quadrática devido à regressão
SQ _r	soma quadrática residual
SQ _T	soma quadrática em torno da média
T	temperatura (escala K)
TNT	trinitrotolueno (trotil)
u _i	velocidade (m/s)
V(x)	variância amostral (s ²)
VOD	velocidade da onda de detonação (m/s)
x _i	quantidade (%); variável independente para equação de equilíbrio
Y	média amostral
y _i	resposta de uma equação de regressão; variável dependente para equação de equilíbrio
Y _i	valor experimental de uma variável de interesse
ZnS	sulfeto de zinco

CARINI, V. P. Redução do nitrato de monoetanolamina nas lamas explosivas. Guaratinguetá, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

RESUMO

Esta dissertação tem como objetivo principal a redução do teor de nitrato de monoetanolamina (NMEA) em explosivos de terceira geração, conhecidos como lamas. Outro objetivo é o desenvolvimento de um programa de computador para calcular as propriedades dos explosivos com base na teoria termohidrodinâmica. Em oito seções, é apresentado um resumo histórico do desenvolvimento dos explosivos em nível mundial; são definidos os objetivos a serem alcançados cuja compreensão é ilustrada com um gráfico comparativo do custo do NMEA em relação a outras matérias-primas utilizadas na produção da lama padrão. Na descrição do processo de fabricação de lamas em laboratório, são citadas as principais características das matéria-primas para um melhor entendimento da função de cada uma delas na composição do produto. Os testes balísticos de medida de velocidade e força relativa são descritos para se entender o modo de avaliar o desempenho dos explosivos. Os trabalhos experimentais foram desenvolvidos em três fases, sendo que na última foi utilizada a técnica de Projeto de Experimentos e os resultados foram analisados utilizando técnicas estatísticas de Análise de Variância (ANOVA). No desenvolvimento do programa de computador para os cálculos das propriedades dos explosivos, cuja teoria utilizada foi a termohidrodinâmica, usou-se para a resolução das equações, o algoritmo de Gauss-Jordan e o método de Newton-Raphson. Os objetivos propostos foram alcançados e uma das formulações desenvolvidas nos trabalhos experimentais está sendo fabricada em escala industrial com boa aceitação pelo mercado de explosivos, pois além de ter sido mantida a performance e qualidade do produto, conseguiu-se uma redução de 10% nos custos das matérias-primas em relação à lama padrão.

Palavras-chave: análise de variância (ANOVA); lamas explosivas; nitrato de monoetanolamina (NMEA); projetos de experimentos; termohidrodinâmica.

CARINI, V. P.; Redution of the monoethalonamine nitrate in the slurries. Guaratinguetá, 1998. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho".

ABSTRACT

This scientific work has as its principal objective the reduction of the presence of the monoethalonamine nitrate (NMEA) in third generation explosives, known as slurries. Another objective is the development of a computer program to calculate the properties of the explosives based in the thermohydrodynamic theory. In eight sections is presented a historical summary of the development of the explosives around the world; the objectives to be reached are defined and its understanding is illustrated with a comparative graphic of the NMEA's cost in relation the others raws materials used in the production of the standard slurry. In the description of the manufacture of slurries in laboratory, the most importants caracteristics of the raws materials are quoted to a best understanding of the function of each one in the product composition. The ballistics tests of measure of wave speed and relative strength are described to be understood the manner of to evaluete the performance of the explosives. The experiments were developed in three stages and in the last one it was used the technique of experimental designs. The results were analysed by using statistic techniques of analyse of variance (ANOVA). In the development of computer program to calculate of the properties of the explosives, in wich was used thermohydrodynamica theory, to the solve the equations was used Gauss-Jordan's alghoritm and Newton-Raphson's method. The proposals objectives were reached and one formulation developed in the experiments has been manufactured in industrial scale with a good acceptance by the clients of explosives.

Keywords: analyse of variance (ANOVA); slurries; monoethalonamine nitrate (NMEA); experimental designs; thermohydrodynamic; explosives.



1 INTRODUÇÃO

1.1 História do desenvolvimento dos explosivos

Os explosivos modernos, empregados tanto na área militar como no meio civil, são os resultados de uma evolução gradual desde os tempos pré-históricos. Há indícios do uso do fogo pelos homens das cavernas para afastar animais e inimigos. Dos tempos bíblicos^[5], há relatos do uso de óleo queimado e esferas incendiárias no ataque e defesa de cidades fortificadas. Provavelmente essas bolas de fogo consistiam de resinas misturadas com palha. Em 1424 a.C., os espartanos empregaram com sucesso o lançamento de potes em chamas, que continham piche, carvão e enxofre.

Composições incendiárias de piche, enxofre, linho e resinas vegetais foram usadas nas guerras troianas em torno de 360 A.D.^[5]. Séculos mais tarde, os romanos usaram materiais similares em bombas incendiárias, as quais eram lançadas sobre os muros das cidades a serem conquistadas.

Dessas misturas incendiárias, a mais famosa foi o “greek fire”^[5], a qual foi preparada por Kallinikos, de Heliópolis, na Síria, para poder a frota bizantina defender a marinha do califado em 668 A.D.. A fórmula exata do “greek fire” é desconhecida. Acredita-se ser uma mistura de enxofre, nafta, piche, resina e cal viva, a qual se iniciava violentamente quando entrava em contato com a água.

No século XIII, houve um avanço considerável na arte dos explosivos, com a descoberta da pólvora negra. Autores divergem sobre a origem da mesma, creditando a descoberta a chineses, árabes e hindus. Em 1249, Roger Bacon, um monge inglês, registrou uma fórmula para pólvora negra: salitre (7 partes), carvão (4 partes) e enxofre (4 partes)^[5]. Embora Bacon não tenha sido o inventor da pólvora negra, foi o primeiro a realizar experimentos científicos com esse explosivo.

Sem dúvida, a pólvora negra foi o primeiro explosivo inventado pelo homem. A partir de 1600, ela começou a ser usada em minerações e demolições de rochas. Até a metade do século XIX, ela foi o único explosivo a ser usado como carga de ruptura. O túnel Frejus, um caminho subterrâneo de 12.000 m construído através dos Alpes entre os anos de 1857 e 1871, usou somente a pólvora negra, o que representou o ponto alto da aplicação do explosivo na Europa^[2].

Por volta de 1847, um químico italiano chamado Ascanio Sobrero descobriu a nitroglicerina^[2]. Por causa da grande sensibilidade a leves choques, seu uso comercial só foi possível com a invenção da dinamite e da “gelatina blasting”.

A invenção da dinamite por Nobel em 1867 permitiu a substituição gradual da pólvora negra nos trabalhos de mineração. Surgiram produtos de diferentes composições químicas obtendo velocidades de reação entre 1.800 e 8.000 m/s. Para fins de comparação, a velocidade de reação da pólvora negra situa-se na faixa de 600 m/s.

A partir de 1955, foi desenvolvida por Cook e Farnham uma nova geração de explosivos conhecidos como lamas (“slurries”). Basicamente, era uma mistura de sais oxidantes, combustível sólido sensibilizante e água. Em 1970, foi descoberta nos Estados Unidos e na Suécia uma emulsão explosiva constituída por gotículas de nitrato de amônio envolvidas por uma fase contínua de combustível.

1.2 Lamas explosivas

As lamas explosivas foram desenvolvidas nos Estados Unidos por Cook e Farnham e testadas na Iron Ore Company^[13]. No Canadá em 1957, foram rapidamente aceitas em trabalhos a céu aberto.



A composição original^[13] desse explosivo era 25% de TNT em escamas, 55% de NH_4NO_3 e 20% de água adicionada juntamente com um agente espessante (“guar gum”). Em alguns casos, os 55% de NH_4NO_3 eram substituídos por 35 a 45% de NH_4NO_3 e 10 a 20% de NaNO_3 . Algumas outras formulações foram surgindo, passando-se a usar alumínio em pó como elemento combustível e sensibilizante juntamente com o TNT.

Alguns anos mais tarde, a DuPont lançou no mercado a linha de lamas TOVEX. Este explosivo usava como agente combustível o nitrato de monometilamina. Por apresentar excelente desempenho e possuir condições seguras de fabricação e manuseio e de resistência à água, teve aceitação mundial, sendo comercializado até os dias atuais.

No Brasil, a Indústria de Material Bélico lançou no mercado a sua linha de lamas BELMEX que usa como agente combustível o nitrato de monoetanolamina (NMEA). Este produto tem uma boa aceitação em nível nacional, concorrendo em igualdade com os similares no mercado, inclusive com os explosivos de quarta geração que são as emulsões explosivas.

1.3 Objetivos da dissertação

Nos dias atuais, com a globalização do mercado, para uma empresa sobreviver, ela tem que produzir com qualidade e a baixos custos. O cliente do presente é muito mais exigente do que o cliente de 20 anos atrás. Se um produto não satisfizer suas expectativas, ele não o adquire, passando a comprar de um concorrente.

Como foi citado no item anterior, a lama explosiva é um dos produtos de linha da IMBEL. Este explosivo é extensamente utilizado em minerações a céu aberto, pedreiras, construção civil, etc. Um dos problemas que a empresa enfrenta é o alto custo de seus produtos e tem como objetivo permanente a redução dos



custos de seus produtos, mantendo a qualidade, podendo, assim, buscar a satisfação de seus clientes, tornando-se competitiva e eficiente.

Duas fórmulas muito comentadas nos diversos cursos de qualidade que são ministrados pelo país são as seguintes:

$$\text{PREÇO} = \text{CUSTO} + \text{LUCRO} \quad (a)$$

$$\text{LUCRO} = \text{PREÇO} - \text{CUSTO} \quad (b)$$

Estas duas fórmulas, apesar de uma semelhança matemática, têm um significado estratégico bem diferente. A empresa que trabalha com a fórmula (a), faz o levantamento do custo de seu produto a ser vendido, estabelece um lucro (10%, 20%, etc.) e quantifica o preço final que deverá chegar ao cliente. Esta forma de gerenciamento foi muito usada no passado, onde a concorrência não era tão marcante quanto os dias atuais. Hoje não se pode mais pensar como há 20 anos atrás. Para sobreviver, é necessário se adaptar às novas tendências de mercado. Quem estabelece o preço não é mais aquele que produz mas aquele que compra. Isto quer dizer que o preço é fixo e a única forma da empresa aumentar seus lucros é reduzir a variável custo, que de maneira simples, é a forma de gerenciamento empresarial implícita na fórmula (b).

O projeto proposto investigou a possibilidade de reduzir a matéria-prima de maior custo na fabricação das lamas explosivas, no caso o nitrato de monoetanolamina (NMEA), onde este composto poderia ser simplesmente reduzido ou substituído, em parte, por outro de menor custo, como por exemplo o óleo diesel, óleo mineral, ceras, enxofre, etc. A figura 1.1 mostra um gráfico comparativo do custo deste combustível com as demais matérias-primas. Observando esta figura, verifica-se que o combustível da lama explosiva representa aproximadamente 70% do custo total das matérias-primas usadas em sua

fabricação. Pôde-se concluir, a princípio, que a substituição parcial ou total deste combustível acarretaria numa redução significativa no custo final do produto.

No desenvolvimento dos trabalhos experimentais usou-se a técnica de planejamento de experimentos, cuja principal finalidade foi a redução do número de experiências a serem realizadas, obtendo assim, um melhor aproveitamento do tempo disponível para realização destes trabalhos e conseqüentemente uma redução do custo.

Para completar a dissertação, estudou-se a teoria termohidrodinâmica para explosivos condensados permitindo desta maneira estimar teoricamente as principais características dos explosivos.

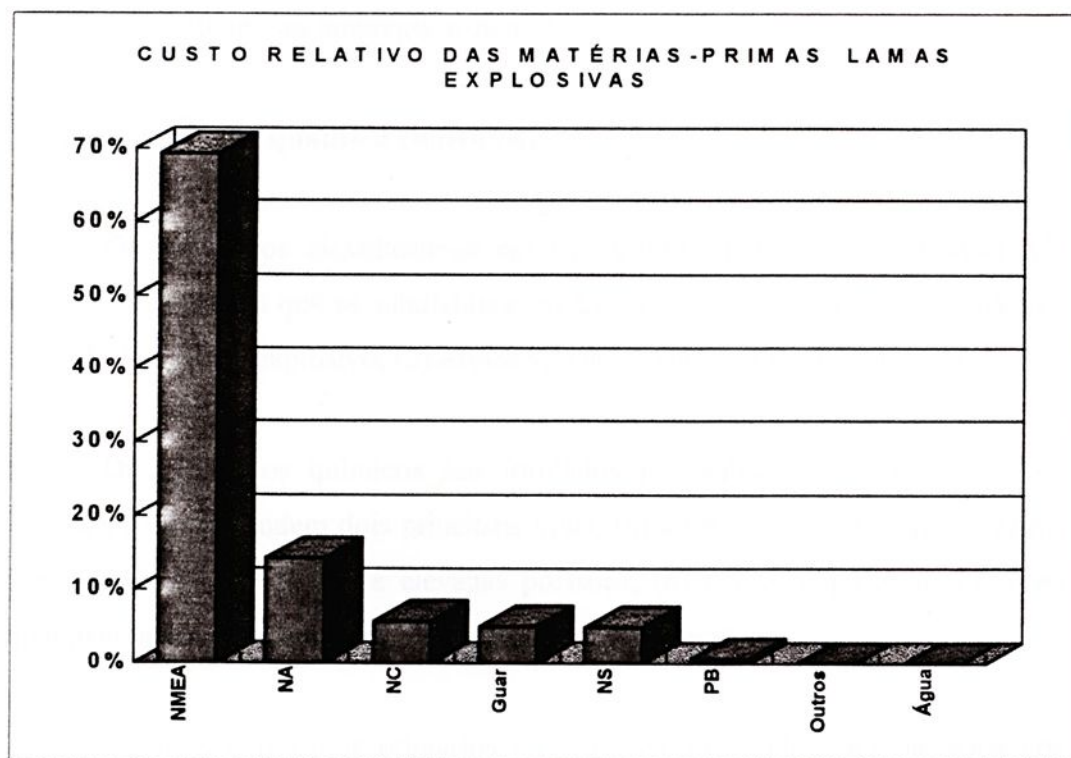


Figura 1.1 - Valor relativo do NMEA em relação a outras matérias-primas.

Dados obtidos na Fábrica Presidente Vargas (Filial IMBEL)

2 NOÇÕES GERAIS SOBRE EXPLOSIVOS

2.1 Definição de explosivo

Explosivos são substâncias químicas que se transformam com muita rapidez em gases, desenvolvendo pressões capazes de produzir trabalho. Para que uma substância tenha caráter explosivo, é necessário que esta possua uma certa sensibilidade a uma pequena quantidade de energia, suficiente para sua transformação.

2.2 Classificação dos explosivos

Pode-se classificar os explosivos em três grandes grupos: quanto à constituição, quanto ao emprego, e quanto ao estado físico.

2.2.1 Classificação quanto à constituição

Os explosivos classificam-se em três grupos quanto à constituição: (1) explosivos químicos que se subdividem em alto explosivo primário, alto explosivo secundário e baixo explosivo; (2) explosivos mecânicos; e (3) explosivos mistos.

Os explosivos químicos são formados por substâncias orgânicas e ou minerais e compreendem dois principais tipos: (a) altos explosivos, caracterizados por altas taxas de reações e elevadas pressões; (b) baixos explosivos, os quais queimam mais lentamente e desenvolvem menores pressões.

Os altos explosivos primários são aqueles que podem ser iniciados por simples ignição de uma fagulha, chama, impacto e outras fontes de calor. Os altos explosivos secundários são aqueles que, para serem iniciados, exigem o uso de detonadores e freqüentemente “booster”. Detonadores são dispositivos que contêm um explosivo primário como elemento essencial, utilizados para iniciar um

explosivo secundário ou um “booster”. “Booster” é um alto explosivo secundário que reforça a onda de detonação de um explosivo primário. Sua finalidade é iniciar explosivos de baixa sensibilidade.

Os baixos explosivos são aqueles iniciados por um ignitor, chama, fagulha ou por agentes primários similares.

Explosivos mecânicos^[4] pode-se citar como exemplo o CARDOX usado em minas de carvão. Trata-se de uma cápsula de material duro, equipada com um disco de ruptura e enchida com dióxido de carbono. No interior da cápsula, há um elemento de aquecimento que quando entra em chama aumenta a pressão interna até a ruptura, liberando gases para execução de um trabalho.

Explosivos mistos são aqueles cuja constituição é uma mistura física de vários explosivos ou de explosivos com outras substâncias químicas [exemplos: amatol ($\text{TNT} + \text{NH}_4\text{NO}_3$), tetritol (tetritil + TNT)].

2.2.2 Classificação quanto ao emprego

Quanto ao emprego, os explosivos são classificados em três classes distintas: (1) explosivos de ruptura; (2) propelentes e (3) iniciadores.

Explosivos de ruptura são aqueles destinados à produção de um trabalho de destruição pela ação da força viva de seus gases produzidas em sua transformação [exemplos: trotil (TNT) e dinamites].

Propelentes são explosivos que têm por finalidade produzir um efeito balístico (exemplos: pólvora base simples e pólvora base dupla).

Iniciadores são explosivos que têm por finalidade provocar a transformação de outros explosivos. Sua transformação única é a detonação. O impulso inicial é a



chama ou choque. Fulminato de mercúrio, azida de chumbo, estifinato de chumbo e diazonitrofenol são exemplos de iniciadores.

2.2.3 Classificação quanto ao estado físico

Quanto ao estado físico, os explosivos são classificados em: (1) sólidos (exemplos: TNT, azida de prata, azida de chumbo), (2) líquidos (exemplos: LOX, que consiste de materiais combustíveis impregnados com oxigênio líquido, e nitroglicerina) e (3) gasosos (exemplos: misturas de H_2 e O_2 , C_2H_2 e O_2 , etc.).

Os explosivos podem também ser classificados como: - explosivos de primeira geração (nitroglicerizados); de segunda geração (ANFO); de terceira geração (lamas) e quarta geração (emulsões). Esta é uma classificação muito utilizada pelos usuários de explosivos de emprego civil.

2.3 Características dos explosivos

Os explosivos são utilizados em diferentes condições de trabalho e, portanto, para cada aplicação devem possuir características apropriadas. Um explosivo cuja utilização é o desmonte de uma bancada a céu aberto deverá ter propriedades diferentes daquele que irá ser empregado numa mina subterrânea. Outro parâmetro é se ele será utilizado em condições seca ou molhada, se o mesmo destina-se como carga de coluna ou como carga de fundo.

A fim de poder selecionar o explosivo mais adequado a cada proposta de emprego, certas características devem ser analisadas, dentre as quais pode-se relacionar: calor de explosão, velocidade de detonação, densidade, volume gasoso, covolume, força, pressão, balanço de oxigênio, estabilidade de detonação, sensibilidade à iniciação.



Calor de detonação é a quantidade de energia liberada durante uma explosão, supondo-se uma reação ideal e completa. Esta pode ser deduzida indiretamente ou medida diretamente por meio de um calorímetro. É expressa em unidades térmicas (kcal/kg) ou em unidades mecânicas (MJ/kg).

Velocidade de detonação^[2] é a velocidade pela qual a onda de choque propaga-se na massa do explosivo. Os explosivos comerciais têm velocidade que variam entre 1.800 a 8.000 m/s. Esta característica é muito importante, principalmente quando se deseja obter uma boa fragmentação da rocha. As figuras 2.1 e 2.2^[2] mostram bem a diferença da fragmentação da rocha quando se utilizam uma pólvora negra como explosivo de ruptura, cuja velocidade de detonação está na ordem de 600 m/s, e um alto explosivo, cuja velocidade está acima de 1800 m/s.

Densidade^[2] é a razão entre a massa e o volume do explosivo e é expresso em kg/m^3 . Um outro conceito muito utilizado, principalmente em explosivos porosos e granulados, é o de massa volumétrica aparente (M.V.A.), que também é expresso nas mesmas unidades. Um explosivo comercial com alta densidade é ideal para uso em cargas de fundo e furos de pequenos diâmetros, enquanto um explosivo de baixa densidade é recomendado para uso em cargas de coluna e furos de grandes diâmetros.

Volume gasoso é o volume de gases produzido pela decomposição de um explosivo nas CNTP. É uma propriedade importante que determina a capacidade de arremesso num desmonte de rocha. Para esta determinação, admite-se que, reduzidas às CNTP, todos os gases são considerados como perfeitos, tendo o mesmo volume molar de 22,4 l.

Covolume é o menor volume que uma substância pode ocupar. No caso dos gases, o covolume pode ser definido como o volume que se obtém quando o mesmo é submetido a uma pressão infinita. No caso dos explosivos, seu covolume



pode ser admitido como sendo igual a nove, oito ou sete décimos de milésimo do seu volume gasoso^[9].

Chama-se força^[2] a pressão desenvolvida pelos gases da queima de 1.000 kg de explosivo em um vaso fechado, de capacidade igual a 1 m³, considerando que os gases obedeçam as leis de Mariotte e Gay-Lussac^[4]. Pode-se calcular a força de um explosivo pela equação

$$f = v \cdot p_o \cdot T/T_o, \quad (2.1)$$

onde f é a força em Pa.m³/N ou m, v o volume específico em m³/N, p_o é a pressão atmosférica em kPa, T_o igual a 273,15 K e T a temperatura de explosão em K. Esta característica pode ser tradicionalmente medida em dm.

Pressão de um explosivo é a pressão máxima desenvolvida pelos gases originados pela reação explosiva, sendo expressa em MPa. Partindo da equação de estado dos gases perfeitos, pode-se obter uma equação para se calcular a pressão máxima desenvolvida por 1 kg de explosivo por ocasião de sua detonação:

$$p = f \cdot \Delta / (1 - \alpha \cdot \Delta), \quad (2.2)$$

As letras Δ e α expressam a densidade de carregamento num recipiente fechado respectivamente, em N/m³ e o covolume dos gases em m³/N.

Outra forma de se avaliar a pressão de detonação a partir da teoria termohidrodinâmica^[4] é dada pela seguinte fórmula:

$$p = 2,5 \cdot 10^{-5} \cdot \rho_1 \cdot D^2, \quad (2.3)$$

onde ρ_1 é a densidade inicial do explosivo, em kg/m^3 , e D a velocidade da onda de detonação em m/s .

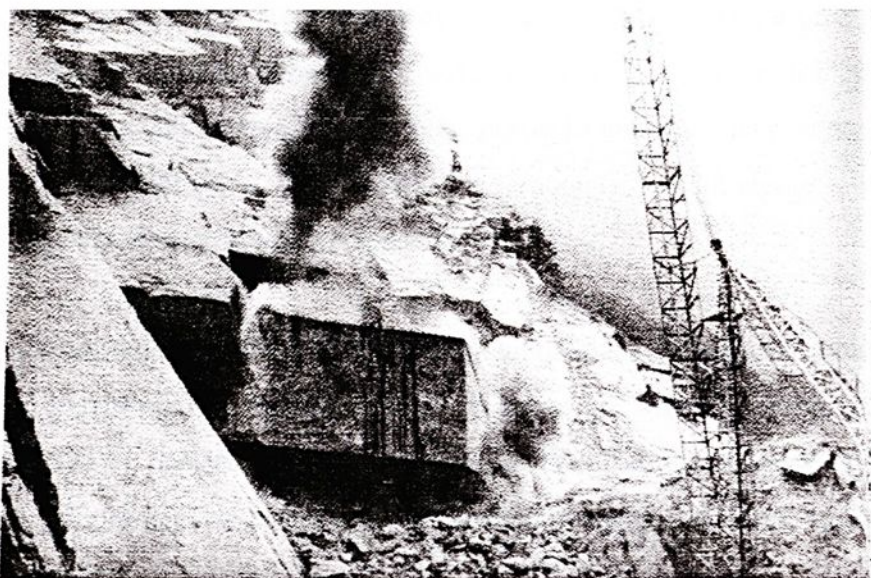


Figura 2.1 - Desmonte de uma bancada utilizando pólvora negra.

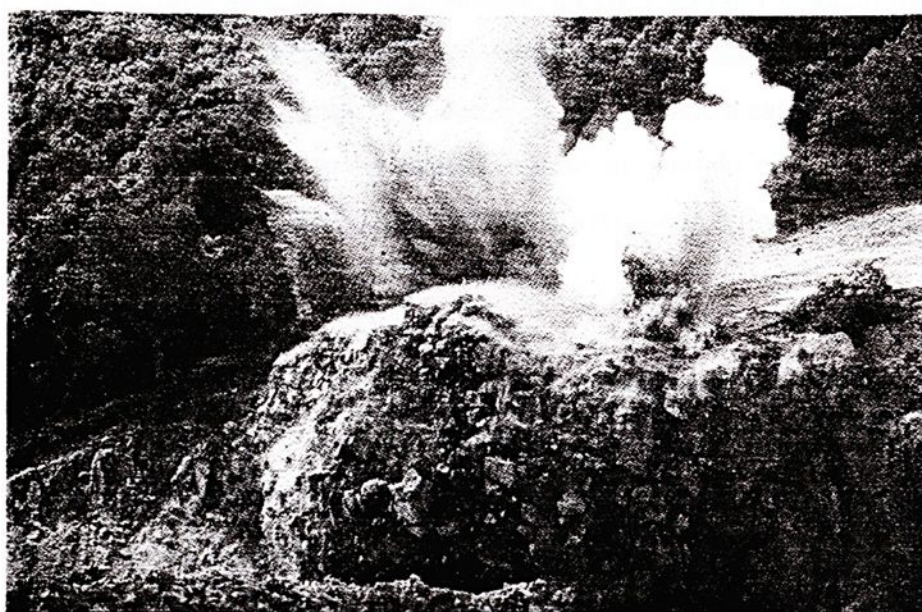


Figura 2.2 - Desmonte de uma bancada utilizando um alto explosivo.

O balanço de oxigênio é dado pela quantidade de oxigênio necessário para reação de combustão estequiométrica. Esta característica deve ser considerada principalmente em aplicações subterrâneas. Um excesso de oxigênio no explosivo (balanço positivo) pode formar óxidos de nitrogênio (NO e NO₂) e uma escassez (balanço negativo) pode formar monóxido de carbono (CO). Estes gases são tóxicos e a exposição a eles pode ser fatal, podendo inclusive ocorrer detonações secundárias. Em operações a céu aberto eles raramente causam algum problema e são rapidamente dispersos após a detonação.

A sensibilidade a iniciação é a susceptibilidade de um explosivo iniciar uma detonação recebendo um impulso externo tal como um impacto, chama ou atrito. Pode-se defini-la também como a energia mínima necessária para iniciar um explosivo. Na prática, usa-se um dispositivo chamado detonador para se obter esta energia.

A referência para estes detonadores é feita pela escala de Sellier-Bellot^[10], que consiste de uma série de 10 detonadores, do Nr 1 ao Nr 10, sendo que cada um corresponde a uma certa quantidade de explosivo. A maioria dos explosivos encontrados no mercado é sensível ao detonador Nr 8, onde a carga corresponde a 2 g de fulminato de mercúrio. O ANFO (nitrato de amônio mais óleo diesel) é melhor iniciado por um detonador Nr 10, que corresponde a uma carga de 3 g de fulminato de mercúrio.

Sensibilidade “gap”^[2] é a capacidade de transmissão da detonação de um cartucho para outro dentro de uma certa distância. O teste usado para determinar esta capacidade é chamado de “gap” teste. A medição é feita colocando-se dois cartuchos coaxialmente sobre um leito de areia (ver a figura 2.3) e por uma série de testes determina-se a máxima distância sobre a qual a explosão do cartucho iniciador causará a detonação do outro.



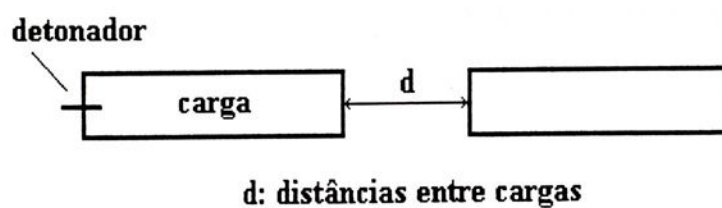


Figura 2.3 - Arranjo de cargas explosivas no teste "gap".

