

AMILTON DOS SANTOS ALMEIDA

Eng. de Minas, Escola Politécnica da USP, 1980

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS

Dissertação apresentada à
Escola Politécnica da USP
para obtenção do título
de mestre em Engenharia
Mineral.

Orientador: Dr. Wildor Theodoro Hennies, Professor Titular,
Departamento de Engenharia de Minas.

São Paulo, 1988

242 páginas F.D. 1001

DEDICATÓRIA

Aos meus pais e à minha esposa Meiry Meyer

AGRADECIMENTOS

AGRADECIMENTOS

Expresso gratidão:

- Ao Prof. Dr. Wildor Theodoro Hennies pelo incentivo e orientação neste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Arthur Pinto Chaves da EPUSP, incentivador da continuidade desses estudos.
- Ao Eng. Nilson Figueira Midêa do IPT pelo apoio importante em nossas atividades.
- Ao Sr. Jaldo Fernandes de Souza, gerente da Filial Lorena do IPT, pelo apoio na realização deste trabalho.
- Ao amigo e companheiro de graduação, Eng. Dorival Barreiros da Fundacentro pela colaboração e diálogos.
- Ao amigo e companheiro de graduação, Eng. Manoel Jorge Dias Diniz da Britanite pela colaboração e diálogos.
- Aos companheiros de trabalho no Laboratório da Detônica do IPT, Eng. Joaquim Jofre e Téc. Benedito Gomes Sardinha pela colaboração.
- À Maria Lúcia Félix Gonçalves e Suzi Ferreira do IPT, pela eficiência e dedicação na datilografia e montagem do texto.
- Ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo por todo o apoio recebido em nossas atividades no Laboratório de Detônica, onde nasceu a semente de idealizarmos um trabalho a nível de mestrado no campo dos explosivos permissíveis.
- À Petromisa, Petrobrás Mineração, que de forma pioneira, se preocupou com a questão dos explosivos permissíveis e suas avaliações no Brasil.
- Às fábricas de explosivos, Britanite, Explo e Imbel que gentilmente vem colaborando, e incentivando a continuidade destes estudos.

- À Fundacentro pelo intercâmbio de idéias e informações.
- Ao DNPM pelo diálogo mantido com seus representantes.
- À ACEM, Associação Catarinense dos Engenheiros de Minas pela colaboração e incentivo.
- Aos representantes da JICA no Brasil com quem tivemos oportunidade de trocar idéias sobre o tema.

RESUMO

RESUMO

Os explosivos permissíveis são produtos especiais para a utilização em minas subterrâneas que apresentem substâncias inflamáveis na atmosfera. No momento da detonação de um explosivo neste ambiente, pode ocorrer a ignição dessas substâncias no meio circundante, provocando explosões que ocasionam acidentes graves. As minas subterrâneas de carvão, enxofre, sais de potássio e minérios metálicos são locais com potencialidade favorável a este tipo de problema. A existência do gás metano natural, na forma de bolsões confinados no interior da rocha são gradativamente liberados para a atmosfera através do trabalho de extração do minério. O gás em contato íntimo com o ar forma misturas explosivas particularmente quando sua concentração em volume situa-se entre 5 a 14%. A presença do pó de carvão ou pó de enxofre na atmosfera também constitui um risco de explosão com proporções normalmente incontroláveis. A detonação de um explosivo na frente de desmonte pode ser o elemento iniciador de tais ocorrências.

Os acidentes registrados ao longo da história estimulam vários países ao desenvolvimento de pesquisas com o objetivo de diminuir os riscos de ignição. Um resultado positivo é a idealização de galerias de ensaio construídas em aço e que simulam as condições de perigo que podem ocorrer nas minas. No interior destes dispositivos, detonam-se cargas de explosivo imersos em misturas atmosféricas com substâncias inflamáveis, e avalia-se os efeitos provocados. Através da verificação do comportamento de um explosivo nestas situações experimentais, pode-se concluir sobre o grau de segurança do produto. Neste sentido foi se estabelecendo a concepção de explosivos permissíveis, ou seja, que não induzem ignições em atmosferas de risco. Inúmeros países encontram-se em estágio avançado nes

te campo, possuindo normas próprias para avaliação do caráter permissível, e estabelecendo grupos ou classes de explosivos adequados para utilização em minas subterrâneas com este problema, e utilizando os ensaios em galeria como elemento de verificação deste caráter. Este trabalho de fiscalização e controle é periódico e constante ficando sempre a cargo de estações de testes dos explosivos ligados a departamentos do governo e instituições de pesquisa. Desta forma diminuiu sensivelmente a probabilidade de acidentes. Outros aperfeiçoamentos situam-se no campo do estudo das chamadas de detonação dos explosivos, e que complementam as conclusões obtidas através dos ensaios em galeria. O fornecimento de ventilação suficiente e adequada, para diminuir a concentração de substâncias inflamáveis nas frentes de trabalho na mina, é fundamental como elemento a favor da segurança.

O Brasil não possui até o presente momento, galerias de ensaio para avaliar e classificar os explosivos quanto ao caráter permissível. Reúne-se nesta dissertação, informações pertinentes ao tema, que apresenta também algumas conclusões importantes de pesquisadores que conduziram estudos exaustivos realizados em todo o mundo. O objetivo é colaborar com o conhecimento atual em nosso país sobre os explosivos permissíveis, e contribuir como elemento de suporte para novas etapas de trabalho que auxiliem a estabelecer situações mais seguras no âmbito da atividade mineira.

ABSTRACT

ABSTRACT

In coal mines or even during underground extractions of another nature, it is possible to occur the presence of natural methane gas that, in contact with air, produces explosive mixtures when the concentration is between 5 and 14%. The presence of coal dust and sulfur dust in the atmosphere also constitute an explosion risk, that sometimes is of uncontrollable proportions.

The detonation of an explosion inside of a mine may be the starting element of such occurrences.

History records uncountable accidents of this kind which stimulate studies to diminish the ignition risk of the atmosphere.

These researches are comprised within the field of studies of explosives detonation flames through techniques such as high speed filming, and experimental tests in steel galleries duly equipped with additional devices, which simulate the dangerous conditions that may exist in underground galleries. These tests consist of detonation of the explosive charges being studied, inside of the test galleries in a controlled way, and in contact with potentially inflammable atmospheres. The results allow to observe ignition phenomena induced by detonation as well as to verify the safety level of the explosive.

These studies resulted in rules concerned with the explosives utilization and the development of safer products in various nations in the world. They are known as "permissible explosives" or "permitted explosives".

Most countries with a tradition in underground mining with the presence of inflammable gases, possess classes of permitted explosives adequate to unfavorable and hazardous work conditions.

In Brazil there have been accidents caused by ignition of in

flammable atmospheres in underground mines, yet there are no test galleries for appraisal of the safety level of the explosives, and for classifying them as products with permissible characteristics.

The existence of sufficient and adequate ventilation in the work places is important for decreasing the concentration of in flammable substances subject to suffer the ignition process.

Safety aimed at protecting human life is a fundamental factor for developing researches in the field of permissible explosives.

ÍNDICE

ÍNDICE

	P.
RESUMO	i
ABSTRACT	iii
NOTAÇÃO	xiv
LISTA DE FIGURAS	xvii
LISTA DE TABELAS	xx
ROTEIRO	xxii

CAPÍTULO 1

1 - INTRODUÇÃO	1
1.1 Breve Histórico do Desenvolvimento dos Explosivos <u>Ci</u> vis	1
1.2 Utilização dos Explosivos nos Ramos Industriais	5
1.3 Procedimento Usual nas Minas Subterrâneas	6

CAPÍTULO 2

2 - O FENÔMENO DE IGNIÇÃO DE ATMOSFERA EM MINAS SUBTERRÂNEAS	8
2.1 Acidentes com Ignição da Atmosfera	9
2.2 Desenvolvimento de Pesquisas	10

CAPÍTULO 3

3 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS EXPLOSIVOS	13
3.1 Conceitos Gerais	13
3.2 Aspectos Químicos dos Explosivos	20

3.3 Equações de Decomposição e Balanço de Oxigênio	24
3.3.1 Determinação das equações de decomposição	28
3.3.1.1 Grupo 1 - Explosivos de combustão completa	28
3.3.1.2 Grupo 2 -- Explosivos de combustão incompleta	29
3.3.1.2.1 Possibilidade (1), para explosivos de combustão incompleta: $c > a$	29
3.3.1.2.2 Possibilidade (2), para explosivos de combustão incompleta: $c = a$	31
3.3.1.2.3 Possibilidade (3), para explosivos de combustão incompleta: $c < a$	32
3.3.1.3 Considerações adicionais relacionadas com a equa ção de decomposição	33
3.4 Aspectos de Termodinâmica dos Explosivos	34
3.4.1 Princípio do mecanismo de detonação	35
3.4.2 Princípio da termodinâmica dos explosivos	39
3.4.2.1 Calor de explosão	41
3.4.2.2 Volume de explosão	44
3.4.2.3 Energia mínima disponível	46
3.4.2.4 Temperatura de explosão	48
3.4.2.5 Pressão de explosão	54
3.4.2.6 Energia específica	60
3.4.2.7 Nível de energia por volume	61
3.4.3 Cálculos termodinâmicas simplificados para um explo sivo	61
3.4.3.1 Calor de explosão	65
3.4.3.2 Volume dos gases da detonação (volume de explosão)	65
3.4.3.3 Temperatura de explosão	67
3.4.3.4 Energia específica	69

3.4.3.5	Nível de energia por volume	70
3.4.4	Propriedades importantes dos explosivos	70
3.4.4.1	Força	71
3.4.4.2	Velocidade de detonação	72
3.4.4.3	Densidade	73
3.4.4.4	Resistência à água	73
3.4.4.5	Formação de gases tóxicos	74
3.4.4.6	Sensibilidade à iniciação	75
3.4.4.7	Sensibilidade à transmissão	76
3.4.4.8	Estabilidade	77
3.4.4.9	Brisância	77
3.4.4.10	Permissibilidade	78

CAPÍTULO 4

4 -	ESTUDO DO FENÔMENO DE IGNIÇÃO DE ATMOSFERAS POTENCIALMENTE INFLAMÁVEIS	79
-----	--	----

CAPÍTULO 5

5 -	GALERIAS DE ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO CARÁTER PERMISSÍVEL DE EXPLOSIVOS	86
5.1	Descrição de Galeria de Ensaio em "Bruceton" nos USA	90
5.2	Informações sobre outras Galerias	95
5.2.1	Galeria na Polônia	95
5.2.2	Galeria na Rússia	96
5.2.3	Galerias no Japão	97

CAPÍTULO 6

6 - PESQUISAS COMPLEMENTARES AOS ENSAIOS EM GALERIA, E FATORES QUE SE RELACIONAM COM A SEGURANÇA AO RISCO DE IGNIÇÃO	101
6.1 Estudo das Chamas de Detonação	101
6.1.1 Grupo 1: explosivos com formação de chama secundária	102
6.1.2 Grupo 2: explosivos com formação de chama primária	103
6.1.3 Comentários sobre as indicações do aspecto chama de detonação	104
6.2 Identificação de Fatores Relacionados à Segurança dos Explosivos em Ambientes com Atmosferas Inflamáveis	105

CAPÍTULO 7

7 - COMPOSIÇÕES E CARACTERÍSTICAS INICIAIS DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS E EVOLUÇÃO DE PESQUISAS	108
7.1 Conscientização sobre Condições de Detonação Presentes nas Minas	116
7.2 Pesquisas Realizadas após a 1ª Guerra Mundial	119
7.2.1 Chama de detonação	120
7.2.2 Efeito das partículas sólidas	122
7.2.3 Onda de choque	123

CAPÍTULO 8

8 - APERFEIÇOAMENTOS EXPERIMENTAIS E CONSIDERAÇÕES RELACIONADAS COM A SEGURANÇA DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS	125
---	-----

	ix
	P.
8.1 A Deflagração dos Explosivos nas Minas Subterrâneas	133
8.2 Comentários sobre a Explosividade do Pó de Carvão e Pó de Enxofre	136

CAPÍTULO 9

9 - COMPONENTES BÁSICOS DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS	138
9.1 Componentes Básicos	138
9.1.1 Nitratos	138
9.1.2 Percloratos	139
9.1.3 Cloratos	139
9.2 Ingredientes Ativos e Combustíveis	140
9.3 Balanço de Oxigênio e Influência do Tamponamento e dos Tipos de Minério na Formação de Gases Tóxicos	140
9.4 Ação de Ingredientes Inertes	143
9.4.1 Agentes inertes neutralizantes	147

CAPÍTULO 10

10 - AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS EM GALERIAS DE ENSAIOS	149
10.1 Avaliação do Caráter Permissível nos USA	149
10.1.1 Ensaio em galeria nº 4	150
10.1.2 Ensaio em galeria nº 7	150
10.1.3 Ensaio em galeria nº 1	151
10.1.4 Requisitos básicos	152
10.2 Avaliação do Caráter Permissível no Japão	153
10.3 Avaliação do Caráter Permissível na Inglaterra	157

	x
	P.
10.3.1 Grupo P1	158
10.3.2 Grupo P2	158
10.3.3 Grupo P3	159
10.3.4 Grupo P4	159
10.3.5 Grupo P5	160
10.4 Avaliação do Caráter Permissível na Polônia	160
10.5 Avaliação do Caráter Permissível na Rússia	162
10.5.1 Método do ensaio na presença do gás metano	164
10.5.2 Método do ensaio na presença do pó de carvão	164
10.6 Comentários sobre Avaliações de Propriedades Importantes dos Explosivos	166

CAPÍTULO 11

11 - EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS UTILIZADOS EM VÁRIOS PAÍSES	176
11.1 Bélgica	176
11.2 Tchecoslováquia	177
11.3 França	177
11.4 Alemanha	178
11.5 Inglaterra	180
11.6 Hungria	181
11.7 Japão	181
11.8 Polônia	182
11.9 USA	183
11.10 URSS	183
11.11 Comentários Adicionais e Considerações sobre o Brasil	184

CAPÍTULO 12

12 - CONCLUSÃO	186
----------------	-----

APÊNDICE 1

VELOCIDADE DE DETONAÇÃO DE EXPLOSIVOS	193
A.1 Método do contador de tempo	193
A.2 Método de Dautriche	195

APÊNDICE 2

FILMAGEM EM ALTA VELOCIDADE	199
A.2.1 Equipamentos que Compõe o Conjunto para Filmagem em Alta Velocidade	199
A.2.1.1 Filmadora "Hyspeed"	200
A.2.1.2 Freqüencímetro tipo "LED"	200
A.2.1.3 Circuito de sincronização	200
A.2.1.4 Processador contínuo	202
A.2.1.5 Projetor de análise	202
A.2.1.6 Acessórios principais	202
A.2.2 Comentários sobre a Aplicação	202
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS	204

FIGURAS

Figura 3.1	36
------------	----

Figura 3.2	39
Figura 5.1	86
Figura 5.2	87
Figura 5.3	94
Figura 5.4	94
Figura 5.5	96
Figura 5.6	99
Figura 5.7	100
Figura 5.8	100
Figura 6.1	102
Figura 8.1	127
Figura 8.2	128
Figura 8.3	129
Figura 8.4	130
Figura 8.5	131
Figura 8.6	132
Figura 8.7	133
Figura 8.8	136
Figura 9.1	142
Figura 10.1	163
Figura 10.2	169
Figura 10.3	170
Figura 10.4	171
Figura 10.5	172
Figura 10.6	173
Figura 10.7	174
Figura A.1.1	194
Figura A.1.2	196
Figura A.2.1	201

TABELAS

Tabela 3.1	27
Tabela 3.2	43
Tabela 3.3	58
Tabela 3.4	59
Tabela 3.5	63
Tabela 3.6	66
Tabela 3.7	66
Tabela 3.8	67
Tabela 3.9	68
Tabela 3.10	69
Tabela 5.1	92
Tabela 5.2	98
Tabela 7.1	109
Tabela 7.2	110
Tabela 7.3	110
Tabela 7.4	113
Tabela 7.5	114
Tabela 7.6	115
Tabela 9.1	141
Tabela 9.2	143
Tabela 9.3	144
Tabela 9.4	145
Tabela 10.1	174

NOTAÇÕES

NOTAÇÕES

- a = Constante da equação de van der Waals
a' = Constante da equação de Dieterici
A₀ = Constante da equação de Rubin
b = Constante da equação de van der Waals
b' = Constante da equação de Dieterici
B₀ = Constante da equação de Rubin
c = Constante da equação de Bridgman
C₀ = Constante da equação de Rubin
C = Energia total existente em sistema isolado
C_p = Calor molar de produtos da explosão
d = Distância
d_e = Elemento de distância
d_{w_e} = Elemento de trabalho
E_p = Energia perdida
E_T = Energia total
f = Energia específica
H = Entalpia
H_e = Entalpia na explosão
H_E = Entalpia do explosivo
H_p = Entalpia dos produtos da explosão
K = Constante de equilíbrio em reações químicas
L = Unidade em litros
L_C = Comprimento de cordel detonante
L_E = Distância entre 2 (dois) pontos no cartucho de explosivo
n = Número de mols
n_p = Número de mols de produtos da explosão
N_e = Nível de energia
p = Pressão

- P_d = Pressão de detonação
 P_e = Pressão de explosão
 P_M = Peso molecular
 q = Quantificação do excesso ou deficiência de oxigênio no explosivo
 Q = Calor
 Q_e = Calor de explosão
 R = Constante universal dos gases
 R_c = Diâmetro crítico
 R_f = Diâmetro mínimo
 R_M = Diâmetro mínimo com 100% de probabilidade de detonação
 t = Tempo
 t_c = Tempo de concentração de gases inflamáveis
 t_d = Tempo de duração de chamas de detonação
 t_i = Tempo de indução de energia gerada na detonação
 t_r = Tempo registrado em contador de tempo
 T = Temperatura
 T_e = Temperatura de explosão
 U = Energia interna
 v = Volume molar
 V = Volume de gases
 V_c = Velocidade de detonação de cordel detonante
 V_d = Velocidade de detonação
 V_e = Volume de explosão
 V_g = Volume gasoso na detonação
 V_r = Velocidade de reação
 W_e = Trabalho de expansão
 W_r = Trabalho realizado
 Y = Função equivalente à equação
 Y' = Função equivalente à equação
 Z = Peso atômico

- α = Ângulo característico no ensaio com "morteiro" de tiro em ângulo"
- β = Constante da equação de Rubin
- γ = Constante da equação de Rubin
- λ = Mudanças de entalpia molar
- ρ = Densidade

Nas equações químicas:

a, b, c, d = Índices da equação

$n_1, n_2, n_3, n_4 \dots n_i$ = Índices a serem determinados da equação

Abreviações utilizadas no texto:

- AD = Agente de desmonte
- ANFO = Explosivo consistindo de mistura de nitrato de amônio com óleo combustível
- BO = Balanço de oxigênio
- DNT = Dinitrotolueno
- NA = Nitrato de amônio
- NC = Nitrocelulose
- NG = Nitroglicerina
- NGLICOL = Nitroglicol
- PN = Pólvora negra
- TNT = Trinitrotolueno

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE FIGURAS

- Figura 3.1 Ilustração do desenvolvimento da detonação de um explosivo.
- Figura 3.2 Ilustra o comportamento da velocidade de reação no tempo durante a transição deflagração-detonação.
- Figura 5.1 Diagrama de uma galeria experimental em "Mikolow" na Polónia de acordo com T. Urbański.
- Figura 5.2 Ilustração de uma galeria de ensaios para caráter permissível de explosivos.
- Figura 5.3 Visão externa da galeria em "Bruceton" nos USA.
- Figura 5.4 Visão interna da galeria em "Bruceton" nos USA.
- Figura 5.5 Diagrama de uma galeria de ensaio na Rússia de acordo com a publicação GOST 7140-54.
- Figura 5.6 Diagrama de uma galeria no Japão ("National Research Institute for Pollution and Resources").
- Figura 5.7 Diagrama de uma seção transversal de uma galeria no Japão ("National Research Institute for Pollution and Resources").
- Figura 5.8 Esquema simplificado de uma galeria em "Chouggin (Ju kei)" para ensaios de explosividade do pó de carvão no Japão (900 m de comprimento).
- Figura 6.1 Ilustração do mecanismo de detonação de um explosivo com formação de chama secundária.
- Figura 8.1 Gráfico apresentando a relação entre a carga limite e a força relativa de uma gelatina de acordo com J. Taylor e Gay, Titman e Wilde, para duas galerias com diâmetros diferentes (Inglaterra).

Figura 8.2 Gráfico apresentando a relação entre a carga limite e a força relativa de uma gelatina, de acordo com J. Taylor e Gay (Inglaterra).

Figura 8.3 Diagrama do ensaio de detonação do explosivo em suspensão livre de acordo com J. Taylor e Gay (Inglaterra).

Figura 8.4 Gráfico de relação entre a velocidade de detonação e a carga limite, no ensaio de detonação de explosivos em suspensão livre de acordo com J. Taylor e Gay (Inglaterra).

Figura 8.5 Diagrama de um morteiro de tiro em ângulo para ensaios em galeria em "Dortmund-Derne" (Alemanha) de acordo com J. Taylor e Gay.

Figura 8.6 Diagrama de um morteiro com fenda horizontal utilizado na galeria de "Mikollow" (Polônia).

Figura 8.7 Diagrama de um ensaio de simulação de fenda conhecido por "Break 2" na Inglaterra.

Figura 8.8 Diagrama de uma galeria para ensaios tipo "Break", para simulação de fendas, de acordo com J. Taylor e Gay (Inglaterra).

Figura 9.1 Gráfico sobre o efeito do papel parafinado sobre a carga limite de segurança em função do BO, de acordo com Murata (Japão).

Figura 10.1 Esquema de colocação da carga de explosivo no interior do canhão de acordo com prática usual na Rússia.

Figura 10.2 Probabilidade de detonação (em %) em função do diâmetro do cartucho de acordo com Hino e Yokogawa (Japão).

Figura 10.3 Transmissão da detonação em função da densidade de a cordo com T. Urbański.

Figura 10.4 Mudança na potência de um explosivo devido ao armazenamento.

Figura 10.5 Alterações na transmissão da detonação de explosivos estocados.

Figura 10.6 Alterações na capacidade de transmissão de detonação do explosivo com a temperatura.

Figura 10.7 Alterações na velocidade de detonação (V_d) do explosivo em função do tempo de armazenamento.

Figura A.1.1 Esquema básico utilizado pelo IPT para determinação da velocidade de detonação de explosivos pelo método do contador de tempo.

Figura A.1.2 Método de Dautriche para determinação da velocidade de detonação de explosivos.

Figura A.2.1 Equipamentos que compõe a técnica de filmagem em alta velocidade utilizada pelo IPT.

LISTA DE TABELAS

LISTA DE TABELAS

- Tabela 3.1 Balanço de oxigênio para substâncias explosivas.
- Tabela 3.2 Valor de H_p para as substâncias que participam de reação da NG.
- Tabela 3.3 Constantes de van der Waals para produtos gasosos.
- Tabela 3.4 Valores de pressão em função do volume para NG utilizando a relação (3.75).
- Tabela 3.5 Número de cada elemento presente na composição do explosivo.
- Tabela 3.6 Energia de formação para as substâncias que compõe o explosivo.
- Tabela 3.7 Energia de formação para os produtos da reação.
- Tabela 3.8 Número de mols dos produtos da reação do explosivo.
- Tabela 3.9 Energia interna dos produtos gasosos da reação.
- Tabela 3.10 Temperaturas estimadas para a faixa de interpolação da temperatura de explosão.
- Tabela 5.1 Composição média do gás natural utilizado em "Bruceton" nos USA para ensaios em galeria.
- Tabela 5.2 Quadro apresentando inúmeras galerias de ensaio para explosivos permissíveis existentes no mundo.
- Tabela 7.1 Explosivos produzidos inicialmente na França e considerados seguros.
- Tabela 7.2 Composição dos explosivos "Favier".
- Tabela 7.3 Explosivos considerados seguros inicialmente na Bélgica.

Tabela 7.4 Composição aproximada de explosivos na Inglaterra após a introdução dos testes "Rotherham".

Tabela 7.5 Composição dos explosivos considerados seguros desenvolvidos inicialmente na Alemanha.

Tabela 7.6 Explosivos seguros na Alemanha à base de perclorato.

Tabela 9.1 Composição de produtos gasosos de explosão para explosivos russos com BO diferentes.

Tabela 9.2 Quantidade de óxidos tóxicos formados conforme a natureza do minério.

Tabela 9.3 Influência de sais inertes no número de ignições, em galeria de ensaio.

Tabela 9.4 Carga limite, força relativa, calor de explosão e temperatura de explosão em função do conteúdo presente dos cloretos de sódio e potássio para um Amatol na proporção 80:20 (NA e TNT).

Tabela 10.1 Velocidade de detonação em função da temperatura.

.ROTEIRO

ROTEIRO

Inicialmente, serão abordados aspectos históricos dos explosivos, de forma breve e resumida, destacando as evoluções mais recentes. A utilização dos explosivos em vários ramos da indústria, e o procedimento básico na operação com explosivos em minas subterrâneas completará este primeiro enfoque. Para facilitar a compreensão do fenômeno de ignição há considerações importantes sobre as condições e características que delinham estas ocorrências. Alguns casos históricos de acidentes serão citados como exemplos, e a consequência destes fatos que estimularam a formação de comissões de estudo em vários países. O resultado principal é o aprimoramento gradativo de ensaios experimentais que simulam condições de risco reais existentes nas minas, e o aperfeiçoamento de explosivos com maior grau de segurança em tais ambientes.

O campo de estudo dos explosivos permissíveis envolve o conhecimento de inúmeros conceitos termodinâmicos, propriedades e características destes produtos. Portanto, convém detalhar estes aspectos para facilitar a compreensão das idéias relacionadas com o comportamento dos explosivos. Alguns conceitos básicos serão delineados, citando-se os fenômenos de detonação e deflagração, e a classificação dos explosivos por critério de sensibilidade. Os aspectos químicos mais importantes serão comentados. As equações de decomposição na reação dos explosivos constituem um elemento vital, bem como o balanço de oxigênio do produto. Ambos fornecem informações sobre os produtos da reação e relacionam-se com a quantidade de energia liberada. Grandezas termodinâmicas serão conceituadas tais como energia de ativação, velocidade de detonação, transição entre deflagração e detonação, pressão de explosão e detonação, temperatura de explosão e detonação, e período de indução. Na seqüência, a

borda-se as principais características termodinâmicas dos explosivos citando-se, calor, volume de gases, temperatura e pressão, exemplificando-se com cálculos simplificados, inclusive para uma formulação genérica de um explosivo composto por uma mistura de várias substâncias. Desta forma, os principais aspectos dos explosivos pertinentes ao tema estarão suficientemente familiarizados.

Na seqüência se retomará o estudo do fenômeno de ignição de atmosferas induzidos por detonação dos explosivos. As situações de risco envolvem o gás metano natural, o pó de carvão e o pó de enxofre, e conclusões sobre os mecanismos principais para que ocorra o fenômeno, serão detalhadas. O desenvolvimento das pesquisas apresentam um salto significativo através do estabelecimento dos ensaios experimentais em galeria.

Os componentes básicos de uma galeria para avaliação dos explosivos permissíveis serão comentados através de exemplos destes dispositivos existentes em países como os USA, Polônia, Rússia e Japão, além de um quadro geral com inúmeras galerias existentes no mundo.

Os estudos de chama de detonação serão destacados pela importância que representam como contribuição ao entendimento mais claro dos fenômenos de ignição.

O desenvolvimento dos explosivos permissíveis é gradativo, à medida que as pesquisas se intensificam, e apresentar-se-ão inúmeros aspectos delineando um quadro de evolução dos mesmos e suas minúcias. Há que destacar-se a evolução de procedimentos nas minas, e pesquisas realizadas no período entre as guerras mundiais e suas respectivas conclusões. O avanço progressivo vem diversificando a natureza dos ensaios em galeria, e vários métodos e sistemas estão sendo aperfeiçoados. Suas particularidades merecem destaque, bem como as conclusões obtidas pelos principais pesquisadores que os

conduziram. A questão da deflagração de explosivos e do grau de explosividade do pó de carvão e enxofre são importantes e há resultados relevantes que serão comentados.

A composição dos explosivos permissíveis será objeto de atenção, destacando-se os ingredientes principais, suas respectivas funções e interrelação com o caráter permissível.

Atualmente, vários países contam com normas para avaliação do grau de segurança dos explosivos através de ensaios em galeria, e que será detalhado na seqüência. Os exemplos destes critérios são relativos aos USA, Japão, Polônia e Rússia.

O resultado deste trabalho intenso e constante em todo o mundo, é o estabelecimento de classes ou grupos de explosivos permissíveis adequados para utilização em minas perigosas, de acordo com a sua avaliação quanto ao risco de induzir ignições em atmosferas de risco. Exemplificar-se-á com 10(dez) países que realizam este controle sistemático, e comentários gerais sobre a situação no Brasil.

Finalmente, será destacado alguns pontos fundamentais que devem ser observados na utilização dos explosivos, e aspectos do perfil que delinea as características permissíveis dos explosivos. Concluí-se tecendo considerações sobre o Brasil e perspectivas de trabalho neste tema, intimamente relacionado com a proteção da vida humana e melhoria nas condições de trabalho.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1 - INTRODUÇÃO

Os explosivos para aplicação em atividades industriais passaram por inúmeras transformações e aperfeiçoamentos ao longo da história, e continuam evoluindo. Aborda-se neste capítulo alguns dos aspectos principais relevantes ao desenvolvimento do trabalho, sem a preocupação de esgotá-los em detalhes, pela própria impossibilidade de tal enfoque, e por tratar-se de assunto vasto e complexo. Destaca-se alguns pontos principais no sentido de delinear uma imagem representativa do desenvolvimento da atividade com explosivos, particularmente no campo da mineração.

O ramo da fabricação de explosivos ao que se refere ao desenvolvimento de novos produtos, sempre esteve associado a dois fatores: as necessidades do mercado consumidor, e as dificuldades tecnológicas e econômicas enfrentadas para tornar real um determinado avanço.

1.1 Breve Histórico do Desenvolvimento dos Explosivos Civis

A pólvora negra (PN) foi o primeiro explosivo utilizado como agente efetivo no desmonte de rochas. Desde o início, os resultados não foram bons, por tratar-se de um explosivo fraco e de ação lenta. Tentou-se então substituí-la por clorato de potássio e nitrato de potássio, que não apresentaram melhoria significativa.

A segunda metade do século passado marca o início do desenvolvimento dos explosivos. A nitroglicerina (NG) passou a ser produzida e surgiram novas perspectivas de aperfeiçoamento. Trata-se de uma substância mais potente do que a PN, e tal fato foi percebido imediatamente, embora não se soubesse como utilizá-la de forma mais correta.

Um estopim de PN foi utilizado para iniciar uma carga de NG, ocasionando uma simples queima do explosivo; isto significava que a sua energia potencial, normalmente liberada durante o fenômeno de detonação, não estava sendo aproveitada. A introdução de iniciadores carregados com fulminato de mercúrio ocorreu em 1867. Este fato permite a exploração mais adequada da NG como um explosivo detonante.

Neste mesmo ano, Nobel obteve um meio para transformar o óleo explosivo no estado líquido em massa plástica, através da adição de ingredientes adequados. Estes ingredientes são conhecidos pela denominação "Kieselguhr" ou terra de infusórios. Desta mistura nasceu a dinamite, cuja forma e nome se estenderam posteriormente a todos os explosivos nitroglicerinados. A utilização da terra de infusórios foi um marco, pois a partir de então a NG adquiriu forma sólida e de manuseio fácil. Este produto passou a ser conhecido por dinamite "Guhr". Contudo, a presença de uma larga proporção de material inerte (da ordem de 25%), não apresentava bons resultados quanto ao aproveitamento da potência da detonação.

Nobel descobriu a gelatina explosiva em 1875, e desenvolveu as dinamites contendo esta gelatina como ingrediente principal, constituindo assim um passo adiante no aperfeiçoamento dos explosivos civis.

Neste mesmo período ocorreu outro avanço importante, com o início da aplicação do nitrato de amônio (NA), como agente de desmonte. Ohlsson e Norrbin patentearam em 1867 um explosivo para mineração conhecido por "Ammoniak-Krut" (pólvora amoniaca), constituído por nitrato de amônio (NA) misturado com 5 a 10% de carvão. Posteriormente eles adicionaram a esta mistura, 10 a 30% de NG para facilitar a iniciação e aumentar a força do explosivo. Simultaneamente Nobel passou a adicionar NA em suas dinamites.

No ano de 1889 Nobel havia obtido cerca de 350 patentes neste campo. A pesquisa e o desenvolvimento de novos produtos estiveram também relacionados com objetivos de aplicação militar. Com o de correr do tempo, novos ingredientes foram sendo incorporados, e foram criados novos explosivos principalmente para finalidade bélica e que, de alguma forma, passam a influenciar o desenvolvimento de produtos para aplicação na mineração.

O termo dinamite era inicialmente utilizado apenas para os explosivos contendo NG. Atualmente esta denominação se generalizou, inclusive para aqueles que não contêm NG em sua formulação. Há várias espécies de dinamites em uso normal, e cada uma delas é ainda subdividida em vários tipos. Um componente básico das dinamites tem sido, desde há muito tempo, a gelatina contendo 92 a 93% de NG, e 7 a 8% de nitrocelulose (NC). Em conjunto com o NA, nitrato de potássio e anticongelantes como o etilenoglicol, estas substâncias tem constituído os ingredientes principais das dinamites. As propriedades características das dinamites variam de acordo com a composição e densidade das mesmas.

Um desenvolvimento mais recente (meados de 1950) no campo dos explosivos, são as lamas que consistiam primariamente de NA, trinitrolueno (TNT), e água. Aperfeiçoamentos mais recentes incluem outras substâncias como o alumínio, nitrato de potássio e outros agentes. No estágio atual, uma prática que vem se firmando, constitui a carregamento da lama diretamente no furo nas minas a céu aberto. Os ingredientes que compõe o explosivo são dispostos no interior de um equipamento montado sobre um sistema móvel (caminhão ou carreta), misturados no momento do carregamento, e imediatamente carregados.

No início de 1950 iniciou-se a utilização do ANFO, uma mistura simples entre o NA e óleo combustível (OC), conhecido no Brasil

também pela denominação NAOC, e que como recomendação normal, é capaz de servir como um elemento efetivo de desmonte para furos com diâmetro igual ou superior a 762 mm (3 polegadas).

Mais recentemente os fabricantes de explosivos estão desenvolvendo e aperfeiçoando as composições por eles batizados de "explosivos da terceira geração". Trata-se das emulsões, cuja composição contém quantidades substanciais de oxidantes, dissolvidos em pequenas gotas de água, que por sua vez são envolvidas por uma substância combustível. São produtos similares às lamas em inúmeros aspectos, e podem também ser aplicados utilizando-se dispositivos de carregamento e transporte montados sobre unidades móveis.

Os acessórios de detonação que constituem os iniciadores da massa explosiva e controladores do tempo de iniciação de cargas em sequência, também vem passando por inúmeros aperfeiçoamentos ao longo do tempo.

Destacamos a grande variedade de elementos de retardo existentes, estopins de melhor qualidade, e o desenvolvimento das espoletas elétricas com invólucros de cobre para o aumento da segurança nas minas subterrâneas contendo gases inflamáveis. A mineração conta atualmente com um recente desenvolvimento em termos de sistema de iniciação não elétrico. Trata-se do "Nonel" aplicado em outros países, e similares desenvolvidos no Brasil com características não explosivas, conhecidos por "Brinel" e "Mantinel".

Portanto, percebe-se que os explosivos civis estão evoluindo constantemente, buscando-se otimizar fatores importantes, cujo destaque indica a segurança, poder de fragmentação das rochas, facilidade no manuseio e custo dos produtos.

1.2 Utilização dos Explosivos nos Ramos Industriais

As aplicações atuais dos explosivos civis são diversas e apresentam problemas específicos para cada caso em particular. Com o decorrer do tempo, uma variedade enorme de operações em engenharia passaram a utilizar o explosivo como elemento fundamental e indispensável.

Salienta-se os seguintes ramos das atividades industriais em que o uso dos explosivos é indispensável:

- a) minas de carvão mineral (subterrâneas e a céu aberto);
- b) extração de minérios metálicos e não metálicos (subterrâneas e a céu aberto);
- c) pedreiras;
- d) área de engenharia civil, tais como abertura de novas estradas, túneis, construção de canais, alteração no curso dos rios, construção de barragens, recuperação de terras, demolição de estruturas antigas, escavação de túneis e poços, etc.;
- e) área de engenharia agrícola para abertura de valas, limpeza de campos, derrubada de árvores, remoção de raízes, etc.;
- f) extinção de fogo em poços de petróleo;
- g) prospecção sismográfica na pesquisa de novas reservas de gás e petróleo;
- h) detonações subaquáticas para rebaixamento e desobstrução de baias e canais, desmonte de rochas submersas, etc.;
- i) desobstrução de gelo e entulhos em geral;
- j) conformação e soldagem de chapas metálicas por explosão.

Além dos campos acima citados, existem outros, tal é a diversidade das atividades que necessitam da utilização dos explosivos nos dias atuais.

1.3 Procedimento Usual nas Minas Subterrâneas

O procedimento mais comum na prática dos explosivos em mineração é a confecção de um sistema de furos no material rochoso a ser desmontado, com geometria pré-calculada, de forma que a quantidade e distribuição do explosivo seja suficiente para a obtenção do índice de fragmentação desejado. Os furos são carregados com cartuchos de explosivo, podendo haver variação no tipo utilizado, para regiões diferentes ao longo do comprimento do furo, de acordo com a distribuição da carga necessária para promover um desmonte satisfatório.

A iniciação do explosivo utiliza os acessórios de detonação. Existem inúmeros tipos de acessórios que foram desenvolvidos de acordo com finalidades práticas diferentes. Em princípio, todos podem ser classificados como explosivos iniciadores, e apresentam a propriedade de extrema sensibilidade e, portanto, detonam com relativa facilidade. Quando são iniciados localmente, produzem um choque intenso capaz de iniciar a reação de detonação para cartuchos contendo explosivos menos sensíveis. A regra mais comum é a fixação no primeiro cartucho, de uma cápsula contendo explosivo iniciador, usualmente denominada espoleta. Em muitos casos utilizam-se espoletas elétricas que podem ser iniciadas através do fluxo de uma corrente elétrica. Quando o poder de detonação da espoleta não é suficiente para detonar a massa de explosivo, a cápsula é inserida no interior de uma carga reforçadora contendo explosivo iniciador e cuja detonação gera energia suficiente para dar continuidade ao processo. Alguns aspectos relacionados aos explosivos iniciadores e os explosivos para ação de desmonte, serão novamente abordados quando comentar-se sobre as propriedades importantes destes elementos.

A interligação entre furos distintos utiliza outros acessórios, destacando-se o cordel detonante que transmite uma onda de detonação, e os elementos de retardo que permitem a detonação progressiva de furos, de acordo com uma seqüência e intervalos de tempo previamente determinados.

O furo carregado com explosivos deve ser tamponado com um determinado comprimento de material inerte. Em geral é recomendado que este tamponamento seja realizado com argila seca ou úmida.

No caso específico da aplicação dos explosivos em minas subterâneas e particularmente em minas de carvão, o fator segurança é fundamental. Um explosivo destinado a este tipo de utilização, deve ser seguro o suficiente para permitir o manuseio em tais ambientes, e operar na presença de materiais de fácil ignição tais como o pó de carvão ou a presença do gás metano, com o mínimo risco possível, de forma a diminuir a probabilidade da ocorrência de acidentes.

Considera-se neste trabalho as pesquisas que vem sendo desenvolvidas para a otimização da segurança na aplicação dos explosivos em minas de carvão, por tratar-se do caso mais intensamente estudado e que oferece o maior grau de periculosidade. Neste tipo de mineração, a produção de dimensões razoáveis de material desmontado exige a utilização de explosivos de ação lenta (velocidade de detonação baixa). Portanto, o deslocamento da massa submetida à energia desenvolvida, é mais acentuado do que o processo de fragmentação propriamente dito. No desmonte de rochas de outra natureza, são necessários explosivos de maior força, e o fator segurança é, via de regra, menos importante.

CAPÍTULO 2

O FENÔMENO DE IGNIÇÃO DE ATMOSFERAS EM MINAS SUBTERRÂNEAS

2 - O FENÔMENO DE IGNIÇÃO DE ATMOSFERA EM MINAS SUBTERRÂNEAS

A evolução das atividades de extração de minério em ambientes subterrâneos pode criar atmosferas inflamáveis passíveis de sofrerem um fenômeno de ignição provocado por um aquecimento, uma faísca, ou uma chama localizada. A exploração do carvão mineral tem-se mostrado como a situação mais freqüente de acidentes provocados por fenômenos desta natureza. Neste caso as ocorrências são função de duas causas principais:

- a) existência de gás metano na atmosfera mineira;
- b) acúmulo de concentração do pó de carvão no ambiente, em níveis que permitem uma ignição ocasionada por um aquecimento ou uma chama localizada.

O gás metano pode se apresentar na forma de bolsões confinados no interior da rocha, e algumas vezes encontra-se sob pressão relativamente elevada. Em geral sua pureza é alta contendo apenas quantidades pequenas de outros hidrocarbonetos e nitrogênio. O metano em contato íntimo com o ar forma uma mistura inflamável, principalmente quando a sua concentração situa-se entre 5 e 14%. A mistura contendo uma proporção de 9,5% do gás metano apresenta oxigênio suficiente para a combustão completa, e constitui a situação mais crítica, e cuja explosão é a mais violenta, propagando-se com maior facilidade e produzindo as temperaturas mais elevadas. Em princípio pode-se considerar que a ignição da mistura ocorre para temperaturas entre 923 a 973°K (650 a 700°C), sendo que este aspecto será detalhado mais adiante. Contudo salienta-se que detonações de explosivos atingem com facilidade temperaturas superiores a 1273°K (1000°C).

No caso do pó de carvão produzido nas operações de extração do minério, pode-se formar misturas com o ar, fornecendo uma composi

ção suscetível de ser iniciada em algum ponto isolado, e propagar-se por regiões extensas, podendo causar uma explosão devastadora e normalmente de proporções bem mais acentuadas do que o fenômeno de ignição da atmosfera com origem na presença do gás metano.

Esta forma de ocorrência não se limita aos casos específicos de exploração subterrânea do carvão, e podem acontecer em minerações subterrâneas de outra natureza, bastando para isso que haja a presença do gás metano, ou concentrações de poeira mineral com comportamento semelhante ao pó de carvão.

O processo envolvido no fenômeno de ignição da atmosfera circundante está relacionado com o desenvolvimento de energia suficiente em algum ponto no seu interior, e capaz de gerar uma reação em cadeia transmitida aos pontos circunvizinhos, propagando-se através das galerias subterrâneas em que haja condições de sustentação do processo.

2.1 Acidentes com Ignição da Atmosfera

Ocorrências desta natureza são inúmeras ao longo da história da evolução da lavra subterrânea, e sempre estiveram intimamente relacionadas com o aumento sensível na exploração do carvão. O grau de gravidade é variável e houve casos de pequenas e grandes proporções, principalmente em tempos em que a demanda de produção já era enorme, e as pesquisas visando a segurança praticamente inexistiam.

Cita-se alguns casos catastróficos e que foram os grandes estímulos para uma intensificação dos estudos sobre o problema:

- Século XVII: Vários estabelecimentos científicos da época já registram acidentes provenientes da utilização da pólvora em minas de carvão;
- 1812: Explosão em "Branding Main" próximo a "Gateshead-on-Tyne" na

- Inglaterra, resultando na morte de 92 mineiros;
- 1899: Explosão em "Toyokuni" no Japão com a perda de 210 mineiros;
 - Outras catástrofes ocorreram no Japão em 1903, 1906 e 1907, sendo que esta última ocorreu novamente em "Toyokuni" causando a morte de 365 pessoas;
 - 1906: Uma terrível explosão do pó de carvão ocorreu em "Courrière" na França, causando a morte de 1 100 pessoas.

A dimensão dos acidentes citados demonstra a importância das pesquisas no desenvolvimento de explosivos mais seguros.

Inúmeros casos não citados ocorreram entre o século passado e o momento atual. Os acidentes tornaram-se mais freqüentes, à vista que a importância industrial do carvão foi aumentando, e a utilização do desmonte por explosivos passou a ser mais comum e em maiores proporções. À medida que o assunto vem sendo pesquisado e o aspecto segurança é otimizado, há uma diminuição de tais ocorrências, tanto em quantidade, quanto em dimensões envolvidas.

No Brasil há ocorrências desta natureza, envolvendo ignição da atmosfera no interior da mina. O acidente mais grave registrado, ocorreu em setembro de 1984 na mina Santana, no município de Urusanga causando a morte de 33 mineiros, fato lamentável na história da mineração brasileira. Há registros de outros acidentes com menor proporção, ocasionados por fenômenos desta natureza.

2.2 Desenvolvimento de Pesquisas

Os acontecimentos envolvendo ignição da atmosfera levaram os países produtores de carvão à formação de comissões para estudar o assunto e desenvolver meios de prevenção.

A primeira dessas comissões foi formada na França em 1877. A comissão britânica foi estabelecida em 1879, a comissão russa em

1881, e as comissões belgas e austríacas por volta de 1890. Nos Estados Unidos da América, os trabalhos neste sentido iniciaram em 03 de dezembro de 1908 com a inauguração oficial de uma estação de testes experimentais em "Pittsburg". O primeiro resultado significativo veio logo a seguir, com a publicação da primeira lista oficial de explosivos considerados "seguros" para a utilização em ambientes com a presença de gás metano e pó de carvão, e que foi publicada em 15 de maio de 1909.

Há de se considerar a existência de trabalhos anteriores à formação das comissões de estudo e que, sem dúvida, contribuíram de forma importante no andamento das pesquisas.

O desastre ocorrido em "Gateshead-on-tyne" na Inglaterra levou à formação da "Sunderland Society" em 1813, com o objetivo de prevenir acidentes em minas de carvão. Esta sociedade obteve sucesso em persuadir Sir Humphrey Davy a interessar-se pelo problema. No ano de 1849 um novo passo foi dado com o estabelecimento de um "Ato de Inspeção" em minas de carvão da Inglaterra, e que culminou com a formação da comissão inglesa já mencionada.

Na Alemanha, as pesquisas se intensificaram em meados de 1880. Observa-se, portanto que os países da Europa, o Japão e os Estados Unidos vem pesquisando este assunto desde o final do século passado havendo aperfeiçoamentos gradativos ao longo do século atual. Conforme aborda-se no decorrer deste trabalho, hoje, a maioria dos países industrializados desenvolveu produtos que apresentam alto grau de segurança para a aplicação em desmontes subterrâneos no que se refere aos aspectos manuseio e utilização. No Brasil, esses produtos são denominados explosivos permissíveis. Aprimoraram-se os ensaios experimentais para a avaliação do comportamento e das propriedades físicas desses explosivos e houve evolução significativa na metodologia de análise. Como consequência, os explosivos

permissíveis também passaram por reformulações, levando ao desenvolvimento de uma série de tipos distintos de explosivos específicos e adequados para a aplicação em condições particulares. Os países terminaram por agrupá-los em classes, sendo que cada uma delas é recomendada para determinados tipos de ambientes particulares, ou seja, a sua utilização está relacionada com as condições de aplicação.

Apresenta-se em seguida alguns tópicos genéricos importantes sobre características e propriedades de explosivos, no sentido de familiarizar aspectos fundamentais que de alguma forma se relacionam com o caráter permissível. Na seqüência retoma-se o enfoque de temas específicos sobre o estudo da permissibilidade.

CAPÍTULO 3

PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS EXPLOSIVOS

3 - PARÂMETROS FÍSICOS E QUÍMICOS DOS EXPLOSIVOS

O enfoque desses aspectos tem por finalidade esclarecer pontos importantes que se relacionam com o tema em questão. A pretensão não é esgotar ou mesmo detalhar excessivamente todos os pontos possíveis sobre explosivos, em virtude da vastidão do assunto. Contudo enfatiza-se aqueles que se relacionam com a finalidade do trabalho, visando obter uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na detonação de um explosivo, o aproveitamento da energia gerada, e abordar os principais parâmetros envolvidos neste processo, e que são relevantes quanto ao caráter permissível (utilização com maior grau de segurança).