3 O PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE LAMAS EXPLOSIVAS

3.1 Matérias-primas

Antes de descrever o processo de fabricação, será apresentada uma descrição das diversas matérias-primas utilizadas, citando a principal finalidade de cada uma.

Nitrato de monoetanolamina (NMEA)

É o principal combustível utilizado na fabricação de lamas. Extremamente solúvel em água, é também o sensibilizante primário deste explosivo.

É obtido pela neutralização do monoetanolamina por ação do ácido nítrico. A reação é de adição, exotérmica e é representada pela equação:



O NMEA é um líquido viscoso de coloração alaranjada. Não é explosivo nem inflamável quando em solução. Sua decomposição ocorre a 100°C; é uma decomposição violenta e, se confinada, pode provocar uma explosão.

As principais propriedades físico-químicas são:

concentração em peso	86,0%
ponto de fusão	10,5°C
peso específico (20°C)	1,34 g/cm ³
pH (faixa)	4 a 5
calor de formação	-1.321 cal/g.
Totalmente solúvel em água.	

Nitrato de amônio

É a fonte primária de oxigênio que reage com os combustíveis presente no explosivo. Reduz a densidade quando permanece no interior do gel na forma original.

Os nitratos orgânicos são usualmente denominados nitrocompostos. O nitrato de amônio é o sal oriundo do ácido nítrico. É obtido pela simples neutralização do ácido nítrico pela amônia, conforme representa a equação química abaixo:



Comercialmente esta matéria-prima apresenta-se na forma de cristais brancos (prills). Dissolve-se facilmente em água, absorvendo muito calor (endotérmico), por isso emprega-se como sal refrigerante. É também solúvel em álcool metílico e etílico. É um importante fertilizante em virtude do seu teor de nitrogênio (35%), simplicidade de fabricação e baixo custo. Ingrediente fundamental dos explosivos permissíveis e na fabricação do óxido nitroso, anestésico de amplo uso.

Além de possuir todas as propriedades dos outros nitratos, o nitrato de amônio também detona sob certas condições, desta forma, é um alto explosivo. Pelo seu baixo custo, é muito procurado pelos usuários de explosivo, sendo que sua energia de detonação melhora sensivelmente misturando-o com óleo diesel (ANFO).

As principais propriedades físico-químicas são:

ponto de fusão	169,6°C
decomposição	210°C
calor de formação	-1.092 cal/g

Nitrato de sódio

É uma outra fonte de oxigênio; melhora as propriedades da lama a baixas temperaturas e por ocasião da estocagem. Quando adicionado a preparação do licor, como será visto mais adiante, reduz a temperatura de cristalização.

Este é encontrado sob a forma de cristais transparentes ou brancos e sem odor. Pode ser obtido pela reação do cloreto de sódio ou da barrilha com o ácido nítrico. Possui um alto grau de pureza e é utilizado na fabricação de fertilizantes, vidro, adesivos, tratamento térmico de metais e produção de esmaltes. Nos explosivos aumenta a segurança quando usado em minas de carvão inibindo explosões secundárias por ocasião da mistura ar-metano. As principais características são:

fórmula	NaNO_3
peso molecular	85,01 g/mol
ponto de fusão	306,8°C
densidade	2,261 g/cm ³
calor de fusão	44,2 cal/g
calor de formação	-1.312 cal/g

Nitrato de cálcio

É um fornecedor de oxigênio alternativo. O uso desta matéria-prima torna a lama mais resistente a baixas temperaturas. Somente deve ser adicionado à mistura, após a hidratação do guar e em massas onde o pH final seja menor do que 6,0. A presença de nitrato de cálcio não permite a hidratação do guar puro (não modificado), apesar de dilatados tempos de agitação (10 a 20 minutos). O caráter bivalente do cátion Ca^{++} torna o guar insolúvel em pH entre 4,2 e 4,5, atuando nos pontos ativos do guar como agente de ligação. Obtendo desta forma uma péssima hidratação com conseqüente separação dos ingredientes sólidos.

O controle do pH em massas que contenham nitrato de cálcio é crítico. Em pH acima de 7,5, provoca a precipitação do guar, desfazendo as pontes de hidrogênio com a água. Em pH acima de 6,0, o nitrato de cálcio atua como agente “cross-linking”, bloqueando a ação do piroantimoniato de potássio que fica, desta forma, em excesso na massa. Isso leva ao “over cross-linking”, que quebra a estrutura do gel, levando à perda do ar disperso na massa e/ou ao aumento do tamanho das bolhas de ar com conseqüente diminuição da sensibilidade do explosivo. Entretanto, propicia uma melhora nas propriedades do explosivo ao frio, por permitir uma melhor distribuição dos sais e diminuição da temperatura de cristalização. Permite a obtenção de explosivos mais sensíveis e de maiores densidades. O fator crítico da utilização do nitrato de cálcio nas lamas explosivas é o controle do pH e sua adição após a hidratação do guar.

As principais propriedades são:

fórmula	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$
solubilidade	água, álcool e acetona
ponto de fusão	561°C
calor de formação	-1.717 cal/g.

Água

É necessária para hidratação do guar, melhora as propriedades da lama ao frio pelo aumento da relação água/sais e conseqüentemente diminuição da temperatura de cristalização do licor. Entretanto, diminui a energia liberada durante a detonação, pois parte desta é usada na vaporização da água. Uma maneira de reduzir este problema é adicionando um combustível que reaja com ela, como por exemplo o alumínio.

Suas principais propriedades são:

ponto de fusão	0°C
ponto de ebulição	100°C
calor de formação	-3.795 cal/g.

Guar Gum

É um polissacarídeo (galacto-mannan), oriundo do endosperma de uma planta chamada Guar (*Cyanopsis Tetragonoloba* e outras variedades), que se hidrata na presença de água, formando um gel que mantém os ingredientes sólidos em suspensão. Esta hidratação consiste em ligar os diversos grupos hidroxilas contidos no polímero com a água, através de pontes de hidrogênio. Pode ser chamado, também, de agente espessante, pois promove um aumento na viscosidade da mistura mesmo em pequenas quantidades. É comercializado sob a forma de pó branco com uma leve coloração amarela. Praticamente, insolúvel em óleos, graxas, hidrocarbonetos, cetonas e ésteres. Suas principais características são:

fórmula	$[C_{18}H_{30}O_{15}]_n$
peso molecular	220.000 g/mol
calor de formação	-1.648 cal/g.

Pó de borracha

É o SBR, um elastômero sintético constituído de butadieno (75%) e estireno (25%). Serve como combustível alternativo e facilita a correção do balanço de oxigênio do explosivo, adicionando ou retirando pequenas quantidades desta matéria-prima. Seu calor de formação é de -2.800 cal/g.

Agente “cross-linking”

Um dos inconvenientes nas primeiras lamas fabricadas foi a baixa viscosidade da solução e por isto causava a fácil segregação e perda das bolhas de ar na massa explosiva. Uma quantidade insignificante desta matéria-prima reage com o guar, transformando a estrutura bidimensional deste, em uma estrutura tridimensional de alto peso molecular e alta viscosidade. Os primeiros agentes “cross-linking” foram o bórax e compostos a base de boro. Atualmente, utiliza-se o piroantimoniato de potássio que funciona como um excelente agente “cross-linking”.

Óxido de ferro (“Blue Dust”)

É responsável pela criação de pontos duros no interior da massa explosiva, aumentando com isso a sensibilidade. Descobriu-se que as partículas sólidas duras, quando submetidas à pressão de detonação, são lançadas em alta velocidade contra outras partículas duras estacionárias, provocando no choque, pontos de alta energia e temperatura, ou seja, os “hot points” que promovem a sensibilização da massa. O blue dust é também um agente que favorece o aumento da densidade da massa. Sua fórmula é Fe_2O_3 e seu calor de formação -1.230,5 cal/g.



Enxofre

O enxofre pode ser encontrado livre ou combinado em forma de sulfetos (FeS_2 , ZnS , HgS , PbS , etc.), sulfatos (CaSO_4 , PbSO_4 , etc.) e ainda, em carvões minerais, petróleo, nas águas sulfuradas, nos gases vulcânicos, nos organismos vegetais e animais, etc. Apesar do enxofre contribuir somente com 0,05% na formação da natureza, existem enormes jazidas de enxofre, de sulfetos e de sulfatos, que o torna um elemento de fácil obtenção.

Além de combustível, aumenta a sensibilidade do explosivo pelo efeito das partículas sólidas duras. É insolúvel em água, álcool e éter, porém muito solúvel em sulfeto de carbono. Sua principal aplicação é na produção de ácido sulfúrico.

3.2 Processo de fabricação

O processo de fabricação é um processo não contínuo que constitui basicamente em quatro fases: (1) preparação das matérias-primas, (2) preparação do licor, (3) maceração, e (4) encartuchamento. Cada batelada feita em laboratório, foi constituída de, aproximadamente, 5 kg de produto acabado. A figura 3.1 mostra um fluxograma do processo de fabricação.

3.2.1 Preparação das matérias-primas

Todas matérias-primas utilizadas nos experimentos estavam aprovadas de acordo com o certificado de análise expedido pela Fábrica Presidente Vargas, da IMBEL. Antes de cada experimento, elas foram selecionadas e pesadas em balanças adequadas, devidamente aferidas, possibilitando uma precisão de mais ou menos um grama. Após a pesagem, elas foram colocadas em embalagens adequadas para não haver risco de contaminação.



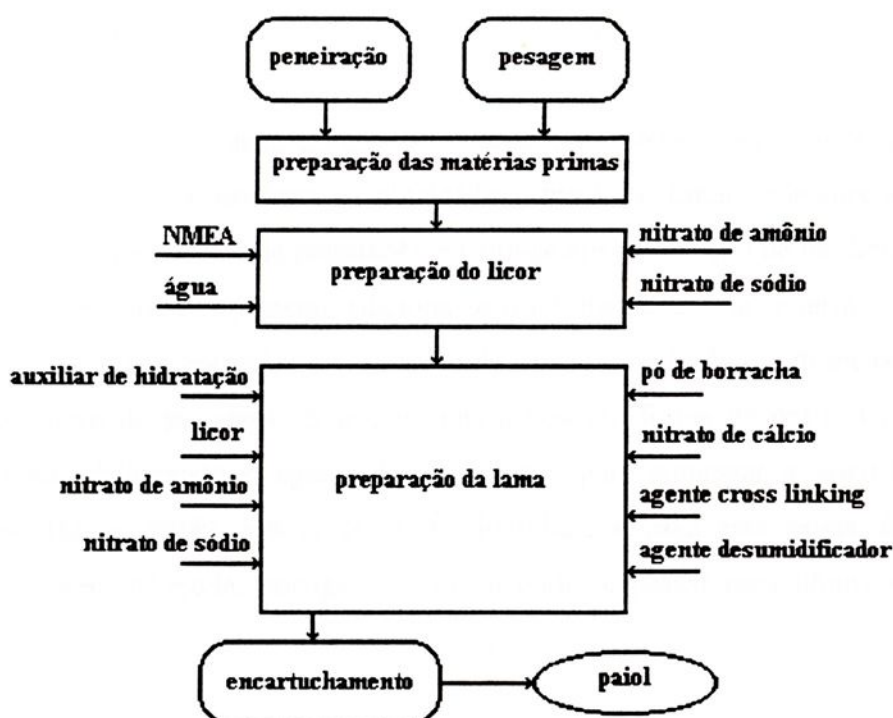


Figura 3.1 - Fluxograma de fabricação de lamas explosivas.

3.2.2 Preparação do licor

O licor é obtido da mistura de quantidades preestabelecidas de NMEA, nitrato de amônio, nitrato de sódio e água. Esta mistura é realizada dentro de um tanque provido de agitação mecânica com aquecimento indireto de vapor. Faz-se o aquecimento até uma temperatura de 65°C para garantir uma dissolução completa do nitrato de amônio e do nitrato de sódio, tomando o cuidado para não ultrapassá-la, pois pode-se atingir a temperatura de decomposição do combustível. O aquecimento também é importante para aumentar a taxa de dissolução dos sais, tendo em vista que esta é uma reação endotérmica, isto é, absorve calor, o que dificulta a ocorrência do fenômeno. Nesta fase, três variáveis são importantes controlar: pH, temperatura de cristalização e densidade do licor. Os instrumentos utilizados para esta medição deverão estar previamente aferidos.

3.2.3 Maceração

Após a preparação do licor, o mesmo é transferido para um recipiente de PVC com agitação mecânica e velocidade controlada. Então, adiciona-se o guar com seu agente auxiliar de hidratação e agita-se até a obtenção de um líquido mais espesso. De forma sequencial, adiciona-se o nitrato de amônio e nitrato de sódio em “prills”, pó de borracha, estabilizante de espuma e substâncias desdensificantes. Neste ponto do processo, já se tem uma massa em forma de pasta. Continua o processo adicionando o agente “cross-linking” para aumentar a viscosidade da massa, faz-se, então, um controle de densidade e caso esta esteja dentro da especificação desejada, corrige-se o pH e pode-se passar para última etapa do processo.

3.2.4 Encartuchamento

A massa de lama explosiva é encartuchada em um filme tubular de polietileno nas dimensões 32 mm ou 51 mm de diâmetro por 610 mm de comprimento. As extremidades são fechadas com grampos de alumínio, dando ao explosivo uma forma de “salsicha”. A figura 3.2 mostra a forma final do explosivo. Somente 48 horas após a fabricação, devem ser realizados os testes balísticos, ou seja, bloco de Trauzl e velocidade de detonação, que serão descritos no próximo capítulo.



Figura 3.2 - Lama explosiva encartuchada em filme de polietileno.

4 DESCRIÇÃO DOS TESTES BALÍSTICOS

Em seção anterior foram definidas diversas propriedades dos explosivos. Dentre elas, serão realizadas as medidas de apenas duas pelo grau de importância que se tem para o engenheiro de minas na confecção do seu plano de fogo, num desmonte de bancada, abertura de túneis e minerações de um modo geral.

4.1 Teste do bloco de Trauzl

Este teste^[5] mede um efeito de expansão quando 10 g de um explosivo sob um confinamento moderado é detonado num bloco de chumbo. Este consiste de um cilindro de 200 mm de altura por 200 mm de diâmetro, com um furo axial de 125 mm de profundidade e 25 mm de diâmetro. O volume do furo é determinado antes do teste usando uma proveta graduada. A amostra é colocada num cartucho de 22 mm de diâmetro, sendo que na parte central de uma de suas extremidades é enfiada uma espoleta elétrica Nr 8, onde este conjunto é colocado no fundo do furo do cilindro, fazendo-se um leve tamponamento com areia. Depois da carga ter sido detonada, o volume do furo é medido novamente. A expansão é calculada subtraindo deste volume, o volume inicial antes da detonação e a expansão correspondente da espoleta Nr 8. A figura 4.1 mostra um esquema deste teste.

O resultado obtido é um meio indireto de medir a energia liberada numa detonação e, conseqüentemente, a capacidade do explosivo em realizar um trabalho, que é chamada tradicionalmente de “força relativa”. Os explosivos militares têm como padrão o TNT, que corresponde a uma expansão do bloco de 292 cm³ ou 100% de força. Para os explosivos civis pode-se adotar como padrão a gelatina explosiva (92% de nitroglicerina, 8% de nitrocelulose), que corresponde a uma expansão de 510 cm³ ou 100% de força. Convém observar que, devido a imprecisão do método (10 a 20% de erro), valores diferentes podem ser encontrados nas diversas literaturas.



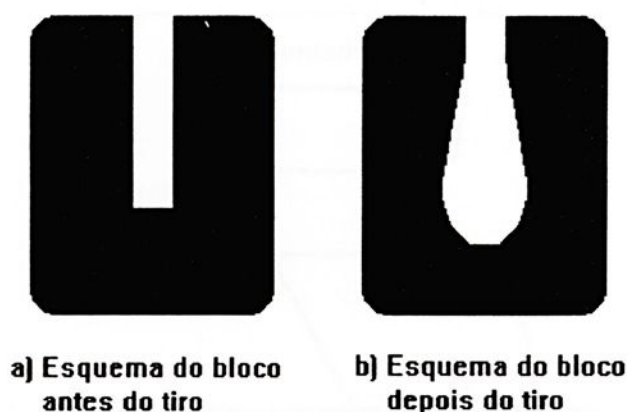


Figura 4.1 - Desenho esquemático do bloco de Trauzl.

4.2 Medida da velocidade de detonação

O método utilizado é o do contador digital. Este é baseado na medida do intervalo de tempo para a passagem da onda de choque entre dois sensores colocados a uma distância previamente aferida. Obtém-se, assim, uma velocidade da onda de detonação que é o resultado calculado pela divisão do espaço entre dois sensores e a leitura no contador digital. Precauções devem ser tomadas para garantir que esta velocidade seja medida na região em que ela atingiu o estado estacionário. A figura 4.2 mostra um esquema deste teste.

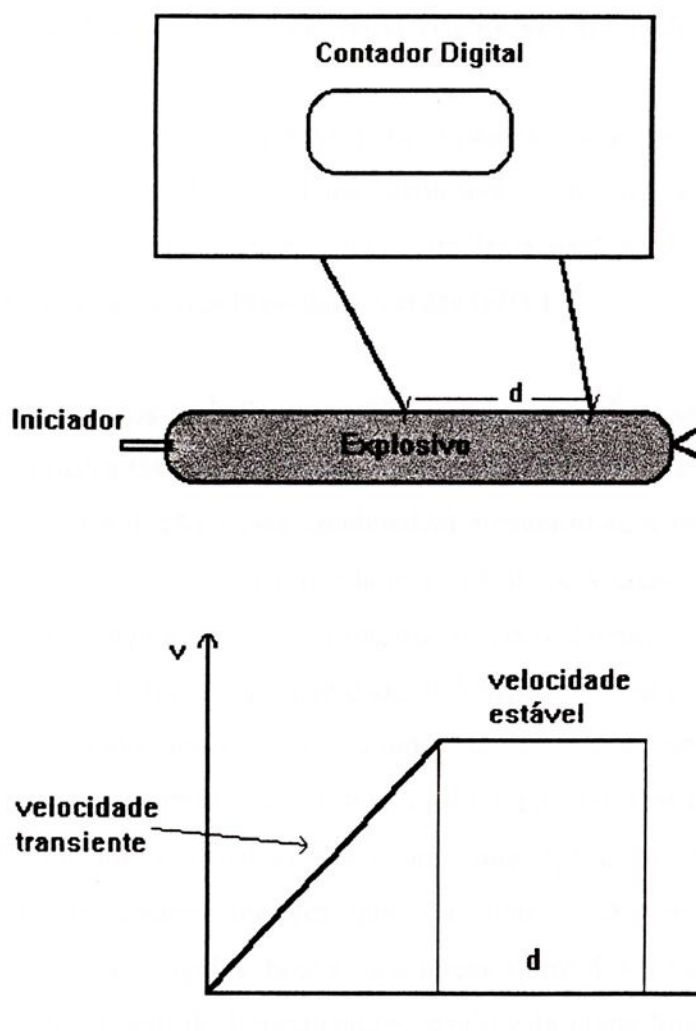


Figura 4.2 - Desenho esquemático do teste de velocidade de detonação.

5 DESENVOLVIMENTO DOS TRABALHOS EXPERIMENTAIS

Conforme anteriormente apresentado, o objetivo principal desta dissertação é obter novas formulações de lama explosiva com teores de nitrato de monoetanolamina (NMEA) menores que o da lama explosiva padrão (36% de NMEA) produzida na Fábrica Presidente Vargas (FPV).

A execução dos trabalhos experimentais desenvolveu-se em três fases distintas. Na primeira fase foi reduzido gradativamente o teor de NMEA de 36% para 24% e em substituição a este combustível aumentou-se o teor de nitrato de amônio. Avaliou-se ser este um procedimento ideal, pois estas são as matérias-primas de maior e menor custo do produto, respectivamente. Na segunda fase houve uma tentativa de reduzir a quantidade de NMEA a teores próximos de 17%. Apesar de ter-se obtido lamas com custo industrial bem menor em relação à lama padrão, ocorreram problemas com a iniciação do explosivo, que ficou sensível ao cordel NP10 somente a densidades menores que $1,0 \text{ g/cm}^3$ e cujos valores desejáveis eram densidades maiores que $1,1 \text{ g/cm}^3$. A fim de atender às especificações técnicas exigidas, houve uma terceira fase dos trabalhos em que se usou a técnica de Projeto de Experimentos, sendo esta etapa fundamental para o cumprimento dos objetivos desta dissertação.

Os trabalhos experimentais e os testes balísticos das três fases foram desenvolvidos com o apoio do Departamento de Engenharia e Qualidade (DEQ) da FPV. Esta colaboração foi de grande importância para a obtenção do sucesso nos experimentos.

Em cada fase houve a necessidade de realizar cálculos teóricos para determinar as características das novas receitas. Nestes cálculos foi utilizado o código CALCEXPLO desenvolvido na própria FPV pelo DEQ. Este procedimento foi importante, pois foi possível prever de modo aproximado o comportamento de cada formulação antes de produzi-la em laboratório.



A seguir, será feita uma descrição mais detalhada de cada fase, quando serão apresentadas as novas formulações de lamas explosivas, seus resultados teóricos e experimentais e uma comparação destes resultados com a formulação padrão.

5.1 Primeira fase - Redução do teor de NMEA de 36% para 24%.

Nesta fase, procurou-se não fazer alterações significativas na formulação básica. A redução foi feita de forma gradativa até 24%. Esta decisão foi tomada baseando-se no Balanço de Oxigênio (B.O.) da receita padrão, pois este tem um valor próximo a -4%, sendo que o desejado para este tipo de explosivo é que ele seja ligeiramente positivo. A evolução deste item pode ser observada na figura 5.1. Cabe observar, que estes valores poderiam ser facilmente modificados alterando-se os teores de outras matérias-primas tais como o pó de borracha ou o nitrato de sódio. Outro avanço foi a retirada do nitrato de cálcio na formulação com 24% de NMEA. Com este procedimento, baseado nos cálculos teóricos, conseguiu-se melhorar o calor de detonação e a força relativa, cujos resultados podem ser observados na tabela 5.1. Vale lembrar também, sendo esta uma matéria-prima importada, reduziu uma série de procedimentos administrativos na empresa, o que facilitou muito o trabalho.

Na tabela 5.2 podem ser observadas as novas receitas utilizadas nos experimentos realizados em laboratório e os resultados teóricos e experimentais são mostrados nas tabelas 5.3 e 5.4, respectivamente.



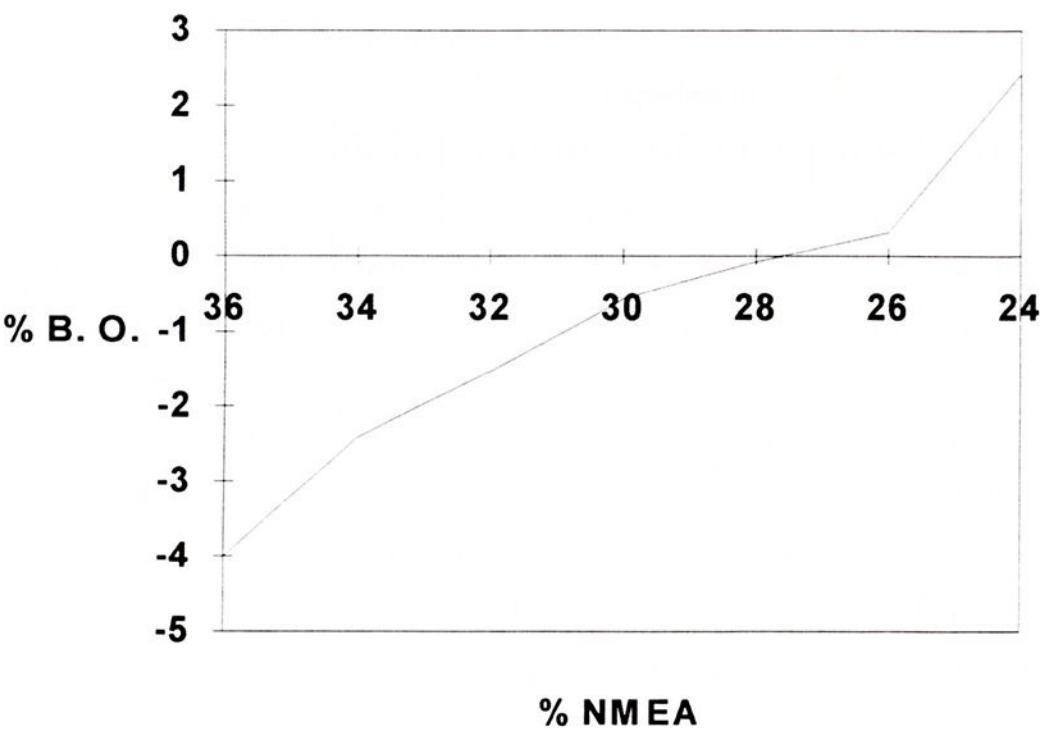


Figura 5.1 - Balanço de oxigênio em relação ao teor de NMEA.

Tabela 5.1 - Resultados teóricos comparativos com a formulação padrão.

Experimento	Padrão	D24 s/ NC*	Diferença	D24 c/ NC	Diferença
Cal. Det. (cal/g)	788	786	0,25%	690	12,44%
Força (%)	61	60	1,64%	53	13,12%

* Nitrato de cálcio

Tabela 5.2 - Custos dos produtos e formulações com redução do teor de NMEA até 24% - Fase inicial dos experimentos.

		Experimento						
		Padrão	D34	D32	D30	D28	D26	D24
Matérias-Primas	R\$/kg	%	%	%	%	%	%	%
NMEA	1,32	36,02	33,99	31,97	30,01	28,02	26,04	24,16
Nit. de Amônio	0,30	36,94	38,91	40,94	42,89	45,12	47,75	54,09
Nitrato de Sódio	0,41	9,53	9,60	9,13	9,52	9,91	9,99	14,75
Água	0,00	2,84	3,03	3,22	3,36	3,85	3,89	3,82
Nitrato de Cálcio	0,31	11,78	11,72	11,82	11,20	9,91	8,88	0,00
Goma Guar	3,30	0,95	0,91	0,97	1,01	0,99	1,00	0,98
Pó de Borracha	0,40	1,07	1,01	1,08	1,12	1,32	1,56	1,31
Desdensificantes	1,59	0,87	0,83	0,87	0,89	0,88	0,89	0,89
Custo (R\$/kg)		0,71	0,69	0,67	0,65	0,63	0,61	0,59

Tabela 5.3 - Resultados teóricos comparativos entre o padrão e os experimentos da primeira fase.

		Experimento						
Características		Padrão	D34	D32	D30	D28	D26	D24
Balanço de Oxigênio (%)		-4,02	-2,43	-1,56	-0,58	-0,09	0,31	2,42
Volume Gasoso (l)		890	880	878	871	870	872	864
Calor de Detonação (cal/g)		788	808	814	826	826	811	759
Força Relativa (%)		0,61	0,62	0,62	0,63	0,63	0,62	0,58
Bloco de Trauzl (cm ³)		301	305	306	308	308	305	284
VOD (m/s)		3997	4051	4074	4107	4111	4090	3995

Tabela 5.4 - Resultados experimentais comparativos entre o padrão e os diversos experimentos.

Características	Experimento						
	Padrão	D34	D32	D30	D28	D26	D24
Bloco de Trauzl (cm ³)	302	325	268	270	280	275	297
VOD (m/s)*	4.000	4.835	4.301	4.554	4.325	4.120	4.050
M.V.A. (g/cm ³)	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,10	1,15
Sensibilidade à espoleta Nr 8	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim
Sensibilidade ao cordel NP10	sim	sim	sim	sim	sim	sim	sim

* Velocidade sem confinamento em diâmetro de 2 polegadas.