3.1 Conceitos Gerais

Explosivos são substâncias sólidas, líquidas ou gasosas, individuais ou na forma de misturas, e que se encontram em estado metastável, e, por essa razão, são capazes de apresentar uma reação rápida de decomposição, transformando-se quimicamente em gases, e em alguns casos gerando resíduos de materiais líquidos ou sólidos. Este processo desenvolve energia na forma de calor e trabalho, e produz estados de pressões e temperaturas elevadas. A reação química acontece sem a participação de reagentes externos tais como o oxigênio da atmosfera.

O início da reação necessita de uma quantidade de energia inicial que designa-se por energia de ativação. Esta energia pode ser fornecida ao explosivo de várias formas, destacando-se os meios mecânicos tais como impacto e atrito, ação do calor fornecido por faíscas, chamas e aumento gradual da temperatura, ou ainda, por ondas de choque de alta pressão como no caso dos próprios iniciadores

de explosivos.

De uma forma geral, pode-se considerar que a resistência que o estado metaestável do explosivo apresenta à ação do calor é conhecido como estabilidade do explosivo. A facilidade com que a reação química pode ser iniciada é conhecida por sensibilidade.

A energia de ativação necessária para iniciar a reação é fornecida à uma região reduzida da massa do explosivo. Esta pequena região é então sensibilizada, ou seja, inicia o processo de transformação, que por sua vez libera energia suficiente que se propaga às regiões circunvizinhas e provoca o mesmo efeito de sensibilização nestes locais. Desta forma, a reação se desenvolve em cadeia até que toda a massa de explosivo existente tenha sido consumida na transformação. Portanto, é uma reação que se autopropaga após a iniciação. A decomposição que caracteriza o comportamento dos explosivos ocorre de forma natural no sentido do aumento de entropia, e os produtos da decomposição são sempre mais estáveis do que a composição inicial, ou seja, possuem menor disponibilidade de energia. A existência da energia de ativação que se faz necessária para a iniciação, e que se reflete na estabilidade do explosivo, são os fatores determinantes da segurança para evitar uma possível iniciação acidental.

Um explosivo pode ser sólido, líquido ou gasoso. O TNT é um exemplo de explosivo sólido, e a NG é um exemplo de explosivo líquido. Uma mistura proporcional em volume de duas partes para uma entre hidrogênio e oxigênio respectivamente, são um exemplo de um gás explosivo quando em estado confinado. Quanto à natureza um explosivo pode ser um único composto químico como o caso do TNT ou a NG, uma mistura de compostos com no Amatol, constituído de TNT e NA, ou uma mistura de substâncias simples e compostas como no caso da PN, cujos componentes são o nitrato de potássio, o enxofre e o carbono.

Cabe ainda considerar que as misturas explosivas podem se encontrar no estado gelatinoso e na forma de emulsões químicas.

Convém comentar alguns aspectos relacionados à terminologia usualmente utilizada tais como combustão, explosão, deflagração e detonação.

Combustão ou queima de matéria condensada refere-se ao fenômeno de uma reação exotérmica de superfície, a qual é mantida pelo calor transmitido a partir dos produtos gasosos de reação. Comumente, a queima significa uma reação entre um combustível e o ar atmosférico. No caso dos explosivos isso raramente ocorre, e a combustão ou queima dos explosivos condensados significa uma decomposição de superfície com reação entre os próprios ingredientes.

O termo explosão significa basicamente qualquer expansão rápida de matéria para outro volume muito maior do que o original. Essa palavra inclui portanto, os efeitos que se seguem a um processo de decomposição rápida, ou então um processo puramente físico, tal como o movimento rápido de um cilindro de gás comprimido.

Considera-se então que explosivos são substâncias capazes de sofrerem decomposição rápida sem a participação do ar atmosférico no processo.

Os termos deflagração e detonação são particularmente importantes no estudo do comportamento dos explosivos. Em princípio pode-se afirmar que a deflagração é um termo relacionado com processos de decomposição lentas, e a detonação relaciona-se com reações rápidas. Salienta-se que a mesma substância potencialmente explosiva pode apresentar ambos os fenômenos.

Se uma partícula de um explosivo genérico é submetido ao calor, de forma a ocasionar um aumento rápido de temperatura, atinge-se um ponto em que a velocidade de decomposição exotérmica torna-se significativa. Para temperaturas na faixa de 773 a 1973°K (500 a 1700°C), esta

decomposição envolve volatilização de superfície antes de ocorrer a decomposição. O calor liberado pela decomposição aumenta a velocidade de reação, e o crescimento resultante na temperatura é exponencial. Para uma determinada temperatura característica do explosivo, o calor liberado é suficiente para possibilitar que a reação continue e a partir deste ponto, a velocidade de reação poderá se acelerar em função de condições intrínsecas presentes. Para esta temperatura, designada por temperatura de ignição, a deflagração inicia. A deflagração é um fenômeno de superfície, com os produtos da reação fluindo para além do material que não reagiu abaixo da superfície. No caso de uma aceleração do processo, cria-se um confinamento das partículas no interior da massa devido à viscosidade dos produtos gasosos, cujo efeito é aumentar a pressão. O acréscimo de pressão por uma vez, tem o efeito de aumentar a velocidade de reação e a temperatura. O resultado pode ser uma deflagração violenta por condução térmica ou então, ocasionar a detonação. Trata-se então de uma reação específica de decomposição bem mais rápida, e que está sempre associada à existência de uma onda de choque. Na detonação, a continuidade da reação química é sustentada pelo calor que acompanha a onda de choque de compressão, e ocorre com tal rapidez, que a energia liberada antes de qualquer expansão apreciável, é suficiente para sustentar a onda de choque.

Na detonação em contraste com a simples combustão, os produtos da reação tem inicialmente uma densidade superior à substância que ainda não reagiu, e se move na mesma direção que a frente de reação. A energia transferida do material que já reagiu para a região intacta é principalmente por ondas de compressão, mais do que pelo calor como no caso da simples deflagração.

Percebe-se que as conceituações destes dois fenômenos em análise, apresentam uma diferença notória em termos de velocidade. Se esta

for maior do que a velocidade do som no explosivo, o fenômeno é tido como uma detonação, e caso a velocidade de reação é menor do que a velocidade do som no explosivo, o fenômeno é tido como uma deflagração.

Considere-se alguns exemplos típicos. A PN sem confinamento, e composição pirotécnicas somente podem apresentar uma deflagração vilenta. Propelentes, que são produtos utilizados na propulsão de foguetes, à base de NC podem simplesmente queimar, ou, se o confinamento for suficiente, a deflagração pode se tornar tão rápida que a detonação acontece na seqüência. Explosivos característicos passam por uma variedade de reações com calor intenso. A azida de chumbo não apresenta processo de deflagração mesmo nas condições atmosféricas. A NG em pequenas quantidades pode apresentar deflagração na pressão atmosférica, mas se a quantidade for maior, a deflagração produz quantidade de calor suficiente para que a detonação siga rapidamente. O TNT pode deflagrar mesmo em grandes quantidades quando há apenas confinamento leve, mas a deflagração é seguida pela detonação se o confinamento for tal que pressões maiores possam ser desenvolvidas. Mesmo o NA, uma substância muito insensível, pode apresentar detonação se o confinamento é tal que a pressão de 1724×10^4 a 2069×10^4 Pa (2 500 a 3 000 psi) possa ser desenvolvida durante a deflagração.

O mecanismo de detonação contém alguns aspectos relevantes que serão posteriormente abordados. Existem várias formas de se classificar os explosivos segundo critérios distintos destacando-se as seguintes:

- a) classificação teórica: químicos, mecânicos e mistos;
- b) classificação prática: explosivos de ruptura, propelentes e iniciadores;
- c) classificação em função do estado físico: sólidos, líquidos e

gasosos;

d) classificação de Monroe: primários, secundários e terciários.

A classificação de Monroe é particularmente interessante e so bre ela convém tecer alguns comentários.

Quando os explosivos são considerados por ordem de sensibilida de à iniciação, eles fornecem uma seqüência gradual, no momento em que são submetidos a algum tipo particular de estímulo. Nesta se qüência é útil distinguir então, 3(três) grupos principais de subs tâncias, denominadas por:

- a) explosivos primários ou de iniciação;
- b) explosivos secundários ou altos explosivos;
- c) explosivos terciários ou baixos explosivos.

De acordo com a definição do Wilfrid Taylor da "Nobel Division of Imperial Chemical Industries at Ardeer", monografia de 1959, "Mo dern explosives" tem-se:

"Explosivos primários ou iniciadores são essencialmente substân cias perigosas de se manusear, e o máximo cuidado deve ser exerci tado em todo e qualquer procedimento, e a sensibilidade desses pro dutos é tal que, um pequeno choque ou qualquer chama ou faísca po de iniciá-los, causando quase que invariavelmente a detonação de toda a massa. Um grau de segurança surpreendente é obtido quando um iniciador é prensado no interior de uma cápsula de metal tal co mo ocorre nos detonadores comerciais. Contudo a detonação é possí vel de ocorrer durante o manuseio praticado de modo grosseiro, ou através de um incitamento da composição, e embora somente a quanti dade em torno de 0,001 kg de explosivo está usualmente envolvida, a explosão de um detonador (ou espoleta) nas mãos resulta em danos graves.

A fabricação dos explosivos iniciadores é conduzida sob condi

ções de controle de segurança severos e padronizados, com todas as salvaguardas contra explosões acidentais. Para a utilização prática de um iniciador, uma substância deve desenvolver detonação completa da chama de ignição dentro de uma distância de poucos milímetros ao longo da cápsula detonadora. Obviamente, a faixa de estabilidade química e sensibilidade é particularmente estreita para os iniciadores, e poucos compostos apresentam as características necessárias para as aplicações práticas. O produto tradicional desta classe tem sido o fulminato de mercúrio desde a sua primeira utilização por Nobel. A azida de chumbo é outra substância característica deste grupo, e talvez a mais representativa na atualidade.

Os explosivos secundários, ou altos explosivos são levados ao estado de detonação com maior dificuldade e oferecem menos risco na fabricação do que os iniciadores, mas esta vantagem não chega a ser significativa devido às grandes quantidades que são normalmente manuseadas, e também pelo fato de que a NG, a substância mais importante entre os componentes deste grupo, é um líquido, introduzindo perigos adicionais devido ao seu estado. Os fabricantes de altos explosivos utilizam técnicas especializadas de segurança distintas em natureza, daquelas utilizadas na produção dos iniciadores. Muitos dos altos explosivos podem ser iniciados por impacto mecânico, por exemplo quando atritados entre duas superfícies de metal duro, e a propagação da reação pode levar à detonação da massa do explosivo. Um explosivo sólido típico desta classe é o trinitrotolueno (TNT).

Finalmente os explosivos terciários ou baixos explosivos, dos quais o nitrato de amônio (NA) é um membro típico, oferecem perigo reduzido em virtude da extrema dificuldade de detoná-los, e podem até mesmo serem classificados como não-explosivos se determinadas condições forem observadas, tais como a não mistura com combustí

veis ou sensibilizantes. Contudo, conforme foi demonstrado pela ocorrência de acidentes tais como "Oppau" em 1921 e "Texas City" em 1947, o NA em grande quantidade e sob condições extremas de iniciação pode detonar com conseqüências devastadoras".

Nos USA, utiliza-se o conceito de agente de desmonte (AD), sendo qualquer material ou misturas consistindo de um combustível e um oxidante utilizados no desmonte e que não é considerado como alto explosivo, visto que o produto final, na maneira em que é transportado e manuseado, não pode ser iniciado por ação de uma espelleta nº 8 ($0,8 \times 10^{-3}$ kg de carga explosiva). O termo AD denota então baixa sensibilidade.

3.2 Aspectos Químicos dos Explosivos

Uma detonação consiste de uma série de reações que na sua soma produz um resultado energético altamente exotérmico, sendo que o material inicial se decompõe, e então se recombina para formar os produtos da detonação.

A presença de determinados elementos e tipos de arranjos moleculares é o indício de que um determinado composto apresenta características de um explosivo. O elemento nitrogênio é um componente básico de quase todos os explosivos e de importância fundamental. O nitrogênio é altamente estável na forma gasosa no ar, porém, apresenta um comportamento muito diferente quando combinado com outros elementos. Em geral, combina-se com dificuldade e produz compostos com grau de instabilidade, fato que o torna um elemento muito ativo quimicamente. As ligações de que participa são rompidas com facilidade, quase sempre com uma transformação rápida e violenta, e liberação de uma quantidade considerável de energia.

O oxigênio é outro elemento comum formando ligações que se rom

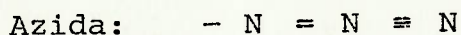
tem com facilidade. Normalmente ele se encontra combinado em grupos que apresentam baixa estabilidade termodinâmica, destacando-se:

- a) nitratos: - ONO_2 ;
- b) nitro: - NO_2 ;
- c) nitraminas: - NHNO_2 ;
- d) cloratos: - ClO_3 ;
- e) percloratos: - ClO_4 ;
- f) fulminatos: - ONC .

Os átomos de oxigênio presentes nestes grupos reagem com elementos como o carbono, hidrogênio e enxofre ou então, com o próprio oxigênio, no sentido de formar compostos com maior grau de estabilidade.

Nas formulações dos explosivos, os nitratos e percloratos estão geralmente combinados com enxofre, carbono e outras substâncias oxidáveis. O TNT contém 3(três) grupos nitro, e apresenta em sua molécula o oxigênio, e elementos combustíveis.

Existem grupos que não contêm oxigênio e que apresentam características explosivas tal como no caso da azida:



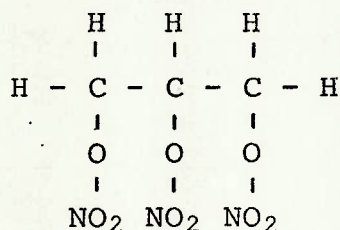
As múltiplas ligações existentes nesses grupos identifica-os claramente com um grau elevado de instabilidade, e portanto com inclinação a converterem-se em configurações mais estáveis.

Alguns elementos metálicos também são constituintes de explosivos, sendo os mais comuns, o mercúrio e o chumbo. Estes elementos desempenham o papel de núcleos para a formação de configurações explosivas inorgânicas. Os explosivos que apresentam os elementos metálicos em sua estrutura molecular são, em geral, extremamente sen

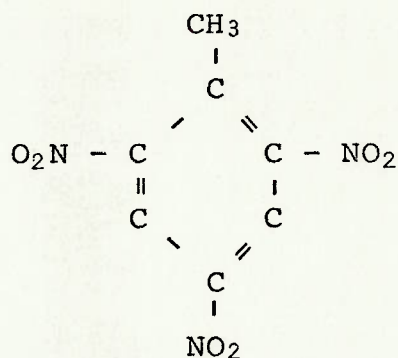
síveis e muito potentes.

Quanto ao comportamento durante a reação, os explosivos seguem o princípio da busca de configurações mais estáveis. Possuem sempre uma união instável, que na sua maioria envolve nitrogênio e oxigênio. Estas configurações tem inclinação a se converterem em ligações mais estáveis, quando uma determinada energia de ativação é aplicada. No processo de decomposição molecular, o nitrogênio e o oxigênio se desligam e, normalmente, o primeiro combina-se com si mesmo, e o segundo combina-se com o carbono, hidrogênio e enxofre. A composição dos produtos gasosos também depende da temperatura e da pressão de detonação, além de outros fatores.

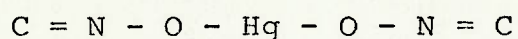
Analisando as composições da NG, do TNT, do fulminato de mercúrio e da azida de chumbo, é possível compreender alguns aspectos interessantes relacionados à instabilidade.



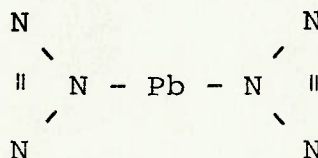
Nitroglicerina



Trinitrotolueno



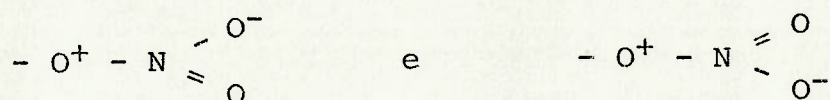
Fulminato de Mercúrio



Azida de Chumbo

As moléculas de NG e TNT contém os elementos oxidantes (oxigênio)

nio e nitrogênio ligados), e os elementos redutores (carbono e hidrogênio). É evidente perceber que o nitrogênio será mais estável formando o gás nitrogênio, e o oxigênio formando compostos com carbono e hidrogênio. Conseqüentemente a NG e o TNT são instáveis. Contudo a NG é mais instável do que o TNT por diversas razões. Na NG os grupos nitratos ligam-se da seguinte forma:



Estas duas formas eletrônicas criam um fenômeno de ressonância que contribui para o alto grau de reatividade associada com a NG. Além disso, nesta substância o nitrogênio encontra-se ligado apenas com átomos de oxigênio, enquanto no TNT ele encontra-se ligado com átomos de carbono e oxigênio, o que torna o conjunto, de certa maneira, menos reativo, e também o fato da distribuição em anel dos átomos na molécula, que aumenta a estabilidade. No caso da NG os grupos NO estão próximos facilitando a ruptura e a interação molecular. Portanto a NG é tão instável que pode detonar inesperadamente, ou se sofrer uma leve vibração.

Embora o TNT libere energia considerável rapidamente, ele não reage com a mesma facilidade da NG devido à sua forma estrutural; a interação molecular é mais difícil, tornando o TNT mais seguro no manuseio. Além disso o TNT não passa por processo de hidrólise quando é exposto ao ar. A NG pode sofrer hidrólise produzindo ácido nítrico livre, que é a maior causa de decomposição espontânea.

As estruturas do fulminato de mercúrio e azida de chumbo são configurações extremamente reativas e apresentam alto grau de instabilidade molecular e explosividade intensa com grande liberação de energia.

No fulminato de mercúrio, a ligação "O - N" é facilmente rompida,

o mesmo ocorrendo com a ligação "Hg - O". Na azida de chumbo, os átomos de nitrogênio estão interligados, e encontram-se em união fraca com o chumbo, um metal de baixa atividade. Conseqüentemente, ambos são muito instáveis e esses explosivos do tipo inorgânicos são extremamente sensíveis.

Em suma, o nitrogênio formando ligações instáveis, e outros determinados elementos tais como o oxigênio, carbono, hidrogênio e, em algumas substâncias com a participação de certos metais, são os constituintes essenciais da maioria dos explosivos. Contudo os fatores estruturais que contribuem mais significativamente para a sensibilidade, força, e energia liberada na reação, e outras características básicas de um explosivo são, a quantidade dos elementos essenciais presentes, a distribuição espacial dos grupos instáveis, e a natureza das ligações pelas quais os elementos e grupos estão unidos em cada molécula.

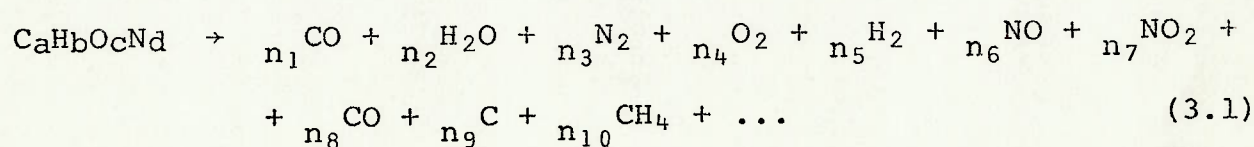
Esses aspectos comentados resumem alguns pontos introdutórios para a compreensão dos mecanismos envolvidos nos fenômenos de detonação. Na seqüência trata-se do enfoque da equação de decomposição, e o balanço de oxigênio de explosivos. Este assunto tem importância fundamental na otimização do aproveitamento da energia produzida durante a detonação.

3.3 Equações de Decomposição e Balanço de Oxigênio

Esse estudo relaciona-se diretamente com a natureza dos produtos formados pela reação, e também influí em outras características termodinâmicas do explosivo, tais como o calor e a temperatura de detonação, parâmetros que serão abordados mais adiante. Identificar-se-á o oxigênio presente nas moléculas determina a formação de determinados gases, ou mesmo substâncias sólidas.

Um explosivo pode conter inúmeros elementos em sua composição, e a consistência pode variar significativamente (granular, gelatinas, lamas, etc...). Embora possa existir outros elementos presentes em menor proporção, pode-se considerar que os componentes principais de um explosivo são o carbono, o hidrogênio, o oxigênio e o nitrogênio, fato que permite representar o produto na forma genérica $C_aH_bO_cN_d$. Esta simplificação é razoável, e facilita o estudo em questão. Trata-se na verdade de uma fórmula equivalente que pode ser obtida, por exemplo, para uma determinada massa do explosivo (em geral utiliza-se a massa padrão de 1 kg).

A representação de uma reação de decomposição para um explosivo poderá incluir os seguintes produtos formados:



A formação de determinados produtos de reação ocorrerá em função da quantidade de oxigênio disponível no explosivo. De acordo com essa disponibilidade, os explosivos são classificados em dois grupos:

- a) explosivos de combustão completa;
- b) explosivos de combustão incompleta.

Quando os explosivos apresentam combustão completa, todo o carbono é transformado em anidrido carbônico, e todo o hidrogênio origina moléculas de água. A quantidade de oxigênio deve ser maior ou igual ao dobro da quantidade de carbono somada à metade da quantidade de hidrogênio.

Portanto segue que:

$$c \geq 2a + \frac{b}{2} \quad (3.2)$$

Há então duas possibilidades.

A primeira possibilidade é:

$$c > 2a + \frac{b}{2} \quad (3.3)$$

Neste caso há um excesso de oxigênio na molécula para a formação das moléculas de gás carbônico e água. Este excesso será convertido em moléculas de gás oxigênio.

A segunda possibilidade é expressa por:

$$c = 2a + \frac{b}{2} \quad (3.4)$$

Não haverá formação de oxigênio.

Nos explosivos que apresentam combustão incompleta, há formação de outras moléculas como o monóxido de carbono, o carbono simples, e poderá ocorrer outros compostos não citados, e não há formação de gás oxigênio. Este caso corresponde à seguinte situação:

$$c < 2a + \frac{b}{2} \quad (3.5)$$

Pode-se quantificar o excesso ou deficiência de oxigênio da seguinte forma:

$$q = \frac{c - (2a + \frac{b}{2}) Z_{Ox}}{(PM)_e} \times 100 \% \quad (3.6)$$

Sendo:

Z_{Ox} : Peso atômico do oxigênio.

$(PM)_e$: Peso molecular do explosivo,

Esta cálculo é aplicado para substâncias explosivas puras (NG,

TNT, DNT, NA, NC, etc...).

Se $p \geq 0$ o explosivo é de combustão completa e, quando $p < 0$, o produto é de combustão incompleta.

O quadro a seguir apresenta o balanço de oxigênio para algumas substâncias explosivas.

Tabela 3.1 - Balanço de oxigênio para substâncias explosivas.

SUBSTÂNCIA	BALANÇO DE OXIGÊNIO (%)
Nitrato de Amônio (NA)	+ 20,0
Nitrato de Potássio	+ 39,6
Clorato de Sódio	+ 45,0
Nitroglicerina (NG)	+ 3,5
Nitrocelulose (NC)	- 28,6
Trinitrotolueno (TNT)	- 74,0
Dinitrotolueno (DNT)	-114,4
Perclorato de Amônio	34,0
Clorato de Potássio	39,2

Os explosivos comerciais devem apresentar um balanço de oxigênio próximo de zero. Desta forma reduz-se ao mínimo a quantidade de gases tóxicos, particularmente a formação de monóxido de carbono e gases nitrosos. Além disso, a energia disponível é otimizada nesta condição. Convém ressaltar que, os produtos comerciais constituem misturas de várias substâncias e, portanto, o fabricante deve considerar o balanço de oxigênio, um parâmetro fundamental para a obtenção de um explosivo de boa qualidade e com grau de toxidez o menor possível.

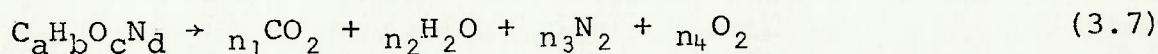
3.3.1 Determinação das equações de decomposição

Considerando-se os aspectos já apresentados, é possível comentar alguns detalhes relacionados à formação dos produtos da decomposição.