Pôde-se observar, pelos resultados experimentais, que todas as receitas apresentaram bons desempenhos. Além disto, é importante notar que uma redução no teor de NMEA de 36% da receita padrão para 24% diminuiu o custo das matérias-primas em 17%, isto é, de R\$ 0,71/kg para R\$ 0,59/kg conforme verifica-se na tabela 5.2. Por este motivo, a FPV passou a fabricar, em escala industrial, este novo tipo de lama explosiva correspondente ao experimento D24, a qual já vem sendo comercializada com boa aceitação no mercado devido ao seu bom desempenho em desmontes de bancadas, minerações e, principalmente, pelo seu preço competitivo.

As lamas, praticamente, deixaram de ser fabricadas no mundo após o lançamento das emulsões explosivas na década de 70. Este fato deve-se, principalmente, ao menor custo desta última. Com a evolução tecnológica alcançada durante a realização deste trabalho, quando se obteve a formulação relativa ao experimento D24, a FPV conseguiu pôr no mercado nacional uma lama com preço competitivo com a emulsão, o que causou surpresa entre os distribuidores e usuários de explosivos civis.

Nesta primeira fase, verificou-se, também, a importância do contato entre empresa e universidade, pois a idéia de reduzir o principal combustível das lamas explosivas da FPV surgiu em uma aula de Processos e Equipamentos de Combustão deste curso de pós-graduação, quando, naquela oportunidade, o assunto ministrado era balanço de massa e de energia. Esta matéria foi fundamental para um melhor entendimento da termodinâmica dos explosivos.

5.2 Segunda fase - Redução do teor de NMEA para 17%

Nesta fase, houve uma tentativa de se obter formulações cujo custo das matérias-primas ficassem entre 20 e 30% menor que o da receita padrão. As novas formulações, os resultados teóricos e os experimentais estão apresentados nas tabelas 5.5, 5.6 e 5.7, respectivamente.

Tabela 5.5 - Custos dos produtos com redução do teor de NMEA até 17% - segunda fase dos experimentos.

	Experimento								
	D20	D20a	D20b	D20c	D20d	D20e	D18	D18a	D18b
Matérias-Primas	%	%	%	%	%	%	%	%	%
NMEA	19,88	19,96	19,56	19,00	19,99	20,01	16,99	16,96	16,99
Nitrato de Amônio	60,39	56,81	61,18	59,94	56,91	56,97	63,22	63,29	63,38
Nitrato de Sódio	12,07	13,90	11,68	13,24	13,92	13,94	11,84	11,81	11,83
Água	2,47	4,96	4,87	4,73	4,97	4,98	4,73	4,73	4,73
Nitrato de Cálcio	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Goma Guar	0,99	0,99	0,97	0,95	0,99	1,00	0,85	0,84	0,85
Pó de Borracha	0,99	0,99	0,97	1,89	0,99	1,00	1,69	1,69	1,69
Óleo Diesel	1,48	1,18	0,00	0,00	1,19	1,19	0,00	0,00	0,00
Agentes Desdensificantes	1,73	1,21	0,77	0,25	1,04	0,91	0,68	0,68	0,53
Custo (R\$/kg)	0,47	0,48	0,54	0,53	0,48	0,48	0,47	0,47	0,47

Tabela 5.6 - Resultados teóricos comparativos entre o padrão e os experimentos da segunda fase.

Características	Experimento									
	Padrão	D20	D20a	D20b	D20c	D20d	D20e	D18	D18a	D18b
Bal. Oxigênio (%)	-4,02	-0,59	0,59	4,77	3,42	0,92	0,59	4,69	4,72	4,73
Volume Gasoso (l)	890	895	885	901	884	885	885	895	896	895
Calor Det. (cal/g)	788	855	824	664	700	810	827	650	649	650
Força Relativa (%)	0,61	0,65	0,63	0,53	0,55	0,62	0,63	0,52	0,52	0,52
Bloco de Trauzl (cm ³)	301	317	309	244	259	306	310	236	236	236
VOD (m/s)	3.997	4.112	4.070	3.831	3.904	4.050	4.076	3.818	3.817	3.819

Tabela 5.7 - Resultados obtidos nos experimentos da segunda fase.

Características	Experimento									
	Padrão	D20	D20a	D20b	D20c	D20d	D20e	D18	D18a	D18b
Bloco de Trauzl (cm ³)	302	252	-	309	261	-	-	250	235	246
VOD (m/s)	4.000	-	-	2.883	2941	-	-	2.752	2.672	2688
M.V.A. (g/cm ³)	1,10	1,22	1,24	0,85	1,08	1,22	1,24	0,87	0,90	0,90
Sensibilidade espoleta Nr 8	sim	sim	não	sim	sim	não	não	sim	sim	sim
Sensibilidade cordel NP10	sim	não	não	sim	não	não	não	sim	sim	sim

Para poder compreender melhor os resultados obtidos, será feito um comentário de cada experimento com a finalidade de mostrar as dificuldades encontradas.

Experimento D20

Foi uma tentativa de fazer um explosivo híbrido, misturando lama com ANFO (nitrato de amônio + óleo diesel). Inicialmente, foram seguidas todas as etapas de acordo com o plano de fabricação da formulação padrão. Após ter adicionado os agentes desdensificantes, fez-se um controle de M.V.A. e o resultado encontrado foi 0,8 g/cm³. Nesta fase do trabalho misturou-se ANFO e a

M.V.A. aumentou para $1,22 \text{ g/cm}^3$, prejudicando a sensibilidade do explosivo. Tentou-se adicionar mais agentes desdensificantes, mas não se obteve sucesso. Como consequência, o explosivo apresentou sensibilidade somente à espoleta Nr 8.

Experimento D20a

Nesta experiência, houve uma modificação na sequência da adição de ANFO. Este foi misturado à massa antes dos agentes desdensificantes. Os problemas encontrados foram os mesmos da experiência anterior sendo que a sensibilidade ficou ainda mais prejudicada, pois o explosivo não detonou nem com cordel e nem com espoleta.

Experimento D20b

Basicamente, foi utilizada a mesma formulação das duas primeiras experiências. A única modificação foi a não utilização de ANFO. O resultado de bloco pode ser considerado bom (309 cm^3), a velocidade satisfatória (2.830 m/s), a sensibilidade boa, porém uma M.V.A. muito baixa ($0,85 \text{ g/cm}^3$), o que não era desejável.

Experimento D20c

Apesar de se ter conseguido melhorar a M.V.A. ($1,08 \text{ g/cm}^3$), a sensibilidade ainda ficou prejudicada, pois o explosivo somente detonou com espoleta.

Experimentos D20d e D20e

Esses experimentos foram uma nova tentativa de misturar ANFO à lama. A modificação principal foi que a mistura de óleo diesel com nitrato de amônio foi adicionada depois de se ter realizado a última etapa de fabricação da lama. Pela



tabela 5.7 verifica-se que houve os mesmos problemas ocorridos nos experimentos D20 e D20a. Nesta etapa dos trabalhos, concluiu-se que o óleo diesel estava influenciando, de alguma forma, na eficiência dos agentes desdensificantes. Talvez para conseguir a eficiência desejada, fosse necessário usar um outro tipo de agente desdensificante, como a tiouréia, que é utilizada na desdensificação das emulsões explosivas.

Experimentos D18, D18a e D18b

Esses três experimentos, basicamente, foram uma repetição da formulação D24 com o teor de NMEA reduzido para 17%. Além dos resultados não terem sido satisfatórios, a M.V.A. continuou baixa e, provavelmente, a sensibilidade deste tipo de explosivo ficaria comprometida se se conseguisse obter esta característica na faixa desejada.

Como pode-se observar, nesta fase obteve-se uma série de problemas que obrigou a procurar uma nova técnica para se tentar concluir os trabalhos experimentais e das diversas analisadas concluiu-se pela utilização de uma técnica estatística conhecida como Projeto de Experimentos que foi fundamental para se obter uma conclusão mais significativa.

5.3 Terceira fase - Aplicação da técnica de Projeto de Experimentos

5.3.1 Aspectos gerais

Quando se necessita realizar um trabalho experimental, em geral tem-se à disposição um tempo muito reduzido, o que torna fundamental um bom planejamento para a realização dos experimentos. Para que o conjunto de testes tornasse representativo, fez-se necessário definir de um modo preciso as informações procuradas. Apesar destas já terem sido feitas em seção anterior, houve a necessidade de se redefinir os objetivos de uma forma quantitativa.



Nesta fase do trabalho, foi estabelecido como objetivo a ser alcançado a redução da quantidade de NMEA nas lamas explosivas a um teor próximo a 19%, cujo custo final das matérias-primas ficasse entre 20 e 30% menor que o explosivo padrão. As principais propriedades do novo explosivo deveriam ser as seguintes: (1) densidade maior ou igual $1,10 \text{ g/cm}^3$; (2) velocidade da onda de detonação próxima a 3.500 m/s em diâmetro de 2", encartuchado em filme de polietileno; (3) força relativa próxima a 60%; (4) calor de detonação próximo a 780 cal/g ; (5) volume gasoso maior que 800 l/kg ; e (6) sensibilidade à iniciação pelo cordel tipo NP10 da IMBEL.

5.3.2 Desenvolvimento do Projeto de Experimentos

Na segunda fase dos trabalhos os resultados obtidos no laboratório balístico foram poucos satisfatórios. Com o objetivo definido no item 5.3.1 optou-se por melhorar as características do produto relativo à experiência D20c. Perguntou-se então qual seria o melhor caminho a seguir? A primeira providência foi reunir vários companheiros que trabalham na FPV, de áreas multidisciplinares, expor o problema e realizar um "brainstorming" sobre o assunto. Este passo foi fundamental, pois esta técnica permitiu juntar um grande número de idéias não se importando, de início, se elas seriam aproveitadas ou não. Para selecionar aquelas mais viáveis, foram analisadas cada uma delas individualmente, as quais encontram-se descritas e comentadas a seguir.

1) Adicionar amido

O amido, além de ser um combustível, tem como função principal atuar como agente ligante nos explosivos nitroglicerizados. Nas lamas explosivas ele não tem boa eficiência, por esta razão utiliza-se o guar para tal finalidade. É de conhecimento também, que esta matéria-prima não ajuda a melhorar a sensibilidade, portanto esta idéia foi desconsiderada.



2) Retirar o nitrato de sódio

O nitrato de sódio é um sal oxidante. Disperso no NMEA, ajuda a baixar a temperatura de cristalização do licor. Não existe nenhuma informação que ele melhore a sensibilidade do explosivo.

3) Adicionar resíduos de nitrocelulose (NC)

Sabe-se de literatura que a adição deste produto melhora a sensibilidade do explosivo. É uma hipótese que poderia ser investigada.

4) Diminuir o agente “cross-linking”

A função deste produto é formar uma rede cristalina tridimensional aumentando sensivelmente a viscosidade da lama explosiva. Esta alta viscosidade é responsável pela retenção de micro-bolhas de ar no interior deste tipo de explosivo, criando pontos sensíveis que ajudam na sua detonabilidade. Reduzi-lo, provavelmente, prejudicaria a formação da rede cristalina e conseqüentemente diminuiria a viscosidade da massa explosiva e seus pontos sensíveis.

5) Retirar o pó de borracha

Esta é uma mistura de borrachas sintéticas (SBR - 75% butadieno e 25% estireno). Sua influência na sensibilidade não foi observada e não se conseguiu encontrar nada a respeito do assunto.

6) Adicionar nitrato de cálcio

As informações a respeito desta matéria-prima são que a sua adição à massa explosiva ajuda a melhorar a dispersão dos sais, melhorar as propriedades a



frio e obter explosivos mais sensíveis. Portanto, é um item que poderia ser investigado.

7) Aumentar a velocidade de agitação durante a maceração

Este recurso faz com que a massa se misture com o ar, tornando-a menos densa. Em consequência, o explosivo fica mais sensível. O inconveniente é a obtenção de densidades muito baixas, o que não é desejável.

8) Adicionar nitrato de amônio e de sódio moído na fase de maceração

Experiências realizadas com lama utilizando este procedimento mostram que se consegue um aumento na velocidade de detonação. A sensibilidade obtida teria que ser investigada. Talvez aumentando a área de contato entre oxidante e combustível, consiga-se uma melhora nesta característica.

9) Adicionar nitrato de amônio mais óleo diesel

Isso significa adicionar ANFO. Este recurso foi tentado na segunda fase dos experimentos e não se obteve sucesso.

10) Reduzir o NMEA

É o principal objetivo desta dissertação. Sabe-se que além de ser o combustível da lama, é o seu principal sensibilizante. Assim, quanto menor o seu teor, menor será a sensibilidade do explosivo.

11) Diminuir a quantidade de estabilizante de espuma

Este componente é um tenso ativo que ajuda a reter as microbolhas no interior da massa e impede a coalescência das mesmas. Uma redução nesta



matéria-prima provavelmente prejudicaria a retenção destas microbolhas e comprometeria a sensibilidade do explosivo.

12) Adicionar TNT

Este é um alto explosivo. A literatura informa que misturas de substâncias diferentes causam atrito entre si aumentando a sensibilidade do explosivo.

13) Adicionar alumínio sensibilizante

Está comprovada que a presença desta matéria-prima melhora as características da lama. Devido ao seu alto custo (R\$ 10,00/kg aproximadamente), não foi utilizada, pois um dos objetivos desta dissertação é conseguir formulações cujos custos industriais sejam menores que o padrão.

14) Modificar o encartuchamento

Isso seria somente mudar o atual processo que é manual para automático. Esta alternativa foi desconsiderada de imediato, inclusive por não dispor de uma encartuchadeira automática.

15) Adicionar gelatina explosiva

Sem dúvida, a sensibilidade do explosivo melhoraria. Entretanto, esta possibilidade não foi levada em frente, pois uma das vantagens da fabricação de lamas explosivas é a não utilização de nitroglicerina. Neste caso, ter-se-ia que fazer diversas alterações no processo, o que não era desejado.



16) Substituir o NMEA por óleo diesel mais emulsificante

Este tipo de substituição descaracteriza a lama e esta passaria a ser um explosivo de quarta geração, conhecido como emulsão. O tempo e os recursos para esta dissertação foram insuficientes para desenvolvê-la.

17) Adicionar óxido de ferro (Fe_2O_3)

A presença do óxido de ferro na massa explosiva causa o efeito das partículas sólidas duras. Estas, quando submetidas à pressão de detonação, são lançadas em alta velocidade contra outras partículas duras estacionárias, provocando com o choque, pontos de alta energia e temperatura ("hot points"), que promovem a sensibilização da massa.

18) Mudar os fornecedores de matérias-primas

Para algumas matérias-primas isto seria possível, mas para outras não. Um exemplo é o nitrato de amônio, para o qual há somente um fabricante no país (ULTRAFÉRTIL). Por outro lado, o desenvolvimento de novos fornecedores é uma prática comum na empresa e dificilmente isto traria alguma influência neste estudo, pois todas as matérias-primas passam por uma rigorosa análise e só são liberadas para a produção após ser verificado que as mesmas estão dentro das especificações técnicas exigidas.

19) Adicionar resíduos de pólvora

Basicamente, as pólvoras fabricadas na FPV são de base simples (somente nitrocelulose) e de base dupla (nitrocelulose mais nitroglicerina). Seria uma possibilidade aproveitar estes resíduos.



20) Alterar o teor de sais no licor

Os nitratos de amônio e de sódio são dissolvidos no NMEA formando um licor. Aumentando o teor de sais, haverá uma maior interação entre combustível e oxidante, podendo ocorrer um aumento na sensibilidade do produto final. Em compensação, a temperatura de cristalização deste licor aumenta e, conseqüentemente, aumentam as dificuldades no processo de produção, havendo a necessidade de fazer adaptações na linha de fabricação.

21) Substituir o NMEA por NDEA (nitrato de dietanolamina)

Há poucas informações a respeito do NDEA na empresa. Para melhor conhecê-lo, seria necessária uma pesquisa mais detalhada, o que fugiria do contexto desta dissertação.

22) Aproveitar resíduos de emulsão explosiva

Tal aproveitamento poderia ser investigado desde que houvesse resíduos suficientes para uma produção industrial de lama.

23) Adicionar nitropenta (PETN - Tetranitrato de pentaeritritol)

Este é um alto explosivo que, da mesma forma que o TNT e a NC, também poderia ser investigado.

24) Adicionar RDX (Hexogênio)

Este também é um alto explosivo que, da mesma forma do item anterior, poderia ser investigado.



25) Adicionar enxofre (S)

Alguns explosivos aumentam a sensibilidade quando são adicionadas partículas sólidas duras em seu meio. Do mesmo modo que o óxido de ferro, o enxofre deve criar pontos quentes por ocasião da iniciação.

Feita a análise dos 25 itens, foram selecionados três entre eles o TNT, Fe_2O_3 e S, tendo em vista o tempo restrito e a necessidade de não elevar muito o número de experimentos. O TNT a ser utilizado seria aquele cujo ponto de solidificação estivesse abaixo de $80,2^\circ\text{C}$ devido à sua difícil comercialização.

Dos três fatores selecionados, apenas o TNT gerou dúvidas quanto à sua incompatibilidade química com a lama explosiva. O óxido de ferro e o enxofre já haviam sido usados em formulações semelhantes. Foi necessário, então, realizar um experimento com o TNT e a lama para verificar se não haveria algum risco durante a fabricação e a armazenagem do explosivo. A descrição do experimento encontra-se no apêndice A.

Em seguida, foi feita a seleção do nível máximo de cada fator a ser utilizado na composição das novas formulações. Fazendo uma pesquisa em receitas tradicionais, pôde-se verificar que os teores máximos de enxofre e óxido de ferro utilizados eram de aproximadamente 2%. Então foi montada uma receita baseada no experimento D20c, à qual corresponderia a 98% da batelada, sendo que os 2% restantes seriam completados com as 3 matérias-primas selecionadas. Representando de uma outra forma e chamando de c_i a proporção do componente i puro presente na mistura, tem-se:

para o TNT: $0\% \leq c_{\text{TNT}} \leq 2\%$;

para o Fe_2O_3 : $0\% \leq c_{\text{Fe}_2\text{O}_3} \leq 2\%$;

para o S: $0\% \leq c_S \leq 2\%$; e

para a lama: $c_l = 98\%$.



Considerando somente os termos variáveis, a representação geométrica destes três fatores toma a forma da figura 5.2.

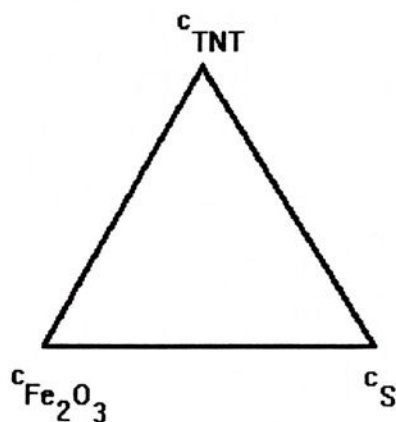


Figura 5.2 - Representação geométrica dos três fatores utilizados nas novas composições das lamas.

Para compor as novas formulações, foram utilizados os seguintes critérios:

a) em primeiro lugar, considerou-se cada fator como uma substância simples, isto é, trabalhou-se sobre cada vértice do triângulo da figura 5.2, criando assim, 3 experimentos (I. $c_{TNT} = 2\%$, $c_{Fe_2O_3} = 0\%$ e $c_S = 0\%$; II. $c_{TNT} = 0\%$, $c_{Fe_2O_3} = 2\%$ e $c_S = 0\%$; e III. $c_{TNT} = 0\%$, $c_{Fe_2O_3} = 0\%$ e $c_S = 2\%$); b) em segundo lugar, considerou-se pontos sobre cada lado do triângulo e, como era desconhecida a influência destas matérias-primas entre si, foram escolhidos pontos centrais, quando se obteve mais 3 experimentos (IV. $c_{TNT} = 1\%$, $c_{Fe_2O_3} = 1\%$ e $c_S = 0\%$; V. $c_{TNT} = 1\%$, $c_{Fe_2O_3} = 0\%$ e $c_S = 1\%$; e VI. $c_{TNT} = 0\%$, $c_{Fe_2O_3} = 1\%$ e $c_S = 1\%$); c) por último, foi escolhido um ponto no interior do triângulo e pelo mesmo motivo anterior foi utilizado um ponto central (VII. $c_{TNT} = 2/3\%$, $c_{Fe_2O_3} = 2/3\%$ e $c_S = 2/3\%$). Portanto, com estes critérios adotados, a matriz do Projeto de Experimentos estava construída e a mesma está apresentada na tabela 5.8.

Tabela 5.8 - Matriz do Projeto de Experimentos - terceira fase

	Experimento							
	Padrão	PE1	PE2	PE3	PE4	PE5	PE6	PE7
Matérias-Primas	%	%	%	%	%	%	%	%
NMEA	36,02	19,04	19,04	19,04	19,04	19,04	19,04	19,04
Nitrato de Amônio	36,94	61,92	61,92	61,92	61,92	61,92	61,92	61,92
Nitrato de Sódio	9,53	11,77	11,77	11,77	11,77	11,77	11,77	11,77
Água	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84	2,84
Nitrato de Cálcio	11,78	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Goma Guar	0,95	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
Pó de Borracha	1,07	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32	1,32
TNT	0,00	2,03	0,00	0,00	1,02	1,02	0,00	0,71
Óxido de Ferro	0,00	0,00	2,03	0,00	1,02	0,00	1,02	0,71
Enxofre	0,00	0,00	0,00	2,03	0,00	1,02	1,02	0,71
Agentes Desdensificantes	0,87	0,27	0,27	0,27	0,26	0,26	0,26	0,17
Custo (R\$/kg)	0,71	0,55	0,52	0,53	0,54	0,54	0,53	0,53

A tabela 5.9 mostra os resultados teóricos de cada experimento em comparação com o padrão. Verifica-se que somente o teste PE2 apresentou um calor de detonação muito baixo em relação ao padrão. Apesar deste fato foi válido realizar o experimento, pois pôde-se verificar a influência do óxido de ferro na sensibilidade do explosivo.

Tabela 5.9 - Resultados teóricos do Projeto de Experimentos

Tipo	Respostas					
	VOD (m/s)	Cal Det (cal/g)	Vol Gas (l/kg)	Força (%)	Custo (R\$/kg)	Dif (%)
PADRÃO	3.997	788	890	60%	0,71	
D24	3.995	786	874	60%	0,64	10%
PE1	3.977	745	885	58%	0,55	23%
PE2	3.853	654	873	52%	0,52	26%
PE3	4.065	789	866	60%	0,53	25%
PE5	4.022	769	876	59%	0,54	24%
PE6	3.964	723	870	56%	0,53	25%
PE7	3.974	734	874	57%	0,53	25%

Os resultados de todas as experiências realizadas nesta fase encontram-se na tabela 5.10 e em termos de valores médios na tabela 5.11.

Tabela 5.10 - Resultados balísticos do Projeto de Experimentos - Amostra individual (continua)

Nr Exp.	Am	MVA (g/cm ³)	VOD (m/s)	BLOCO cm ³	BOOSTERS PV15	ESP. Nr 8	CORDEL NP10
PE1A TNT	1	1,22	-	-	N	-	-
	2	1,24	-	-	N	-	-
	3	1,24	-	-	N	-	-
PE1B TNT	1	1,18	2.956	-	S	-	-
	2	1,20	-	-	N	-	-
	3	1,21	-	-	N	-	-
	4	1,21	-	-	N	-	-
PE1C TNT	1	1,14	3.038	-	-	S	-
	2	1,12	3.085	-	-	S	-
	3	1,11	-	-	-	-	N
	4	1,15	3.117	-	S	-	-
	5	-	-	311	-	-	-
PE2A ÓXIDO DE FERRO	1	1,17	3.438	-	S	-	-
	2	1,15	3.343	-	-	-	S
	3	1,16	3.352	-	-	S	-
	4	1,15	3.270	-	-	-	S
	5	1,15	-	276	-	-	-
PE3A ENXOFRE	1	1,11	3.132	-	S	-	-
	2	1,10	3.348	-	-	S	-
	3	1,10	3.212	-	-	-	S
	4	1,09	3.401	-	-	-	S
	5	1,14	-	310	-	-	-
PE4A TNT ÓXIDO DE FERRO	1	1,09	3.333	-	S	-	-
	2	1,09	3.513	-	-	S	-
	3	1,08	3.464	-	-	-	S
	4	1,09	3.326	-	-	-	S
	5	1,11	-	280	-	-	-
PE5A ENXOFRE TNT	1	1,15	3.419	-	S	-	-
	2	1,11	3.438	-	-	-	S
	3	1,15	3.571	-	-	S	-
	4	1,15	3.297	-	-	-	S
	5	1,12	-	289	-	-	-

Tabela 5.10 - Resultados balísticos do Projeto de Experimentos - Amostra individual (continuação).

Nr Exp.	Am	MVA (g/cm³)	VOD (m/s)	BLOCO cm³	BOOSTERS PV15	ESP. Nr 8	CORDEL NP10
PE6A ENXOFRE ÓXIDO DE FERRO	1	1,04	3.252	-	-	-	S
	2	1,06	3.429	-	-	-	S
	3	1,10	3.529	-	-	-	S
	4	1,09	3.390	-	-	-	S
	5	-	-	328	-	-	-
PE6B ENXOFRE ÓXIDO DE FERRO	1	1,10	-	282	-	-	-
	2	1,15	3.438	-	-	-	S
	3	1,10	3.125	-	-	-	S
	4	1,13	3.399	-	-	-	S
	5	1,12	3.429	-	-	-	S
PE7A ENXOFRE ÓXIDO DE FERRO TNT	1	1,03	3.306	-	-	-	S
	2	1,03	3.306	-	-	-	S
	3	1,01	-	304	-	-	-
	4	1,05	3.030	-	-	-	S
	5	1,08	3.352	-	-	-	S
PE7B ENXOFRE ÓXIDO DE FERRO TNT	1	1,09	3.288	-	-	-	S
	2	1,09	3.438	-	-	-	S
	3	1,08	-	282	-	-	-
	4	1,09	3.343	-	-	-	S
	5	1,08	3.175	-	-	-	S

Tabela 5.11 - Resultados médios balísticos do Projeto de Experimentos

Exp.	MVA (g/ cm ³)	VOD (m/s)	BLOCO cm ³	BOOSTERS PV15	ESP. Nr 8	CORDEL NP10
PE1A	1,23	-	-	NÃO	-	-
PE1B	1,20	2.956	-	SIM	-	-
PE1C	1,13	3.080	311	-	SIM	-
PE2A	1,16	3.350	276	-	-	SIM
PE3A	1,10	3.273	310	-	-	SIM
PE4A	1,09	3.409	280	-	-	SIM
PE5A	1,14	3.431	289	-	-	SIM
PE6A	1,07	3.400	328	-	-	SIM
PE6B	1,12	3.347	282	-	-	SIM
PE7A	1,05	3.248	304	-	-	SIM
PE7B	1,09	3.311	282	-	-	SIM

Em uma primeira análise, concluiu-se que somente o experimento PE1 não apresentou bons resultados quanto à sensibilidade. Outra dificuldade encontrada foi conseguir valores de M.V.A. próximos ao desejado. O experimento PE2 que, teoricamente, poderia não apresentar bons resultados, teve um desempenho muito bom e comprovou a influência do óxido de ferro na melhora da sensibilidade do explosivo.

5.3.4 Análise do modelo estatístico

Na montagem da matriz do projeto de experimentos foi considerada uma parte fixa e uma variável, sendo a última representada por três fatores: TNT, óxido de ferro e enxofre. Adotou-se o Modelo Cúbico Especial^[1], tratando os fatores como se fossem pseudocomponentes de uma mistura. Com isto, o limite superior pôde ser adotado em termos de porcentagem padrão, isto é:



para o TNT: $0\% \leq x_1 \leq 100\%$;

para o Fe_2O_3 : $0\% \leq x_2 \leq 100\%$;

para o S: $0\% \leq x_3 \leq 100\%$.

Escrevendo o modelo em forma de matriz obteve-se:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_{1,2} \\ y_{1,3} \\ y_{2,3} \\ y_{1,2,3} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 1/2 & 0 & 1/4 & 0 & 0 & 0 \\ 1/2 & 0 & 1/2 & 0 & 1/4 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 1/2 & 0 & 0 & 1/4 & 0 \\ 1/3 & 1/3 & 1/3 & 1/9 & 1/9 & 1/9 & 1/27 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_3^* \\ b_{1,2}^* \\ b_{1,3}^* \\ b_{2,3}^* \\ b_{1,2,3}^* \end{bmatrix}$$

ou, de forma simplificada $Y_{ij} = [X].b_{ij}$. A solução para esta equação é $b_{ij}=[X]^{-1}$.

Y_{ij} ou

$$\begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_3^* \\ b_{1,2}^* \\ b_{1,3}^* \\ b_{2,3}^* \\ b_{1,2,3}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & -2 & 0 & 4 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 0 & -2 & 0 & 4 & 0 & 0 \\ 0 & -2 & -2 & 0 & 0 & 4 & 0 \\ 3 & 3 & 3 & -12 & -12 & -12 & 27 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_{1,2} \\ y_{1,3} \\ y_{2,3} \\ y_{1,2,3} \end{bmatrix}$$

Portanto,

$$\begin{aligned}
 b_1^* &= y_1 \\
 b_2^* &= y_2 \\
 b_3^* &= y_3 \\
 b_{1,2}^* &= 4.y_{1,2} - 2.(y_1 + y_2) \\
 b_{1,3}^* &= 4.y_{1,3} - 2.(y_1 + y_3) \\
 b_{2,3}^* &= 4.y_{2,3} - 2.(y_2 + y_3) \\
 b_{1,2,3}^* &= 27.y_{1,2,3} - 12.(y_{1,2} + y_{1,3} + y_{2,3}) + 3.(y_1 + y_2 + y_3)
 \end{aligned} \tag{5.1}$$

Substituindo nas equações 5.1 os valores das respostas observadas para cada mistura, chegou-se aos seguintes valores para os coeficientes do modelo cúbico especial:

VOD

$$\begin{aligned}
 b_1^* &= 3018 \\
 b_2^* &= 3350 \\
 b_3^* &= 3273 \\
 b_{1,2}^* &= 900 \\
 b_{1,3}^* &= 1142 \\
 b_{2,3}^* &= 246 \\
 b_{1,2,3}^* &= -5073
 \end{aligned}$$

$$y = 3018x_1 + 3350x_2 + 3273x_3 + 900x_1x_2 + 1142x_1x_3 + 246x_2x_3 - 5073x_1x_2x_3. \tag{5.2}$$

Bloco

$$b_1^* = 311$$

$$b_2^* = 276$$

$$b_3^* = 310$$

$$b_{1,2}^* = -54$$

$$b_{1,3}^* = -86$$

$$b_{2,3}^* = 140$$

$$b_{1,2,3}^* = 135$$

$$y = 311x_1 + 276x_2 + 310x_3 - 54x_1x_2 - 86x_1x_3 + 140x_2x_3 + 135x_1x_2x_3 \quad (5.3)$$

Seguindo a mesma analogia, as duas equações acima podem ser rescritas para um modelo quadrático:

VOD

$$y = 3018x_1 + 3350x_2 + 3273x_3 + 900x_1x_2 + 1142x_1x_3 + 246x_2x_3 \quad (5.4)$$

Bloco

$$y = 311x_1 + 276x_2 + 310x_3 - 54x_1x_2 - 86x_1x_3 + 140x_2x_3 \quad (5.5)$$

A modelagem de misturas nada mais é que um caso particular de ajuste por mínimos quadrados ou também conhecido como análise de regressão.

Para uma melhor avaliação do modelo, foi necessário calcular o erro dos coeficientes e para uma melhor compreensão de como isto foi feito, é necessário fazer algumas definições:

a) Resíduo: se a resposta observada no experimento é Y_i e a resposta prevista pela equação de regressão é y_i , o resíduo deixado pelo modelo é: $e_i = Y_i - y_i$. Fica evidente que quanto menor o resíduo mais bem ajustado está o modelo escolhido.

b) Soma quadrática em torno da média: $SQ_T = \sum (y_i - \bar{Y})^2$, sendo que $\bar{Y}$ é a média global das observações.

c) Soma quadrática devido à regressão: $SQ_R = \sum (Y_i - \bar{Y})^2 = \sum e_i^2$.

d) Soma quadrática residual: $SQ_r = \sum (y_i - Y_i)^2$.

Demonstra-se facilmente que $SQ_T = SQ_R + SQ_r$. O significado é que uma parte da variação total das observações y_i em torno da média é descrita pela equação de regressão e o restante pelos resíduos. Quanto maior for a fração descrita pela regressão, melhor será o ajuste do modelo. Isto pode ser quantificado por meio da razão

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} = \frac{\sum (Y_i - \bar{Y})^2}{\sum (y_i - \bar{Y})^2}$$

O maior valor possível para R^2 é um e ele só ocorrerá se não houver resíduo algum e, portanto, toda a variação em torno da média for explicada pela regressão.

e) Número de graus de liberdade da soma quadrática residual: é a diferença entre o número de observações e o número de parâmetros estimados ($v_r = n - p$).

f) Número de graus de liberdade da soma quadrática devida a regressão: é o número de parâmetros menos um ($v_R = p - 1$).

g) Número de graus de liberdade da soma quadrática em torno da média:

$$V_T = V_R - V_r.$$

h) Variância amostral: $V(x) = s^2 = [1/(n-1)] \cdot \sum (x_i - \bar{X})^2$, sendo x_i a i -ésima observação e n o número total de observações na amostra.

i) Covariância: é a tendência de duas variáveis aleatórias se desviarem de forma mais ou menos conjunta em relação as respectivas médias e pode ser representada pela seguinte fórmula:

$$\text{Cov}(x,y) = [1/(n-1)] \cdot \sum (x_i - \bar{X}) \cdot (y_i - \bar{Y}),$$

sendo (x_i, y_i) observações individuais e $(\bar{X}, \bar{Y})$ média amostrais.

j) Matriz covariância: antes de defini-la, há a necessidade de se fazer duas hipóteses sobre o comportamento dos erros aleatórios: 1) $e_i \sim N(0, \sigma^2)$: significa que os erros aleatórios seguem uma distribuição normal, sendo σ^2 a variância populacional; 2) $\text{Cov}(e_i, e_j) = 0$: significa ter-se admitido que os erros correspondentes às observações realizadas em valores diferentes da variável independente não são correlacionados. Então, pode-se ter como expressão geral para a matriz covariância $V(b) = (X'X)^{-1} \cdot \sigma^2$. Esta equação somente é válida para o ajuste por mínimos quadrados de modelo linear nos parâmetros. De um modo geral tem-se uma boa estimativa de erro substituindo a variância populacional σ^2 pela variância amostral s^2 .

h) Média quadrática segundo a regressão: $MQ_R = SQ_R / V_R$.

i) Média quadrática dos resíduos: $MQ_r = SQ_r / V_r$.

j) Distribuição F: quando não há relação entre fatores e respostas, a razão entre as médias quadráticas MQ_R e MQ_r segue uma distribuição F: $MQ_R / MQ_r \approx F_{v_R, v_r}$. Sugeriram Box e Wetz^[3] que para uma regressão ser não apenas significativa mas também útil para fins preditivos, o valor da razão MQ_R / MQ_r deve ser no mínimo de quatro a cinco vezes o valor de F_{v_R, v_r} .

Antes de interpretar os resultados, é importante que se faça uma estimativa da margem de erro dos coeficientes das equações 5.14 e 5.15. Para isto, será utilizado o programa de domínio público MIXREG, o qual vem anexo ao livro da referência 1.

Para o cálculo dos erros deve-se empregar a seguinte equação $V(b) = (X'X)^{-1} \cdot \sigma^2$. A tabela 5.12 mostra os valores dos coeficientes e seus erros estimados tanto para o modelo cúbico especial como para o quadrático.

Tabela 5.12 - Coeficientes e erros das modelagens para VOD e Bloco.

VOD					BLOCO			
MOD. CÚBICO ESPECIAL			MODELO QUADRÁTICO		MOD. CÚBICO ESPECIAL		MODELO QUADRÁTICO	
	COEF.	ERROS	COEF.	ERROS	COEF.	ERROS	COEF.	ERROS
1	3.018	+/- 43	3.018	+/- 48	311	+/- 25	311	+/- 33
2	3.350	+/- 61	3.350	+/- 67	276	+/- 25	276	+/- 33
3	3.273	+/- 61	3.273	+/- 67	310	+/- 25	310	+/- 33
4	899	+/- 285	900	+/- 316	-54	+/- 125	-54	+/-159
5	1.141	+/- 285	1.142	+/- 316	-86	+/- 125	-86	+/- 159
6	247	+/- 243	248	+/- 270	48	+/- 102	48	+/- 130
7	-5.083	+/- 1659			114	+/- 699		



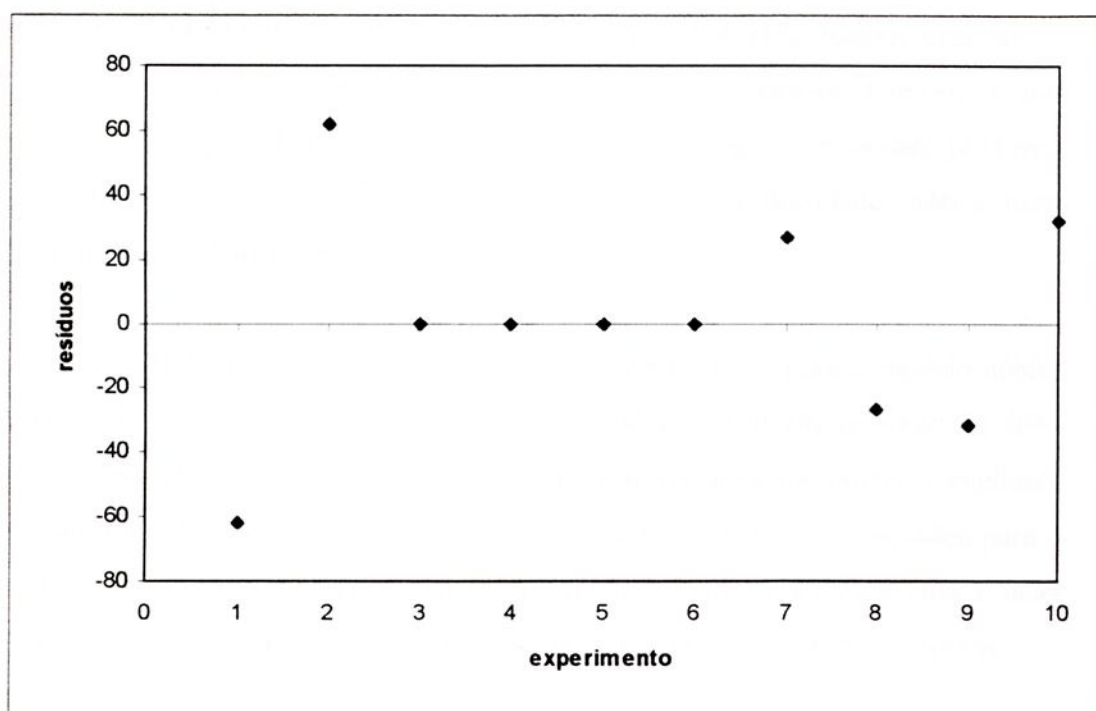


Figura 5.3 - Distribuição normal dos resíduos.

Para fazer uma análise do ponto de vista do teste F para VOD, no caso do modelo cúbico especial, deve-se pressupor uma distribuição normal dos resíduos, podendo isto ser verificado qualitativamente na figura 5.3. De acordo com a tabela de porcentagem de distribuição $F^{[1]}$, o valor de $F_{6,3}$ para o nível de confiança 95% é 8,94, portanto, MQ_R/MQ_r deve ser maior que este valor para afirmar que a regressão é estatisticamente significativa. Como $MQ_R/MQ_r = 9$, isto é, está muito próximo do valor de F, é arriscado afirmar que a regressão tem algum significado estatístico. Para o nível de confiança de 90%, $F_{6,3} = 5,28$ e, por interpolação, pôde-se encontrar $F_{6,3} = 8,2$ para o nível de confiança 94% e afirmar que a regressão é significativamente estatística para este nível. Apesar do modelo ser significativo do ponto de vista do teste F, talvez ele não seja útil para realizar previsões por cobrir uma faixa de variação pequena dos fatores estudados. Conforme Box e Wetz^[3], a razão MQ_R/MQ_r deve ser no mínimo de 4 a 5 vezes o valor de F. Esta condição é satisfeita para $F_{6,3} = 2,25$ ou seja, num nível de confiança próximo a 75%. No caso do modelo quadrático, ele é apenas significativo para um nível de confiança de 87% o que se pode concluir quanto a superioridade do modelo anterior. Para se

obter um modelo com um nível de confiança maior que 94%, haveria necessidade de se realizar novos experimentos na faixa de 0 a 2% para os 3 fatores e com novas composições de misturas. No caso de se querer obter um modelo preditivo, esta faixa deveria ser estendida para 3% mas para a finalidade prática deste trabalho os resultados foram suficientes.

Fazendo a mesma análise para o bloco, encontra-se para o modelo cúbico especial $F_{6,2} = 0,33$ e uma porcentagem de variância explicada próximo de 50%. Para o modelo quadrático $F_{5,1} = 0,24$ e uma porcentagem de variância explicada próximo a 55%. Isto significa que ambos os modelos não são adequados para o caso da força relativa, havendo necessidade de repetir os experimentos e fazer novas formulações dentro dos limites estabelecidos para os respectivos fatores.

Dos resultados obtidos nesta fase, pode-se afirmar com segurança que, com exceção do experimento PE1A, PE1B e PE1C, todos os outros tem boas possibilidades de obter sucesso quanto ao seu emprego no campo. As VOD apesar de serem inferiores à padrão e aos resultados obtidos na primeira fase, existe um recurso que melhoraria sensivelmente esta resposta, que seria utilizar o nitratos de amônio e sódio moídos na fase de maceração do processo. Alguns experimentos foram realizados na FPV e obteve-se resultados entre 10 e 15% maiores que aquelas receitas utilizadas com os sais em forma de "prills".



6 A TEORIA TERMOHIDRODINÂMICA APLICADA A EXPLOSIVOS CONDENSADOS

No apêndice C descreve a teoria termohidrodinâmica aplicada para gases. Neste item, esta teoria será aplicada em explosivos condensados e todo desenvolvimento será em relação ao ponto J da curva Hugoniot, o qual caracteriza uma detonação estável.

Há algumas características específicas da tangente ao ponto J que foi inicialmente postulado por Chapman em 1889^[4]. Chapman estabeleceu que a inclinação da adiabática é exatamente a inclinação da tangente que passa pelo ponto J, isto é,

$$\left[(p_2 - p_1) / (v_1 - v_2) \right]_J = - \left[(\partial p_2 / \partial v_2)_s \right]_J \quad (6.1)$$

Quando se trata de explosivos condensados, normalmente p_1 é a pressão atmosférica o que facilita o desenvolvimento algébrico para obter as equações para o cálculo teórico da velocidade das ondas de detonação.

Atualmente poucas dúvidas restam sobre a aplicação desta teoria em explosivos sólidos. Somente sobre a natureza da equação de estado ainda permanece algumas dúvidas, embora já existam várias equações sendo usadas para muitas aplicações práticas.

O desenvolvimento é realizado a partir das equações de conservação de massa (c.1), quantidade de movimento (c.2) e energia (c.3) sendo adotada uma equação de estado na seguinte forma:

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T + \alpha(T, v) \cdot p \quad (6.2)$$

Combinando as primeira e segunda leis da termodinâmica para uma mudança de estado adiabática e reversível^[11], obtém-se:

$$T \cdot ds = c_v \cdot dT + \left[p + \left(\partial e / \partial v \right)_T \right] \cdot dv = 0 \quad (6.3)$$

Diferenciando a equação de estado e adotando o covolume aproximado $\alpha = \alpha(v)$ chega-se a seguinte equação:

$$-\left[(p_2 - p_1) / (v_1 - v_2) \right] = \left(\partial \alpha / \partial v_2 \right)_{H_T} = -\left[(p_2 \cdot \beta) / (v_2 - \alpha) \right] \quad (6.4)$$

sendo

$$\beta = \left[(c_v + R) / c_v \right] - \left(\partial \alpha / \partial v \right)_s + (R / c_v) \cdot \left(\partial e / \partial v \right)_T \quad (6.5)$$

Substituindo a equação 6.4 nas equações c.1, c.2 e c.3 obtém-se para explosivos condensados (onde em geral $p_2 \gg p_1$ e a variação de n com ρ_1 ou ρ_2 é desprezível)

$$\beta = (v_2 - \alpha) / (v_1 - v_2) \quad (6.6)$$

$$u_1 = v_1 \cdot (v_1 - \alpha)^{-1} \cdot (\beta + 1) \cdot \beta^{-\frac{1}{2}} \cdot (n \cdot R \cdot T_2)^{\frac{1}{2}} \quad (6.7)$$

$$\Delta u = (n \cdot R \cdot T_2 / \beta)^{\frac{1}{2}} \quad (6.8)$$

Finalmente, para a expressão adiabática dinâmica de Hugoniot tem-se:

$$e_2 - e_1 = (n \cdot R \cdot T_2 / 2\beta) \quad (6.9)$$

Portanto,

$$e_2 - e_1 = \frac{1}{2} \cdot \Delta u^2 \quad (6.10)$$

onde se verifica que esta energia é inteiramente cinética de movimento de massa.

7.1 Determinação do calor de detonação do explosivo

Cook (1959)^[4] adota como solução, o método da fugacidade ao invés das pressões parciais. Afirma o mesmo, que este último método não tem nenhum valor, exceto em reações em que o número de moles dos reagentes é igual ao número de moles dos produtos ($\Delta n = 0$). Este também cita, que a mais importante reação de equilíbrio em detonações é o equilíbrio água-gás ($\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$). Como $\Delta n = 0$ nesta reação, o método de cálculo das pressões parciais dá resultados razoáveis. No entanto, muitos outros equilíbrios estão envolvidos para o qual $\Delta n \neq 0$ e os métodos termodinâmicos exatos são geralmente exigidos para obter produtos de detonação confiáveis.

O autor utiliza a equação geral de equilíbrio para a resolução do problema:



sendo, a constante de equilíbrio termodinâmica expressa em função das fugacidades parciais

$$k_p = \prod_i f_i^{\nu_i} / \prod_j f_j^{\nu_j} \quad (6.12)$$

A fugacidade f é definida pela seguinte expressão:

$$n \cdot R \cdot T \cdot (d \ln f / dp)_{T,n} = v = n \cdot R \cdot T / p + \alpha \quad (6.13)$$

Integrando a equação 6.13, obtém-se a fugacidade total F .

$$F = a^{-1} \cdot \exp \left[(n \cdot R \cdot T)^{-1} \int_0^p \alpha \cdot dp \right] \quad (6.14)$$

$$\alpha = v - \alpha$$

Os valores de F estão tabelados e podem ser encontrados no apêndice D.

Como primeira hipótese para formação dos produtos, considerou-se o explosivo sendo do tipo CHON e sem haver formação de carbono livre. As moléculas básicas deveriam conter todos os 4 elementos que estão sendo considerados.

Foi conveniente escolher 4 moléculas próximas a forma elementar. A princípio seriam H_2 , N_2 , O_2 e C_2 (gás). Esta última está presente em quantidades desprezíveis e não foi incluída neste método. O CO foi a molécula mais simples considerada envolvendo carbono e essa foi usada como molécula básica do O_2 . Outra molécula básica escolhida foi o CO_2 e portanto as quatro moléculas utilizadas foram: H_2 , N_2 , CO e CO_2 .

Cada reação introduz uma nova molécula e portanto, uma nova concentração desconhecida e uma nova equação. Quatro equações independentes foram necessárias para as condições de balanço atômico, isto é, as equações devem estabelecer que o número total de átomos de cada elemento nos produtos deve ser igual ao número de átomos no explosivo original.

As reações sem a presença de carbono livre consideradas para H_2 , N_2 , CO e CO_2 são:

$$\begin{aligned}
 (H_2O) &= k_5 \cdot (H_2) \cdot (CO_2) / (CO) \\
 (NH_3) &= F \cdot (N_2)^{1/2} \cdot (H_2)^{3/2} / k_{15} \\
 (CH_4) &= k_{12} \cdot F^2 \cdot (H_2)^2 \cdot (CO)^2 / (CO_2) \\
 (CH_3OH) &= F^2 \cdot (H_2)^2 \cdot (CO) / k_{21} \\
 (CH_2O_2) &= k_{22} \cdot F \cdot (H_2) \cdot (CO_2) \\
 (O_2) &= k_9 \cdot (CO_2)^2 / (CO)^2 / F \\
 (OH) &= k_{13} \cdot H^{1/2} \cdot (CO_2) / (CO) / F^{1/2} \\
 (NO) &= k_{14} \cdot (N_2)^{1/2} \cdot (CO_2) / (CO) / F^{1/2} \\
 (H) &= k_3 \cdot (H_2)^{1/2} / F^{1/2} \\
 (N) &= k_6 \cdot (N_2)^{1/2} / F^{1/2} \\
 (O) &= k_{24} \cdot (CO_2) / (CO) / F
 \end{aligned} \tag{6.15}$$

Os valores das constantes de equilíbrio (k_i) encontram-se tabelados no apêndice E.

As equações átomos balanceadas são:

$$\begin{aligned}
 H_0 - 2(H_2) - 2(H_2O) - 3(NH_3) - 4(CH_4) - 4(CH_3OH) - 2(CH_2O_2) - (OH) - (H) &= 0 \\
 N_0 - 2(N_2) - (NH_3) - (NO) - (N) &= 0 \\
 O_0 - 2(CO_2) - (CO) - (H_2O) - (CH_3OH) - 2(CH_2O_2) - 2(O_2) - (OH) - (NO) - (O) &= 0 \\
 C_0 - (CO_2) - (CO) - (CH_4) - (CH_3OH) - (CH_2O_2) &= 0
 \end{aligned} \tag{6.16}$$

H_0 , N_0 , O_0 e C_0 são os números de átomos-gramas de hidrogênio, nitrogênio, oxigênio e carbono em 100 g de explosivo.

Para facilitar a resolução por métodos numéricos, adotou-se como variáveis independentes $(H_2)F^{1/2}$, $(N_2)^{1/2}$, $(CO_2)/[(CO)F^{1/2}]$ e $(CO)F^{1/2}$. Sendo todas equações rescritas do seguinte modo:

- variáveis independentes

$$\begin{aligned}
 x_1 &= (H_2) \cdot F^{1/2} \\
 x_2 &= (N_2)^{1/2} \\
 x_3 &= (CO_2) / [(CO) \cdot F^{1/2}] \\
 x_4 &= (CO) \cdot F^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{6.17}$$

- variáveis dependentes:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= (H_2) = x_1 / F^{1/2} \\
 y_2 &= (N_2) = x_2^2 \\
 y_3 &= (CO_2) = x_3 \cdot x_4 \\
 y_4 &= (CO) = x_4 / F^{1/2} \\
 y_5 &= (H_2O) = k_5 \cdot x_1 \cdot x_3 \\
 y_6 &= (NH_3) = F^{1/4} \cdot x_1^{3/2} \cdot x_2 / k_{15} \\
 y_7 &= (CH_4) = k_{12} \cdot x_1^2 \cdot x_4 / x_3 \\
 y_8 &= (CH_3OH) = F^{1/2} \cdot x_1^2 \cdot x_4 / k_{21} \\
 y_9 &= (CH_2O_2) = k_{22} \cdot F^{1/2} \cdot x_1 \cdot x_3 \cdot x_4 \\
 y_{10} &= (O_2) = k_9 \cdot x_3^2 \\
 y_{11} &= (OH) = k_{13} \cdot x_1^{1/2} \cdot x_3 / F^{1/4} \\
 y_{12} &= (NO) = k_{14} \cdot x_2 \cdot x_3 \\
 y_{13} &= (H) = k_3 \cdot x_1^{1/2} \cdot x_3 / F^{1/4} \\
 y_{14} &= (N) = k_6 \cdot x_2 / F^{1/2} \\
 y_{15} &= (O) = k_{24} \cdot x_3 / F^{1/2}
 \end{aligned}
 \tag{6.18}$$

e as equações átomos balanceadas:

$$\begin{aligned}
 H_0 - 2y_1 - 2y_5 - 3y_6 - 4y_7 - 4y_8 - 2y_9 - y_{11} - y_{13} &= R_1 \\
 N_0 - 2y_2 - y_6 - y_{12} - y_{14} &= R_2 \\
 O_0 - 2y_3 - 2y_4 - y_5 - y_8 - 2y_9 - 2y_{10} - y_{11} - y_{12} - y_{15} &= R_3 \\
 C_0 - y_3 - y_4 - y_7 - y_8 - y_9 &= R_4
 \end{aligned} \tag{6.19}$$

Quando trabalha-se com explosivos comerciais, há outros elementos presentes além de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio. No caso das lamas, encontra-se, normalmente, sódio, enxofre, cálcio, ferro e magnésio (CHONNaSCaFeMg).

Para estes elementos, considerou-se como produtos de detonação Na_2O , SO_2 , CaO , Fe_2O_3 e MgO e conseqüentemente obteve-se mais um grupo de equações:

$$\begin{aligned}
 y_{16} &= (Na / 2) \\
 y_{17} &= (S) \\
 y_{18} &= (Ca) \\
 y_{19} &= (Fe / 2) \\
 y_{20} &= (Mg)
 \end{aligned} \tag{6.20}$$

e o grupo de equações (6.19) fica:

$$\begin{aligned}
 H_0 - 2y_1 - 2y_5 - 3y_6 - 4y_7 - 4y_8 - 2y_9 - y_{11} - y_{13} &= R_1 \\
 N_0 - 2y_2 - y_6 - y_{12} - y_{14} &= R_2 \\
 O_0 - 2y_3 - y_4 - y_5 - y_8 - 2y_9 - 2y_{10} - y_{11} - y_{12} - y_{15} - y_{16} - y_{17} - y_{18} - y_{19} - y_{20} &= R_3 \\
 C_0 - y_3 - y_4 - y_7 - y_8 - y_9 &= R_4
 \end{aligned} \tag{6.21}$$

Os grupos de equações (6.18) e (6.21) podem ser escritos na forma geral:

$$y_j = \gamma_j \cdot \prod_i x_i^{\gamma_j} \quad (j = 1, 2, 3, \dots, 20; i = 1, 2, 3, 4)$$

$$R_k = E_0^k - \sum_j \mu_j^k \gamma_j \prod_i x_i^{\gamma_j} \quad (k = 1, 2, 3, 4)$$

em que $E_{0,k}$ é o erro do número de átomos calculado e $\mu_{j,k}$ é o número de átomos do k-ésimo elemento no j-ésimo tipo de molécula. Se x_i representa os valores corretos das variáveis independentes, este pode ser relacionado a um valor arbitrário através de uma expansão em série:

$$x_i = x_i^* \cdot (1 - h_i - \dots).$$

Desenvolvendo chega-se a seguinte forma geral:

$$\sum_i A_{ki} \cdot h_i = R_k$$

$$A_{ki} = \sum_j \mu_j^k \cdot \gamma_j^i \cdot y_j$$
(6.22)

Sendo que as formas dos coeficientes A_{ki} e R_k são:

$$A_{11} = 2y_1 + 2y_5 + 4,5y_6 + 8y_7 + 8y_8 + 2y_9 + 0,5y_{11} + 0,5y_{13}$$

$$A_{12} = 3y_6$$

$$A_{13} = 2y_5 - 4y_7 + 2y_9 + y_{11}$$

$$A_{14} = 4y_7 + 4y_8 + 2y_9$$

$$R_1 = H_0 - 2y_1 - 2y_5 - 3y_6 - 4y_7 - 4y_8 - 2y_9 - y_{11} - y_{13}$$
(6.23)

$$\begin{aligned}
A_{21} &= 1,5y_6 \\
A_{22} &= 4y_2 + y_6 + y_{12} + y_{14} \\
A_{23} &= y_{12} \\
A_{24} &= 0 \\
R_2 &= N_0 - 2y_2 - y_6 - y_{12} - y_{14}
\end{aligned} \tag{6.24}$$

$$\begin{aligned}
A_{31} &= y_5 + 2y_8 + 2y_9 + 0,5y_{11} \\
A_{32} &= y_{12} \\
A_{33} &= 2y_3 + y_5 + 2y_9 + 4y_{10} + y_{11} + y_{12} + y_{15} \\
A_{34} &= 2y_3 + y_4 + y_8 + 2y_9 \\
R_3 &= O_0 - 2y_3 - y_4 - y_5 - y_8 - 2y_9 - 2y_{10} - y_{11} - y_{12} - y_{15} - y_{16} - y_{17} - y_{18} - y_{19} - y_{20}
\end{aligned} \tag{6.25}$$

$$\begin{aligned}
A_{41} &= 2y_7 + 2y_8 + y_9 \\
A_{42} &= 0 \\
A_{43} &= y_3 - y_7 + y_9 \\
A_{44} &= y_3 + y_4 + y_7 + y_8 + y_9 \\
R_4 &= C_0 - y_3 - y_4 - y_7 - y_8 - y_9
\end{aligned} \tag{6.26}$$

Escrevendo as equações 6.23 a 6.26 em forma matricial tem-se:

$$\begin{bmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} & A_{14} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} & A_{24} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} & A_{34} \\ A_{41} & A_{42} & A_{43} & A_{44} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} h_1 \\ h_2 \\ h_3 \\ h_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R_1 \\ R_2 \\ R_3 \\ R_4 \end{bmatrix} \tag{6.27}$$

$$h_i = R_i^* / A_{ii}^*$$

cujo sistema acima pode ser resolvido de modo iterativo utilizando o algoritmo de Gauss-Jordan e a solução será obtida quando $R_j = 0$.