3.3.1.1 Grupo 1 - Explosivos de combustão completa

$$c \geq 2a + \frac{b}{2}$$

Pode-se escrever a seguinte equação de composição:



As relações entre os índices desta equação é:

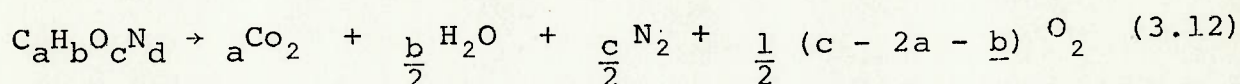
$$n_1 = a \quad (3.8)$$

$$n_2 = \frac{b}{2} \quad (3.9)$$

$$n_3 = \frac{d}{2} \quad (3.10)$$

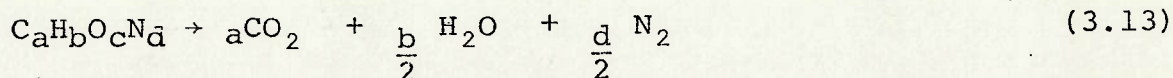
$$n_4 = \frac{1}{2} (c - 2a - \frac{b}{2}) \quad (3.11)$$

Substituindo (3.8), (3.9), (3.10) e (3.11) em (3.7) obtém-se:



Esta é a equação completa de decomposição no caso em que há combustão completa.

Se ocorrer que $c = 2a + \frac{b}{2}$ tem-se:



3.3.1.2 Grupo 2 - Explosivos de combustão incompleta

$$c < 2a + \frac{b}{2}$$

Este caso é um pouco mais complexo, podendo ocorrer a formação de um ou outro produto, de acordo com o maior ou menor número de átomos de oxigênio, em relação ao maior ou menor número de átomos de carbono.

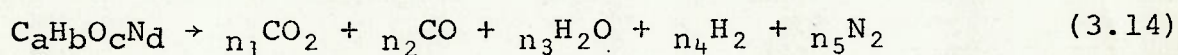
Portanto considera-se três possibilidades:

- 1ª possibilidade: $c > a$
- 2ª possibilidade: $c = a$
- 3ª possibilidade: $c < a$

Cada uma das alternativas leva a situações distintas da reação de decomposição conforme a descrição que se segue:

3.3.1.2.1 Possibilidade (1), para explosivos de combustão incompleta: $c > a$

A reação de decomposição é a seguinte:



Há portanto, formação de dióxido e monóxido de carbono. O hidrogênio formará água e gás hidrogênio.

As relações entre os índices desta equação são:

$$n_1 + n_2 = a \quad (3.15)$$

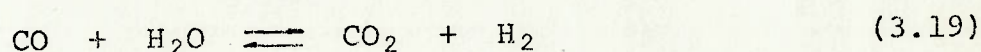
$$2n_3 + 2n_4 = b \quad (3.16)$$

$$2n_1 + n_2 + n_3 = c \quad (3.17)$$

$$n_5 = d \quad (3.18)$$

Este sistema é indeterminado (4 equações e 5 incógnitas).

Existem meios para se solucionar esta indeterminação. Uma das maneiras é a análise química, determinando-se o teor de um dos produtos da decomposição (água ou hidrogênio por exemplo). Pode-se ainda estabelecer uma equação de equilíbrio entre os gases e a água obtendo-se:



A constante de equilíbrio é expressa na forma:

$$K_1 = \frac{n_2 n_3}{n_1 n_4} \quad (3.18)$$

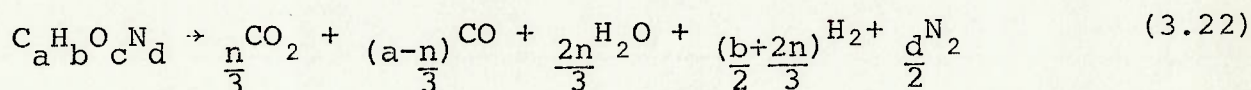
Esta constante é função da temperatura de explosão através de expressões logarítmicas. Portanto necessita do cálculo desta temperatura que, via de regra é de difícil obtenção e sempre de forma aproximada. Contudo, permitiria obter a equação adicional necessária para a resolução do sistema que se torna então determinado. Como este caminho é difícil, há formas alternativas que são utilizadas com freqüência para obter-se os índices dos produtos formados na reação de decomposição para este caso em estudo.

Existe uma regra prática que simplifica esta indeterminação, e consiste em se considerar que para o oxigênio existente, formar-se-á primeiramente todo o monóxido possível, o que fornece um novo índice de oxigênio restante:

$$n = c - a \quad (3.21)$$

A regra prática estabelece que $\frac{1}{3}$ desta quantidade de oxigênio transforma o monóxido em dióxido do carbono, ou seja, $\frac{n}{3}$. O restante de oxigênio ($\frac{2n}{3}$), será utilizado para formação de água, e o hidrogênio que ainda sobrar formará moléculas do gás hidrogênio.

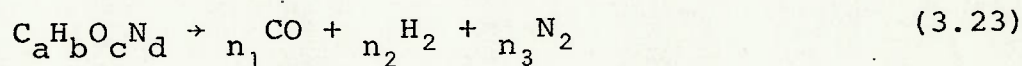
Portanto a equação de decomposição para tais considerações será:



Esta regra é, na verdade, uma aproximação simplificadora.

3.3.1.2.2 Possibilidade (2), para explosivos de combustão incompleta: c = a

Quando ocorre esta condição, apenas o carbono sofre combustão, com formação exclusiva de monóxido de carbono. Não há formação de água, e o hidrogênio aparece na forma livre. Têm-se então a seguinte equação de decomposição:



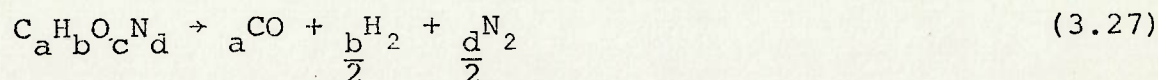
As relações entre os índices desta equação é:

$$n_1 = a \quad (3.24)$$

$$n_2 = \frac{b}{2} \quad (3.25)$$

$$n_3 = \frac{d}{2} \quad (3.26)$$

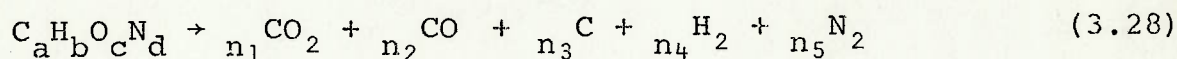
Portanto, têm-se:



3.3.1.2.3 Possibilidade (3), para explosivos de combustão incompleta: $c < a$

Quando o número de átomos de oxigênio é menor do que o número de átomos de carbono, haverá formação de azoto, ou seja, carbono na forma elementar. Trata-se de produtos com balanço muito negativo de oxigênio.

Nestas condições tem-se a equação seguinte:



As relações entre os índices desta equação são:

$$n_1 + n_2 + n_3 = a \quad (3.29)$$

$$2n_1 + n_2 = c \quad (3.30)$$

$$n_4 = \frac{b}{2} \quad (3.31)$$

$$n_5 = \frac{d}{2} \quad (3.32)$$

Este sistema apresenta um grau de indeterminação.

Novamente, a análise química dos produtos da reação poderá permitir a resolução do problema.

Outra maneira é o estabelecimento da equação de equilíbrio:



A constante de equilíbrio é expressa na forma:

$$K_2 = \frac{n_1^2}{n_2} \quad (3.34)$$

Esta constante é função da temperatura representada pela equação:

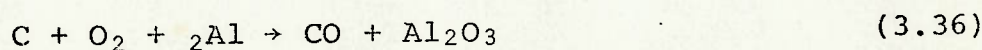
$$\log K_2 = \frac{-8200}{T} + 1,75 \log T - 0,00091 T + 3,9 \quad (3.35)$$

Obtendo-se o valor do K_2 para a temperatura de explosão, e substituindo-se em (3.34), obtém-se uma equação adicional para a resolução do sistema que se torna então, determinado.

3.3.1.3 Considerações adicionais relacionadas com a equação de decomposição

Há formulações que contêm sais alcalinos tais como o nitrato de sódio (NaNO_3), formando-se os carbonatos equivalentes como produtos da reação que, no caso citado, é o carbonato de sódio (Na_2CO_3). Quando sais de elementos alcalinos terrosos encontram-se presentes, originam-se óxidos equivalentes. Por exemplo, o nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$), forma o óxido de cálcio (CaO). Cloretos são convertidos em gás clorídrico (HCl) e sulfetos transformam-se em dióxido de enxofre (SO_2).

A adição de alumínio nos explosivos aumenta a energia produzida na detonação, pois trata-se de um agente redutor muito mais potente do que o carbono nas temperaturas em que ocorrem as reações. Normalmente o carbono e oxigênio presentes no processo de detonação reagem com o alumínio segundo a equação:



Deve-se salientar o fato de que, em geral, na reação de decomposição de um explosivo sempre formam-se na realidade pequenos traços de CO e NO, e cuja formação é diminuída quando o balanço de oxigênio estiver o mais próximo possível do ponto zero. Outros parâmetros importantes que caracterizam um explosivo também são otimizados para esta condição tais como o calor gerado na detonação, sensibilidade e força. No caso dos explosivos permissíveis, a obtenção de produtos com essa característica é fundamental, visto que diminuí a quantidade de gases tóxicos no ambiente subterrâneo, onde o volume de ar é reduzido, e o escoamento dos produtos da detonação é mais difícil, e depende principalmente de existência de sistemas de ventilação eficientes.

3.4 Aspectos da Termodinâmica dos Explosivos

O enfoque da termodinâmica dos explosivos tem por objetivo apresentar e comentar grandezas envolvidas no mecanismo de detonação. Serão utilizados alguns roteiros básicos para o cálculo de algumas dessas grandezas, consideradas importantes e fundamentais para a compreensão das dimensões envolvidas e magnitudes, salientando-se pressões, temperaturas e energia desenvolvidas durante o fenômeno. Os cálculos apresentados são aproximados, e a obtenção de valores mais exatos exigem um grau de complexidade elevado nas determinações. Portanto apresenta-se neste trabalho uma simplificação, que permite com certa precisão, prever os valores das grandezas físicas principais que caracterizam a detonação de um explosivo. A idealização de um modelo mais completo e que se aproxima o máximo da realidade, utiliza a teoria hidrodinâmica da detonação, fundamentada na teoria física das ondas de choque e na teoria química das velocidades de reação absolutas, utilizando as leis da conser

ção da massa, energia e momento. Esta teoria estabelece 3 (três) equações com 5 (cinco) variáveis, sendo elas a pressão, densidade (volume⁻¹), temperatura, velocidade de detonação e velocidade de translação das moléculas gasosas dos produtos da reação. Uma quarta equação de estado compõe o sistema e, uma quinta equação é obtida aplicando-se o princípio físico que uma onda de choque passa através de um gás com uma velocidade igual à soma da velocidade de translação do gás com a velocidade do som no gás, na temperatura e densidade finais. Pela solução simultânea dessas equações, as características de um determinado explosivo podem ser calculados com alta precisão. Em geral utiliza-se o auxílio de programas computacionais para a resolução de cálculos desta envergadura.

3.4.1 Princípio do mecanismo de detonação

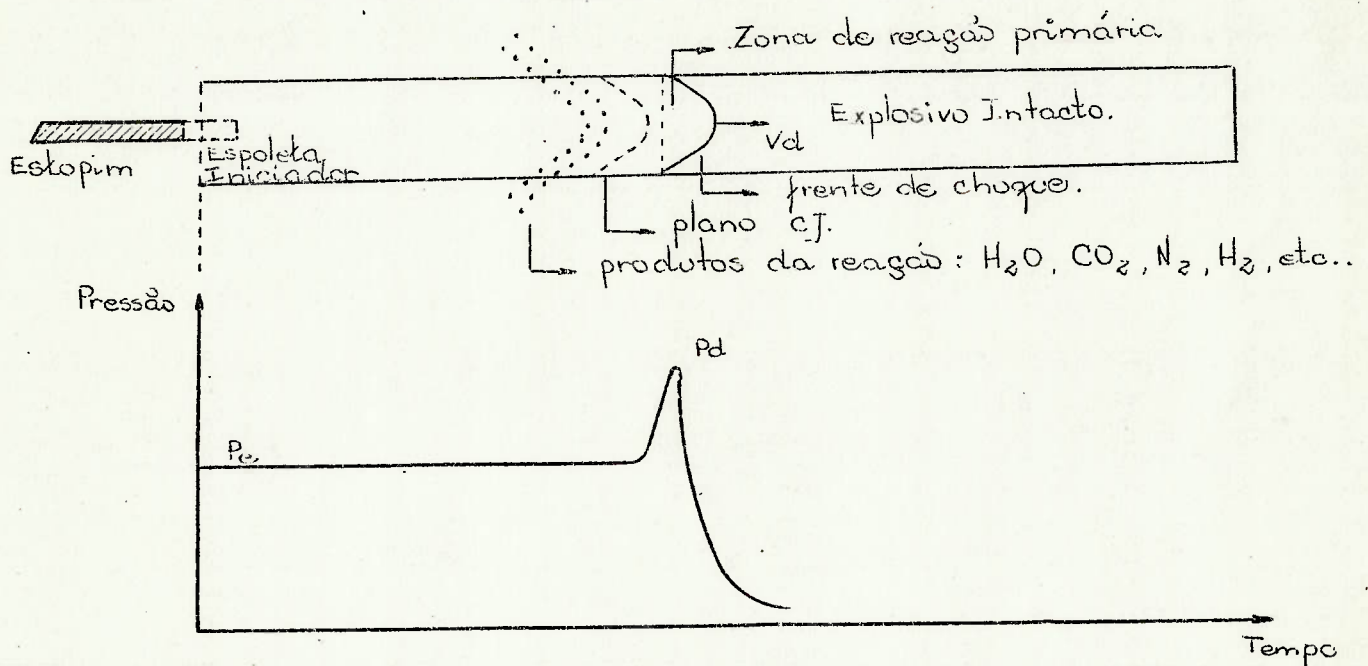
A detonação de um explosivo é uma reação exotérmica que ocorre quase instantaneamente, e um arranjo molecular instável reverte-se para um estado mais estável. A excitação das moléculas requer a energia de ativação usualmente fornecida na forma de choque, estabelecendo interiormente em cada molécula, forças que excedem as forças atrativas entre os átomos. As moléculas vão se separando gradativamente, liberando energia na forma de uma onda de pressão de alta temperatura. Esta energia rompe as moléculas adjacentes no material à medida que vai se propagando, e o processo continua até que todas elas tenham sido rompidas. O calor extremo desenvolvido provoca oxidação dos átomos, aumentando enormemente o volume molecular ocupado agora pelos produtos da reação.

A detonação se propaga com tal rapidez que a velocidade de avanço da reação através do material intacto, excede a velocidade do som neste mesmo material. A natureza transiente extraordinária de

uma reação de detonação, torna difícil de se obter resultados repetitivos durante experimentos, mesmo quando esses mecanismos são investigados em condições de laboratório.

A razão de avanço da reação de detonação é denominada velocidade de detonação. A velocidade de detonação de regime é uma grandeza que permanece constante, e continua sem diminuir através do material que ainda não reagiu.

Ilustra-se na Figura 3.1 o desenvolvimento da detonação de um explosivo.



V_d = Velocidade de detonação.

P_d = Pressão de detonação.

P_e = Pressão de explosão.

Figura 3.1 Ilustração do desenvolvimento da detonação de um explosivo.

A reação inicia por ação do explosivo primário (espoleta). A reação pode começar como uma combustão baixa, e então crescer rapidamente para um estágio de deflagração e finalmente, após uma breve transição, passa para a detonação.

Identifica-se a zona de reação primária ou zona de choque que viaja através da coluna de explosivo. Seu limite mais avançado encontra-se no centro da coluna. A reação primária ocorre entre a frente de choque e uma superfície limite conhecida por "Chapman-Jouguet Plane" ou plano C-J. Parte da reação poderá ocorrer através do plano C-J, particularmente se alguns dos ingredientes do explosivo forem grosseiros. O comprimento da zona de reação depende dos ingredientes do explosivo, dimensão das partículas, densidade e grau de confinamento. Este comprimento determina o diâmetro mínimo no qual o explosivo reage, com a confiança que haverá iniciação. Os altos explosivos possuem uma zona de reação primária pequena e diâmetros críticos menores do que os baixos explosivos. Atrás da zona de reação estão os produtos originados que se espalham para além do volume inicial anteriormente ocupado.

À frente da zona de reação encontra-se a frente de choque onde praticamente não ocorre reação química. Devido ao avanço supersônico da zona de reação, a frente de choque a precede através do material intacto. Na própria frente de choque ou muito próximo a ela, a temperatura elevada à qual o explosivo é submetido por compressão, inicia a reação química no material intacto. Esse processo propaga-se através da massa até que toda a ela tenha sido transformada nos produtos da reação.

A decomposição química de um explosivo cria pressões extremamente elevadas, que no desmonte de rocha originam o processo de fragmentação e deslocamento. A pressão inicial, denominada aqui por pressão de detonação (P_d), é criada pela frente de choque, e fornece ao explosivo sua ação de fragmentação. A pressão de detonação é seguida por uma pressão de sustentação denominada na Figura 3.1 de pressão de explosão (P_e), criada por ação da expansão rápida dos gases. Na frente de choque a pressão de detonação pode ser da or

dem de 20 (vinte) vezes maior em relação à pressão de pico da zona de reação. A pressão de detonação dos altos-explosivos é geralmente várias vezes maior do que nos baixos explosivos, porém a pressão de explosão de ambos possuem magnitudes próximas.

Para efeito de magnitude pode-se considerar que a frente de choque apresenta dimensões da ordem de 10^{-7} m e a zona de reação tem suas dimensões entre 10^{-3} a 10^{-2} m.

Cada molécula individual de explosivo inicia a reação térmica em temperatura inicial mais baixa, e por este fato há um efeito de retardo ou período de indução, que depende exponencialmente da temperatura. Quando a temperatura inicial está em torno de 998°K (725°C), o período de indução é da ordem de 10^{-5} s. Para temperaturas iniciais mais elevadas, cerca de 75% da reação requer somente 10^{-11} s.

Os altos e baixos explosivos apresentam comportamento distinto quanto ao fenômeno de detonação. Um baixo explosivo pode ser conceituado como um material que, quando iniciado de forma aceitável, deflagra ou queima mais do que detona apresentando chamas, faíscas e salpicamentos de partículas incandescentes. Um alto explosivo quando iniciado de forma aceitável, detona mais do que deflagra ou queima. O comportamento de um material em reagir como um alto explosivo ou um baixo explosivo depende da forma como é iniciado e do confinamento. Por exemplo, um propelante sólido quando iniciado convenientemente comporta-se como um baixo explosivo. Contudo, o mesmo propelante pode detonar se for iniciado com choque intenso, tal como aquele que é produzido por um projétil em alta velocidade. Por outro lado, um alto explosivo como o TNT pode ser iniciado de maneira a queimar sem apresentar detonação.

Na seqüência aborda-se aspectos das grandezas físicas fundamentais que caracterizam um explosivo quando em reação, apresentando alguns roteiros básicos de cálculo para a determinação aproximada

da magnitude das grandezas em estudo.

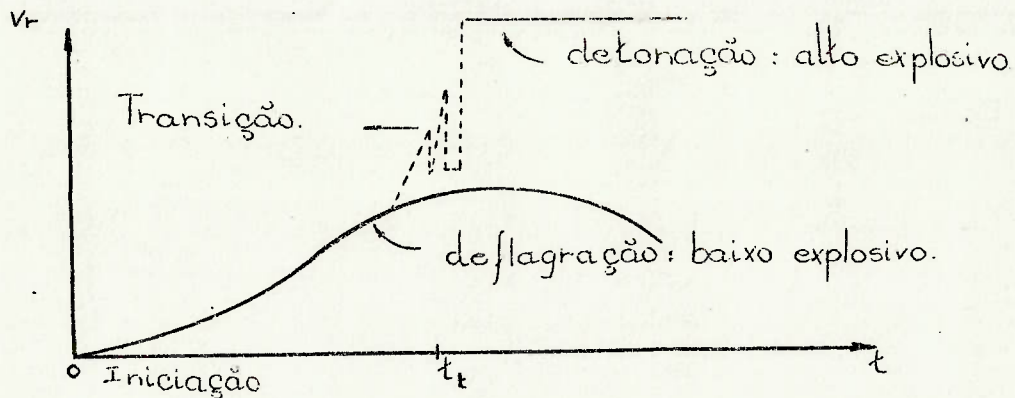


Figura 3.2 Ilustra o comportamento da velocidade de reação no tempo durante a transição deflagração-detonação.

3.4.2 Princípios da termodinâmica dos explosivos

A termodinâmica dos explosivos diz respeito à mudança na energia interna, principalmente na forma de calor e expansão em volume. A energia armazenada no explosivo encontra-se na forma potencial (latente ou estática) contida nas ligações químicas instáveis. Sua liberação transforma-se em energia cinética e mecânica. Aborda-se então alguns aspectos relacionados com esta liberação de energia na explosão, e as mudanças termodinâmicas envolvendo calor, durante o processo de detonação.

A primeira consideração é com relação à lei da conservação da energia, ou seja, em qualquer sistema isolado, a quantidade total da energia é constante, embora a forma pode mudar. Expressando matematicamente:

$$E_n \text{ potencial} + E_n \text{ cinética} = C \quad (3.37)$$

C é constante.

Nem toda a energia fornecida na reação é transformada em trabalho, pois uma parte é sempre gasta para superar a resistência do meio em que atua.

Portanto, tem-se:

$$E_T = w_r + E_P \quad (3.38)$$

sendo:

E_T = Energia total.

w_r = Trabalho realizado.

E_P = Energia perdida para superar a resistência do meio.

Existem dois métodos alternativos que podem ser utilizados para se calcular mudanças na energia: o uso do conhecimento das leis físicas e químicas, e a análise dos resultados finais ou produtos da transformação. Para o caso dos fenômenos que envolvem detonação, a segunda forma não é muito segura, porque os produtos finais que devem ser convenientemente analisados, raramente são aqueles que estão presentes no instante em que ocorre o estado de temperatura e pressão máximas. Portanto, faz-se necessário recorrer-se à cálculos teóricos baseados em leis da física e da química para predizer e determinar grandezas importantes dos explosivos.

Considera-se a seguir as grandezas normalmente avaliadas como relevantes e fundamentais:

- a) calor de explosão;
- b) volume dos gases produzidos na reação;
- c) energia mínima disponível;
- d) temperatura de explosão;
- e) pressão de explosão;
- f) energia específica;

g) nível de energia por volume.

3.4.2.1 Calor de explosão

A energia liberada através da detonação do explosivo é designada por calor de explosão. A detonação pode ocorrer sob duas situações distintas:

- a) ao ar livre e sem confinamento, onde a pressão atmosférica final é constante;
- b) em câmara confinada, onde, em princípio, o volume é constante durante o processo.

Em ambos os casos, a quantidade de energia liberada na reação é a mesma, contudo, nas detonações não confinadas uma certa quantidade de energia é dispendida para "puxar para trás" o ar das imediações. Nas detonações confinadas, todo o calor liberado é avaliável como energia útil.

O raciocínio que desenvolve-se a seguir corresponde a uma aproximação da realidade, que por sua vez contém graus de complexidade que não serão considerados.

Quando uma detonação ocorre sob pressão constante, tendo como único trabalho realizado a expansão ou compressão, a aplicação da primeira lei da termodinâmica fornece:

$$Q = - \Delta (U + pV) \quad (3.39)$$

Sendo:

Q = calor liberado pela explosão.

U = energia interna do explosivo.

p = pressão.

V = volume.

A combinação das propriedades $U + pV$ refere-se ao conteúdo de calor ou entalpia, então segue que:

$$Q = - \Delta H \quad (3.40)$$

Quando ocorre somente trabalho de expansão sem que haja a preponderância da pressão, então o calor de explosão é equivalente à variação de entalpia, a qual diminuí quando o calor é retirado ou perdido a partir do sistema em estudo.

Com o intuito de se predizer o calor de uma explosão, utiliza-se os calores de formação conhecidos de um explosivo, e também dos produtos da explosão. Com esses valores calcula-se o valor de ΔH de acordo com a equação seguinte:

$$- \Delta H_{pe} = \Sigma H_{pp} - \Sigma H_{pE} \quad (3.41)$$

Sendo:

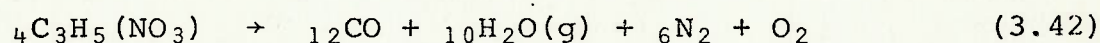
ΔH_{pe} = variação de entalpia durante a explosão.