Com os cálculos dos produtos da detonação e de posse dos calores de formação dos reagentes e dos produtos da detonação obtém-se o calor de detonação do explosivo.

7.2 Cálculo da temperatura de detonação do explosivo

A temperatura de detonação do explosivo foi determinada pelo método da temperatura de chama adiabática segundo a seguinte equação:

$$Q + \int_{T_1}^{T_2} \sum_i n_i \cdot c_{v_i} dT = 0 \quad (6.28)$$

as equações para os calores específicos (c_v) dos produtos da detonação encontram-se no apêndice D.

O método utilizado para resolução da equação 6.28 foi o de Newton-Raphson.

7.3 Levantamento da curva $\alpha(v_2) \times v_2$ e cálculo da velocidade e pressão de detonação

Para levantar a curva $\alpha(v_2) \times v_2$, inicialmente encontrou-se os valores de β para as diversas formulações e tipos de explosivos utilizando a equação 6.9.

Com a equação 6.7 e usando valores experimentais da velocidade de detonação, obteve-se os diversos valores de α .

$$\alpha = v_1 - v_1 \cdot (\beta + 1) \cdot \left[(R \cdot T_2)^{\frac{1}{2}} / \left(u_1 \cdot \beta^{\frac{1}{2}} \right) \right] \quad (6.7)$$

A curva ajustada pode ser observada na figura 6.1 sendo semelhante àquela apresentada por Cook^[3]. Haveria condições de um melhor ajuste mas para isso, seria necessário um maior número de dados experimentais e dispor de equipamentos que medisse com mais precisão o volume específico do explosivo. Para o trabalho, atendeu ao objetivo apresentando um grau de confiabilidade de 75%.

Para calcular a velocidade de detonação utiliza-se a equação 6.7 e os valores de α_2 obtidos com a curva ajustada da figura 6.1.

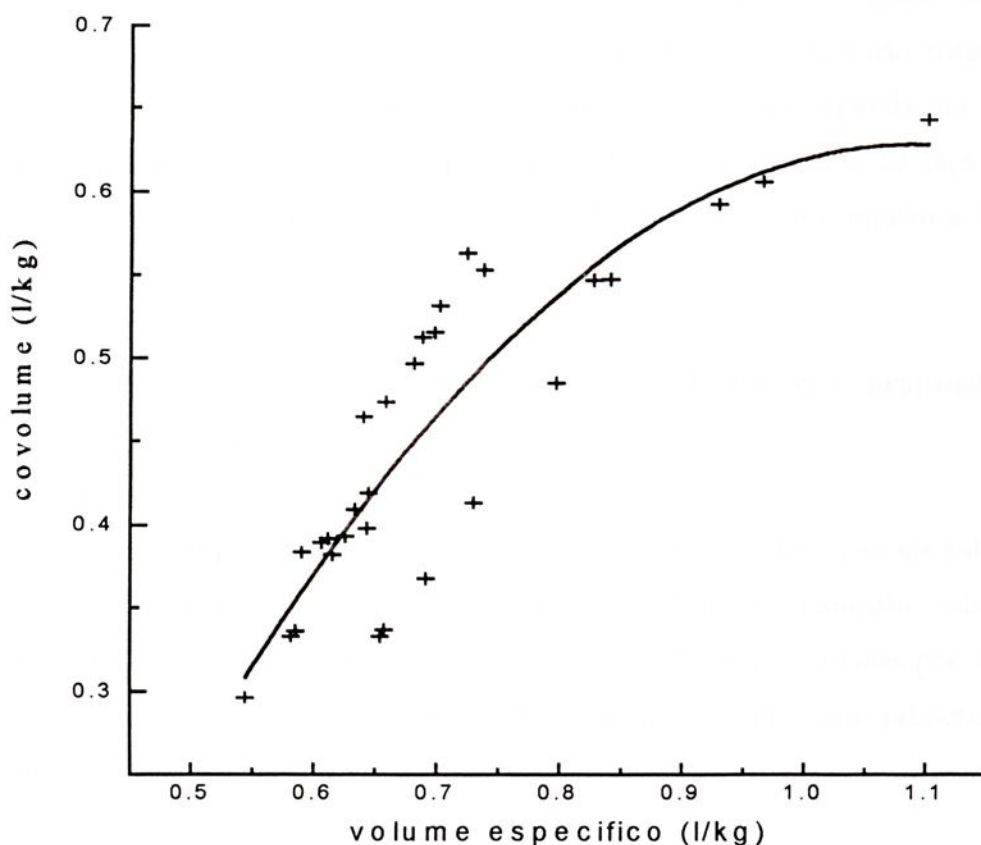


Figura 6.1 - Correlação dos explosivos por uma equação de estado

Para calcular v_2 e a pressão de detonação utilizou-se as equações 6.29 e 6.30 abaixo:

$$v_2 = (\beta \cdot v_1 + \alpha) / (\beta + 1) \quad (6.29)$$

$$p_2 = n \cdot R \cdot T_2 / (v_2 - \alpha) \quad (6.30)$$

Com este conjunto de equações as principais propriedades termohidrodinâmicas dos explosivos tipo lama podem ser calculadas teoricamente.

R. Schall (1989)^[12] cita em seu artigo que esta teoria clássica tem sido aplicada com sucesso para explosivos condensados usando uma equação de gás perfeito. Apesar disto, o mesmo cita que a entalpia do explosivo não reagido é negligenciada nesta teoria e que a velocidade de detonação depende até certo ponto da velocidade do som no explosivo. O autor sugere que se faça uma correção nos termos das equações na ordem de $1 - (c_0/u_1)^2$ com respeito a teoria clássica.

7.4 Descrição sumária do programa para cálculos das propriedades termohidrodinâmicas

O programa desenvolvido encontra-se no apêndice F. Este permite calcular as propriedades como, covolume, pressão e velocidade de detonação, calor de detonação, calor de formação do explosivo, número de átomos-gramas por 100 g de explosivo do tipo CHONNaSCaFeMg, número de moles dos produtos da detonação e volume gasoso.

Os tipos de explosivos que podem ser calculados são: - lamas explosivas a base de nitrato de monoetanolamina, lamas explosivas a base de TNT, amatol (TNT + nitrato de amônio), sodatol (TNT + nitrato de sódio), ANFO, SANFO e

TNT. Futuramente, este programa poderá ser desenvolvido para os explosivos de uma forma geral.

O programa foi criado contendo uma parte principal em que se entra com a receita do explosivo em porcentagem de cada matéria-prima que o compõe e uma parte modular onde são realizados os cálculos das diversas propriedades dos explosivos.

A parte modular está organizada para realizar os seguintes cálculos:

- módulo 1 - número de átomos-gramas para 100 g de explosivo;
- módulo 2 - balanço de oxigênio e fugacidade total;
- módulo 3 - soma dos calores de formação dos reagentes;
- módulo 4 - capacidade caloríficas médias a volume constante de 298 a T K;
- módulo 5 - constantes de equilíbrio;
- módulo 6 - número de moles dos produtos da detonação;
- módulo 7 - pressão e velocidade de detonação;
- módulo 8 - calor de detonação; e
- módulo 9 - temperatura de chama adiabática.

7.5 Resultados e discussões

O programa desenvolvido recebeu o nome de RCV3 e os resultados foram comparados com o código da FPV (CALCEXPLO), a alguns dados experimentais e também, a dados de literatura. Os resultados podem ser observados nas tabelas 6.1 a 6.4.

Para os resultados da primeira fase dos trabalhos experimentais, o programa CALCEXPLO apresentou uma variação de -13,04% a 4,05% para a velocidade de detonação calculada em relação à experimental, enquanto que, os resultados do programa RCV3 variou entre -29,98% e -16,10%.



Tabela 6.1 - Propriedades dos explosivos (Primeira fase)

Tipo de expl.	Cal. For. cal/g	Dens. g/cm ³	Metodo	u ₁ m/s	q cal/g	T K	p ₂ atm	Dens _{CJ} g/cm ³
Delta36	1258	1.15	Experimental	4.000	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4128	870	3157	43169	1.56
			RCV3	3356	645	2609	37118	1.62
			dif (%) - 1	3.20%	-34.88%	-21.00%	-16.30%	3.44%
			dif (%) - 2	-16.10%	-	-	-	-
Delta34	1255	1.10	Experimental	4835	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4186	894	3222	44613	1.58
			RCV3	3402	673	2686	36348	1.55
			dif (%) - 1	-13.42%	-32.84%	-19.96%	-22.74%	-2.05%
			dif (%) - 2	-29.64%	-	-	-	-
Delta32	1255	1.10	Experimental	4301	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4215	905	3252	45352	1.59
			RCV3	3429	692	2738	37151	1.55
			dif (%) - 1	-2.00%	-30.78%	-18.77%	-22.07%	-2.22%
			dif (%) - 2	-20.27%	-	-	-	-
Delta30	1250	1.11	Experimental	4554	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4248	917	3286	46193	1.60
			RCV3	3426	696	2747	37766	1.57
			dif (%) - 1	-6.72%	-31.75%	-19.62%	-22.31%	-1.76%
			dif (%) - 2	-24.77%	-	-	-	-
Delta28	1252	1.11	Experimental	4846	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4214	896	3235	45346	1.59
			RCV3	3393	684	2715	38020	1.59
			dif (%) - 1	-13.04%	-30.99%	-19.15%	-19.27%	-0.32%
			dif (%) - 2	-29.98%	-	-	-	-
Delta26	1242	1.10	Experimental	4120	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4192	880	3199	44807	1.59
			RCV3	3383	679	2704	37964	1.58
			dif (%) - 1	1.75%	-29.60%	-18.31%	-18.02%	-0.64%
			dif (%) - 2	-17.89%	-	-	-	-
Delta24	1175	1.16	Experimental	4050	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4214	866	3158	43766	1.59
			RCV3	3365	671	2663	40224	1.68
			dif (%) - 1	4.05%	-29.06%	-18.59%	-8.81%	5.56%
			dif (%) - 2	-16.91%	-	-	-	-

Tabela 6.2 - Propriedades dos explosivos (Segunda fase)

Tipo de expl.	Cal. For. cal/g	Dens. g/cm ³	Metodo	u ₁ m/s	q cal/g	T K	p ₂ atm	Dens _{CJ} g/cm ³
Delta20b	1170	0.85	Experimental	2883	-	-	-	-
			CALCEXPLO	3974	756	2895	39522	1.54
			RCV3	3261	620	2551	29913	1.28
			dif (%) - 1	37.84%	-21.94%	-13.48%	-32.12%	-20.31%
			dif (%) - 2	13.11%	-	-	-	-
Delta20c	1186	1.08	Experimental	2941	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4057	802	3008	41511	1.57
			RCV3	3304	643	2601	38170	1.61
			dif (%) - 1	37.95%	-24.73%	-15.65%	-8.75%	2.51%
			dif (%) - 2	12.34%	-	-	-	-
Delta18	1170	0.87	Experimental	2752	-	-	-	-
			CALCEXPLO	3974	749	2882	39551	1.55
			RCV3	3259	619	2550	30175	1.31
			dif (%) - 1	44.40%	-21.00%	-13.02%	-31.07%	-17.96%
			dif (%) - 2	18.42%	-	-	-	-
Delta18a	1170	0.90	Experimental	2672	-	-	-	-
			CALCEXPLO	3965	743	2867	39348	1.55
			RCV3	3256	617	2545	31787	1.36
			dif (%) - 1	48.39%	-20.42%	-12.65%	-23.79%	-13.93%
			dif (%) - 2	21.86%	-	-	-	-
Delta18b	1170	0.90	Experimental	2688	-	-	-	-
			CALCEXPLO	3972	748	2880	39522	1.55
			RCV3	3262	620	2552	31826	1.35
			dif (%) - 1	47.77%	-20.65%	-12.85%	-24.18%	-14.55%
			dif (%) - 2	21.35%	-	-	-	-

Tabela 6.3 - Propriedades dos explosivos (Terceira fase)

Tipo de expl.	Cal. For. cal/g	Dens. g/cm ³	Metodo	u ₁ m/s	q cal/g	T K	p ₂ atm	Dens _{CJ} g/cm ³
PE1B	1095	1.18	Experimental	2956	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4152	855	3137	43726	1.56
			RCV3	3491	717	2788	42993	1.69
			dif (%) - 1	40.46%	-19.25%	-12.52%	-1.70%	7.51%
			dif (%) - 2	18.10%	-	-	-	-
PE1C	1095	1.18	Experimental	3080	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4152	855	3137	43726	1.56
			RCV3	3485	716	2786	41081	1.62
			dif (%) - 1	34.81%	-19.41%	-12.60%	-6.44%	3.44%
			dif (%) - 2	13.15%	-	-	-	-
PE2A	1120	1.16	Experimental	3350	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4037	763	2935	41115	1.59
			RCV3	3322	642	2611	40212	1.70
			dif (%) - 1	20.51%	-18.85%	-12.41%	-2.25%	6.67%
			dif (%) - 2	-0.84%	-	-	-	-
PE3A	1095	1.10	Experimental	3273	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4240	899	3274	45930	1.60
			RCV3	3416	688	2726	39320	1.59
			dif (%) - 1	29.54%	-30.67%	-20.10%	-16.81%	-0.32%
			dif (%) - 2	4.37%	-	-	-	-
PE4A	1108	1.09	Experimental	3409	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4096	809	3037	42442	1.58
			RCV3	3398	678	2695	38597	1.58
			dif (%) - 1	20.15%	-19.32%	-12.69%	-9.96%	0.32%
			dif (%) - 2	-0.32%	-	-	-	-
PE5A	1095	1.14	Experimental	3431	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4198	879	3211	44879	1.58
			RCV3	3454	703	2758	41146	1.64
			dif (%) - 1	22.35%	-25.04%	-16.42%	-9.07%	3.80%
			dif (%) - 2	0.67%	-	-	-	-
PE6A	1108	1.07	Experimental	3400	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4143	833	3110	43576	1.59
			RCV3	3362	664	2665	37555	1.56
			dif (%) - 1	21.85%	-25.45%	-16.70%	-16.03%	-2.07%
			dif (%) - 2	-1.12%	-	-	-	-
PE6B	1108	1.12	Experimental	3347	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4143	833	3110	43576	1.59
			RCV3	3406	683	2708	38714	1.58
			dif (%) - 1	23.78%	-21.96%	-14.84%	-12.56%	-0.80%
			dif (%) - 2	1.76%	-	-	-	-
PE7A	1103	1.05	Experimental	3248	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4151	843	3127	43761	1.58
			RCV3	3401	682	2706	37222	1.52
			dif (%) - 1	27.80%	-23.61%	-15.56%	-17.57%	-4.12%
			dif (%) - 2	4.71%	-	-	-	-
PE7B	1103	1.09	Experimental	3311	-	-	-	-
			CALCEXPLO	4151	843	3127	43761	1.58
			RCV3	3406	683	2708	38714	1.58
			dif (%) - 1	25.37%	-23.43%	-15.47%	-13.04%	-0.32%
			dif (%) - 2	2.87%	-	-	-	-

Tabela 6.4 - Propriedades dos explosivos (Dados de literatura)

Tipo de expl.	Cal. For. cal/g	Dens. g/cm ³	Metodo	u ₁ m/s	q cal/g	T K	p ₂ atm	Dens _{CJ} g/cm ³
TNT	16	0.8	Literatura	4721	790	3350	44000	-
			RCV3	5334	771	3004	56163	-
			dif (%) - 1	12.98%	-2.46%	-11.52%	21.66%	-
TNT	16	0.95	Literatura	5101	870	3580	61000	-
			RCV3	5125	782	3043	61548	-
			dif (%) - 1	0.47%	-11.25%	-17.65%	0.89%	-
TNT	16	1.11	Literatura	4920	980	3820	84000	-
			RCV3	5537	798	3093	83971	-
			dif (%) - 1	12.54%	-22.81%	-23.50%	-0.03%	-
TNT	16	1.27	Literatura	5952	1070	3980	111000	-
			RCV3	5592	824	3161	98043	-
			dif (%) - 1	-6.05%	-29.85%	-25.91%	-13.22%	-
TNT	16	1.06	Literatura	5254	1229	3175	110000	-
			RCV3	4974	793	3078	64772	-
			dif (%) - 1	-5.33%	-54.98%	-3.15%	-69.83%	-
TNT	16	0.73	Literatura	4200	1098	3080	59000	-
			RCV3	5448	766	2987	53610	-
			dif (%) - 1	29.71%	-43.34%	-3.11%	-10.05%	-
ANFO	1058	1.00	Literatura	4890	890	3000	59000	-
			RCV3	3824	893	3217	36082	-
			dif (%) - 1	-21.80%	0.34%	6.75%	-63.52%	-
Amatol (1:1)	5345	1.00	Literatura	4764	900	3370	56000	-
			RCV3	4540	914	3277	50859	-
			dif (%) - 1	-4.70%	1.53%	-2.84%	-10.11%	-
Amatol (1:1)	5345	0.86	Literatura	4604	870	3310	45000	-
			RCV3	4720	890	3219	47267	-
			dif (%) - 1	2.52%	2.25%	-2.83%	4.80%	-
Amatol (1:1)	5345	1.13	Literatura	4346	930	3430	74000	-
			RCV3	4346	948	3346	52662	-
			dif (%) - 1	0.00%	1.90%	-2.51%	-40.52%	-

Na segunda fase, os resultados do RCV3 foram melhores que do CALCEXPLO, enquanto o primeiro diferiu entre 12,34% a 21,86%, o segundo teve uma variação de 37,84% a 48,39% em relação aos resultados experimentais.

Na terceira fase, com exceção dos experimentos PE1B e PE1C, os resultados do RCV3 foram bons, ficando todos menores que 5% enquanto que, do CALCEXPLO continuaram com uma grande variação.

Comparando com os dados de literatura, os resultados obtidos de velocidade ficaram abaixo de 30%, sendo que alguns apresentaram uma diferença de menos de 1%. Estas diferenças apresentadas poderiam ser reduzidas se dispusesse de um maior número de pontos para fazer o ajuste da curva ($\alpha \times v_2$) e a medida de densidade dos explosivos fosse feita com equipamentos de maior precisão. Neste trabalho, esta medida foi feita por deslocamento de volume.

Os calores de detonação calculado pelo programa RCV3 ficaram entre 18% a 35% abaixo dos apresentados pelo CALCEXPLO. Estas diferenças devem-se, provavelmente, as diferentes hipóteses assumidas quanto aos produtos de detonação formados. Convém, para versões futuras do RCV3, levar-se em consideração a formação de produtos tais como, Na_2CO_3 quando houver presença de sódio e ausência de enxofre e Na_2S , Na_2SO_3 e Na_2SO_4 na presença de enxofre, dependendo do balanço de oxigênio do explosivo.

Quando comparado aos dados de literatura, o TNT foi que apresentou resultados mais discrepantes, isto deve-se ao fato de não ter sido considerado a formação de carbono livre como produto da detonação, enquanto que na literatura sempre houve esta hipótese. Em relação ao ANFO e amatol os resultados foram bons ficando todos abaixo de 2,25%, o que mostra que o programa pode ser melhorado com as observações aqui realizadas para obtenção de dados mais confiáveis.



7 CONCLUSÕES

Os trabalhos experimentais tiveram resultados positivos, muito além do esperado. A primeira fase, com a redução do teor de NMEA em 33%, possibilitou uma diminuição nos custos das matérias-primas em 10%, cujo resultado é significativo para uma empresa nesta época de globalização do mercado. Este fato permitiu renascer as lamas explosivas, possibilitando a sua competitividade com os explosivos de quarta geração. É importante registrar que por ocasião da aquisição da tecnologia de produção de lamas, o fornecedor informou que não seria possível fabricar este explosivo com teores de NMEA menores que 30%, fato este provado como não verdadeiro durante o desenvolvimento desta dissertação.

A segunda fase foi uma tentativa de reduzir bruscamente a quantidade de NMEA para teores próximos a 17%. Apesar de não se ter chegado a bons resultados, verificou-se a necessidade de utilizar metodologias consagradas para continuar desenvolvendo os trabalhos.

Na terceira fase, foi utilizada a técnica de Projetos de Experimentos à qual possibilitou obter os resultados desejados e reduzir os custos das matérias-primas entre 23% e 26% em relação à formulação padrão. A aplicação das técnicas estatísticas mostrou um grau de confiabilidade de 94% para a velocidade de detonação. Para a força relativa, os modelos utilizados apresentaram um grau de confiabilidade baixo, entre 50% e 55%. Este fato deve-se, a princípio, ao número reduzido de ensaios realizados com o bloco de Trauzl e a própria imprecisão do método³ que segundo a literatura fica entre 10% a 20% de erro. Enquanto se fazia cinco medidas de velocidade para cada experimento, no bloco era feito apenas um devido ao seu alto custo. Consequentemente, quanto menor o número de medidas realizadas maior é o erro obtido.

O desenvolvimento da parte teórica e do programa RCV3 teve como principal objetivo aprender a calcular as propriedades físico-químicas dos

explosivos, pois é um conhecimento fundamental para aqueles que desenvolvem trabalhos nesta área, tanto na linha de pesquisa quanto na linha de produção em grande escala.

Os resultados obtidos foram satisfatórios quando comparados aos valores experimentais e de literatura. Há necessidade de obter meios para medir a densidade dos explosivos de modo mais preciso do que foi utilizado e fazer estas medidas em outros explosivos além daqueles que foram apresentados neste trabalho, para que se possa obter uma curva ($\alpha \times v_2$) melhor ajustada. A hipótese da formação de carbono livre nos produtos da detonação tem que ser considerada, principalmente em explosivos como o TNT, cujo balanço de oxigênio é muito negativo e também, a formação de Na_2CO_3 , Na_2S , Na_2SO_3 e Na_2SO_4 quando houver a presença de sódio e enxofre como elementos constituinte do explosivo. Este trabalho poderia ser otimizado em nível de graduação, como projeto de fim de curso, adaptando o programa para explosivos de uma forma geral além daqueles citados na seção 6.



APÊNDICE A

Afinidade entre dinamite lama e TNT

O objetivo desta experiência foi verificar se não haveria nenhuma incompatibilidade em misturar TNT a lama explosiva. Podendo desta maneira, trabalhar com segurança no desenvolvimento do Projeto de Experimento, relativa à terceira fase dos trabalhos experimentais.

Pesou-se 100 g de dinamite lama e 2 g de TNT, misturando-os até conseguir uma boa homogeneidade. Colocou-se esta massa no interior de um erlenmeyer, fechando seu orifício com uma rolha de borracha. Um tubo de vidro foi acoplado ao bico lateral do erlenmeyer por um tubo de borracha e a outra extremidade foi colocada dentro de uma proveta graduada invertida e cheia de água. Este sistema foi apoiado dentro de um pote de cerâmica com água para que o líquido da proveta não escapasse. A aparelhagem pode ser melhor observada conforme mostra a figura a.1.

Durante 72 horas observou-se o comportamento da massa experimental, em que foi observado um pequeno despreendimento de gases. O volume era oscilante, havendo expansões e contrações, o que já era esperado, pois havia quedas de temperatura consideráveis durante a noite. As observações eram feitas durante as manhãs e finais de tarde. Devido a estas variações não foi possível determinar o valor exato dos gases liberados. Para haver uma precisão maior, ter-se-ia que montar o sistema num ambiente de temperatura e umidade relativa do ar controladas. Não foi observada nenhuma variação física na mistura.

Paralelamente, foi feita a mesma experiência sem misturar TNT à lama. Os resultados observados foram os mesmos quanto ao despreendimento de gases e aparência física da lama. Concluiu-se que não houve interferência do TNT, já que a



própria lama tem a propriedade de liberar gases. Portanto, optou-se em trabalhar com formulações contendo até 2% de TNT, tendo em vista os resultados obtidos.

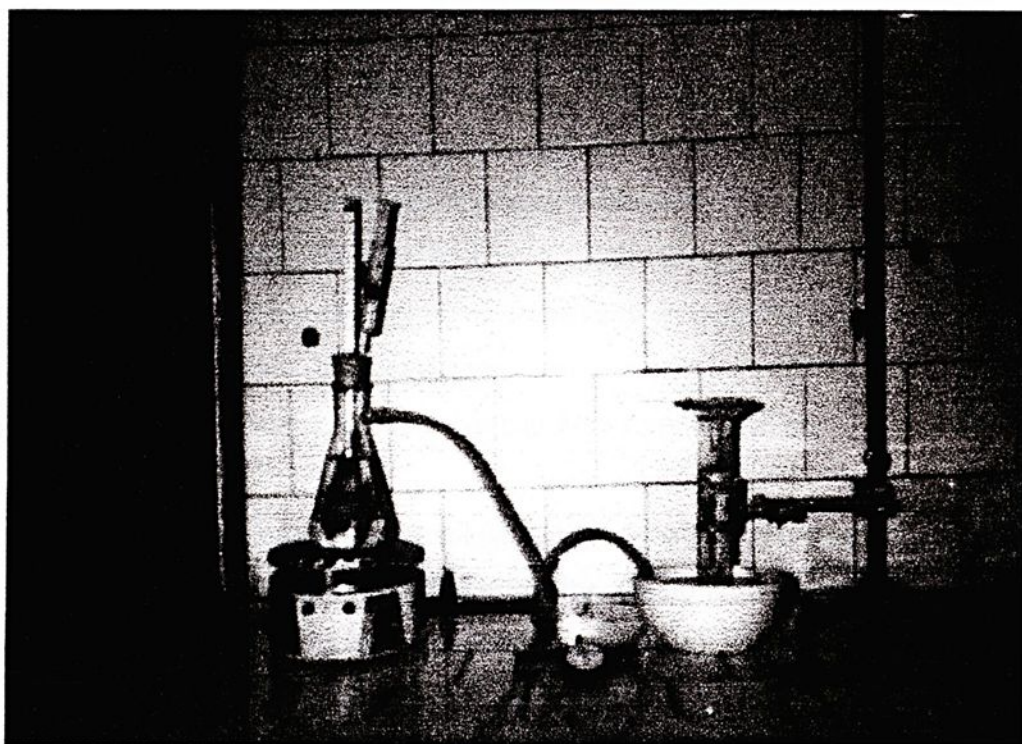


Figura a.1 - Aparelhagem dos experimentos com TNT

APÊNDICE B

Resumo da teoria de Projeto de Experimentos

B.1 Considerações iniciais

Em projeto de experimentos, as propriedades de interesse são chamadas de respostas. As variáveis, que em princípio influenciarão nas respostas, são os fatores e a função que descreve esta influência é chamada de superfície de resposta. Obter uma formulação para um explosivo mais otimizada significa manter suas propriedades semelhantes ao explosivo padrão e a um menor custo.

Na fabricação da lama explosiva há vários fatores que influenciam as respostas. O primeiro passo seria identificá-los. Como já foi citado anteriormente, o principal objetivo desta dissertação é a redução do NMEA. A primeira idéia, para manter o processo sob controle, seria variar o teor de NMEA e fixar os outros fatores num certo valor (ou nível) até se obter um resultado satisfatório. Depois fixar-se-ia, também, o teor de NMEA e far-se-ia variar um outro fator qualquer, como por exemplo, o nitrato de amônio, até a obtenção de uma melhor resposta, e continuar-se-ia com este procedimento até que se chegasse a uma conclusão satisfatória.

Apesar deste procedimento ser muito utilizado, provavelmente não seria o mais econômico e a formulação otimizada seria descoberta em circunstâncias especiais. O caminho escolhido foi variar todos os fatores ao mesmo tempo. A razão para isto é que as variáveis podem se influenciar mutuamente e o valor ideal para uma delas pode depender do valor da outra.



Todos aqueles que usam as técnicas estatísticas devem sempre ter em mente que este recurso é uma ferramenta poderosa que vai auxiliar nas interpretações dos resultados. Porém, neste tipo de trabalho, um conhecimento sólido das disciplinas como termodinâmica, química, e outras, é fundamental, sem o qual seria muito difícil chegar a alguma conclusão e, caso se conseguisse, existiria a possibilidade de ter havido uma grande coincidência.

Vários são os métodos disponíveis para se realizar um bom planejamento e uma boa otimização de experimentos. A situação, o nível de conhecimento sobre o assunto e os recursos disponíveis ajudam a selecionar aquele que mais irá adequar-se às necessidades.

Quando há uma situação em que se dispõem de poucas informações e se desconhecem quais são as variáveis mais importantes para o sistema estudado, usa-se o método conhecido por Planejamento Fatoriais Fracionários. Este planejamento é extremamente econômico e pode ser usado para estudar vinte ou mais variáveis ao mesmo tempo. Para exemplificar este método supõe-se um exemplo fictício, cujo objetivo é otimizar a formulação de uma lama explosiva em que haveria necessidade de se verificar dois fatores: (1) teor de NMEA e (2) temperatura de aquecimento do licor. Inicialmente, seria necessário estabelecer quais níveis ou valores teriam que ser estudados. Como exemplo, poder-se-ia utilizar o teor de NMEA em quatro níveis (26%, 28%, 30% e 32%) e a temperatura de aquecimento do licor em três níveis (60°C, 70°C e 80°C). O número de ensaios necessários seria 12 e ter-se-ia, portanto, um Planejamento Fatorial 4 x 3. Este seria o número mínimo de experimentos para se ter um Planejamento Fatorial Completo. Pode-se, também, repetir os experimentos para se obter uma estimativa de erro. Naturalmente, isto dependeria do tempo e dos recursos disponíveis.



Quando o número mínimo de níveis por fator for dois e houver k fatores, isto é, k variáveis controladas pelo experimentador, o planejamento de dois níveis iria requerer a realização de 2^k ensaios diferentes, sendo por isso chamado de Planejamento Fatorial 2^k .

Quando o número de variáveis aumenta, crescem as chances de uma ou mais variáveis não afetarem, significativamente, a resposta. Logo, se os efeitos dessas variáveis não precisam ser determinados, não é necessário fazer todos os ensaios do Fatorial Completo.

No exemplo acima, ao invés de apenas dois fatores influenciarem na otimização do explosivo, supõe-se agora que existam mais quatro variáveis que poderiam influenciar nas respostas. No caso de se trabalhar somente com dois níveis, ter-se-ia um Planejamento Fatorial $2^k = 2^6$. Portanto, seria necessário realizar 64 experimentos caso fosse utilizar um Planejamento Fatorial Completo. Se por um motivo de economia e tempo, o pesquisador não puder realizar todos estes experimentos, o recurso disponível seria dividir o planejamento fatorial por 2, 4 ou 8, obtendo planejamento fatoriais 2^5 , 2^4 ou 2^3 . Esta técnica é conhecida como Planejamento Fatoriais Fracionários. Logicamente a resolução da superfície de resposta ficaria prejudicada neste tipo de planejamento.

Se já se dispõe de conhecimentos prévios sobre as variáveis que mais influenciam o sistema, deve-se então, avaliar quantitativamente o grau de influência sobre a resposta de interesse, bem como suas possíveis interações. Neste caso, pode-se empregar o método de Planejamento Fatoriais Completos.

Quando se desejam modelos mais sofisticados, para se obter uma descrição mais detalhada do sistema, pode-se empregar a Modelagem por Mínimos Quadrados. Um caso particular deste modelo é a Modelagem de Misturas, que foi o caso empregado no desenvolvimento deste trabalho.



B.2 Descrição sumária sobre Modelagem de Misturas

Quando se trabalha com mistura de várias matérias-primas, estas entram na composição do produto dentro de determinadas proporções e não pela sua quantidade total. Além de tudo, estas proporções não são variáveis independentes. A soma de todas elas tem que atingir sempre 100%. Por exemplo, para uma mistura de n componentes pode-se escrever:

$$\sum_{i=1}^n x_i = 1, \quad (b.1)$$

em que x_i representa a proporção do i -ésimo componente. Para se otimizar as propriedades de um produto, neste caso mudando a formulação da lama explosiva, as novas proporções têm de continuar obedecendo a equação b.1.

Para uma mistura binária, a equação b.1 reduz-se a $x_1 + x_2 = 1$. No sistema de eixos mostrado na figura b.2 (a), esta equação é representada pela reta $x_2 = 1 - x_1$. Se x_1 e x_2 fossem variáveis independentes, todo o espaço dentro da figura b.2 (a) poderia ser investigado experimentalmente. No caso de mistura, a investigação experimental fica restrita a uma reta. Tomando-se esta reta como eixo, pode-se representar graficamente a variação das propriedades de uma mistura com a sua composição, conforme mostrado na figura b.2 (b).

Para um sistema de três fatores independentes, é possível investigar todos os pontos contidos num cubo. Um estudo da variação do rendimento de uma reação com x_1 = tempo, x_2 = temperatura e x_3 = pressão, por exemplo, seria um caso típico. No caso de misturas de três componentes, $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, esta equação corresponde geometricamente a um triângulo equilátero inscrito no cubo que é mostrado na figura b.3(a). As diferentes composições possíveis são representadas pelos pontos pertencentes ao triângulo. Os vértices correspondem aos componentes puros e os lados às misturas binárias, enquanto os pontos

situados no interior do triângulo representam as possíveis misturas de três componentes. A variação de uma dada propriedade com a composição da mistura pode ser representada pela superfície de resposta desenhada acima do triângulo, como mostra na figura b.3 (b). Representando essa superfície por suas curvas de nível obter-se-ia um diagrama triangular como da figura b.3 (c).

De uma maneira geral, quando se esbarra em tais tipos de problemas, começa-se postulando um ou mais modelos em função da composição da mistura. Faz-se um planejamento experimental, especificando a composição. Finalmente, ajusta-se o modelo aos resultados experimentais, avaliando e comparando com os resultados de uma modelagem alternativa.

O modelo mais simples para uma mistura de dois componentes é o modelo aditivo ou linear:

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_1 + \beta_2 \cdot x_2 + \varepsilon_i, \quad (\text{b.2})$$

onde y_i representa o valor experimental de uma variável de interesse; β_0 , β_1 e β_2 são os parâmetros do modelo e ε_i o erro aleatório associado a determinação do valor de y_i . Ajustando o modelo às observações feitas com essa finalidade obtemos a expressão

$$y = b_0 + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2. \quad (\text{b.3})$$

Rearranjando os termos, tem-se:

$$y = (b_0 + b_1) \cdot x_1 + (b_0 + b_2) \cdot x_2.$$

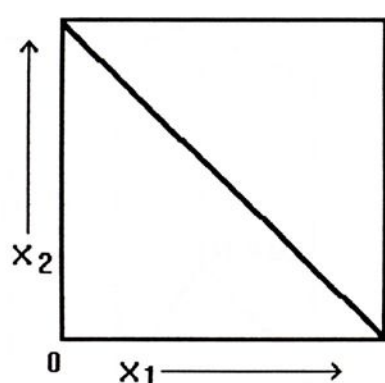


Figura b.2 (a) - Representação do espaço geométrico para 2 variáveis dependentes e 2 independentes.

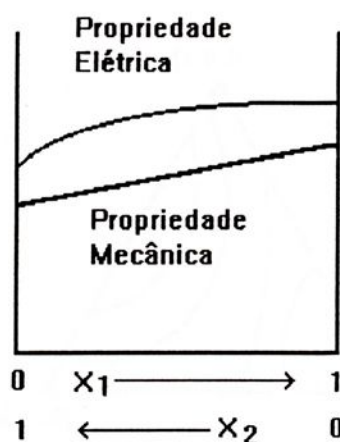


Figura b.2 (b) - Representação gráfica da variação das propriedades de uma mistura com sua composição.

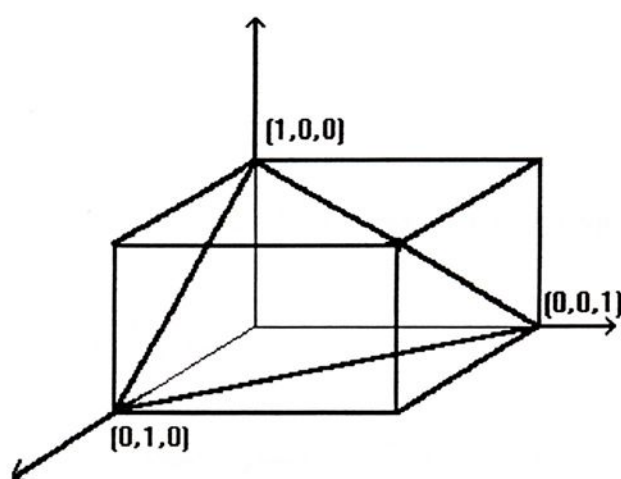


Figura b.3(a) - Representação do espaço geométrico de três variáveis independentes e três dependentes.

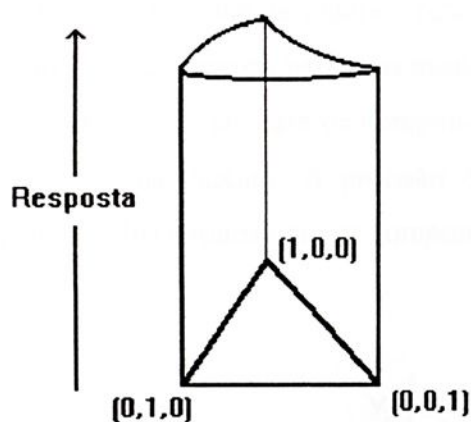


Figura b.3(b) - Uma superfície de resposta para três componentes.

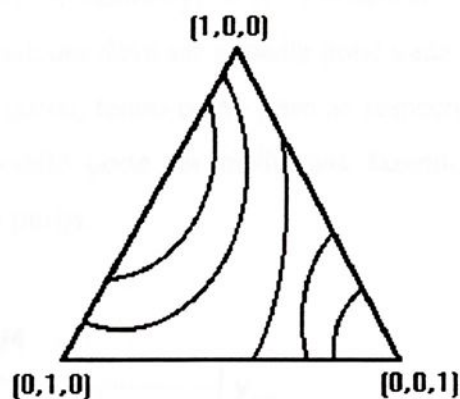


Figura b.3(c) - Curvas de níveis da superfície de resposta.

Fazendo $b_0 + b_1 = b_1^*$ e $b_0 + b_2 = b_2^*$, tem-se:

$$y = b_1^* \cdot x_1 + b_2^* \cdot x_2. \quad (\text{b.4})$$

Introduzindo $x_1 + x_2 = 1$ como coeficiente de b_0 na equação b.3, obtém-se:

$$y = b_0 \cdot (x_1 + x_2) + b_1 \cdot x_1 + b_2 \cdot x_2.$$

Com este artifício, o modelo passa a ter apenas dois coeficientes a serem determinados ao invés dos três que aparecem na equação original. Para determiná-los são necessários somente dois ensaios distintos.

Quando $x_1 = 1$ e $x_2 = 0$, a equação b.4 reduz-se a $y = b_1^* = y_1$, onde y_1 é a resposta observada para o componente 1 puro. Da mesma forma, quando $x_1 = 0$ e $x_2 = 1$, tem-se $y = b_2^* = y_2$. Assim, os dois coeficientes do modelo aditivo são idênticos às respostas dos respectivos componentes puros. Caso o modelo seja válido, é possível prever as propriedades de uma mistura qualquer sem a necessidade de preparar uma mistura. Esta situação é representada geometricamente na figura b.4. A superfície de resposta, que neste caso é

unidimensional, é simplesmente a reta unindo os valores y_1 e y_2 . De acordo com este modelo, a resposta para uma mistura qualquer deve ser a média ponderada das respostas observadas para os componentes puros, tendo como peso as respectivas proporções na mistura. A precisão do modelo pode ser melhorada fazendo-se repetições dos ensaios com os componentes puros.

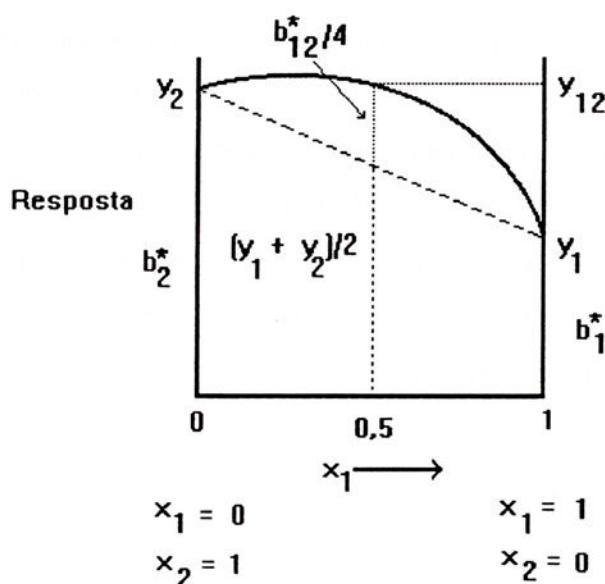


Figura b.4 - Resposta como função da concentração de um dos componentes da mistura. A reta tracejada e a curva sólida representam um modelo linear e um modelo quadrático, respectivamente, para uma mistura de dois componentes.

O modelo linear para n componentes é dado pela seguinte equação:

$$y = \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i \quad (\text{b.5})$$

Embora os resultados dos componentes puros determinem completamente o modelo linear, é claro que precisamos realizar experimentos com misturas binárias, para verificar se o modelo é mesmo adequado. Se os efeitos da composição da mistura nos valores da resposta forem mais complicados, o modelo linear não será suficiente, e um modelo mais sofisticado precisará ser utilizado.

A mais simples extensão do modelo linear é o modelo quadrático, que pode ser representado pela equação:

$$y = b_1^* \cdot x_1 + b_2^* \cdot x_2 + b_{12}^* \cdot x_1 \cdot x_2, \quad (\text{b.6})$$

onde, $b_i = b_0 + b_i + b_{ii}$ para $i = 1, 2$, enquanto $b_{12}^* = b_{12} - b_{11} - b_{22}$. Tem-se portanto apenas um coeficiente a mais que no modelo linear. Um planejamento experimental empregando um número mínimo de ensaios pode ser obtido simplesmente acrescentando, ao dois valores utilizados para determinar o modelo linear, uma outra medida feita numa mistura de composição qualquer. O bom senso e, também, a estatística sugerem que uma mistura contendo partes iguais dos dois componentes (1:1) seria a mais adequada. O valor da resposta para esta mistura é designado por y_{12} e corresponde a $x_1 = x_2 = 1/2$. Substituindo estes valores na equação b.6 obtém-se:

$$y_{12} = b_1^* \cdot (1/2) + b_2^* \cdot (1/2) + b_{12}^* \cdot (1/4), \quad (\text{b.7})$$

$$\text{e, portanto, } b_{12}^* = 4 \cdot y_{12} - 2 \cdot (y_1 + y_2).$$

Tudo isso pode ser posto em termos de matrizes. A equação b.6, que define o modelo, pode ser rescrita como:

$$y(x_1, x_2) = [x_1, x_2, x_1 \cdot x_2] \cdot \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix} \text{ ou } y = \mathbf{X} \cdot \mathbf{b}^*.$$



Usando para x_1 e x_2 os valores correspondentes puros e à mistura (1:1), pode-se escrever:

$$\begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_{12} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 1/2 & 1/4 & 1/4 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix}.$$

Pré-multiplicando essa equação pela inversa da matriz X obtém-se o vetor contendo os valores dos coeficientes:

$$\begin{bmatrix} b_1^* \\ b_2^* \\ b_{12}^* \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ -2 & -2 & 4 \end{bmatrix} * \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_{12} \end{bmatrix}.$$

Um modelo quadrático hipotético é representado na figura b.4 por uma curva sólida situada acima da reta correspondente ao modelo linear. A diferença entre os valores previstos pelos dois modelos varia com a composição da mistura.

Para uma mistura de n componentes a equação do modelo quadrático é a seguinte:

$$y = \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i + \sum_{i < j}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j, \quad (b.8)$$

O modelo quadrático contém, além dos termos do modelo aditivo, termos cruzados que descrevem as interações entre dois componentes e, por isso, ele consegue reproduzir satisfatoriamente os valores das respostas nos vértices (componentes puros) e nas arestas (misturas binárias) do triângulo de concentrações. Pode acontecer, no entanto, que efeitos não aditivos envolvendo a presença simultânea de três componentes sejam importantes na descrição da

resposta de determinadas misturas ternárias (os pontos no interior do triângulo). Se esse for o caso, o modelo quadrático mostrar-se-á insuficiente, e será necessário acrescentar-lhe termos cúbicos, para dispor de uma equação realmente eficaz.

O Modelo Cúbico Completo para uma mistura de três componentes é dado pela equação:

$$y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i \cdot x_i + \sum_{i \leq j}^3 \sum_{j=1}^3 b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i \leq j \leq k}^3 \sum_{j=1}^3 \sum_{k=1}^3 b_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k \quad (b.9)$$

Usando nessa equação a identidade $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, chega-se à expressão:

$$y = b_1^* x_1 + b_2^* x_2 + b_3^* x_3 + b_{12}^* x_1 x_2 + b_{13}^* x_1 x_3 + b_{23}^* x_2 x_3 + d_{12}^* x_1 x_2 (x_1 - x_2) + d_{13}^* x_1 x_3 (x_1 - x_3) + d_{23}^* x_2 x_3 (x_2 - x_3) + b_{123}^* x_1 x_2 x_3 \quad (b.10)$$

Esta equação tem dez termos e, portanto, seria necessário fazer no mínimo dez ensaios diferentes para se poder determinar os valores de todos os seus coeficientes. Para muitas situações práticas um modelo destes é exagerado. Muitas vezes uma equação contendo apenas um termo cúbico mostra-se capaz de descrever adequadamente a resposta em toda região experimental. Essa equação que possui apenas um termo a mais que o modelo quadrático (e, portanto, requer apenas um ensaio adicional) define o Modelo Cúbico Especial. Ela é obtida suprimindo os termos em d_{ij}^* na equação b.10:

$$y = b_1^* \cdot x_1 + b_2^* \cdot x_2 + b_3^* \cdot x_3 + b_{12}^* \cdot x_1 \cdot x_2 + b_{13}^* \cdot x_1 \cdot x_3 + b_{23}^* \cdot x_2 \cdot x_3 + b_{123}^* \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot x_3 \quad (b.11)$$

O planejamento experimental normalmente empregado para determinar os valores dos coeficientes do Modelo Cúbico Especial é o chamado Centróide Simplex. Para a obtenção deste ponto é comum utilizar uma mistura ternária em partes iguais, $(1/3, 1/3, 1/3)$. O coeficiente do termo cúbico é dado por

$$b_{123}^* = 27 \cdot y_{123} - 12 \cdot (y_{12} + y_{13} + y_{23}) + 3 \cdot (y_1 + y_2 + y_3),$$

e y_{123} representa a resposta observada para a mistura ternária em partes iguais.

Para n componentes, o Modelo Cúbico Especial é representado pela equação:

$$y = \sum_{i=1}^n b_i \cdot x_i + \sum_{i < j}^n \sum_{j=1}^n b_{ij} \cdot x_i \cdot x_j + \sum_{i,j,k}^n \sum_{j=1}^n \sum_{k=1}^n b_{ijk} \cdot x_i \cdot x_j \cdot x_k. \quad (\text{b.12})$$

APÊNDICE C

A teoria termohidrodinâmica

Será feita uma rápida explanação desta teoria para o caso de gases explosivos. Para melhor compreensão do assunto, o sistema a ser analisado corresponde a um espaço laboratorial onde há uma onda de choque fixa e gases não queimados fluindo para o seu interior, conforme mostra a figura c.1^[6].

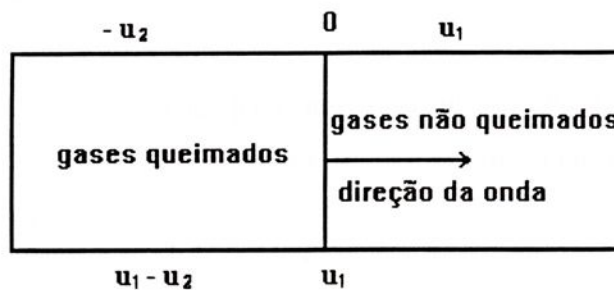


Figura c.1 - Representação das velocidades no problema da detonação^[6].

As seguintes considerações foram feitas sobre o sistema a ser estudado:

- é um tubo horizontal longo;
- de seção reta constante;
- contem uma mistura combustível.
- uma chama é iniciada no lado esquerdo do tubo;
- a onda de reação propaga em estado estacionário ao longo do tubo para a direita;
- o observador viaja com a onda;
- a mistura combustível alimenta a onda de reação a uma vazão constante; e
- a mistura dos produtos atrás da frente de chama e a mistura dos reagentes a frente são consideradas homogêneas, inviscidas e não condutivas.

Com estas suposições, as equações de conservação de massa, quantidade de movimento e energia podem ser escritas do seguinte modo:

$$\rho_1 \cdot u_1 = \rho_2 \cdot u_2 \quad (c.1)$$

$$p_1 + \rho_1 \cdot u_1^2 = p_2 + \rho_2 \cdot u_2^2 \quad (\text{c.2})$$

$$c_p \cdot T_1 + \frac{1}{2} \cdot u_1^2 + q = c_p \cdot T_2 + \frac{1}{2} \cdot u_2^2 \quad (\text{c.3})$$

e a equação de estado a ser utilizada é:

$$p \cdot v = n \cdot R \cdot T \quad (\text{c.4})$$

As variáveis desconhecidas são u_1 , u_2 , ρ_2 , T_2 e p_2 . Têm-se 4 equações e 5 variáveis desconhecidas, não se pode portanto, obter um autovalor. Experimentalmente observa-se que a velocidade de detonação é única para uma dada mistura. Para determinar todas estas variáveis é necessário conhecer algo sobre a estrutura interna (taxa de reação) ou se obter outra condição necessária.

As relações e definições termodinâmicas às quais ajudarão no desenvolvimento das equações são:

$$\gamma = c_p / c_v \quad (\text{c.5})$$

$$c_p = R \cdot \gamma / (\gamma - 1) \quad (\text{c.6})$$

$$h \equiv c_p \cdot T + h^0 \quad (\text{c.7})$$

$$h \equiv e + R \cdot T = e + p / \rho \quad (\text{c.8})$$

onde γ é a relação de calores específicos (adimensional), c_p o calor específico a pressão constante (cal/mol/K), c_v o calor específico a volume constante (cal/mol/.K), h a entalpia específica (cal/mol), h^0 a entalpia de formação no estado padrão (cal/mol) e e a energia interna (cal/mol).

Com alguns recursos algébricos chega-se as seguintes equações

$$u_1^2 = (1/\rho_1^2) \cdot (p_2 - p_1) / (v_1 - v_2) \quad (\text{c.9})$$

$$u_2^2 = (1/\rho_2^2) \cdot (p_2 - p_1) / (v_1 - v_2) \quad (\text{c.10})$$

$$q = [\gamma / (\gamma - 1)] \cdot (p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1) - \frac{1}{2} \cdot (u_1^2 - u_2^2) \quad (\text{c.11})$$

A velocidade dos gases queimados em relação ao tubo, $\Delta u = u_1 - u_2$, também conhecida como velocidade de partícula, é de particular interesse, pois o postulado Chapman-Jouguet^[4] para se obter uma solução completa da onda de detonação é dado por:

$$u_1 = \Delta u + c \quad (\text{c.12})$$

onde c é a velocidade do som nos gases atrás da onda de detonação.

Das equações c.9 e c.10 chega-se a seguinte equação para velocidade de partícula

$$u_1 - u_2 = [(v_1 - v_2) \cdot (p_2 - p_1)]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{c.13})$$

A curva Hugoniot é obtida combinando as equações 6.9, 6.10 e 6.11

$$q = [\gamma / (\gamma - 1)] \cdot (p_2 \cdot v_2 - p_1 \cdot v_1) - \frac{1}{2} \cdot (p_2 - p_1) \cdot (v_1 + v_2) \quad (\text{c.14})$$

Pode-se escrever a equação c.14 em termos de entalpia ou energia interna

$$h_2 - h_1 = \frac{1}{2} \cdot (p_2 - p_1) \cdot (v_1 + v_2) \quad (\text{c.15})$$

$$e_2 - e_1 = \frac{1}{2} \cdot (p_2 + p_1) \cdot (v_1 - v_2) \quad (\text{c.16})$$

Para se verificar quais valores dos gases queimados são válidos, deve-se observar a figura c.2^[7] que corresponde a um gráfico da equação de Hugoniot para um valor de q arbitrário. Esta curva é essencialmente o lugar geométrico de todos os valores possíveis de (v_2, p_2) para um dado (v_1, p_1) e um dado q .

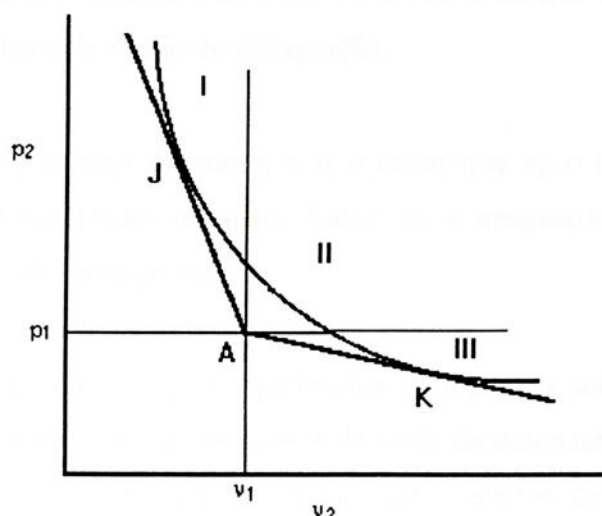


Figura c.2 - Curva de Hugoniot.