ΣH_{pp} = somatória das entalpias dos produtos.

ΣH_{pE} = somatória das entalpias dos componentes do explosivo.

O primeiro índice "p" indica valores da grandeza sob pressão constante.

Um exemplo específico aplica esta equação para o caso da NG. Neste caso a expressão ΣH_{pe} contém apenas um único componente, que é a NG. A reação química representando a detonação desta substância pode ser expressa como:



Os valores de H_p para as condições atmosféricas são apresentados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 Valor de H_p para as substâncias que participam de reação da NG.

SUBSTÂNCIA	H_p (KJ/mol)
NG	346,2
CO ₂	393,6
H ₂ O	242,0
N ₂	0
O ₂	0

Utilizando a relação (3.41) obtém-se:

$$- \Delta H_p = 5757 \text{ KJ por 4 mols de NG.}$$

ou

$$- \Delta H_p = 1439 \text{ KJ/mol}$$

Estes valores referem-se à condição de pressão constante e, assumindo-se que os produtos da reação estarão na condição final de 298°K(25°C), e sob pressão atmosférica. O calor de formação da água é considerado para o seu estado gasoso, lembrando-se que no momento em que ocorrem pressões e temperaturas elevadas, todos os produtos encontram-se em tal estado. Como se trata de considerações aproximadas, há variação entre esses resultados calculados e os valores que se obtém experimentalmente. Observa-se também que o valor negativo de ΔH significa que a reação é exotérmica (liberação de calor durante o processo).

Pode-se ainda estudar a detonação de um explosivo industrial como um processo isocórico, ou seja, teoricamente é assumido que a reação ocorre sob condição de confinamento adiabático indestrutível, e utiliza-se os valores da energia de formação referentes a

volume constante. A relação que se obtém é do mesmo tipo da relação (3.4.1):

$$Q = \Sigma Q_{fp} - \Sigma Q_{fe} \quad (3.43)$$

sendo:

Q_{fp} = energia de formação dos produtos gasosos

Q_{fe} = energia de formação do explosivo.

Os valores de H_p e Q_f são próximos para as substâncias que normalmente participam da reação de detonação e, portanto resultados obtidos em ambas as relações diferem pouco. Estas propriedades encontram-se tabeladas para a maioria dos componentes dos explosivos e produtos de reação. Cita-se como fonte de consulta a obra "Explosives" de Rudolf Meyer.

3.4.2.2 Volume de explosão

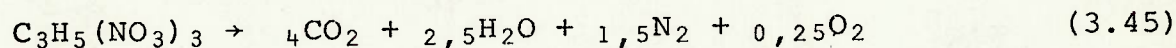
O número total de mols n_p dos produtos da reação fornece um volume equivalente nas condições normais de pressão e temperatura calculado por:

$$V_e = 22,4 n_p \quad (3.44)$$

sendo:

V_e = volume de explosão.

Exemplificando com a decomposição da NG tem-se:



Portanto $n_p = 7,25$ de produtos gasosos à 0°C e 101325 Pa (1 atm) segue que:

$$V_e = 0,1624 \text{ m}^3 (162,4 \text{ L})$$

Sendo L a unidade litros.

Se considerar-se um acréscimo de temperatura de 15°K , isto resultará um aumento proporcional no volume molecular dos gases. A lei de Gay-Lussac da equação do estado a pressão constante para um gás ideal, fornece uma taxa de expansão em volume de $1/273$ para cada grau de acréscimo de temperatura acima de 273°K (0°C). Para 288°K (15°C), obtém-se então:

$$V_e(288^\circ\text{K}) = (0,162) \times \left(1 + \frac{15}{273}\right) = 0,1713 \text{ m}^3 (171,3 \text{ L})$$

Portanto, o volume de explosão para uma temperatura em $^\circ\text{K}$ (graus Kelvin) acima de 273°K (0°C) é calculada pela relação:

$$V_e(t^\circ\text{K}) = 22,4 n_p \left(1 + \frac{t - 273}{273}\right) \quad (3.46)$$

É conveniente expressar-se o volume de explosão por kg de explosivo através de:

$$V_e(t^\circ\text{K}) = 22,4 \left(\frac{1000 n_p}{n_e M_e}\right) \left(1 + \frac{t - 273}{273}\right) \quad (3.47)$$

Sendo:

n_p = número de mols dos produtos gasosos.

n_e = número de mols do explosivo.

M_e = massa molecular do explosivo.

Para 1 kg de NG o volume de explosão a 288°K (15°C) será:

$$V_{e(2880K)} = (22,4) \times \left(\frac{1000 \times 7,25}{1 \times 227} \right) \times \left(1 + \frac{15}{273} \right) = 0,7547 \text{ m}^3 (754,7 \text{ L})$$

3.4.2.3 Energia mínima disponível

Considere-se uma detonação a céu aberto em que os produtos gasosos expandem até que a pressão a que estão submetidos reduza até o valor da pressão atmosférica. Há uma transição de energia na forma de calor e trabalho durante este processo. Ocorre uma expansão muito grande no volume molecular, enquanto que a pressão de resistência permanece constante em 101325 Pa (1 atm). Uma explosão desta natureza é considerada como um processo de expansão à pressão constante.

A quantidade de trabalho que pode ser realizado pelos produtos gasosos da detonação quando a pressão permanece constante em 101325 Pa (1 atm) é conceituado como a energia mínima disponível. A equação diferencial correspondente a este trabalho de expansão é:

$$d_{\omega_e} = F d_{\ell} \quad (3.48)$$

sendo:

F = magnitude das forças envolvidas no processo.

d_{ℓ} = elemento de distância através do qual a força é aplicada.

Considerando-se um envoltório de superfície com área A que inclua em seu interior os produtos gasosos pode-se escrever:

$$d_{\omega_e} = p A d_{\ell} \quad (3.49)$$

sendo:

p = pressão mínima do fenômeno (no caso atmosférica) ou pressão de resistência.

A área do envoltório multiplicada por d_ℓ através do espaço de expansão dos gases é igual à variação do elemento de volume dos produtos gasosos dV . Como p é suposto constante tem-se:

$$\int_{\omega_{e1}}^{\omega_{e2}} d\omega_e = p \int_{V_1}^{V_2} dV$$

ou

$$\omega_e = p(V_2 - V_1) \quad (3.50)$$

sendo: ω_e = trabalho de expansão.

p = pressão de resistência; no caso 101325 Pa (1 atm).

V_1 = volume do explosivo.

V_2 = volume dos produtos gasosos da explosão.

O volume V_1 é praticamente desprezível quando comparado ao volume V_2 dos produtos gasosos e portanto:

$$\omega_e = p V_2 \quad (3.51)$$

Exemplificando com a NG, o trabalho ω_e disponível para 1 mol é calculado por:

$$\omega_e = (101325) \times (0,1713) = 17303 \text{ J } (171,3 \text{ L} \times \text{atm})$$

Esta quantidade de trabalho é avaliada como a energia mínima disponível, desde que corresponde apenas ao trabalho realizado no processo de expansão dos gases até que atinjam a pressão limite atmosférica, que dá oportunidade ao aumento de volume durante o fenômeno

no.

3.4.2.4 Temperatura de explosão

Os produtos da reação são levados à uma temperatura máxima através do calor liberado, e cuja determinação é de fundamental importância. Esses produtos são essencialmente uma mistura de gases, cada qual com o seu calor específico. Se a explosão ocorrer sem haver troca de calor com o meio (sistema adiabático), e se todos os produtos da reação permanecerem juntos, os produtos atingem uma determinada temperatura máxima. Esta condição não ocorre na realidade, já que sempre há troca de calor com o meio.

Vários métodos tem sido desenvolvidos para o cálculo da temperatura máxima de uma detonação. O método mais exato envolve a resolução de 5 (cinco) equações simultâneas, de acordo com a teoria hidrodinâmica da detonação. Este método é utilizado em pesquisas científicas que exigem alta precisão nas determinações, mas para a maioria das aplicações pode-se obter aproximações satisfatórias, através de métodos simplificados de cálculo direto conforme descreve-se a seguir.

A temperatura de explosão depende dos seguintes fatores:

- a) quantidade de calor gerado no fenômeno;
- b) volume dos produtos gasosos;
- c) capacidades caloríficas dos reagentes e dos produtos da reação.

A energia interna U e a entalpia H de um gás ideal dependem somente da temperatura e são praticamente independentes da pressão. Quanto há alterações na pressão, os efeitos são desprezíveis na quantidade de energia interna e entalpia dos sólidos e líquidos. Partindo-se do princípio de que uma detonação inicia e termina com to

dos os materiais na mesma temperatura pode-se aplicar a relação seguinte para as entalpias:

$$\Delta H = \Sigma H_p' - H_E \quad (3.52)$$

sendo: H_E = entalpia do explosivo submetido à detonação, relativo ao estado de referência para calores de reação padrão.

$\Sigma H_p'$ = soma das entalpias de todos os produtos da detonação, referente à forma da combinação química na qual eles participam da reação, para as condições padrões de referência.

Para um determinado explosivo, cada produto da detonação tem uma entalpia para a temperatura genérica T_1 (°K) a qual é, por definição, igual ao calor de reação.

Segue que:

$$H_p' = H_p + \Delta H_{T_1} \quad (3.53)$$

sendo: H_p = entalpia dos produtos da detonação referente ao estado padrão à temperatura T (°K).

ΔH_{T_1} = calor de reação padrão na temperatura T_1 (°K).

Combinando as equações (3.52) e (3.53) obtém-se:

$$\Delta H = \Sigma H_p + \Sigma \Delta H_{T_1} - H_E \quad (3.54)$$

Considerando-se uma reação adiabática, a mudança na entalpia ΔH é zero. Portanto, a entalpia de um explosivo deve ser igual à soma

dos calores de reação padrão, e a entalpia total dos produtos, ou seja:

$$H_E = \Sigma \Delta H_{T_1} + \Sigma H_P \quad (3.55)$$

Pode-se determinar uma temperatura dos produtos que corresponde a esta entalpia total. Este valor é calculado matematicamente expressando-se a entalpia dos produtos como uma função daquela temperatura. Referindo-se à temperatura genérica $T(^{\circ}K)$, a entalpia H de n mols de qualquer explosivo é expressa por:

$$H = n \int_{T_1}^{T_e} C_p dT + n\lambda \quad (3.56)$$

sendo: C_p = capacidade calorífica molar.

λ = soma das mudanças de entalpia molar latente no aquecimento de T para $T_e(^{\circ}K)$ (temperatura de explosão).

Assumindo-se mudanças de calor desprezíveis, isto é, não há mudança de fase dos produtos, então $n\lambda = 0$. A grandeza C_p pode ser expressa como uma função quadrática da temperatura.

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (3.57)$$

Substituindo-se em (3.56) obtém-se:

$$H = n \int_{T_1}^{T_e} (a + bT + cT^2) dT \quad (3.58)$$

Integrando-se esta equação, na expansão obtém-se:

$$H = n \left[a(T_e - T_1) + \frac{1}{2}b (T_e^2 + T_1^2) + \frac{1}{3}c(T_e^3 - T_1^3) \right] \quad (3.59)$$

O cálculo da temperatura de explosão T_e necessita que a entalpia de cada produto da explosão seja obtida na forma da equação (3.59), e somadas em conjunto, obtendo-se a ΣH_p na forma da equação (3.55), a qual deve então ser resolvida para T_e .

O método descrito pode ser utilizado para calcular-se a temperatura de qualquer detonação.

Apresenta-se a seguir um exemplo de cálculo para a NG.

Considera-se que há detonação completa do produto com a respectiva liberação da energia gerada na transformação. Desta forma somente os calores de reação dos produtos resultantes, estão envolvidos no fenômeno, e o valor H_e não tem significância. Portanto na equação (3.55), $H_e = 0$. O valor da soma H_{T_1} para a temperatura de 298°K (25°C) é o próprio calor de explosão liberado na reação e portanto tem-se 1544 J/mol. Pode-se então considerar que:

$$\Sigma H_p = 1544 \text{ KJ/mol}$$

Isto significa que a soma da entalpia dos produtos é igual ao calor de detonação liberado na reação. Combinando-se este fato com a equação (3.59) obtém-se:

$$\Sigma H_p = \sum_i \left[n a_i (T_e - T_1) + \frac{b_i}{2} (T_e^2 - T_1^2) + \frac{c_i}{3} (T_e^3 - T_1^3) \right] \quad (3.60)$$

O índice i define os coeficientes a_i , b_i e c_i para cada produto. As equações empíricas para o calor molar de cada produto foram

estabelecidas por Bryant, Justi e Luder e são os seguintes:

$$\text{CO}_2: C_p = 28,68 + 35,726 \times 10^{-3}T - 10,362 \times 10^{-6}T^2 \quad (3.61)$$

$$\text{H}_2\text{O}: C_p = 28,85 + 13,745 \times 10^{-3}T - 1,436 \times 10^{-6}T^2 \quad (3.62)$$

$$\text{N}_2: C_p = 26,38 + 7,616 \times 10^{-3}T - 1,444 \times 10^{-6}T^2 \quad (3.63)$$

$$\text{O}_2: C_p = 25,67 + 12,517 \times 10^{-3}T - 3,375 \times 10^{-6}T^2 \quad (3.64)$$

Aplicando-se a equação (3.60) e somando-se os diversos termos correspondentes a cada produto gasoso, obtêm-se o valor da ΣH_p :

$$\Sigma H_p = 204,11T_e + 77,96 \times 10^{-3}T_e^2 - 12,60 \times 10^{-6}T_e^3 - 67140 = 1544091 \quad (3.65)$$

Uma forma de resolver esta equação é graficamente através da função:

$$Y = 204,11 T_e + 77,96 \times 10^{-3}T_e^2 - 12,60 \times 10^{-6}T_e^3 - 1611231 \quad (3.66)$$

Esta função de 3º grau tem seu ponto mais próximo de $Y = 0$ para T_2 próximo de 5000°K que representa uma solução aproximada para a temperatura de explosão.

Na equação (3.59) pode-se ainda desprezar o termo $\frac{c}{3}(T_2^3 - T_1^3)$, resultando uma equação quadrática em T_2 que será:

$$204,11 T_2 + 77,96 \times 10^{-3}T_2^2 - 1611876 = 0 \quad (3.67)$$

A função de 2º grau equivalente a esta equação é:

$$Y' = 77,60 \times 10^{-3}T_2^2 + 204,11 T_2 - 1611876 \quad (3.68)$$

Resolvendo esta equação graficamente obtêm-se:

$$T_e = 3340^{\circ}\text{K} \quad (3067^{\circ}\text{C})$$

Este valor representa outra solução aproximada para a temperatura de explosão.

Estes cálculos permitem concluir que a temperatura de detonação da NG encontra-se acima de 3000°K .

Outro procedimento aproximado, e considerado mais confiável utiliza dados obtidos por Justi e Luder para a capacidade calorífica média dos produtos gasosos em Joules por mol, apresentados abaixo:

$$\text{CO}_2 = 56,73$$

$$\text{N}_2 = 34,62$$

$$\text{H}_2\text{O} = 47,10$$

$$\text{O}_2 = 36,72$$

Estes valores correspondem à temperatura de 3273°K . Contudo pode-se considerar que esses valores variam pouco com a temperatura e então, substituí-los na equação (3.58) como valores médios de C_p :

$$H = \bar{C}_p (T_e - T_1) \quad (3.69)$$

Trata-se então da soma dos diversos componentes fornecendo:

$$\Sigma H_p = \left[\frac{12}{4}(56,73) + \frac{10}{4}(47,10) + \frac{6}{4}(34,62) + \frac{1}{4}(36,72) \right] (T_e - 298)$$

$$\Sigma H_p = 349,05 T_e - 104017$$

Esta soma é igual ao calor liberado na detonação:

$$349,05 T_e - 104017 = 1544000$$

ou

$$349,05 T_e = 1648017$$

$$\therefore T_e = 4721^{\circ}\text{K} (4448^{\circ}\text{C})$$

Este procedimento aproxima-se melhor da realidade em relação ao cálculo que utiliza as equações empíricas de C_p dos produtos (descrição anterior).

Os roteiros utilizados para os cálculos acima apresentados, seguem a orientação da obra "E/MJ Operating Handbook of Underground Mining", para determinação da temperatura de explosão.

Outro método utiliza valores tabelados para a energia interna dos produtos de reação em função da temperatura. Neste caso a melhor forma é assumir dois ou mais valores de temperatura em torno da temperatura estimada de explosão e calcular a energia calorífica comparando com o calor de explosão. A temperatura é obtida por interpolação entre os valores assumidos. Adiante será apresentado um exemplo genérico de cálculos termodinâmicos que utilizará o método citado, baseado na obra "Explosives" de Rudolf Meyer. Os cálculos apresentados por esse autor consideram o fenômeno de detonação como um processo isocórico, e teoricamente é assumido sua ocorrência em confinamento adiabático indestrutível.

3.4.2.5 Pressão de explosão

De acordo com "E/MJ Operating Handbook of Underground Mining", destaca-se os comentários descritos a seguir para esta grandeza.

A teoria cinética simples para a relação entre pressão, volume e temperatura é representada pela equação:

$$PV = nRT \quad (3.70)$$

sendo:

P = pressão.

V = volume.

n = número de mols do gás.

R = constante dos gases.

T = temperatura absoluta.

Esta lei dos gases ideais permite cálculos satisfatórios de pressão, volume e temperatura, e suas interrelações quando o volume por mol é relativamente grande, e a distância entre as moléculas é apreciável. Entretanto, sob condições de pequeno volume molar, correspondendo a pressões elevadas, os erros em assumir-se o comportamento do gás ideal são inaceitáveis. Na determinação dos valores "PV" para um gás mantido a temperatura constante, o produto de ambos não será constante. Os desvios que ocorrem no caso real são atribuídos à ação das forças de atração elétrica, e à incompressibilidade das moléculas individuais em relação ao gás como um todo. A força de atração molecular aumenta qualquer efeito de pressão com tendência a diminuir o volume, enquanto a incompressibilidade das moléculas tende a diminuir o efeito da pressão. Como resultado, os gases reais são mais compressíveis do que o gás perfeito para baixas pressões, e menos compressíveis para pressões elevadas.

Para alguma magnitude intermediária, os dois efeitos se contrabalançam, e o comportamento dos gases segue a lei ideal para uma faixa estreita de pressão.

Um número enorme de equações de estado tem sido propostas para expressar a relação "PVT" dos gases, mas a maioria são aplicáveis somente a um único gás sob condições limitadas de temperatura e pressão. Todas estas equações contêm constantes arbitrárias. Estas constantes são tentativas para corrigir os desvios em relação à reali

ade, e são diferentes para cada substância.

4(quatro) equações de estado típicas são as seguintes:

van der Waals:

$$\left(p + \frac{a}{v^2}\right) (v - b) = RT \quad (3.71)$$

Dieterici:

$$p = \left(\frac{RT}{v-b'}\right) e^{-a'/RTv} \quad (3.72)$$

Beattie Bridgman:

$$pV^2 = RT \left[v + B_0 \frac{(1-b)}{v}\right] \left[1 - \frac{c}{vT^3} - A_0 \frac{(1-a)}{v}\right] \quad (3.73)$$

Benedict-Webb Rubin:

$$p = RTd + (B_0 RT - A_0 - \frac{C_0}{T^2}) d^2 + (bRT - a) d^3 + a\beta d^6 + cd^3 \frac{(1+\gamma d^2)}{T^2} e^{-\gamma d} \quad (3.74)$$

Nestas equações somente R é constante para todos os gases. Os valores a, a', b, b', c, A₀, B₀, C₀, β e γ devem ser determinados, ou têm sido obtidos a partir de dados experimentais, ou ainda, retirados de literatura. Quanto maior o número de constantes que uma equação contém, mais precisamente ela representa os dados sob uma ampla faixa de condições. As equações de estado mais extensas são mais exatas, e são utilizadas em pesquisas científicas. Para cálculos de engenharia, a equação de van der Waals fornece resultados satisfatórios, e a base para o entendimento elementar das razões de afastamento em relação ao comportamento do gás ideal.

Na teoria cinética simples, cada molécula é considerada como tendo um espaço livre avaliável, no qual ela pode se mover, e que é assumido como sendo igual ao volume total ocupado pelo gás. Esta suposição não é correta, exceto nas condições em que o volume das

próprias moléculas é desprezível, quando comparado com o volume total ocupado por elas. Na verdade, em cada molécula de gás, há um espaço ou volume $(v-b)$ disponível para movimento livre, um pouco menor do que o volume total. O parâmetro de correção b , através do qual o volume disponível por mol, difere do volume total por mol, é dependente do volume verdadeiramente representado pelo próprio número de moléculas. Este é o volume disponível que deve ser utilizado para uma consideração mais rigorosa da teoria cinética pertinente aos gases.

Outro fator que não é considerado no tratamento da teoria cinética simples de um gás, é a atração existente entre as moléculas, conhecida por forças de van der Waals. Essas forças tendem a atrair as moléculas, e diminuem a pressão exercida sobre um ponto para um valor inferior ao que corresponde ao comportamento ideal.

Pode ser demonstrado da teoria cinética que essa redução é inversamente proporcional ao quadrado do volume molar, ou seja, a/v^2 . Portanto a equação ideal de estado é corrigida para:

$$p = \left(\frac{RT}{v-b} \right) - \frac{a}{v^2} \quad (3.75)$$

sendo $v = \frac{V}{n}$ e que corresponde à equação (3.71).

Esta equação representa a forma geral da relação pressão-volume de um gás, mesmo quando comprimido até próximo da região de liquefação. As constantes a e b são características de cada gás nos produtos de uma detonação e são chamadas constantes de van der Waals.

Embora as equações de van der Waals sejam um aperfeiçoamento em relação à lei do gás ideal, seus resultados representam somente uma aproximação satisfatória quando os volumes molares são pequenos. Contudo, sobre condições de volumes molares pequenos, corresponden

tes a altas pressões, o erro quando se assume o comportamento do gás ideal pode aproximar-se de 500%.

Conhecendo-se a temperatura de explosão, o volume e as constantes a e b , a pressão de explosão em compartimento fechado pode ser calculada com facilidade e com grau de exatidão razoável, através das equações de van der Waals. Tomando-se como exemplo o caso da NG segue-se o procedimento adiante. Os dados da "International Critical Tables" fornece para as constantes de van der Waals dos produtos gasosos os valores seguintes:

Tabela 3.3 Constantes de van der Waals para produtos gasosos.

PRODUTOS GASOSOS	a = unidade em [Pa(m ³ /nº mols) ²]	a = unidade em [atm(cm ³ /nº mols) ²]	b = unidade em [m ³ /nº mols]	b = unidade em [cm ³ /nº mols]
CO ₂	364,77x10 ⁻³	3,60x10 ⁻⁶	42,8x10 ⁻⁶	42,8
H ₂ O	555,26x10 ⁻³	5,48x10 ⁻⁶	30,6x10 ⁻⁶	30,6
N ₂	136,48x10 ⁻³	1,347x10 ⁻⁶	38,6x10 ⁻⁶	38,6
O ₂	137,80x10 ⁻³	1,36x10 ⁻⁶	31,9x10 ⁻⁶	31,9

A média desses valores fornece:

$a = 298,58 \times 10^{-3} \text{ Pa(m}^3/\text{n}^\circ \text{ mols)}^2$; na outra unidade, obtêm-se:

$a = 3,7 \times 10^6 \text{ atm(cm}^3/\text{n}^\circ \text{ mols)}^2$

$b = 37,4 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{n}^\circ \text{ mols}$; (na outra unidade, obtêm-se:

$b = 37,4 \text{ cm}^3/\text{n}^\circ \text{ mols}$).

Assumindo-se o volume V de 0,001 m³ (1L) e a temperatura de explosão de 4721^oK têm-se:

$$V = RT + bp - \frac{a}{v} + \frac{ab}{v^2} \quad (3.76)$$

sendo $v = \frac{V}{N} = \frac{0,001}{7,25} = 137,9 \times 10^{-3} \text{ m}^3/\text{n}^\circ \text{ mols.}$

Substituindo-se os respectivos valores na equação (3.75) obtém-se:

$$p = 370697 \times 10^3 \text{ Pa (ou } 3658,5 \text{ atm ou ainda } 53780 \text{ psi)}$$

Um decréscimo no volume é acompanhado por um acréscimo de pressão e vice-versa.

Considere-se se alguns valores de p em função de V para a relação (3.75):

Tabela 3.4 Valores de pressão em função do volume para NG utilizando a relação (3.75).

V (m ³)	v (m ³ /n ^o mols)	p (Pa)	p (atm)
0,01	1,379 x 10 ⁻³	29,05 x 10 ⁶	286,7
0,1	13,793 x 10 ⁻³	2,85 x 10 ⁶	28,1
1	137,9 x 10 ⁻³	0,28 x 10 ⁶	2,8

O cálculo da pressão de explosão por meio das equações de van der Waals mostra a ordem de magnitude das pressões desenvolvidas como resultado de uma detonação. Trata-se de uma estimativa aproximada, pois ajusta o comportamento real dos gases de forma grosseira. Os gases produzidos no fenômeno de detonação tem muito pouco em comum com os gases perfeitos. Além disso, inúmeros explosivos geram quantidades apreciáveis de sólidos e substâncias líquidas como produtos da reação.

Exemplificando tem-se:

- a) o TNT produz carbono livre;

- b) explosivos aluminizados geram, entre outras substâncias, óxidos de alumínio como o Al_2O_3 ;
- c) explosivos contendo nitrato de sódio produzem óxidos e carbonatos de sódio salientando-se o Na_2O e Na_2CO_3 respectivamente;
- d) se o elemento enxofre estiver presente formar-se-ã substâncias do tipo sulfatos ou sulfetos, salientando-se o Na_2SO_4 , Na_2SO_3 e Na_2S .

O cálculo da pressão de explosão com alto grau de precisão necessita de correções na equação de estado devido ao espaço ocupado pelos produtos sólidos e líquidos. Devido a tais considerações, uma determinação mais precisa da pressão de explosão envolve, em geral, cálculos extremamente complexos.

3.4.2.6 Energia específica

Este conceito segue do seguinte raciocínio. Imagine-se a reação de um explosivo sem que ocorra a expansão em volume e sem evolução do calor. Desta maneira é possível determinar um valor teórico termodinâmico da pressão que é diferente da pressão da onda de choque. Esta pressão, multiplicada pelo volume de explosão fornece um valor de energia. Denomina-se esta grandeza por "energia específica", a qual representa um dos melhores parâmetros, calculável teoricamente para a comparação da força dos explosivos. Para os explosivos este valor é usualmente, apresentado em m x t por kg.

Tem-se portanto:

$$f = pV_e = nRT \quad (3.77)$$

sendo:

f = energia específica em kJ/kg (ou mt/kg usualmente utili

zado).

n = número de mols/kg

T_e = temperatura de explosão em $^{\circ}K$

R = constante universal dos gases (no valor compatível com o sistema de unidade).

Trata-se de um parâmetro teórico visto que utiliza-se a relação fornecida pela lei dos gases ideais.

3.4.2.7 Nível de energia por volume

Quando a densidade de carregamento aumenta, há maior concentração de energia e criou-se então o conceito de nível de energia por volume de explosivo, ao invés da utilizar-se a unidade de peso.

Tem-se então:

$$N_e = \rho f \quad (3.78)$$

sendo:

N_e = nível de energia por volume em J/m^3 (ou mt/L , usualmente utilizado)

ρ = densidade em kg/m^3 (ou g/cm^3 , usualmente utilizado)

f = energia específica em Joules (ou mt/kg , usualmente utilizado)

3.4.3 Cálculos termodinâmicos simplificados para um explosivo

Na seqüência apresenta-se um exemplo extraído da obra de Rudolf Meyer que calcula grandezas termodinâmicas para um explosivo constituído de uma mistura composta, e que portanto representa um caso típico de um explosivo real que via de regra, é uma composição de

várias substâncias reunidas num único produto. Estes valores são calculados a partir de uma formulação química, e o roteiro de de terminação é elucidativo e eficaz no sentido de permitir avaliar-se um produto genérico, e que contém diversos componentes presentes e participantes da reação de detonação.

Convém ressaltar que trata-se de cálculos termodinâmicos simplificados, porém eficientes quanto ao objetivo de se obter as principais grandezas que participam e caracterizam a detonação de um explosivo.

Considere-se um produto com a seguinte composição:

Componentes	Fórmula Química
8% de Nitroglicerina (NG)	$C_3H_5N_3O_9$
30% de Nitroglicol (NGLICOL)	$C_2H_4N_2O_6$
1,5% de Nitrocelulose (NC)	$C_{12}H_{14}N_6O_{22}$
53,5% de Nitrato de Amônio (NA)	NH_4NO_3
2% de Dinitrotolueno (DNT)	$C_7H_6N_2O_4$
5% de Pó de madeira (SERRAGEM)	

Os cálculos serão conduzidos para o valor padrão de 1 kg. Determina-se para esta massa do produto uma fórmula equivalente $C_aH_bO_cN_d$, que representa os números de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio por kg.

Esta determinação segue o raciocínio seguinte.

Considere-se a participação da NG. O peso molecular da NG é 227,1. Portanto 1 mol de NG tem a massa de 0,2271 kg. O número de mols contidos em 1 kg para a NG é de:

$$n = \frac{1}{0,2271} = 4,4033$$

A participação do carbono em 1 kg será então:

$$\text{N}^\circ \text{ de Carbono} = (3) \times (4,4033) = 13,21$$

Entretanto o produto contém apenas 8% de NG e, portanto, o N^o de Carbono proveniente da NG e presente no explosivo será:

$$\text{N}^\circ \text{ de Carbono} = (13,21) \times (0,08) = 1,057$$

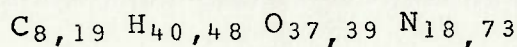
Com este raciocínio pode-se calcular os números de cada elemento fornecido por cada substância presente na formulação do explosivo.

Segue então, os números de C, H, O e N por kg do produto, apresentados na Tabela 3.5.

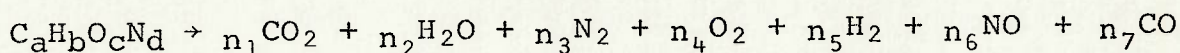
Tabela 3.5 Número de cada elemento presente na composição do explosivo.

Componentes	C	H	O	C
Nitroglicerina 13,21 C; 22,02 H; 39,62 O; 13,21 N 8% de participação	1,057	1,762	3,170	1,057
Nitroglicol 13,15 C; 26,30 H; 39,45 O; 13,15 N 30% de participação	3,945	7,890	11,835	3,945
Nitrocelulose (12,5% H) 22,15 C; 27,98 H; 36,3 O; 8,92 N 1,5% de participação	0,332	0,420	0,545	0,134
Nitrato de Amônio 49,9 H; 37,48 O; 24,99 N 53,5% de participação	-	26,73	20,052	13,37
Dinitrotolueno 38,43 C; 32,94 H; 21,96 O; 10,98 N 2% de participação	0,769	0,659	0,439	0,220
Serragem 41,7 C; 60,4 H; 27,0 O 5% de participação	2,085	3,02	1,35	-
TOTAL	8,19	40,48	37,39	18,73

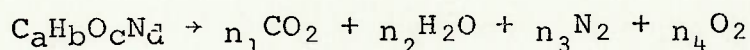
Obtém-se como resultado a seguinte fórmula equivalente para 1 kg do explosivo:



A reação de decomposição para o produto é a seguinte:



No caso em questão assume-se que apenas formar-se-ã traços de CO, NO e H₂, e desconsidera-se suas presenças para efeitos quantitativos. Desta maneira, a equação com tais simplificações será:



Aplicando-se as relações (3.8), (3.9), (3.10) e (3.11), entre os índices da respectiva equação para o caso de combustão completa obtém-se:

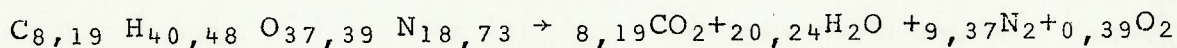
$$n_1 = 8,19$$

$$n_2 = 20,24$$

$$n_3 = 9,37$$

$$n_4 = 0,39$$

A equação de decomposição do explosivo fornece:



A partir desta relação entre o explosivo e os respectivos produtos, apresentando as quantidades de gases formados na detonação, pode-se calcular magnitudes termodinâmicas do fenômeno.

De acordo com Meyer, a detonação do explosivo industrial é assu

mida como um processo isocórico (volume constante), e teoricamente considera-se que a transformação ocorre sob condições de confinamento adiabático indestrutível (sem troca de calor com o meio). Desta maneira utiliza-se valores tabelados para parâmetros termodinâmicos das substâncias que compõe os explosivos, bem como para os produtos da reação. Estes valores foram obtidos pelo instituto "Bundesinstitut für Chemisch-Technische Untersuchungen, Heimerzheim" e os cálculos utilizam programas computacionais quando se necessita maior precisão nas determinações. No exemplo em questão, os cálculos apresentados não consideram o fenômeno de dissociação das moléculas.

3.4.3.1 Calor de explosão

No caso de uma detonação isocórica deve-se utilizar os valores da energia de formação referentes a volume constante.

O calor de explosão é obtido pela diferença entre a energia de formação dos componentes do explosivo, e a energia de formação dos produtos da reação. Estes valores são apresentados tabelados na obra de Meyer e fornecem os resultados apresentados nas Tabelas 3.6 e 3.7, para o exemplo em questão.

3.4.3.2 Volume dos gases da detonação (volume de explosão)

O número de mols dos produtos gasosos da reação são multiplicados por $0,0224 \text{ m}^3$ (22,4 L), que corresponde ao volume de 1 mol de um gás ideal à temperatura de 273°K (0°C) e pressão de 101325 Pa (1 atm). O número de mols do exemplo é apresentado na Tabela 3.8.

Tabela 3.6 Energia de formação para as substâncias que compõe o explosivo.

Componentes	Energia de Formação (kJ/kg)	Porcentagem (%)	Energia de Formação (kJ/kg)
Nitroglicerina	- 1547	8	- 123,8
Nitroglicol	- 1506	30	- 451,8
Nitrocelulose	- 2593	1,5	- 38,9
Nitrato de Amônio	- 4424	53,5	-2366,8
Dinitrotolueno	- 293	2	- 5,9
Serragem	- 4564	2	- 228,2
TOTAL			-3215,4

Tabela 3.7 Energia de formação para os produtos da reação.

Componentes	Energia de Formação (kJ/kg)	Nº de mols	Energia de Formação (kJ/kg)
CO ₂	- 393,8	8,19	-3225,2
H ₂ O	- 240,8	20,24	-4873,8
N ₂	0	9,37	0
O ₂	0	0,39	0
TOTAL			-8099,0

Utilizando-se a relação (3.43):

$$Q = \Sigma Q_{fa} - \Sigma Q_{fe}$$

$$Q = -8099,0 - (-3215,4)$$

$$Q = -4883,6 \text{ kJ/kg (ou 1167 Kcal/kg)}$$

Tabela 3.8 Número de mols dos produtos da reação do explosivo.

GÁS	Nº DE MOLS
CO ₂	8,19
H ₂ O	20,24
N ₂	9,37
O ₂	0,39
TOTAL	38,19

Utilizando-se a relação (3.44):

$$V_g = (0,0224) \times (38,19)$$

$$V_g = 0,855 \text{ m}^3/\text{kg} \text{ (ou } 855 \text{ L/kg)}$$

3.4.3.3 Temperatura de explosão

O calor de explosão eleva os produtos da reação à temperatura de explosão. Alguns caminhos para a sua determinação já foram apresentados e exemplificados para o caso da NG em 3.4.2.4. No exemplo, Meyer propõe um caminho considerado pelo autor, o melhor para o cálculo da temperatura de explosão. Assume-se dois ou mais valores de temperatura para as quais soma-se as respectivas energias internas dos produtos da reação, multiplicadas pelos números de mols presentes. Obtêm-se então dois ou mais valores, dos quais pelo menos um deles deverá ser superior ao calor de explosão calculado e os outros inferiores.

A temperatura de explosão é encontrada por interpolação entre esses valores, considerando-se como referência o calor de explosão calculado anteriormente.

Para o exemplo assume-se a seguinte faixa de temperatura: 3600 a 3700°K (3327 a 3427°C).

De acordo com os dados tabelados da obra de Meyer, tem-se para os produtos gasosos da reação os valores apresentados na Tabela 3.9.

Tabela 3.9 Energia Interna dos produtos gasosos da reação

Produtos	Nº de mols	Energia Inter na Molar para 3600°K (kJ/mol)	Energia Inter na p/ 3600°K (Total) (kJ)	Energia Inter na Molar para 3700°K (kJ/mol)	Energia Inter na p/ 3700°K (Total) (kJ)
CO ₂	8,19	162,28	1329,1	167,89	1375,0
H ₂ O	20,24	127,70	2584,7	132,43	2680,4
N ₂	9,37	86,83	813,6	89,81	841,5
O ₂	0,39	93,66	36,5	96,92	37,8
TOTAL	38,18		4763,9		4934,7

O valor absoluto do calor de explosão é 4883,6 kJ/kg, que encontra-se entre os valores de energia interna apresentados na Tabela 3.9. Portanto a temperatura de explosão está situada nesta faixa. Por interpolação obtém-se a temperatura pesquisada e referente ao calor de explosão da reação em questão.

Encontra-se portanto, o valor seguinte:

$$T_e = 3670^{\circ}\text{K} (3397^{\circ}\text{C})$$

Os explosivos industriais à base de N.A. e N.G. devem ser pesquisados, segundo Meyer, para os valores de temperatura apresentadas na Tabela 3.10.

A temperatura de explosão corresponde à temperatura calculada para os gases, supondo-se uma detonação confinada em invólucro assumido como indestrutível e impermeável ao calor. A temperatura de detonação real na frente da onda de choque, pode ser estimada através da força obtida na teoria da onda de choque hidrodinâmica, sen

do superior à temperatura de explosão calculada da maneira descrita.

Tabela 3.10 Temperatura estimadas para a faixa de interpolação da temperatura de explosão.

Calor de explosão encontrado (kJ/kg)	Temperatura Inferior °K	Temperatura Superior °K
3 750	2 900	3 000
4 000	3 000	3 100
4 200	3 100	3 200
4 400	3 300	3 400
4 600	3 400	3 500
4 800	3 500	3 600
5 000	3 700	3 800

3.4.3.4 Energia específica

Aplicando-se a relação (3.77):

$$f = nRT_e$$

Para f em kJ o valor da constante universal dos gases é:

$$R = 8,313 \times 10^{-3}$$

Obtém-se então para o exemplo em questão:

$$f = (38,19) \times (8,313 \times 10^{-3}) \times (3670)$$

$$f = 1165,1 \text{ kJ/kg}$$

3.4.3.5 Nível de energia por volume

Aplicando-se a relação (3.78):

$$Ne = \rho f$$

Considera-se neste exemplo, um explosivo com composição do tipo gelatinosa, cuja densidade é de 1500 kg/m^3 ($1,5 \text{ g/cm}^3$).

Portanto, têm-se:

$$Ne = (1500) \times (1165,1)$$

$$Ne = 1747,5 \times 10^3 \text{ kJ/m}^3 \text{ (ou } 1747,5 \text{ kJ/L)}$$

3.4.4 Propriedades importantes dos explosivos

Algumas propriedades são consideradas fundamentais para a utilização dos explosivos em atividades de desmonte de rocha. Pode-se destacar as seguintes:

- a) força;
- b) velocidade de detonação;
- c) densidade;
- d) resistência à água;
- e) formação de gases tóxicos;
- f) sensibilidade à iniciação;
- g) sensibilidade à transmissão;
- h) estabilidade;
- i) brisância;
- j) permissibilidade.

Apresenta-se alguns comentários sobre o significado destes aspectos, sem a preocupação de abordar os detalhes inerentes a cada um.

3.4.4.1 Força

Esta propriedade conhecida por "força", universalmente utilizada não é uma terminologia adequada à realidade de sua natureza. Os ensaios tradicionais para esta determinação não obtêm valores de força, mas sim, um poder de realizar trabalho por ação da detonação de um explosivo, em relação a este mesmo aspecto de realização de trabalho de um explosivo de referência. Os dois métodos normalmente utilizados são:

- a) força relativa em pêndulo balístico;
- b) força relativa em bloco de Trauzl.

No método do pêndulo balístico, uma carga explosiva de 0,01 kg é detonada no interior de um cilindro de aço em suspensão, e cujo efeito da energia liberada é transmitida à massa do cilindro, ocasionando um movimento pendular, cujo deslocamento é determinado. Inicialmente, o pêndulo é carregado com cargas contendo NG e terra de infusórios (inerte), sendo que varia-se o teor de NG contido nas cargas detonadas. Portanto para cada valor deste teor, o efeito de deslocamento do pêndulo na detonação é variável e desta maneira obtém-se uma curva experimental do deslocamento em função do percentual de NG presente nas cargas. O explosivo cuja força relativa se quer determinar, é então detonado no interior do pêndulo, e provoca um deslocamento igual aquele determinado por uma certa concentração de NG padrão. Por exemplo se este valor de deslocamento for igual ao que foi produzido pela carga padrão contendo 60% de NG, então diz-se que a força deste explosivo é 60%.

A força relativa em bloco de Trauzl, segue o mesmo procedimento no sentido de relacionar o efeito de um explosivo qualquer com o padrão NG em concentrações variáveis. No caso, as cargas de 0,01 kg

são colocadas dentro de um furo em bloco de chumbo padrão, e cuja detonação, provocará uma expansão no volume deste furo, e determina-se então este acréscimo. Este valor é referenciado à ação das cargas com teores variáveis de NG (semelhante ao procedimento no método anterior).

Recentemente estão sendo desenvolvidos métodos para a comparação da capacidade do explosivo em realizar trabalho, em relação ao padrão ANFO. Este sistema ainda não é universalmente utilizado.

3.4.4.2 Velocidade de detonação

Trata-se da velocidade de decomposição ou de reação de transformação do explosivo.

A determinação experimental da velocidade de detonação é realizada por dois métodos principais:

- a) método de Dautriche;
- b) método do contador de tempo.

O método de Dautriche é mais utilizado em determinações de campo, e tem sua precisão limitada, por fatores inerentes ao próprio método em si. O método de contador de tempo é mais preciso e consiste na determinação de um intervalo de tempo correspondente ao deslocamento da detonação entre os dois pontos do explosivo previamente escolhidos. Este tempo pode ser registrado com alta precisão, o que confere ao método maior grau de confiabilidade do que o anterior.

O apêndice 1 apresenta alguns detalhes sobre ambos, objetivando elucidar seus princípios.

A velocidade de detonação pode ser aumentada com os seguintes fatores:

- a) aumentando-se o diâmetro da carga;
- b) aumentando-se a densidade;
- c) diminuindo-se a dimensão das partículas que compõe o explosivo;
- d) promovendo bom confinamento no interior do furo;
- e) promovendo bom fator de enchimento de furo;
- f) utilizando uma carga iniciadora adequada.

A velocidade de detonação influencia na propagação do fraturamento inicial em rochas duras. Nas rochas de natureza branda, a velocidade de detonação não tem grande relevância.

3.4.4.3 Densidade

A densidade real é normalmente expressa como uma relação entre a massa específica do explosivo, e a massa específica da água a 277°K(4°C) (unitária no sistema métrico). Utiliza-se ainda a densidade gravimétrica sendo a relação entre a massa e o volume correspondente expresso normalmente em g/L (kg/m^3 no SI). Outra forma muito utilizada é a densidade de carregamento, sendo a relação entre a massa de explosivo por unidade de comprimento para um diâmetro específico. A densidade de um explosivo determina a massa de explosivo que pode ser carregada numa determinada coluna no interior do furo. Quando o custo de perfuração é elevado, justifica-se a utilização de explosivos mais densos. A energia por unidade de volume é, atualmente, um fator importante a ser considerado embora não seja ainda utilizado normalmente como uma propriedade do explosivo.

3.4.4.4 Resistência à água

A resistência à água é a habilidade do explosivo de quando exposto à mesma, não alterar suas características, particularmente a

sensibilidade e eficiência. Os produtos gelatinosos e as lamas a apresentam boa resistência à água. As dinamites não gelatinosas a base de nitratos são higroscópicas e portanto, desaconselháveis para carregamento úmido. Os explosivos semigelatinosos, e os chamados pulverulentos (consistência granular), são desaconselháveis para aplicação em presença da água. O ANFO também não deve ser utilizado onde há água. A emissão de gases de coloração marrom, que corresponde a óxidos de nitrogênio durante um desmonte, pode indicar detonação ineficiente causada por deterioração proveniente da ação da água, e significa que necessita-se de um explosivo com maior resistência à água, ou com invólucro que determine melhor proteção do produto.

3.4.4.5 Formação de gases tóxicos

A quantidade de gases tóxicos formados durante a detonação deve sempre ser a mínima possível, e existem limites máximos que devem ser respeitados. O monóxido de carbono, óxidos de nitrogênio e óxidos sulfurosos são gases nocivos à saúde, normalmente formados durante uma detonação. A maioria dos explosivos são otimizados no balanço de oxigênio com a finalidade de aumentar a energia liberada na transformação, e diminuir a quantidade de gases tóxicos. Contudo há determinadas condições que podem facilitar a geração de gases nocivos, mesmo com explosivos bem balanceados. Cita-se como fatores relevantes, diâmetros de carga insuficientes, iniciação inadequada, deterioração por ação da água, remoção do invólucros e invólucros de plástico, que aumentam a produção de gases tóxicos. No Brasil, a ABNT estabelece os seguintes limites para o volume em m³ de gases nocivos considerando-se o monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrogênio (NO₂ e NO) e gás sulfídrico (SH₂) por kg de exex

plativo:

- a) 0,0 a 0,03 - Este grupo pode ser empregado em ambientes confinados com ventilação natural;
- b) 0,03 a 0,06 - só podem ser empregados em ambientes confinados quando a ventilação natural for muito boa ou quando existir ventilação forçada eficiente;
- c) 0,06 a 0,12 - não podem ser empregados em ambientes confinados.

A formação de gases tóxicos é particularmente importante quando o explosivo está sendo utilizado em ambientes confinados salientando-se túneis, poços e galerias, como no caso das minas subterrâneas.

As normas americanas usualmente utilizadas estabelecem para o volume gerado de gases tóxicos, os limites seguintes para os explosivos (carga de 0,2 kg):

- classe 1: 0,00 a $4,53 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (0 a 0,16 pés cúbicos)
- classe 2: $4,53 \times 10^{-3}$ a $9,34 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (0,16 a 0,33 pés cúbicos)
- classe 3: $9,34 \times 10^{-3}$ a $18,97 \times 10^{-3} \text{ m}^3$ (0,33 a 0,67 pés cúbicos)

A classe 1 é considerada não tóxica, a classe 2 pouco tóxica e, na classe 3 os explosivos são considerados tóxicos.

3.4.4.6 Sensibilidade à iniciação

A sensibilidade à iniciação tornou-se particularmente significativa com o advento de produtos menos sensíveis classificados como agentes de desmonte. Trata-se da susceptibilidade do explosivo ser iniciado na detonação. A sensibilidade do produto, à iniciação por uma espoleta nº 8 sob determinadas condições, indica que o material é um alto explosivo. Outro produto sob as mesmas condições que não inicie com esta carga, é considerado um agente de desmonte. A sensibilidade dos diversos tipos de agentes de desmonte existem

tes varia consideravelmente, e depende de ingredientes, dimensão das partículas, densidade, diâmetro da carga, confinamento, presença de água, e, no caso das lamas, depende também da temperatura. Os fabricantes indicam normalmente a carga mínima necessária para a iniciação de seus produtos, baseados em dados de campo. Em geral, os produtos que requerem cargas maiores são menos suscetíveis a iniciações acidentais e portanto, mais seguros no manuseio.

Existem inúmeros testes experimentais para se verificar a sensibilidade à iniciação, salientando-se o martelo de impacto, pêndulo de fricção e ensaios de iniciação com cargas variáveis de explosivos primários. O manual TM9 do exército norte-americano, descreve com detalhes as particularidades dos equipamentos citados.

3.4.4.7 Sensibilidade à transmissão

Trata-se da capacidade do explosivo em propagar a detonação uma vez que ela foi iniciada. Explosivos extremamente sensíveis, sob determinadas condições, podem propagar do furo para furo. Um explosivo com insensibilidade à transmissão pode apresentar falhas na propagação através do comprimento da carga, se o diâmetro for muito pequeno. O ensaio de transmissão por influência determina a distância máxima acima da qual não há transmissão entre dois cartuchos alinhados para um determinado diâmetro.