As equações c.9 e c.10 podem ser rescrita em relação ao número de Mach:

$$\gamma \cdot M_1^2 = \left[(p_2/p_1 - 1) / (1 - v_1/v_2) \right] \quad (\text{c.17})$$

$$\gamma \cdot M_2^2 = \left[(1 - p_1/p_2) / (v_1/v_2 - 1) \right] \quad (\text{c.18})$$

Para $q = 0$, a curva passa pelo ponto (v_1, p_1) , isto é, não haveria liberação de energia. As linhas horizontal e vertical que passam pelo ponto inicial dividem a curva em três regiões I, II e III. As regiões I e II são subdivididas pelos pontos tangentes (J e K). Na região I, p_2 é muito maior que p_1 e a diferença entre elas é muito maior que 1. Nesta região, v_2 é um pouco menor do que v_1 e a razão entre v_2 e v_1 é um número pouco menor do que 1. Conseqüentemente, o denominador da equação c.17 é muito pequeno e muito menor do

que 1. Então, o lado direito desta equação é muito maior do que 1 e certamente maior que 1,4. Conservativamente assume-se $\gamma = 1,4^{[11]}$, logo M_1^2 e M_1 são maiores do que 1. A região I é de ondas supersônicas e é chamada região de detonação.

Similarmente, na região II, p_2 é um pouco menor que p_1 , o numerador da equação 6.17 é um número negativo menor do que 1. v_2 é muito maior do que v_1 e então o denominador é um número negativo maior do que 1. O lado direito desta equação para região II é menor do que 1, conseqüentemente M_1 é menor do que 1. Nesta região tem-se ondas subsônicas e é chamada região de deflagração.

Na região III, p_2 é maior do que p_1 e v_2 é maior que v_1 ; o numerador da equação 6.17 é positivo e o denominador negativo. Então M_1 é imaginário na região III e não representa uma solução fisicamente real.

A velocidade do som nos gases queimados para pontos sobre a curva Hugoniot acima do ponto J é maior do que a velocidade da onda de detonação. Conseqüentemente em uma situação real, como no interior de um tubo, efeitos de parede causam uma rarefação. Estas ondas de rarefação alcançam a frente de detonação, reduzem a pressão e os valores finais de p_2 e v_2 caem para o ponto J, o então chamado ponto Chapman-Jouguet. Esta solução única tem sido encontrada estritamente para fluidos dinâmicos e considerações termodinâmicas.

APENDICE D

Tabela D.1 - Densidade X Fugacidade

Densidade g/cm ³	Fugacidade F	Densidade g/cm ³	Fugacidade F
0.5	2.0E+00	1.6	3.8E+03
0.6	4.0E+00	1.7	9.3E+03
0.7	7.0E+00	1.8	2.0E+04
0.8	1.3E+01	1.9	4.0E+04
0.9	2.3E+01	2.0	7.8E+04
1.0	4.6E+01	2.1	1.5E+05
1.1	8.0E+01	2.2	2.7E+05
1.2	1.9E+02	2.5	8.0E+05
1.3	3.7E+02	3.0	1.7E+06
1.4	8.0E+02	4.0	2.3E+06
1.5	1.7E+03	5.0	2.7E+06

Tabela D.2 - Capacidades Caloríficas a Volume Constante (2.000 K a 6.000 K)

$C_v = A + (B \cdot 10^3) \cdot [1 + (C \cdot 10^3)/T]/T - (\text{cal/mol/K})$						
$G_v = A + (B \cdot 10^3) \cdot [1 + (G \cdot 10^3)/T]/T - (\text{cal/mol/K})$						
Substancia	A	B	C	A	B	G
H ₂	8.487	-5.962	-0.4582	7.638	-7.429	-0.8281
N ₂	7.478	-2.06	-0.3408	7.193	-3.634	-0.5823
CO ₂	14.616	-5.692	-0.5344	13.581	-8.569	-0.6243
CO	7.478	-1.994	-0.4157	7.204	-3.379	-0.5623
H ₂ O	12.221	-2.758	1.225	11.887	-10.751	-0.62
NH ₃	18.113	-2.341	2.793	17.854	-15.564	-0.5278
CH ₄	24.089	-2.434	3.782	23.83	-21.671	-0.4431
CH ₃ OH	29.025	-2.212	4.892	28.794	-24.003	-0.4282
CH ₂ O ₂	24.034	-1.898	3.089	23.829	-14.948	-0.4356
O ₂	9.235	-5.995	-0.5193	8.47	-7.664	-0.8948
OH	8.642	-7.084	-0.7045	7.679	-7.274	-0.8506
NO	7.759	-3.157	-0.7906	7.321	-3.437	-0.6433
H	2.981	0	0	2.981	0	0
N	6.476	-18.84	-1.288	3.744	-4.21	-1.498
O	4.029	-5.326	-1.256	3.279	-1.498	-1.372

APENDICE E

Tabela E.1 - Constantes para calculos de fugacidades						
T (K)	K3	K5	K6	K9	K12	K13
2000	4.516 (-5)	4.458	2.560 (-8)	9.715 (-10)	1.281 (-2)	4.136 (-5)
2100	8.428 (-5)	4.904	7.162 (-8)	4.618 (-9)	6.544 (-3)	9.643 (-5)
2200	1.484 (-4)	5.348	1.823 (-7)	1.901 (-8)	3.570 (-3)	2.080 (-4)
2300	2.487 (-4)	5.788	4.274 (-7)	6.905 (-8)	2.061 (-3)	4.191 (-4)
2400	3.987 (-4)	6.223	9.324 (-7)	2.249 (-7)	1.250 (-3)	7.960 (-4)
2500	6.149 (-4)	6.652	1.910 (-6)	6.652 (-7)	7.920 (-4)	1.435 (-3)
2600	9.167 (-4)	7.074	3.698 (-6)	1.807 (-6)	5.212 (-4)	2.470 (-3)
2700	1.326 (-3)	7.489	6.815 (-6)	4.554 (-6)	3.548 (-4)	4.082 (-3)
2800	1.866 (-3)	7.896	1.202 (-5)	1.073 (-5)	2.489 (-4)	6.503 (-3)
2900	2.564 (-3)	8.295	2.036 (-5)	2.379 (-5)	1.794 (-4)	1.003 (-2)
3000	3.448 (-3)	8.685	3.328 (-5)	4.997 (-5)	1.325 (-4)	1.501 (-2)
3100	4.546 (-3)	9.067	5.268 (-5)	9.996 (-5)	9.994 (-5)	2.188 (-2)
3200	5.887 (-3)	9.44	8.099 (-5)	1.913 (-4)	7.690 (-5)	3.114 (-2)
3300	7.502 (-3)	9.805	1.212 (-4)	3.515 (-4)	6.024 (-5)	4.337 (-2)
3400	9.421 (-3)	1.016 (+1)	1.772 (-4)	6.228 (-4)	4.795 (-4)	5.919 (-2)
3500	1.167 (-2)	1.051 (+1)	2.533 (-4)	1.067 (-3)	3.874 (-5)	7.934 (-2)
3600	1.429 (-2)	1.085 (+1)	3.548 (-4)	1.713 (-3)	3.172 (-5)	1.046 (-1)
3700	1.729 (-2)	1.118 (+1)	4.878 (-4)	2.864 (-3)	2.639 (-5)	1.358 (-1)
3800	2.070 (-2)	1.150 (+1)	6.593 (-4)	4.507 (-3)	2.204 (-5)	1.738 (-1)
3900	2.456 (-2)	1.182 (+1)	8.772 (-4)	6.927 (-3)	1.867 (-5)	2.196 (-1)
4000	2.887 (-2)	1.212 (+1)	1.150 (-3)	1.041 (-2)	1.597 (-5)	2.741 (-1)
4100	3.367 (-2)	1.242 (+1)	1.448 (-3)	1.533 (-2)	1.378 (-5)	3.384 (-1)
4200	3.897 (-2)	1.271 (+1)	1.900 (-3)	2.215 (-2)	1.198 (-5)	4.134 (-1)
4300	4.478 (-2)	1.300 (+1)	2.400 (-3)	3.145 (-2)	1.050 (-5)	5.004 (-1)
4400	5.112 (-2)	1.328 (+1)	2.997 (-3)	4.391 (-2)	9.273 (-5)	6.001 (-1)
4500	5.800 (-2)	1.355 (+1)	3.705 (-3)	6.038 (-2)	8.240 (-6)	7.139 (-1)
4600	6.543 (-2)	1.381 (+1)	4.538 (-3)	8.185 (-2)	7.366 (-6)	8.426 (-1)
4700	7.341 (-2)	1.407 (+1)	5.509 (-3)	1.095 (-1)	6.623 (-4)	9.872 (-1)
4800	8.196 (-2)	1.432 (+1)	6.632 (-3)	1.446 (-1)	7.987 (-6)	1.149
4900	9.108 (-2)	1.457 (+1)	7.923 (-3)	1.888 (-1)	5.438 (-4)	1.328
5000	1.008 (-1)	1.481 (+1)	9.395 (-3)	2.437 (-1)	4.963 (-6)	1.527

APENDICE E

Tabela E.1 - Constantes para calculos de fugacidades						
T (K)	K14	K15	K16	K21	K22	K24
2000	6.254 (-7)	4.215 (+1)	5.127 (-2)	1.969 (+3)	3.508 (-4)	6.266 (-10)
2100	1.767 (-6)	4.706 (+1)	7.363 (-2)	2.356 (+3)	3.988 (-4)	2.774 (-9)
2200	4.536 (-6)	5.191 (+1)	1.023 (-1)	2.761 (+3)	4.492 (-4)	1.048 (-8)
2300	1.072 (-5)	5.665 (+1)	1.381 (-1)	3.178 (+3)	5.016 (-4)	3.556 (-8)
2400	2.356 (-5)	6.127 (+1)	1.918 (-1)	3.603 (+3)	5.561 (-4)	1.088 (-7)
2500	4.858 (-5)	6.575 (+1)	2.344 (-1)	4.031 (+3)	6.124 (-4)	3.038 (-7)
2600	9.467 (-5)	7.006 (+1)	2.961 (-1)	4.457 (+3)	6.705 (-4)	7.827 (-7)
2700	1.755 (-4)	7.419 (+1)	3.677 (-1)	4.878 (+3)	7.302 (-4)	1.877 (-6)
2800	3.110 (-4)	7.815 (+1)	4.495 (-1)	5.290 (+3)	7.914 (-4)	4.225 (-6)
2900	5.295 (-4)	8.192 (+1)	5.420 (-1)	5.690 (+3)	8.541 (-4)	8.979 (-6)
3000	8.696 (-4)	8.551 (+1)	6.455 (-1)	6.078 (+3)	9.182 (-4)	1.813 (-5)
3100	1.383 (-3)	8.891 (+1)	7.061 (-1)	6.450 (+3)	9.835 (-4)	3.494 (-5)
3200	2.134 (-3)	9.213 (+1)	8.859 (-1)	6.806 (+3)	1.050 (-3)	6.456 (-5)
3300	3.207 (-3)	9.517 (+1)	1.023	7.145 (+3)	1.118 (-3)	1.148 (-4)
3400	4.704 (-3)	9.803 (+1)	1.171	7.465 (+3)	1.186 (-3)	1.973 (-4)
3500	6.746 (-3)	1.007 (+2)	1.331	7.768 (+3)	1.256 (-3)	3.284 (-4)
3600	9.480 (-3)	1.033 (+2)	1.502	8.052 (+3)	1.326 (-3)	5.308 (-4)
3700	1.307 (-2)	1.056 (+2)	1.683	8.318 (+3)	1.398 (-3)	8.355 (-4)
3800	1.772 (-2)	1.079 (+2)	1.875	8.566 (+3)	1.470 (-3)	1.283 (-3)
3900	2.364 (-2)	1.099 (+2)	2.078	8.796 (+3)	1.543 (-3)	1.926 (-3)
4000	3.108 (-2)	1.119 (+2)	2.29	9.009 (+3)	1.617 (-3)	2.832 (-3)
4100	4.030 (-2)	1.137 (+2)	2.513	9.205 (+3)	1.692 (-3)	4.083 (-3)
4200	5.160 (-2)	1.154 (+2)	2.774	9.385 (+3)	1.767 (-3)	5.783 (-3)
4300	6.530 (-2)	1.169 (+2)	2.985	9.549 (+3)	1.843 (-3)	8.053 (-3)
4400	8.173 (-2)	1.184 (+2)	3.235	9.698 (+3)	1.919 (-3)	1.104 (-2)
4500	1.013 (-1)	1.197 (+2)	3.494	9.832 (+3)	1.996 (-3)	1.492 (-2)
4600	1.243 (-1)	1.209 (+2)	3.759	9.953 (+3)	2.074 (-3)	1.989 (-2)
4700	1.511 (-1)	1.221 (+2)	4.033	1.006 (+4)	2.152 (-3)	2.619 (-2)
4800	1.823 (-1)	1.231 (+2)	4.314	1.016 (+4)	2.230 (-3)	3.406 (-2)
4900	2.181 (-1)	1.241 (+2)	4.602	1.024 (+4)	2.309 (-3)	4.381 (-2)
5000	2.591 (-1)	1.250 (+2)	4.896	1.031 (+4)	2.389 (-3)	5.577 (-2)

APÊNDICE F

```
PROGRAM RCV3;
USES PRINTER,EXPLO1;
LABEL 5,6;
BEGIN
  {WRITE ('ENTRE COM A ORDEM DA MATRIZ = ');
  READ (NN);}
  NN := 4;
  WRITELN ('Programa para calcular as propriedades termodinamicas de ');
  WRITELN ('explosivos tipo lama');
  WRITELN;
  WRITELN ('Nome do explosivo: D36');
  WRITELN;
  WRITELN ('Composicao centesimal do explosivo [%] ');
  WRITELN;
6: WRITE ('  NMEA 86%      = ');
  READ (CC[1]);
  WRITELN;
  WRITE ('  NH4NO3      = ');
  READ (CC[2]);
  WRITELN;
  WRITE ('  NaNO3       = ');
  READ (CC[3]);
  WRITELN;
  WRITE ('  H2O         = ');
  READ (CC[4]);
  WRITELN;
  WRITE ('  Po de borracha = ');
  READ (CC[5]);
  WRITELN;
  WRITE ('  Guar Gum      = ');
  READ (CC[6]);
  WRITELN;
  WRITE ('  Ca(NO3)2      = ');
  READ (CC[7]);
  WRITELN;
  WRITE ('  Enxofre       = ');
  READ (CC[8]);
  WRITELN;
  WRITE ('  Fe2O3         = ');
  READ (CC[9]);
  WRITELN;
  WRITE ('  TNT           = ');
  READ (CC[10]);
  WRITELN;
```

```

WRITE (' Oleo diesel  = ');
READ (CC[11]);
Writeln;
WRITE (' NH4NO3 Especial = ');
READ (CC[12]);
Writeln;
TOLL := 0;
FOR I := 1 TO 12 DO
  TOLL := TOLL + CC[I];
IF (ABS(TOLL - 100.00)) > 0.001 THEN
  BEGIN
    Writeln (' Revise os dados - soma diferente de 100%');
    Writeln;
    TESTE := TOLL - 100;
    Writeln (' Diferenca := ',TESTE);
    GOTO 6;
  END;
WRITE (' Densidade do explosivo (g/cm3) = ');
READ (DENS);
{WRITE (' Velocidade de detonacao (m/s) = ');
READ (VOD);}
{Writeln (LST);
Writeln (LST);
Writeln (LST,'Programa para calcular as propriedades termodinamicas de ');
Writeln (LST,'explosivos tipo lama');
Writeln (LST);}
Writeln (LST,'Nome do explosivo: TNT');
Writeln (LST);
{Writeln (LST,'Composicao centesimal do explosivo [%] ');
Writeln (LST);
WRITE (LST,' NMEA 86%                = ');
WRITE (LST,CC[1]);
Writeln (LST);
WRITE (LST,' NH4NO3 c/ Mg                = ');
WRITE (LST,CC[2]);
Writeln (LST);
WRITE (LST,' NaNO3                = ');
WRITE (LST,CC[3]);
Writeln (LST);
WRITE (LST,' H2O                = ');
WRITE (LST,CC[4]);
Writeln (LST);
WRITE (LST,' Po de borracha                = ');
WRITE (LST,CC[5]);
Writeln (LST);
WRITE (LST,' Guar Gum                = ');
WRITE (LST,CC[6]);

```



```

WRITELN (LST);
WRITE (LST,' Ca(NO3)2                = ');
WRITE (LST,CC[7]);
WRITELN (LST);
WRITE (LST,' Enxofre                = ');
WRITE (LST,CC[8]);
WRITELN (LST);
WRITE (LST,' Fe2O3                  = ');
WRITE (LST,CC[9]);
WRITELN (LST);
WRITE (LST,' TNT                    = ');
WRITE (LST,CC[10]);
WRITELN (LST);
WRITE (LST,' Oleo diesel            = ');
WRITE (LST,CC[11]);
WRITELN (LST);
WRITE (LST,' NH4NO3 Especial        = ');
WRITE (LST,CC[12]);
WRITELN (LST);
WRITE (LST,' Densidade do explosivo (g/cm3) = ');
WRITE (LST,DENS);
WRITELN (LST);
WRITE (LST,' Velocidade de detonacao (m/s) = ');
WRITE (LST,VOD);
WRITELN (LST);
WRITELN (LST);}
{WRITELN (LST' Entre com valores arbitrarios das variaveis independentes');
WRITE (LST' X1 = (H2)F1/2          = ');
READ (X1);}
X1 := 1;
X11 := X1;
{WRITELN (LST)};
{WRITE (LST' X2 = (N2)1/2          = ');
READ (X2);}
X2 := 0.0001;
X21 := X2;
{WRITELN (LST)};
{WRITE (LST' X3 = (CO2)/[(CO)F1/2] = ');
READ (X3);}
X3 := 1;
X31 := X3;
{WRITELN (LST)};
{WRITE (LST' X4 = (CO)F1/2          = ');
READ (X4);}
X4 := 100;
X41 := X4;
MODULO1; { Calculo do numero de atomos-gramas para 1kg de explosivo }

```




```

MODULO2; { Calculo do balanço de oxigênio e fugacidade total      }
MODULO3; { Calculo do calor de formação do explosivo              }
RR := 1.9872; { Constante dos gases - cal/K/mol                    }
{ Equação da detonação
  CHONNaSCaFeMg ----> y1(H2) + y2(N2) + y3(CO2) + y4(CO) + y5(H2O) +
    + y6(NH3) + y7(CH4) + y8(CH3OH) + y9(CH2O2) +
    + y10(O2) + y11(OH) + y12(NO) + y13(H) + y14(N) +
    + y15(O) + y16(Na2O) + y17(SO2) + y18(CaO) +
    + y19(Fe2O3) + y20(MgO) }

{ Calculo do número de moles dos produtos com Na, S, Ca e Fe }
Y20 := Mg;
Y19 := Fe/2;
Y18 := Ca;
Y17 := S;
Y16 := Na/2;
TOL1 := 1;
TOL5 := 2;
NMI := 1;
I := 1;
T1 := 298;
T2 := 3000;
5:TEMP := T2;
MODULO5; { Calculo das constantes de equilíbrio                    }
MODULO6; { Calculo do Nr de moles dos produtos - detonação      }
MODULO8; { Calculo do calor de detonação do explosivo            }
WHILE ABS(TOL5) > 1 DO
  BEGIN
    MODULO9; { Calculo da temperatura de chama adiabática        }
    TEMP := T2 - IQ/DCV;
    TOL5 := TEMP - T2;
    T2 := TEMP;
  END;
  I := I + 1;
  IF I < 10 THEN GOTO 5;
  SY1 := Y1 + Y2 + Y3 + Y4 + Y5 + Y6 + Y7 + Y8 + Y9 + Y10 + Y11 +
Y12;
  SY := SY1 + Y13 + Y14 + Y15 + Y16 + Y17 + Y18 + Y19 + Y20;
  MODULO4; { Calculo da capacidade calorífica média                }
  MODULO7; { Calculo da velocidade e pressão de detonação        }
  SY := SY*10;
  WRITELN (LST,' BALANÇO DE OXIGÊNIO                =','BO);
  WRITELN (LST,' Nr DE ÁTOMOS-GRAMAS                =','NAG);
  WRITELN (LST,' Nr DE MOLS/kg                        =','SY);
  WRITELN (LST,' CALOR DE FORMAÇÃO (kcal/kg)         =','HF);
  WRITELN (LST,' CALOR DE DETONAÇÃO (kcal/kg)         =','QD);
  WRITELN (LST,' TEMPERATURA DE DETONAÇÃO (K)         =','T2);

```



```

WRITELN (LST,' COVOLUME           (l/kg)   = ',ALFA);
WRITELN (LST,' VOLUME ESPECIFICO - P1 (l/kg)   = ',RO1);
WRITELN (LST,' BETA                   = ',BETA);
WRITELN (LST,' VOLUME ESPECIFICO - P2 (l/kg)   = ',RO2);
WRITELN (LST,' VELOCIDADE DE DETONACAO (m/s)   = ',VOD);
WRITELN (LST,' PRESSAO DE DETONACAO (atm)     = ',P2);
WRITELN (LST,' PRESSAO DE DETONACAO (atm) - P3 = ',P3);
END.

```

```

UNIT EXPLO1;
INTERFACE
USES PRINTER;
VAR
PM1,PM2,PM3,PM4,PM5,PM6,PM7,PM8,PM9,PM10,PM11,C,H,O,N,Na,S,Ca,
Fe,C1:REAL;
C5,C6,C10,C11,H1,H2,H4,H5,H6,H7,H10,H11,O1,O2,O3,O4,O6,O7,O9,O10,N1
:REAL;
N2,N3,N10,Na3,S5,S8,Ca7,Fe9,X1,X2,X3,X4,DENS,F1,F2,F3,F,Y1,Y2,Y3,Y4:
REAL;
Y5,Y6,Y7,Y8,Y9,Y10,Y11,Y12,Y13,Y14,Y15,Y16,Y17,Y18,Y19,SY,S1,TOL1,
TOL4:REAL;
Y20,Y24,Y25,Y26,Y27,K3,K5,K6,K8,K9,K12,K13,K14,K15,K16,K21,K22,K23,
S2:REAL;
K24,K25,K26,K27,A111,A112,A331,A332,R11,R12,R31,R32,R41,R42,CD,T,P,
Q:REAL;
BO,BO1,BO2,BO3,BO4,BO5,BO6,BO7,BO8,BO9,BO10,BO11,OB1,OB2,OB3,
N7,NAG:REAL;
MG,HF,HF1,HF2,HF3,QD,Q1,Q2,Q3,Q4,Q5,Q6,Q7,Q8,Q9,Q10,Q11,Q12,Q13,
Q14:REAL;
HF4,Q15,Q16,Q17,Q18,Q19,Q20,T2,T1,CV1,CV2,CV3,CV4,CV5,CV6,CV7,CV
8,CV9:REAL;
CV10,CV11,CV12,CV13,CV14,CV15,CV16,CV17,CV18,CV19,CV20,T21,T3,T
4,T5:REAL;
T6,T7,T8,Cv161,Cv162,Cv171,CV172,CV173,CV201,CV202,CV203,LK31,LK3
2:REAL;
LK3,LOG,K31,K32,LK61,LK62,LK6,K61,K62,LK91,LK92,LK9,K91,K92,LK12
1,P3:REAL;
LK122,LK12,K121,K122,K123,LK131,LK132,LK13,LK141,LK142,LK14,K141,
TOL:REAL;
K142,K151,K152,K211,K212,K221,K222,K241,K242,QD1,QD2,ALFA,BETA,V
OD:REAL;
RR,CVM,W,TEMP,RO1,PB,TOL2,CP1,CP2,CP3,CP4,CP5,CP6,CP7,CP8,CP9,C
P10,QDM:REAL;
CP11,CP12,CP13,CP14,CP15,CP16,CP17,CP18,CP19,CP20,CM1,CM2,CM3,C
M4,CM5:REAL;

```



```

CM6,CM7,CM8,CM9,CM10,CM11,CM12,CM13,CM14,CM15,CM16,CM17,C
M18,CM19,PM12:REAL;
CM20,CVM1,CVM2,CVM3,CVM4,CVM5,CVM6,CVM7,CVM8,CVM9,CVM1
0,CVM11,CVM12:REAL;
CVM13,CVM14,CVM15,CVM16,CVM17,CVM18,CVM19,CVM20,M1,M2,M3,
M4,M5,M6:REAL;
YQ1,YQ2,YQ3,YQ4,YQ5,MOL1,MOL2,MOL,NQ1,NQ2,NQ3,NQ4,NQ5,NQ6,
NQ7,NQ8,NQ9:REAL;
NQ10,NQ11,NQ12,NQ13,NQ14,NQ15,NQ16,NQ161,NQ162,NQ17,NQ18,NQ1
9,NQ20:REAL;
NQ163,NQ171,NQ172,NQ173,NQ174,NQ191,NQ192,NQ201,NQ202,NQ203,N
Q204:REAL;
T12,T13,T14,T15,T16,T17,T18,DCV1,DCV2,DCV3,DCV4,DCV,IQ1,IQ2,IQ3,I
Q:REAL;
TOL5,TEMP1,TQD,X11,X21,X31,X41,XI,XF,XM,FXI,FXF,FXM,TOLL,HFG,T
ESTE:REAL;
  CP191,CP192,RO2,P2,SY1,H12,N12,O12:REAL;
  I,J,K,L,NN,NMI: INTEGER;
  CC,R,HI:ARRAY[1..12] OF REAL;
  A:ARRAY[1..10,1..10] OF REAL;
  PROCEDURE MODULO1; { Calculo do Nr de atomos-gramas por 100g de
explosivo  C H O N Na S Ca Fe }
  PROCEDURE MODULO2; { Calculo do balanço de oxigenio e fugacidade total
}
  PROCEDURE MODULO3; { Calculo do calor de formacao do explosivo
}
  PROCEDURE MODULO4; { Calculo das capacidades calorificas a volume
constante media 298 a T2 K }
  PROCEDURE MODULO5; { Calculo das constantes de equilibrio }
  PROCEDURE MODULO6; { Calculo dos Nr de moles dos produtos da
detonacao }
  PROCEDURE MODULO7; { Calculo da velocidade e pressao de detonacao
}
  PROCEDURE MODULO8; { Calculo do calor de detonacao do explosivo
}
  PROCEDURE MODULO9; { Calculo da temperatura de chama adiabatica
}
IMPLEMENTATION
  PROCEDURE MODULO1;
  BEGIN
    { Peso molecular de cada reagente }
    PM1 := 144.17; { NMEA 86% }
    PM2 := 12820; { NH4NO3 c/ Mg(NO3)2 }
    PM3 := 85.00; { NaNO3 }
    PM4 := 18.02; { H2O }
    PM5 := 150.29; { Po de borracha }
    PM6 := 486.42; { Guar Gum }

```



```

PM7 := 207.71; { Ca(NO3)2 85% }
PM8 := 32.06; { Enxofre }
PM9 := 159.69; { Fe2O3 }
PM10 := 227.13; { TNT }
PM11 := 226.45; { Oleo diesel }
PM12 := 80; { NH4NO3 Especial }
C := 0;
H := 0;
O := 0;
N := 0;
Na := 0;
S := 0;
Ca := 0;
Fe := 0;
Mg := 0;
{ Calculo do Nr de atomos-gramas de C H O N Na S Ca Fe Mg }
{ 1. NMEA 86% }
{ Carbono } C1 := 2*CC[1]/PM1;
{ Hidrogenio } H1 := 7.916*CC[1]/PM1;
{ Oxigenio } O1 := 3.958*CC[1]/PM1;
{ Nitrogenio } N1 := 2*CC[1]/PM1;
{ 2. NH4NO3 c/ Mg(NO3)2 }
{ Hidrogenio } H2 := 639.85*CC[2]/PM2;
{ Oxigenio } O2 := 482.88*CC[2]/PM2;
{ Nitrogenio } N2 := 315.92*CC[2]/PM2;
{ Magnésio } Mg := 1*CC[2]/PM2;
{ 3. NaNO3 }
{ Oxigenio } O3 := 3*CC[3]/PM3;
{ Nitrogenio } N3 := 1*CC[3]/PM3;
{ Sodio } Na3 := 1*CC[3]/PM3;
{ 4. H2O }
{ Hidrogenio } H4 := 2*CC[4]/PM4;
{ Oxigenio } O4 := 1*CC[4]/PM4;
{ 5. Po de borracha }
{ Carbono } C5 := 9.17*CC[5]/PM5;
{ Hidrogenio } H5 := 8*CC[5]/PM5;
{ Enxofre } S5 := 1*CC[5]/PM5;
{ 6. Guar Gum }
{ Carbono } C6 := 18*CC[6]/PM6;
{ Hidrogenio } H6 := 30*CC[6]/PM6;
{ Oxigenio } O6 := 15*CC[6]/PM6;
{ 7. Ca(NO3)2 85% }
{ Hidrogenio } H7 := 4.082*CC[7]/PM7;
{ Oxigenio } O7 := 8.197*CC[7]/PM7;
{ Nitrogenio } N7 := 2.311*CC[7]/PM7;
{ Calcio } Ca7 := 1*CC[7]/PM7;
{ 8. Enxofre }

```

```

{ Enxofre } S8 := 1*CC[8]/PM8;
{ 9. Oxido de ferro }
{ Oxigenio } O9 := 3*CC[9]/PM9;
{ Ferro } Fe9 := 2*CC[9]/PM9;
{ 10. TNT }
{ Carbono } C10 := 7*CC[10]/PM10;
{ Hidrogenio } H10 := 5*CC[10]/PM10;
{ Oxigenio } O10 := 6*CC[10]/PM10;
{ Nitrogenio } N10 := 3*CC[10]/PM10;
{ 11. Oleo diesel }
{ Carbono } C11 := 16*CC[11]/PM11;
{ Hidrogenio } H11 := 34*CC[11]/PM11;
{ 2. NH4NO3 Especial }
{ Hidrogenio } H12 := 4*CC[12]/PM12;
{ Oxigenio } O12 := 3*CC[12]/PM12;
{ Nitrogenio } N12 := 2*CC[12]/PM12;
{ Calculo da formula bruta por 100 g de explosivo }
{ Carbono } C := C1 + C5 + C6 + C10 + C11;
{ Hidrogenio } H := H1 + H2 + H4 + H5 + H6 + H7 + H10 + H11 + H12;
{ Oxigenio } O := O1 + O2 + O3 + O4 + O6 + O7 + O9 + O10 + O12;
{ Nitrogenio } N := N1 + N2 + N3 + N7 + N10 + N12;
{ Sodio } Na := Na3;
{ Enxofre } S := S5 + S8;
{ Calcio } Ca := Ca7;
{ Ferro } Fe := Fe9;
{ Magnésio } Mg := Mg;
NAG := C + H + O + N + Na + S + Ca + Fe + Mg;
MOL1 := C*12.01 + H*1.02 + O*16 + N*14.02 + Na*23;
MOL2 := S*32.06 + Ca*40.08 + Fe*55.85 + Mg*24.31;
MOL := (MOL1 + MOL2);

END;
PROCEDURE MODULO2;
BEGIN
  { B.O. dos reagentes em % }
  BO1 := -44.359; { NMEA 86% }
  BO2 := 19.989; { NH4NO3 }
  BO3 := 47.061; { NaNO3 }
  BO4 := 0.000; { H2O }
  BO5 := -269.810; { Po de borracha }
  BO6 := -88.287; { Guar Gum }
  BO7 := 39.716; { Ca(NO3)2 }
  BO8 := -149.216; { Enxofre }
  BO9 := 0.000; { Fe2O3 }
  BO10 := -73.964; { TNT }
  BO11 := -346.216; { Oleo diesel }
  OB1 := (BO1*CC[1] + BO2*CC[2] + BO3*CC[3] + BO4*CC[4])/100;
  OB2 := (BO5*CC[5] + BO6*CC[6] + BO7*CC[7] + BO8*CC[8])/100;

```



```

OB3 := (BO9*CC[9] + BO10*CC[10] + BO11*CC[11])/100;
BO := OB1 + OB2 + OB3;
{ Calculo da fugacidade total }
F1 := 1737.95 - 8835.71*Dens + 16740.7*SQR(Dens);
F2 := -14033*Dens*SQR(Dens) + 4431.85*SQR(Dens)*SQR(Dens);
F := F1 + F2;
END;
PROCEDURE MODULO3;
BEGIN
  { Calculo do calor de formacao do explosivo - cal/g }
  HF1 := (176.3*CC[1]/PM1 + 11320.1*CC[2]/PM2 +
111.52*CC[3]/PM3)*10;
  HF2 := (68.4*CC[4]/PM4 + 420.81*CC[5]/PM5 +
801.62*CC[6]/PM6)*10;
  HF3 := (356.64*CC[7]/PM7 + 196.5*CC[9]/PM9 +
3.634*CC[10]/PM10)*10;
  HF4 := (253.73*CC[11]/PM11 + 84.24*CC[12]/PM12)*10;
  HF := HF1 + HF2 + HF3 + HF4;
END;
PROCEDURE MODULO4;
BEGIN
  { Calculo das capacidades calorificas a volume constante T = 298 K }
  T1 := 298;
  T12 := SQR(T1);
  T21 := SQR(T2);
  CP1 := (7.638 - 7.429*1E+3/T2*(1 - 0.8281*1E+3/T2));
  CP2 := (7.193 - 3.634*1E+3/T2*(1 - 0.5823*1E+3/T2));
  CP3 := (13.851 - 8.569*1E+3/T2*(1 - 0.6243*1E+3/T2));
  CP4 := (7.204 - 3.379*1E+3/T2*(1 - 0.5623*1E+3/T2));
  CP5 := (11.887 - 10.751*1E+3/T2*(1 - 0.6200*1E+3/T2));
  CP6 := (17.854 - 15.564*1E+3/T2*(1 - 0.5278*1E+3/T2));
  CP7 := (23.830 - 21.671*1E+3/T2*(1 - 0.4431*1E+3/T2));
  CP8 := (28.794 - 24.003*1E+3/T2*(1 - 0.4282*1E+3/T2));
  CP9 := (23.829 - 14.948*1E+3/T2*(1 - 0.4356*1E+3/T2));
  CP10 := (8.470 - 7.664*1E+3/T2*(1 - 0.8948*1E+3/T2));
  CP11 := (7.679 - 7.274*1E+3/T2*(1 - 0.8506*1E+3/T2));
  CP12 := (7.321 - 3.437*1E+3/T2*(1 - 0.6433*1E+3/T2));
  CP13 := 2.981;
  CP14 := (3.744 - 4.21*1E+3/T2*(1 - 1.498*1E+3/T2));
  CP15 := (3.279 - 1.498*1E+3/T2*(1 - 1.372*1E+3/T2));
  CP16 := 25 - RR;
  Cv171 := 13.2995 + 3.65671E-4*T1 - 2.05734E-8*T12 - RR;
  Cv172 := 13.2995 + 3.65671E-4*T2 - 2.05734E-8*T21 - RR;
  CP17 := (CV171 + CV172)/2;
  CP18 := 10 - RR;
  CP191 := 30.6189 + 0.00332481*T1 - 5.46396E-7*T12 - RR;
  CP192 := 30.6189 + 0.00332481*T2 - 5.46396E-7*T21 - RR;

```

```

CP19 := (CP191 + CP192)/2;
CV201 := 8.87141 + 1.24797E-4*T1 - RR;
CV202 := 8.87141 + 1.24797E-4*T2 - RR;
CP20 := (CV201 + CV202)/2;
END;
PROCEDURE MODULO5;
BEGIN
  { Calculo das constantes de equilibrio }
  LOG := 2.3025850929;
  T2 := T2/1000;
  T21 := SQR(T2);
  T3 := T2*T21;
  T4 := T2*T3;
  T5 := T2*T4;
  T6 := T2*T5;
  T7 := T2*T6;
  T8 := T2*T7;
  IF T2 <= 3 THEN
    BEGIN
      LK31 := -32.4457 + 38.2404*T2 - 20.7507*T21;
      LK32 := 5.42687*T3 - 0.54967*T4;
      LK3 := LK31 + LK32;
      K3 := EXP(LOG*LK3);
    END
  ELSE
    BEGIN
      K31 := 0.12329 - 7.01109E-2*T2 + 5.6607E-3*T21;
      K32 := 1.49217E-3*T3;
      K3 := K31 + K32;
    END;
  K5 := -4.16744 + 4.39809*T2 + 5.41021E-2*T21 - 3.42528E-2*T3;
  IF T2 <= 3.2 THEN
    BEGIN
      LK61 := -52.1585 + 59.1402*T2 - 3.10365E1*T21;
      LK62 := 7.82982*T3 - 7.62683E-1*T4;
      LK6 := LK61 + LK62;
      K6 := EXP(LOG*LK6);
    END
  ELSE
    BEGIN
      K61 := -0.0984044 + 8.22618E-2*T2 - 2.31499E-2*T21;
      K62 := 2.20187E-3*T3;
      K6 := K61 + K62;
    END;
  IF T2 <= 3.1 THEN
    BEGIN
      LK91 := -77.656 + 92.0448*T2 - 4.89861E1*T21;

```

```

LK92 := 1.25486E1*T3 - 1.2432*T4;
LK9 := LK91 + LK92;
K9 := EXP(LOG*LK9);
END
ELSE
BEGIN
K91 := -2.45402 + 4.22042*T2 - 2.81823*T21;
K92 := 9.23099E-1*T3 - 1.4941E-1*T4 + 9.61446E-3*T5;
K9 := K91 + K92;
END;
IF T2 <= 3.1 THEN
BEGIN
LK121 := 30.1264 - 44.1004*T2 + 2.41619E1*T21;
LK122 := -6.34772*T3 + 6.45059E-1*T4;
LK12 := LK121 + LK122;
K12 := EXP(LOG*LK12);
END
ELSE
BEGIN
K121 := 0.0332812 - 4.14934E-2*T2 + 2.15812E-2*T21;
K122 := -5.98127E-3*T3 + 9.30432E-4*T4 - 7.69564E-5*T5;
K123 := 2.642463E-6*T6;
K12 := K121 + K122 + K123;
END;
IF T2 <= 3 THEN
BEGIN
LK131 := -33.1394 + 30.6093*T2 - 1.08703E1*T21;
LK132 := 1.38613*T3;
LK13 := LK131 + LK132;
K13 := EXP(LOG*LK13);
END
ELSE
BEGIN
K13 := -4.14317 + 4.11408*T2 - 1.37909*T21 + 1.56632E-1*T3;
END;
IF T2 <= 3 THEN
BEGIN
LK141 := -41.3186 + 37.4146*T2 - 1.32736E1*T21;
LK142 := 1.69118*T3;
LK14 := LK141 + LK142;
K14 := EXP(LOG*LK14);
END
ELSE
BEGIN
K141 := -0.156119 - 6.23086E-2*T2 + 1.48145E-1*T21;
K142 := -5.59345E-2*T3 + 6.42499E-3*T4;
K14 := K141 + K142;

```




```

END;
K151 := -11.9955 - 14.8376*T2 + 3.49572E1*T21 - 8.09055*T3;
K152 := 5.56925E-1*T4;
K15 := K151 + K152;
K211 := 7550.94 - 15.7097E3*T2 + 0.0105891E6*T21;
K212 := -2.56495E3*T3 + 2.75055E2*T4 - 1.11075E1*T5;
K21 := K211 + K212;
K221 := -4.25744E-5 - 1.00356E-4*T2 + 1.72705E-4*T21;
K222 := -1.10229E-5*T3;
K22 := K221 + K222;
K241 := 0.0903059 + 6.6073E-2*T2 - 1.51181E-1*T21;
K242 := 7.65281E-2*T3 - 1.59169E-2*T4 + 1.21494E-3*T5;
K24 := K241 + K242;
T2 := T2*1000;
END;
PROCEDURE MODULO6;
BEGIN
  { Calculo do numero de moles dos produtos com C H O N      }
  TOL := 1.0E-12;
  WHILE (ABS(TOL1) > TOL) DO
    BEGIN
      { Calculo das variaveis dependentes - equacoes de equilibrio      }
      F3 := SQRT(F);
      Y1 := X1/F3;
      Y2 := SQR(X2);
      Y3 := X3*X4;
      Y4 := X4/F3;
      Y5 := K5*X1*X3;
      Y6 := SQRT(F3)*SQR(X1)*SQRT(X1)*X2/K15;
      Y7 := K12*SQR(X1)*X4/X3;
      Y8 := F3*SQR(X1)*X4/K21;
      Y9 := K22*F3*X1*X3*X4;
      Y10 := K9*SQR(X3);
      Y11 := K13*SQR(X1)*X3/SQRT(F3);
      Y12 := K14*X2*X3;
      Y13 := K3*SQR(X1)/(F3*SQR(F3));
      Y14 := K6*X2/F3;
      Y15 := K24*X3/F3;
      { Calculo dos termos da matriz A[I,J]      }
      A111 := 2*Y1 + 2*Y5 + 4.5*Y6 + 8*Y7 + 8*Y8 + 2*Y9;
      A112 := 0.5*Y11 + 0.5*Y13;
      A[1,1] := A111 + A112;
      A[1,2] := 3*Y6;
      A[1,3] := 2*Y5 - 4*Y7 + 2*Y9 + Y11;
      A[1,4] := 4*Y7 + 4*Y8 + 2*Y9;
      R11 := 2*Y1 + 2*Y5 + 3*Y6 + 4*Y7 + 4*Y8;
      R12 := 2*Y9 + Y11 + Y13;
    
```

```

R[1] := H - (R11 + R12);
A[2,1] := 1.5*Y6;
A[2,2] := 4*Y2 + Y6 + Y12 + Y14;
A[2,3] := Y12;
A[2,4] := 0;
R[2] := N - (2*Y2 + Y6 + Y12 + Y14);
A[3,1] := Y5 + 2*Y8 + 2*Y9 + 0.5*Y11;
A[3,2] := Y12;
A331 := 2*Y3 + Y5 + 2*Y9 + 4*Y10 + Y11;
A332 := Y12 + Y15;
A[3,3] := A331 + A332;
A[3,4] := 2*Y3 + Y4 + Y8 + 2*Y9;
R31 := 2*Y3 + Y4 + Y5 + Y8 + 2*Y9 + 2*Y10 + Y11;
R32 := Y12 + Y15;
R[3] := O - (Y16 + Y17 + Y18 + Y19 + Y20 + R31 + R32);
A[4,1] := 2*Y7 + 2*Y8 + Y9;
A[4,2] := 0;
A[4,3] := Y3 - Y7 + Y9;
A[4,4] := Y3 + Y4 + Y7 + Y8 + Y9;
R[4] := C - A[4,4];
FOR I := 1 TO NN DO      { Pivoteamento da matriz }
  BEGIN
    CD := A[I,I];
    L := I;
    FOR K := (I + 1) TO NN DO
      BEGIN
        IF ABS(CD) < ABS(A[K,I])
          THEN
            BEGIN
              CD := A[K,I];
              L := K;
            END;
          END;
        IF L <> I
          THEN
            BEGIN
              FOR J := 1 TO NN DO
                BEGIN
                  T := A[I,J];
                  A[I,J] := A[L,J];
                  A[L,J] := T;
                END;
              T := R[I];
              R[I] := R[L];
              R[L] := T;
            END;
          END;
    END;
  END;

```

```

I := 1;
P := 1;
{ Algoritmo Gauss-Jordan para sistemas }
WHILE (I <= NN) AND (P <> 0) DO { Resolucao da matriz }
  BEGIN
    P := A[I,I];
    IF P <> 0
      THEN
        BEGIN
          FOR J := 1 TO NN DO
            A[I,J] := A[I,J]/P;
            R[I] := R[I]/P;
          FOR K := 1 TO NN DO
            BEGIN
              IF K <> I
                THEN
                  BEGIN
                    Q := A[K,I];
                    FOR J := 1 TO NN DO
                      A[K,J] := A[K,J] - Q*A[I,J];
                    R[K] := R[K] - Q*R[I];
                  END;
                END;
            I := I + 1;
          END
        ELSE
          BEGIN
            IF R[I] = 0
              THEN
                WRITE (' SISTEMA INDETERMINADO ')
              ELSE
                WRITE (' SISTEMA IMPOSSIVEL ')
            END;
          END;
        IF (A[1,1] <> 0) THEN R[1] := R[1]/A[1,1];
        IF (A[2,2] <> 0) THEN R[2] := R[2]/A[2,2];
        IF (A[3,3] <> 0) THEN R[3] := R[3]/A[3,3];
        IF (A[4,4] <> 0) THEN R[4] := R[4]/A[4,4];
        X1 := X1*(1 + R[1]);
        X2 := X2*(1 + R[2]);
        X3 := X3*(1 + R[3]);
        X4 := X4*(1 + R[4]);
        TOL1 := R[1] + R[2] + R[3] + R[4];
        NMI := NMI + 1;
        IF (NMI > 100) OR (X1 < 0) THEN
          BEGIN
            X11 := X11/10;

```



```

        X21 := X21/1000;
        X31 := X31/10;
        X41 := X41*2;
        X1  := X11;
        X2  := X21;
        X3  := X31;
        X4  := X41;
        NMI := 1;
    END;
END;
END;
PROCEDURE MODULO7;
BEGIN
    M1 := Y1*CP1 + Y2*CP2 + Y3*CP3 + Y4*CP4 + Y5*CP5 + Y6*CP6;
    M2 := Y7*CP7 + Y8*CP8 + Y9*CP9 + Y10*CP10 + Y11*CP11 +
Y12*CP12;
    M3 := Y13*CP13 + Y14*CP14 + Y15*CP15 + Y16*CP16 + Y17*CP17;
    M5 := Y18*CP18 + Y19*CP19 + Y20*CP20;
    CVM := (M1 + M2 + M3 + M4 + M5)/SY;
    RO1 := 1/DENS;
    M1 := Y1*2 + Y2*28 + Y3*44 + Y4*28 + Y5*18 + Y6*17 + Y7*16 +
Y8*32;
    M2 := Y9*46 + Y10*32 + Y11*17 + Y12*30 + Y13*1 + Y14*14 +
Y15*16;
    M3 := Y16*62 + Y17*64 + Y18*56 + Y19*159.7 + Y20*40.3;
    W  := 2*(CVM*(T2 - T1)*SY/100 - QD);
    PB := RR*SY*T2/100;
    BETA := PB/W;
    PB := 83.144*SY*T2;
    {ALFA := RO1 - RO1*(BETA + 1)*SQRT(PB)/VOD/SQRT(BETA);}
    RO2 := (BETA*RO1 + 0.00939087)/(BETA + 1 - 0.62895);
    ALFA := 0.62895*RO2 + 0.00939087;
    VOD := RO1/(RO1 - ALFA)*(BETA + 1)/SQRT(BETA)*SQRT(PB);
    {RO2 := (BETA*RO1 + ALFA)/(BETA + 1);}
    P2 := PB/(RO2 - ALFA)/101.325;
    P3 := 0.00987*DENS*SQR(VOD)/4;
END;
PROCEDURE MODULO8;
BEGIN
    { Calculo do calor de detonacao do explosivo - cal/g }
    YQ1 := Y3*94.05 + Y4*26.4 + Y5*57.8 + Y6*11.04;
    YQ2 := Y7*17.89 + Y8*48.08 + Y9*86.67 - Y11*10.06;
    YQ3 := -Y12*21.6 - Y13*52.09 - Y14*85.09 - Y15*59.16;
    YQ4 := Y16*99.9 + Y17*70.497 + Y18*151.8;
    YQ5 := Y19*198.5 + Y20*143;
    QD := (YQ1 + YQ2 + YQ3 + YQ4 + YQ5)*10 - HF;
END;

```

PROCEDURE MODULO9;

BEGIN

```

{ Calculo da integral de n*Cv }
NQ1 := 8.487*(T2 - T1) - 5962*(LN(T2/T1) + 458.2*(1/T2 - 1/T1));
NQ2 := 7.478*(T2 - T1) - 2060*(LN(T2/T1) + 340.8*(1/T2 - 1/T1));
NQ3 := 14.616*(T2 - T1) - 5692*(LN(T2/T1) + 534.4*(1/T2 - 1/T1));
NQ4 := 7.478*(T2 - T1) - 1994*(LN(T2/T1) + 415.7*(1/T2 - 1/T1));
NQ5 := 12.221*(T2 - T1) - 2758*(LN(T2/T1) - 1225*(1/T2 - 1/T1));
NQ6 := 18.113*(T2 - T1) - 2341*(LN(T2/T1) - 2793*(1/T2 - 1/T1));
NQ7 := 24.089*(T2 - T1) - 2434*(LN(T2/T1) - 3782*(1/T2 - 1/T1));
NQ8 := 29.025*(T2 - T1) - 2212*(LN(T2/T1) - 4892*(1/T2 - 1/T1));
NQ9 := 24.034*(T2 - T1) - 1898*(LN(T2/T1) - 3089*(1/T2 - 1/T1));
NQ10 := 9.235*(T2 - T1) - 5995*(LN(T2/T1) + 519.3*(1/T2 - 1/T1));
NQ11 := 8.642*(T2 - T1) - 7084*(LN(T2/T1) + 704.5*(1/T2 - 1/T1));
NQ12 := 7.759*(T2 - T1) - 3157*(LN(T2/T1) + 790.6*(1/T2 - 1/T1));
NQ13 := 2.981*(T2 - T1);
NQ14 := 6.476*(T2 - T1) - 18840*(LN(T2/T1) + 1288*(1/T2 - 1/T1));
NQ15 := 4.029*(T2 - T1) - 5326*(LN(T2/T1) + 1256*(1/T2 - 1/T1));
NQ1 := Y1*NQ1;
NQ2 := Y2*NQ2;
NQ3 := Y3*NQ3;
NQ4 := Y4*NQ4;
NQ5 := Y5*NQ5;
NQ6 := Y6*NQ6;
NQ7 := Y7*NQ7;
NQ8 := Y8*NQ8;
NQ9 := Y9*NQ9;
NQ10 := Y10*NQ10;
NQ11 := Y11*NQ11;
NQ12 := Y12*NQ12;
NQ13 := Y13*NQ13;
NQ14 := Y14*NQ14;
NQ15 := Y15*NQ15;
T21 := SQR(T2);
T3 := T2*T21;
T12 := SQR(T1);
T13 := T1*T12;
NQ16 := Y16*(25 - RR)*(T2 - T1);
NQ171 := 13.2995*(T2 - T1) + 3.65671E-4*(T21 - T12)/2;
NQ172 := 2.05734E-8*(T3 - T13)/3 - RR*(T2 - T1);
NQ17 := Y17*(NQ171 + NQ172);
NQ18 := Y18*(10 - RR)*(T2 - T1);
NQ19 := 30.6189*(T2 - T1) + 0.00332481*(T21 - T12)/2;
NQ19 := Y19*(NQ19 + 5.46396E-7*(T3 - T13)/3 - RR*(T2 - T1));
NQ201 := 8.87141*(T2 - T1) + 1.24797E-4*(T21 - T12)/2;
NQ20 := Y20*(NQ201 - RR*(T2 - T1));
IQ1 := NQ1 + NQ2 + NQ3 + NQ4 + NQ5 + NQ6 + NQ7 + NQ8 + NQ9;

```



```

IQ2 := NQ10 + NQ11 + NQ12 + NQ13 + NQ14 + NQ15 + NQ16 +
NQ17;
IQ3 := NQ18 + NQ19 + NQ20;
IQ := (IQ1 + IQ2 + IQ3) - QD*MOL; {PROBLEMA VER IQ}
{ Calculo das capacidades calorificas a volume constante }
Cv1 := (8.487 - 5.962*1E+3/T2*(1 - 0.4582*1E+3/T2));
Cv2 := (7.478 - 2.060*1E+3/T2*(1 - 0.3408*1E+3/T2));
Cv3 := (14.616 - 5.692*1E+3/T2*(1 - 0.5344*1E+3/T2));
Cv4 := (7.478 - 1.994*1E+3/T2*(1 - 0.4157*1E+3/T2));
Cv5 := (12.221 - 2.758*1E+3/T2*(1 + 1.2250*1E+3/T2));
Cv6 := (18.113 - 2.341*1E+3/T2*(1 + 2.7930*1E+3/T2));
Cv7 := (24.089 - 2.434*1E+3/T2*(1 + 3.7820*1E+3/T2));
Cv8 := (29.025 - 2.212*1E+3/T2*(1 + 4.8920*1E+3/T2));
Cv9 := (24.034 - 1.898*1E+3/T2*(1 + 3.0890*1E+3/T2));
Cv10 := (9.235 - 5.995*1E+3/T2*(1 - 0.5193*1E+3/T2));
Cv11 := (8.642 - 7.084*1E+3/T2*(1 - 0.7045*1E+3/T2));
Cv12 := (7.759 - 3.157*1E+3/T2*(1 - 0.7906*1E+3/T2));
Cv13 := 2.981;
Cv14 := (6.476 - 18.84*1E+3/T2*(1 - 1.2880*1E+3/T2));
Cv15 := (4.029 - 5.326*1E+3/T2*(1 - 1.2560*1E+3/T2));
CV16 := 25 - RR;
Cv171 := 13.2995 + 3.65671E-4*T2 - 2.05734E-8*T21;
CV17 := CV171 - RR;
CV18 := 10 - RR;
CV19 := 30.6189 + 0.00332481*T2 - 5.46396E-7*T21 - RR;
CV201 := 8.87141 + 1.24797E-4*T2;
CV20 := CV201 - RR;
{ Calculo da derivada }
DCV1 := Y1*CV1 + Y2*CV2 + Y3*CV3 + Y4*CV4 + Y5*CV5 +
Y6*CV6;
DCV2 := Y7*CV7 + Y8*CV8 + Y9*CV9 + Y10*CV10 + Y11*CV11;
DCV3 := Y12*CV12 + Y13*CV13 + Y14*CV14 + Y15*CV15 +
Y16*CV16;
DCV4 := Y17*CV17 + Y18*CV18 + Y19*CV19 + Y20*CV20;
DCV := (DCV1 + DCV2 + DCV3 + DCV4);
END;
END.

```



REFERÊNCIAS

- 1 Barros Neto, B.; Scarminio, I.S.; Bruns, R.E: "Planejamento e Otimização de Experimentos", Editora UNICAMP, Campinas, SP, Brasil, 1995.
- 2 Berta, G.: "Explosives: an Engineering Tool", Italesplosivi, Milano 1990.
- 3 Box, G. E. P. e Wetz, J. : "Criteria for judging adequacy of estimation by an approximate response function", University of Wiscosin Technical Report. 9, 1973.
- 4 Cook M.A.: "The Science of High Explosives". Reinhold Publishing Co., New York, 1959.
- 5 Department of the Army Technical U.S.A.: "Military Explosives", 1984.
- 6 Glassman, Irvin; "Combustion", Academic Press, New York, San Francisco, London, 1977.
- 7 Kanury, A. Murty; "Introduction to Combustion Phenomena", Gordon and Breach Science Publishers, New York, Paris and London.
- 8 M Suceska; "Calculation of the Detonation Properties of CHON Explosives" Propellants, Explosives, Pyrotechnics 16, 197-202, 1991.
- 9 Medar, L. : "Curso sobre Física dos Explosivos"; Escola de Aplicação de Pólvoras, 1949.
- 10 Olofsson, S.O.: "Applied Explosives Technology for Construction and Mining", Applex, Sweden 1990.

- 11 Pila, Luiz : "Físico-Química I", Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 1979.
- 12 R. Schall; "On the Hydrodynamic Theory of Detonation", Propellants, Explosives, Pyrotechnics 14, 133-139, 1989.
- 13 Urbanski, T. : "Chemistry and Technology of Explosives", Volumes 2, 3 e 4, Pergamon Press, England, 1990.