Usualmente utiliza-se ainda a nomenclatura de teste por simpatia, cujos detalhes encontram-se bem descritos na norma ABNT-NB-177 e no manual TM9 já citado.

A sensibilidade à transmissão está relacionada com o conceito de diâmetro crítico, o qual significa o menor diâmetro em que o explosivo propaga uma detonação estável. Os fabricantes recomendam nos dados técnicos do produto, os diâmetros mínimos para cada ex

plosivo em particular.

3.4.4.8 Estabilidade

Sabe-se que os explosivos contêm um grau de instabilidade, sendo que o início da reação necessita de uma quantidade de energia de ativação. Esta característica é variável com o tempo, a temperatura, tipo de composição do explosivo e condições que o mesmo está submetido (por exemplo a umidade). Exemplificando, os produtos que não contêm NG podem ser estocados por longo tempo sem apresentarem variações em suas propriedades. Os explosivos nitroglicerinados apresentam migração da NG com o tempo (fenômeno de exudação) aumentando a sensibilidade e criando situações de risco. Para avaliar estes aspectos existem inúmeros ensaios para controle da estabilidade, citando-se o ensaio de estabilidade a vácuo e o ensaio de estabilidade de Abel. A norma ABNT-MB-183 descreve detalhes do ensaio de Abel, e o manual TM9 contém descrições sobre outros ensaios.

3.4.4.9 Brisância

Esta propriedade relaciona-se com a capacidade de fragmentação que o explosivo apresenta quando detona, e está diretamente relacionado com a velocidade de detonação. Sabe-se que quanto maior a velocidade, a brisância determinada por métodos distintos, cresce linearmente. Existem inúmeros ensaios que visam obter esta característica, citando-se aqueles descritos no manual TM9, destacando-se o ensaio da ação do explosivo sobre uma areia padrão ("Sand Test"), ensaios de deformação de um sólido ("Plate Dent Test"), e ensaios de fragmentação ("Fragmentation Test").

3.4.4.10 Permissibilidade

Esta propriedade é fundamental para evitar acidentes envolvendo a ignição de atmosferas contendo gases ou partículas potencialmente inflamáveis. O explosivo deve apresentar caráter permissível de acordo com ensaios conduzidos para avaliar este aspecto, passando então a ser utilizado em ambientes subterrâneos de alto risco como um produto de alta segurança.

CAPÍTULO 4

ESTUDO DO FENÔMENO DE IGNIÇÃO DE ATMOSFERAS POTENCIALMENTE INFLAMÁVEIS

4 - ESTUDO DO FENÔMENO DE IGNIÇÃO DE ATMOSFERAS POTENCIALMENTE INFLAMÁVEIS

As primeiras pesquisas desenvolvidas tinham o objetivo de estabelecer as condições sob as quais o gás metano sofre o fenômeno de ignição. As conclusões levaram à consideração de que uma mistura de ar e metano apresenta estatisticamente maior probabilidade de explosão para concentrações de metano na faixa citada no Capítulo 2. A condição mais crítica (9,5% de metano) corresponde à situação mais desfavorável, ocasionando fenômenos de ignição com maior grau de intensidade e facilitando a sua indução para regiões circunvizinhas. A temperatura atinge valores máximos nesta condição.

Uma mistura na condição de maior perigo sofre ignição para temperaturas situadas entre 923 a 973°K (650 a 700°C), bastando que uma pequena região do espaço contendo esta mistura, atinja esses níveis. Considerando-se o valor inferior de temperatura (923°K), existe a necessidade de um período de indução de aproximadamente 10 s para que aconteça a ignição. Portanto o início pode ocorrer em função desses dois parâmetros: temperatura da mistura atmosférica, e tempo de indução durante o qual esta temperatura se desenvolve. Para a temperatura de 1273°K (1000°C), o período de indução é de aproximadamente 1 s, e para a temperatura de 2473°K (2200°C), deve-se considerar que o período de indução é instantâneo, ou seja, presume-se que a ignição ocorre instantaneamente após o desenvolvimento de valores de temperatura desta ordem. Os pesquisadores que estabeleceram as conclusões apresentadas foram Mallard e Le Chatelier. Com base em tais premissas, o explosivo que desenvolve uma temperatura de explosão maior ou igual a 2473°K (2200°C), invariavelmente promoverá a ignição da mistura. Com relação ao valor de 923°K (650°C),

é evidente que qualquer explosivo desenvolve durante a detonação, temperaturas acima deste limite. Contudo, os produtos gasosos originados sofrem um processo de resfriamento rápido devido à expansão, diminuindo sensivelmente a temperatura na região circundante para valores inferiores ao da temperatura da explosão.

Outro fator positivo que deve ser considerado, é a transformação da energia liberada na forma de calor durante a denotação, em trabalho mecânico na ruptura das paredes do furo em rocha no qual o explosivo está colocado.

O tempo de duração da chama produzida na detonação é um fator importante. Um explosivo de alta brisância produz chamas com duração extremamente curtas e temperaturas elevadas que permanece durante uma pequena fração de segundo. O trabalho de expansão dos gases ocasiona em processo de resfriamento rápido. Este movimento dos gases transmite as temperaturas geradas para a mistura de gás e metano. Para que a ignição não inicie, é necessário que o resfriamento ocorra com tal extensão no tempo e no espaço, de forma a não transmitir calor suficiente durante o período de indução necessário. Deve-se considerar como fatores fundamentais, o tempo de duração, a temperatura e ainda, a geometria das chamas de detonação. Os explosivos que produzem chamas de maior comprimento e mais espalhadas apresentam maior probabilidade de induzir fenômenos de ignição. A união desses fatores determinará o grau de segurança de um explosivo, quanto à possibilidade de iniciar a mistura de gás e metano.

Os mecanismos pelos quais um explosivo causa ignição de uma atmosfera com metano, podem ser simplificaradamente resumidos:

- 1) Ação direta da onda de choque de expansão originada a partir do ponto da colocação da carga explosiva;
- 2) Ação indireta da onda de choque, após a sua reflexão nas superfícies

- fícies sólidas nos limites da explosão;
- 3) ignição através do contato direto entre os produtos gasosos oriundos da detonação com temperatura elevada, e as moléculas de gases da mistura;
 - 4) lançamento de partículas em reação com alta temperatura para as regiões circunvizinhas, e que eventualmente entre em contato com a mistura inflamável.

É provável que todos esses mecanismos podem ocorrer com determinados explosivos, dependendo das condições de aplicação, e há ainda a possibilidade de combinação dos vários mecanismos no fenômeno como um todo.

Os explosivos dotados de velocidade de detonação elevada causam a ignição por efeito da onda de choque. Estudos mais recentes indicam que os explosivos podem formar centros de iniciação do processo a certas distâncias da carga detonada, o que sugere a participação das ondas de reflexão.

As chamas longas e duráveis como no caso da PN constituem um perigo enorme, e sua aplicação deve ser evitada em minas subterrâneas que contenham atmosferas inflamáveis.

M. Berthlot e Le Chatelier introduziram em 1890 as seguintes regras para o uso de explosivos em minas subterrâneas.

- 1) na detonação de um explosivo, não deve ocorrer a formação de produtos combustíveis tais como o CO, H₂, Carbono etc;
- 2) a temperatura de explosão calculada com base na quantidade de calor liberado na explosão, e no calor específico médio dos produtos formados, não deve exceder 2173°K (1900°C), para explosivos a serem utilizados em minas de rocha de outra natureza, e 1773°K (1500°C), para utilização em minas de carvão.

Com base nestes critérios, a PN deve ser excluída para trabalhos de mineração subterrânea, pois trata-se de um explosivo que

forma resíduos combustíveis e possui temperatura de explosão elevada de aproximadamente 2673°K (2400°C).

A determinação teórica da temperatura de explosão foi utilizada inicialmente pela França como um parâmetro para se estabelecer critérios de segurança. Atualmente este procedimento não é mais utilizado como fator único e, outros países, não chegaram a considerá-lo individualmente. Em todos os países, inclusive a França, introduziram-se critérios práticos baseados na avaliação experimental do efeito causado pela detonação de cargas de explosivo envoltos em atmosferas inflamáveis. O objetivo é simular as condições existentes nas minas, e com esse propósito, foram idealizadas e desenvolvidas as galerias de ensaio para testes experimentais que simulam as condições existentes nas galerias das minas subterrâneas. Este tipo de avaliação experimental levou ao conceito de explosivo permissível, que são produtos com alto grau de segurança quanto ao risco de ignição de atmosferas inflamáveis, e cujo estudo é conduzido através de ensaios nestas galerias. A abordagem do desenvolvimento das galerias de ensaio para avaliação do caráter permissível será realizada com maior detalhe no decorrer do trabalho.

Outra possibilidade de ocorrência de ignição de atmosferas no interior da mina envolve a existência de pó de carvão. No início do século não era considerada atenção especial ao perigo que este fato representa. Até 1906, acreditava-se na França que a ignição estava inteiramente associada à presença de gases inflamáveis.

No início do século XIX já se levantava a hipótese de que uma mistura em suspensão de pó de carvão no ar também poderia explodir. Em 1803 foi sugerido nos USA a idéia de que o pó de carvão poderia estar envolvido em ocorrências de explosões da época. Em 1844, Faraday chamou a atenção para tal fato e, posteriormente Galloway discutiu a existência do perigo associado ao pó de carvão. No fi

nal do século passado, a possibilidade de explosão foi provada experimentalmente, entretanto, acreditava-se que era necessária uma explosão com origem na mistura ar e metano para iniciar a explosão do pó de carvão, e que as condições eram seguras se não ocorresse a presença do metano na atmosfera. Ainda no século XIX, ocorreram explosões na Grã-Bretanha, em minas sem a presença do metano, provando a possibilidade de uma explosão do pó de carvão sem o metano como agente iniciador. Contudo, este fato foi insuficiente para despertar o interesse dos peritos.

Entretanto em 1906, aconteceu a explosão em "Courriére" na França. A mina de "Courriére" não apresentava metano em sua atmosfera, e era considerada segura, mas na extração, ela produzia carvão na forma de pó em suspensão. A vasta extensão do desastre despertou a indignação pública. Ficou comprovado de forma lastimável, que a explosão do pó de carvão pode estender-se através de áreas extensas e, por conseguinte, é muito mais perigosa que a explosão envolvendo metano, a qual é normalmente localizada e restrita a uma pequena área.

Estes fatos levaram à avaliação imediata e correta de que estas explosões estão associadas à utilização de explosivos em minas. Nesta época o agente de desmonte largamente utilizado era a PN. As primeiras tentativas no sentido de reduzir o risco na utilização da PN, foi através do envolvimento da carga com um estojo contendo água, mas este método foi abandonado porque apresentava vários problemas de ordem prática. Recentemente esta técnica tem sido revivida de uma forma aperfeiçoada. Outro método tentado foi o de mergulhar as unidades de PN em cera de parafina. Este procedimento fornece uma impermeabilização e envolve o produto com um invólucro refrigerante. Na Grã-Bretanha introduziu-se uma pólvora com essas características chamada "bobbinete". Estas inovações trou

xeram alguns melhoramentos, e passou-se nesta época, a dar atenção à utilização de explosivos à base de NA.

Após a explosão em "Courrière", vários experimentos foram levadas adiante em galerias de ensaio, visando estudar o problema da iniciação de misturas de pó de carvão. Este minério em suspensão não se encontra na mesma concentração para minas diferentes, e apresenta graus de inflamabilidade variável. Determinou-se que os tipos mais inflamáveis e com maior possibilidade de sofrerem ignição correspondem às concentrações contendo maior quantidade de material volátil, e que constitui o caso mais usado para a condução dos ensaios experimentais objetivando o estudo do problema.

A explosão do pó de carvão apresenta características térmicas. Durante o processo, ocorre uma desageificação sob a influência de temperaturas elevadas, formando então grânulos de carvão. Se esses grãos forem encontrados após uma explosão, estará provado que a mesma foi motivada pelo pó de carvão.

Salienta-se que a mistura de gases conhecida por grisú, consiste de uma mistura de gases naturais no qual o metano é prepoderante e pode ser encontrado, além das minas de carvão, em minas de enxofre, sais de potássio, xisto betuminoso, minérios metálicos de ferro, chumbo, ouro entre outros. Trata-se de um gás mais leve do que o ar, incolor e inodoro quando puro, e tende a acumular-se próximo ao teto das galerias e frentes de trabalho nas minas.

Recentemente tem-se dedicado maior atenção ao problema da existência de pó de enxofre em suspensão na atmosfera. Estes estudos são particularmente importantes para trabalhos com explosivos em minas de enxofre. O pó de enxofre é mais perigoso que o pó de carvão, devido à baixa temperatura de ignição das concentrações suspendidas no ar. Para minas desta natureza ficou comprovado que é estritamente necessário a utilização de explosivos que apresentem

baixa temperatura de explosão.

Neste capítulo, as orientações básicas fornecidas pela obra de Tadeusz Urbański, intitulada "Chemistry and Technology of Explosives", enriquecido com informações pertinentes obtidas de outras obras, constituíram a fonte para os aspectos apresentados.

O consenso universal que foi sendo obtido através das pesquisas objetivando a diminuição ao risco de ignição de atmosferas inflamáveis, demonstra a valiosa contribuição dos estudos de caráter experimental conduzidos nas galerias de ensaio em inúmeros países, criando-se as classes de explosivos de alta segurança, ou explosivos permissíveis. Os aspectos básicos que compõe as galerias de ensaio serão comentados na seqüência deste trabalho, no sentido de se compreender sua função e características fundamentais.

CAPÍTULO 5

GALERIAS DE ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO CARÁTER PERMISSÍVEL
DE EXPLOSIVOS

5 GALERIAS DE ENSAIOS PARA AVALIAÇÃO DO CARÁTER PERMISSÍVEL DE EXPLOSIVOS

As galerias de ensaios são o principal instrumento experimental para permitir avaliar o grau de segurança de um explosivo quando detonado na presença de atmosferas inflamáveis. Na realidade, trata-se de um dispositivo que simula as condições reais, passíveis de ocorrer no interior das minas.

Uma galeria típica, ilustrada na Figura 5.1, consiste de um tubo com seção transversal cilíndrica ou elítica construído usualmente em ferro forjado.

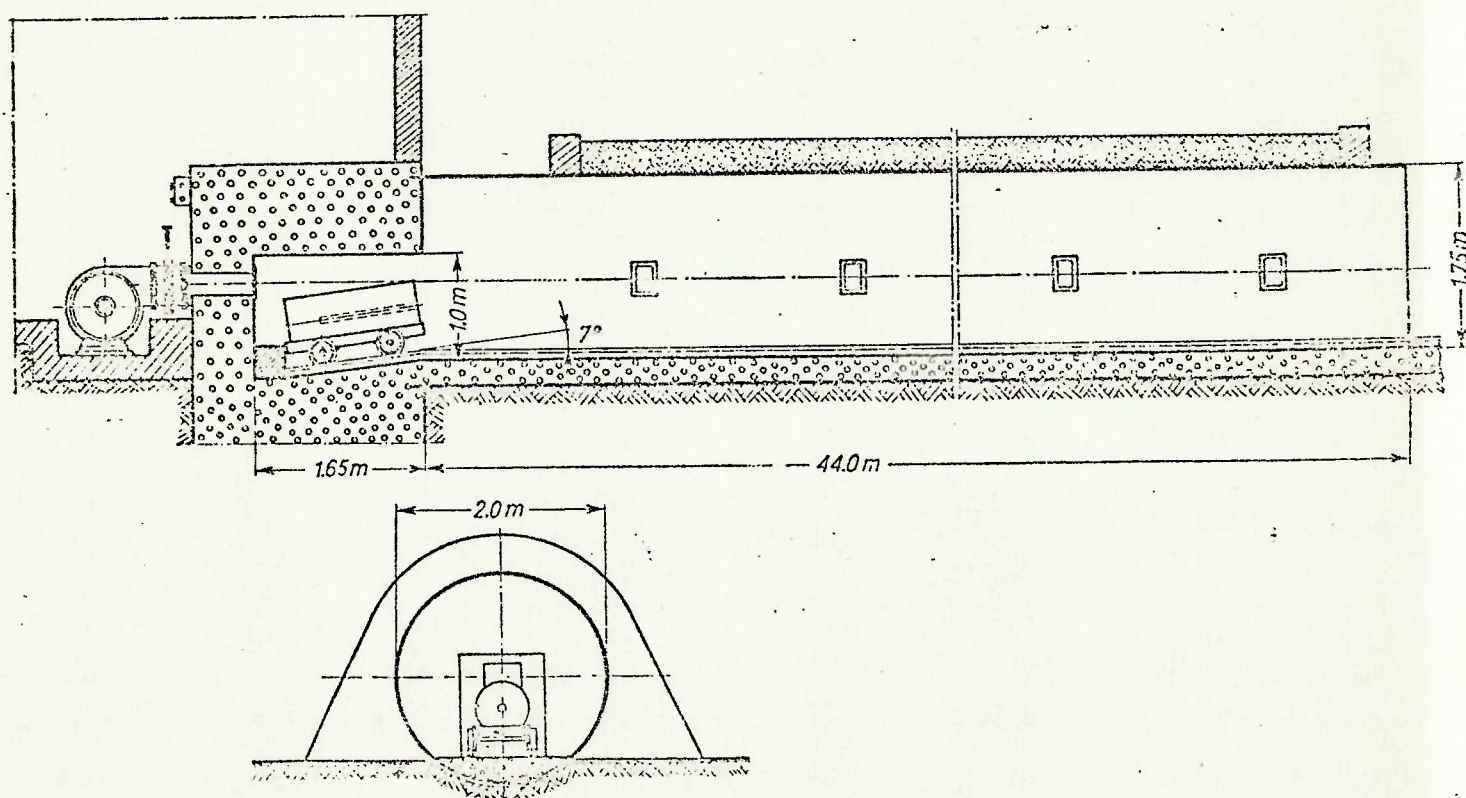


Figura 5.1 Diagrama de uma galeria experimental em "Mikolow" na Polónia de acordo com T. Urbański.

Uma das extremidades do tubo é fechada com uma placa densa e

compacta, simulando a frente de desmonte de minério. Um cilindro de aço conhecido por canhão ou morteiro é inserido no interior da galeria, contendo um furo central onde carrega-se a carga explosiva. Este elemento corresponde ao furo na frente de desmonte. Uma determinada região da galeria onde localiza-se o morteiro com explosivo, é separada do restante da galeria por um diafragma de papel que veda possíveis escapes de gases. O objetivo desta separação é formar uma câmara explosiva isolada do resto do ambiente, a qual é carregada com uma quantidade controlada e com concentração conhecida de gases inflamáveis. A carga explosiva é iniciada eletricamente por uma cápsula primária, através da geração de um pulso elétrico por um detonador. O desenvolvimento da explosão pode ser avaliado visualmente através de janelas de observação situadas ao longo da galeria, conforme a ilustração da Figura 5.2.

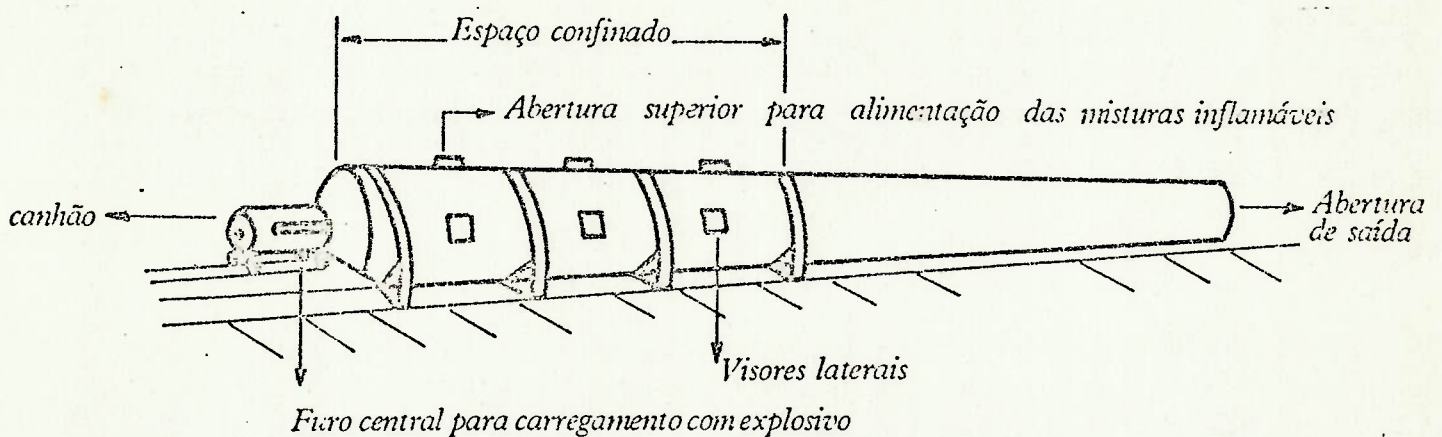


Ilustração de uma galeria de teste

Figura 5.2 Ilustração de uma galeria de ensaios para caráter permissível de explosivos.

A primeira galeria para ensaios desta natureza foi construída na Alemanha em "Gelsenkirchen" no ano de 1880. Consistia de um tubo com seção transversal elítica de 2 m^2 e 35 m de comprimento. Por volta de 1890, outra galeria foi construída na Grã-Bretanha em "Hebburn

-upon-Tyme" pelo "The North of England Institute of Mining and Mechanical Engineers". Consistia de um tubo em aço forjado com 30,78 m (101 pés) de comprimento e 0,91 m (3 pés) de diâmetro. Um diafragma de papel era colocado a 6,86 m (22 1/2 pés) do final fechado da galeria, com o intuito de formar a câmara explosiva. O morteiro possuía um furo com 38,1 mm (1 1/2 pol) de diâmetro e 1066,8 mm (42 pol) de comprimento. As experiências iniciais incluíam testes do explosivo com ou sem tamponamento (de acordo com J. Taylor e Gay). Uma conclusão importante foi delineada das investigações conduzidas nesta galeria. Mostrou-se que os altos explosivos eram menos passíveis que a PN em iniciar uma mistura inflamável de ar e metano, ou ar e pó de carvão.

Outra galeria foi construída na Grã-Bretanha no início do século em "Althofts" pela "Mining Association of Great Britain". Seu comprimento era superior a 200 m, com seção de 2,30 m de diâmetro. Esta galeria serviu principalmente para testes de explosividade da mistura do ar com poeira de carvão, e pesquisa de métodos para prevenção de tais ocorrências. O tamponamento de cargas com bicarbonato de sódio demonstrou resultados favoráveis para a época.

Em 1896 formou-se na Inglaterra um comitê denominado "A Home Office Testing Gallery". O objetivo deste comitê era estabelecer os melhores testes necessários para a determinação da segurança dos explosivos quando utilizados em minas de carvão. Através de suas recomendações foi construída uma nova estação experimental em "Woolwich", e os ensaios dos explosivos para estabelecer uma lista de produtos permissíveis (ou explosivos com alto grau de segurança) iniciou em 1897. A galeria tinha 8,38 m (27 1/2 pés) de comprimento e 0,76 m (2 1/2 pés) de diâmetro, sendo preenchida com uma mistura inflamável contendo 15% de gás de carvão e 85% de ar. O morteiro de aço continha um furo com 44,4 mm (1 3/4 pol) de diâmetro.

As cargas de explosivo foram tamponadas com argila seca.

A estação de testes experimentais vinculada ao "Home Office" foi transferida para "Rotherham" em 1911. Uma nova galeria foi construída com 1,53 m (5 pés) de diâmetro e com uma câmara de explosão com 5,48 m (18 pés) de comprimento. O morteiro de aço tinha 1200 mm de comprimento e um furo com 55 mm (aproximadamente 2 pol) de diâmetro.

Em 1921 surgiram dificuldades no suprimento de gás de carvão para "Rotherham", ocasionando a transferência temporária dos testes para "Ardeer". Uma nova estação de pesquisas foi estabelecida em "Buxton" no ano de 1922.

Na Bélgica a galeria oficial foi construída em "Frameries" sob a direção de Watteyme e Stassart em 1902. Consistia de um tubo com seção elítica (1,85 m x 1,40 m) e 85 m de comprimento.

Na França, duas galerias foram construídos em "Lièvin" em 1907, ambas com seção cilíndrica. A primeira com seção de 2 m² e 15 m de comprimento foi utilizada para testes de explosivos na presença do metano. A segunda com 2,80 m² de seção e 300 m de comprimento destinou-se ao estudo de explosões com pó de carvão, e métodos de prevenção de tais fenômenos. Deve-se lembrar que a explosão de grandes dimensões ocorreu em 1906 na localidade de Courrière.

Na Áustria e Hungria, duas galerias passaram a ser utilizadas a partir de 1908.

Nos Estados Unidos da América, a primeira galeria de ensaios foi construída na região de Pittsburg, na localidade de "Bruceton", no ano de 1909. O boletim 346 do Bureau of Mines publicado em 1931, apresenta uma descrição relativamente detalhada dos elementos construtivos e geométricos que compõe esta galeria e que apresenta-se a seguir.

5.1 Descrição de Galeria de Ensaios em "Bruceton" nos USA

A galeria é um cilindro com 30,48 m (100 pés) de comprimento e diâmetro interno de 1,90 m (6 1/3 pés). Uma das extremidades, conhecida por cabeça da galeria é fechada por uma chapa de aço dotada de um furo central com 304,8 mm (12 pol) de diâmetro. Um anel é superposto ao furo central na cabeça da galeria. O diâmetro interno do anel é 260,4 mm (10 1/4 pol). Este anel é trabalhado em sua superfície externa para permitir um ajuste mecânico com a superfície do nariz do canhão utilizado para o carregamento e detonação do explosivo. A galeria é construída em chapa de aço para caldeira em 5 (cinco) divisões simétricas. Cada divisão é composta por 3 (três) seções similares. Cada seção tem um comprimento de 2,03 m (6 2/3 pés) e são consecutivas entre si. As diferentes seções da galeria são, por conveniência, numeradas na seqüência de 1 a 15, iniciando a partir da seção mais próxima de canhão. As seções 1, 2 e 3 são de chapa de aço de 12,7 mm (1/2 pol) de espessura e, as seções de 4 a 15 são de chapa de aço de 9,5 mm (3/8 pol). A resistência do aço utilizado não deve ser menor que aproximadamente 37934 Pa (55 000 Lb/(pol)²). Os cilindros que formam cada seção são acoplados por juntas sobrepostas. No interior da galeria há um anel de ferro para cada junta sobreposta em torno de todo o contorno da galeria. Para a realização dos ensaios, esses anéis são utilizados para fixar-se o diafragma de papel formando a câmara de explosão. Cada seção da galeria possui uma tampa de abertura de saída na forma circular para a retirada dos gases, localizada no centro do topo da seção. Imediatamente após a detonação, os gases produzidos são retirados. Estas aberturas funcionam ainda como válvulas de segurança para evitar a destruição da galeria, além de proporcionarem um meio de estimar a pressão desenvolvida no interior da mesma. Cada tampa de abertu

ra de saída, quando na posição fechada, descansa sobre uma borracha de vedação para o caso em que é necessário obter uma lacração compacta. O lado traseiro de cada tampa possui uma borracha como "para-choque" para evitar a destruição da mesma, no caso de uma abertura violenta. Quando a galeria estiver sendo utilizada, cada tampa poderá ser deixada aberta, fechada solta, ou fechada com parafusos, conforme o tipo de ensaio e as condições que o mesmo exige. Cada seção possui um visor com 76,2 a 101,6 mm (3 a 4 pol) de espessura e aproximadamente 22268 mm² (5 7/8 pol x 5 7/8 pol). Através desses visores, a evolução de qualquer chama produzida no interior da galeria pode ser facilmente notada.

Um bocal com derivação na seção central de cada divisão fornece uma saída na qual amostras da mistura inflamável podem ser retiradas para análise.

A galeria encontra-se apoiada sobre um número de escoras de aço, posicionadas em intervalos regulares e engastadas em fundação de concreto.

A drenagem é efetuada por meio de furos de 25,4 mm (1 pol) fechados por tampões quando a galeria não é utilizada, perfurados no fundo de cada seção.

As seções 1, 2 e 3 estão cobertas com um invólucro isolante para permitir que as misturas de ar e gás no seu interior conservem uma temperatura constante. Este isolante consiste de uma camada de uma liga de asbesto-amianto com aproximadamente 25,4 mm (1 pol) de espessura, espalhada na superfície externa da galeria. Esta liga é coberta com tiras de papel impermeável e finalmente com uma camada de pixe. O invólucro total é tratado com uma pequena camada de tinta grafitosa.

O canhão (ou morteiro) consiste de um cilindro com 914,4 mm (36 pol) de comprimento, 609,6 mm (24 pol) de diâmetro e 546,1 mm

(21 1/2 pol) de profundidade. Encontra-se montado sobre 4(quatro) rodas que percorrem uma distância de 762,0 mm (30 pol). Sua montagem geométrica é de tal forma que o furo central coincida com o eixo longitudinal da galeria. Após o carregamento do canhão, ele é movimentado na direção da cabeça de aço da galeria, onde um ajuste mecânico é realizado entre o focinho do canhão e o anel de aço.

O gás natural é utilizado para a realização das misturas de ar e gás nos ensaios em galeria. A análise média do gás natural é apresentada na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Composição média do gás natural utilizado em "Bruceton" nos USA para ensaios em galeria.

Substância	Porcentagem em Volume (%)
Metano	88,0
Etano	10,8
Nitrogênio	1,2

O gás natural é admitido na primeira divisão da galeria por intermédio de uma tubulação com 50,8 mm (2 pol) e 4,27 m (14 pés) do comprimento, disposto paralelamente a uma distância de 63,5 mm (2 1/2 pol) do chão da galeria. Esta tubulação contém perfurações em tais dimensões e de tal modo espaçadas, que promovem um fluxo uniforme de gás, considerando-se cada unidade linear ao longo do comprimento. O gás injetado no interior da galeria tem seu volume medido através de um aparelho com precisão de aproximadamente 0,0142 m³ (0,5 pés cúbicos).

O ar e o gás natural são misturados através de sistemas de circulação colocados ao longo do espaço exterior à galeria. Cada sistema é comandado por um exaustor "Sturtvant" com descarga horizon

tal, operado por um motor acoplado ao sistema, sendo que ambos estão posicionados no mesmo lado e não expostos à ação dos gases. O sistema de circulação inclui uma serpentina (ou bobina) de aquecimento, por intermédio da qual a mistura de ar e gás pode ser aquecida para manter a temperatura constante no interior da galeria. O sistema possui ainda duas válvulas, as quais são utilizadas para interromper a exaustão e o sistema de aquecimento da galeria. Portanto, ambas tem a função de prevenir um possível estrago, quando uma explosão ocorre, ou então, para extrair os gases após a detonação de uma carga de explosivo.

No interior da galeria, há prateleiras de aço com espessura de 2,0 mm (3/8 pol), nas quais é colocado pó de carvão. Quatro dessas prateleiras são dispostas uma acima da outra, a uma distância de 203,2 mm (8 pol) entre si, em cada lado da galeria, e fixadas por suportes ou parafusos. As prateleiras possuem 6,10 m (20 pés) de comprimento por 101,6 mm (4 pol) de largura e espessura, através de todas as seções da galeria.

Quando um ensaio é realizado para verificar a explosividade da mistura ar e pó de carvão, estas prateleiras são suplementadas com bancos de madeira ou cavaletes contendo pó de carvão, colocados na primeira seção da galeria. O topo desses bancos possui 6,10 m (20 pés) de comprimento por 304,8 mm (12 pol) de largura, e sua altura é tal que o topo está a 228,6 mm (9 pol) abaixo da linha axial do canhão e da galeria. Os bancos quando utilizados são colocados no centro, entre os lados paralelos da galeria.

As Figuras 5.3 e 5.4 apresentam respectivamente uma visão externa e interna desta galeria.

Estes são os principais parâmetros da galeria utilizada nos USA para ensaios desta natureza, descritos pelo Bureau of Mines no ano da publicação do boletim.

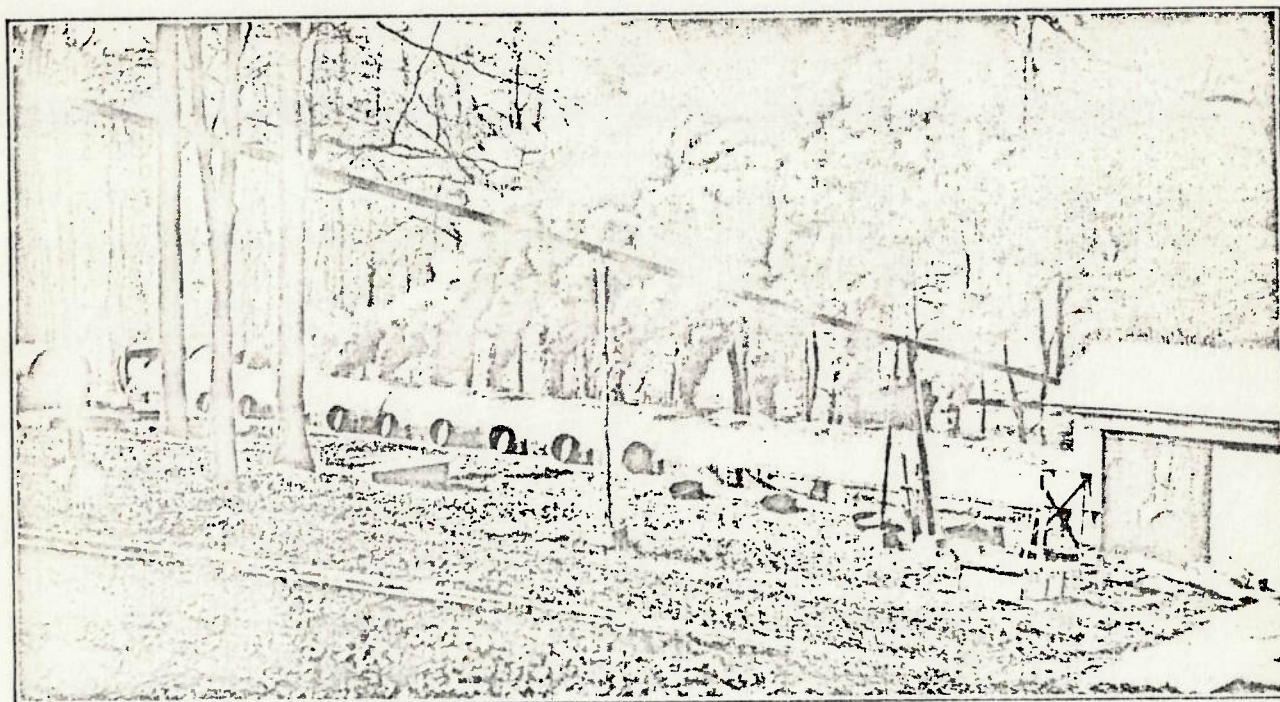


Figura 5.3 Visão externa da galeria em "Bruceton" nos USA.

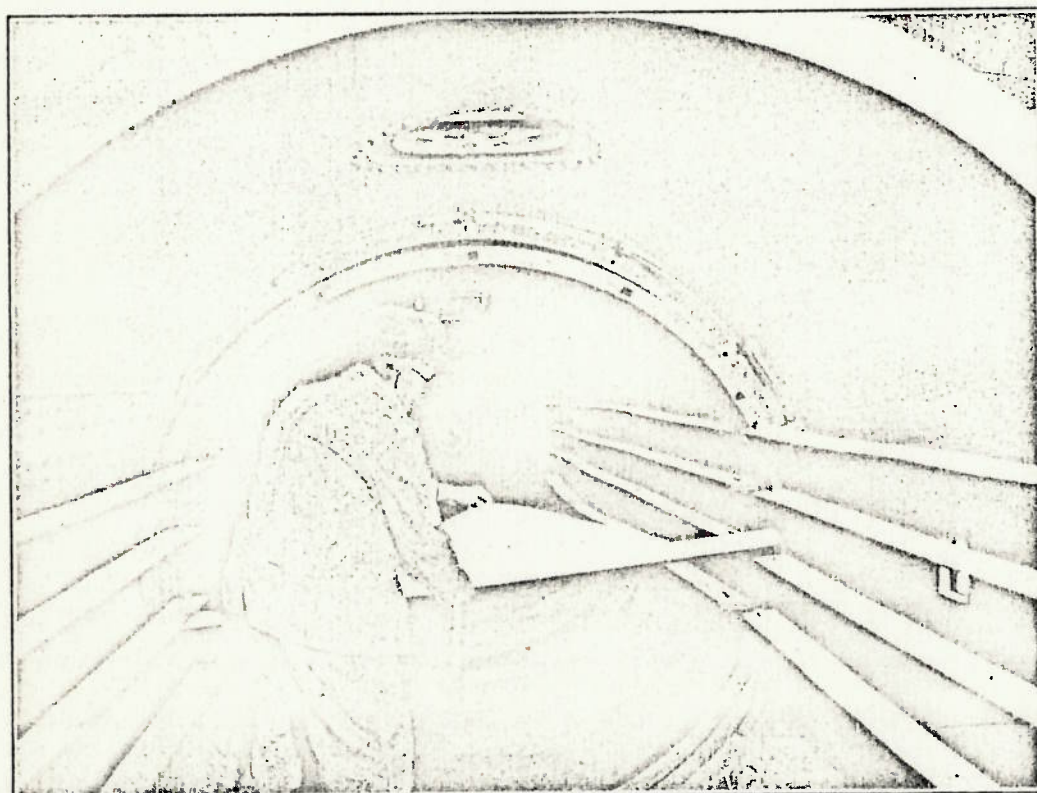


Figura 5.4 Visão interna da galeria em "Bruceton" nos USA.

5.2 Informações sobre outras Galerias

T. Urbański contém em sua obra, informações sobre inúmeras galerias.

Destaca-se a seguir, galerias de ensaios para avaliação experimental de explosivos permissíveis construídas na Polônia e Rússia, e algumas informações recentes sobre o Japão.

5.2.1 Galeria na Polônia

Uma das galerias existentes neste país, consiste de um tubo manufaturado em aço com seção transversal circular possuindo 44,2 m de comprimento e 2 m de diâmetro interno. Uma das extremidades do tubo é aberta, enquanto a outra extremidade é fechada com bloco de concreto. Há uma cavidade no interior do bloco do concreto na qual um morteiro de aço é montado. A cavidade está conectada com válvulas de segurança, e sistemas de tubulação acoplados a ventiladores elétricos potentes tem a finalidade de arejar a galeria após um ensaio. Há também, sistemas de proteção para evitar danos ao ventilador durante as detonações.

No interior da galeria é fixado um anel a uma distância de 3,4 m a partir da extremidade fechada, onde tubos de aquecimento estão situados. No inverno, estes tubos fornecem energia para manter a temperatura da mistura acima de 273°K (0°C).

Nas paredes da galeria voltadas para a direção de observação, existem visores dispostos em intervalos de 1 e 2 m ao longo do comprimento, através dos quais pode-se observar acontecimentos no interior.

O bloco de concreto que fecha a extremidade da galeria, os ventiladores, e o sistema de alimentação e retirada dos gases inflamáveis

veis, estão todos localizados no mesmo compartimento. Estes são alguns detalhes principais desta galeria existente na Polônia.

5.2.2 Galeria na Rússia

Na seqüência cita-se outra galeria de ensaios para caráter permissível de explosivos existente na URSS construída de acordo com especificações padrões. GOST 7140-54.

A Figura 5.5 apresenta um diagrama da galeria utilizada pelos russos.

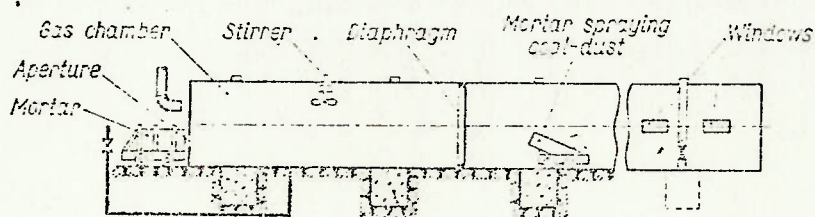


Figura 5.5 Diagrama de uma galeria de ensaio na Rússia de acordo com a publicação GOST 7140-54.

Os termos utilizados significam:

- | | | |
|-----------------------------|---|---|
| "Mortar" | - | morteiro ou canhão para carregamento do explosivo. |
| "Aperture" | - | conexão entre o morteiro e o interior da galeria. |
| "Gas Chamber" | - | câmara explosiva com gases inflamáveis. |
| "Diaphragm" | - | diafragma de papel para vedação da câmara explosiva. |
| "Mortar spraying coal-dust" | - | morteiro para detonação de pequenas cargas para espalhamento do pó de carvão. |
| "Windows" | - | visores de observação. |

A parede da extremidade fechada da galeria possui uma abertura com 300 a 400 mm de diâmetro, na qual o morteiro é acoplado, sendo seu deslocamento feito sobre um sistema montado sobre rodas.

A Tabela 5.1 consiste de um quadro resumo com inúmeras galerias existentes no mundo.

5.2.3 Galerias no Japão

O Japão conta atualmente com uma galeria de ensaios para explosivos de alta segurança, ou explosivos permissíveis, nas dependências do "National Research Institute for Pollution and Resources" localizado em "Kyushu", "Hokkaido", com 4,37 m de comprimento e 1,7 m de diâmetro. A câmara de explosão tem 3,75 m de comprimento construída em aço com espessura de 22 mm e contendo em seu interior um morteiro com 2 m de comprimento. Na localidade de "Chougging" ("Ju_ukei") nas dependências do "Coal Mining Research Institute", o Japão conta com uma galeria subterrânea com 900 m de comprimento que é utilizada em colaboração como governo da China, para estudar a explosibilidade do pó de carvão chinês contendo baixo teor de materiais voláteis, pesquisando as características de propagação de uma ignição neste ambiente, inclusive induções através de misturas com ar e metano, efeitos da explosão, e formas de supressão dos efeitos em explosões de larga escala. Estes estudos são complementados com pesquisas em laboratório.

As Figuras 5.6 e 5.7 são respectivamente, esquemas das seções longitudinais e transversais da galeria em "Hokkaido" e a Figura 5.8 representa uma visão esquemática da galeria de "Chougging (Ju_ukei)".

Tabela 5.2 Quadro apresentando inúmeras galerias de ensaio para explosivos permissíveis existentes no mundo.

País	Localidade	Dimensão da Galeria em m		Capacidade de Câmara de Gás em m	Gás		Furo do Morteiro		TAMPONAMENTO	Diâmetro das Cargas em mm	
		Comp.	Diâmetro		Temp. OK	Comp. mm	Diâmetro mm	Concent. %			Tipo
Bélgica	Pâturages	20	1,6	10	9	Grisú	288 a 293	500	55	Sem tamponamento	30
Tchecoslováquia	Ostrava	24	1,8/1,4 (elíptica)	10	8 a 9	Grisú	Temperatura ambiente	600	55	Sem tamponamento	
França	Verneuil	12 12	2,0 2,0	15,7 22	8 a 9	Grisú	Temperatura ambiente	220 340	38	Tamponamento com disco de aço	
Grã-Bretanha	Buxton	15	1,5	10	9 ± 0,25	Gás Natural	Temperatura ambiente	1200	55	Com ou sem tamponamento	37
Japão	Nagata	34	1,55	6,8	9	Metano	283 ± 10	1200	55	Sem tamponamento	32
Alemanha	Derne	25	1,35	10	8 a 9,5	Metano	301 a 303	600	55	Sem tamponamento	35
Alemanha	Freiburg		1,8 (elíptica)	10	8 a 9,5	Metano	301 a 303	600	55	Sem tamponamento	35
Polônia	Mokolow	44	2,0	10 ou 20	8 a 9,5	Metano	301 a 303	700 ou 1200	50	Com tamponamento	33
USA	Bruceston	30,5	1,90	17,8	8 e 4	Gás Natural	293 a 303	550	57	0,453kg (1lb) de argila seca ou sem tamponamento	32
URSS	Makeyevka	várias galerias	1,5-1,8	10 a 11	8 a 10	Metano	263 a 303	900	55	Tamponamento com argila úmida	31 a 32

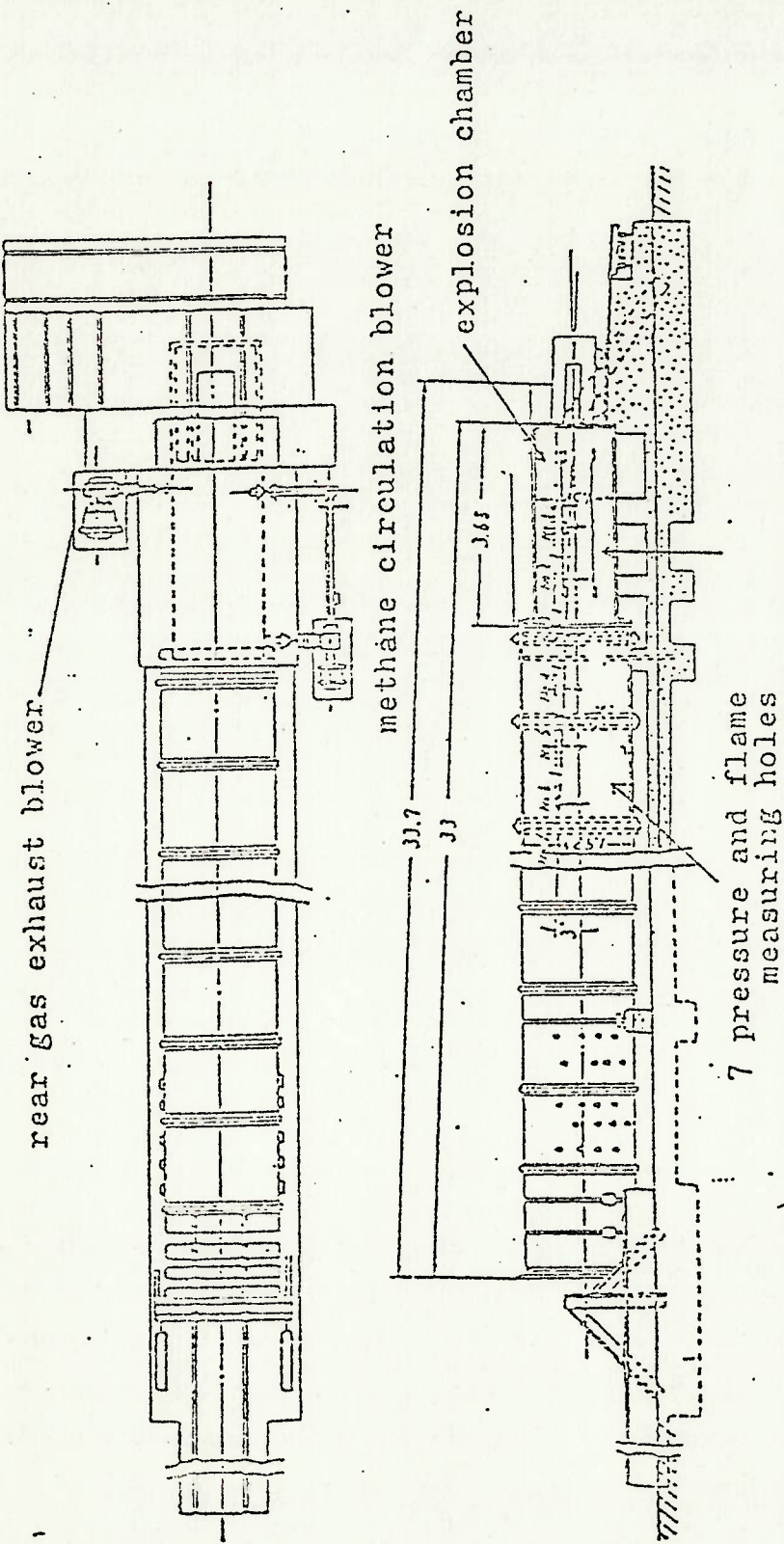


Figura 5.6 Diagrama de uma galeria no Japão ("National Research Institute for Pollution and Resources")

Os termos utilizados significam:

- "rear gas exhaust blower" - sistema de retirada de gases.
- "methane circulation blower" - sistema de circulação do gás metano.
- "explosion chamber" - câmara explosiva.
- "pressure and flame measuring holes" - orifícios para medição de parâmetros de chama e pressão.

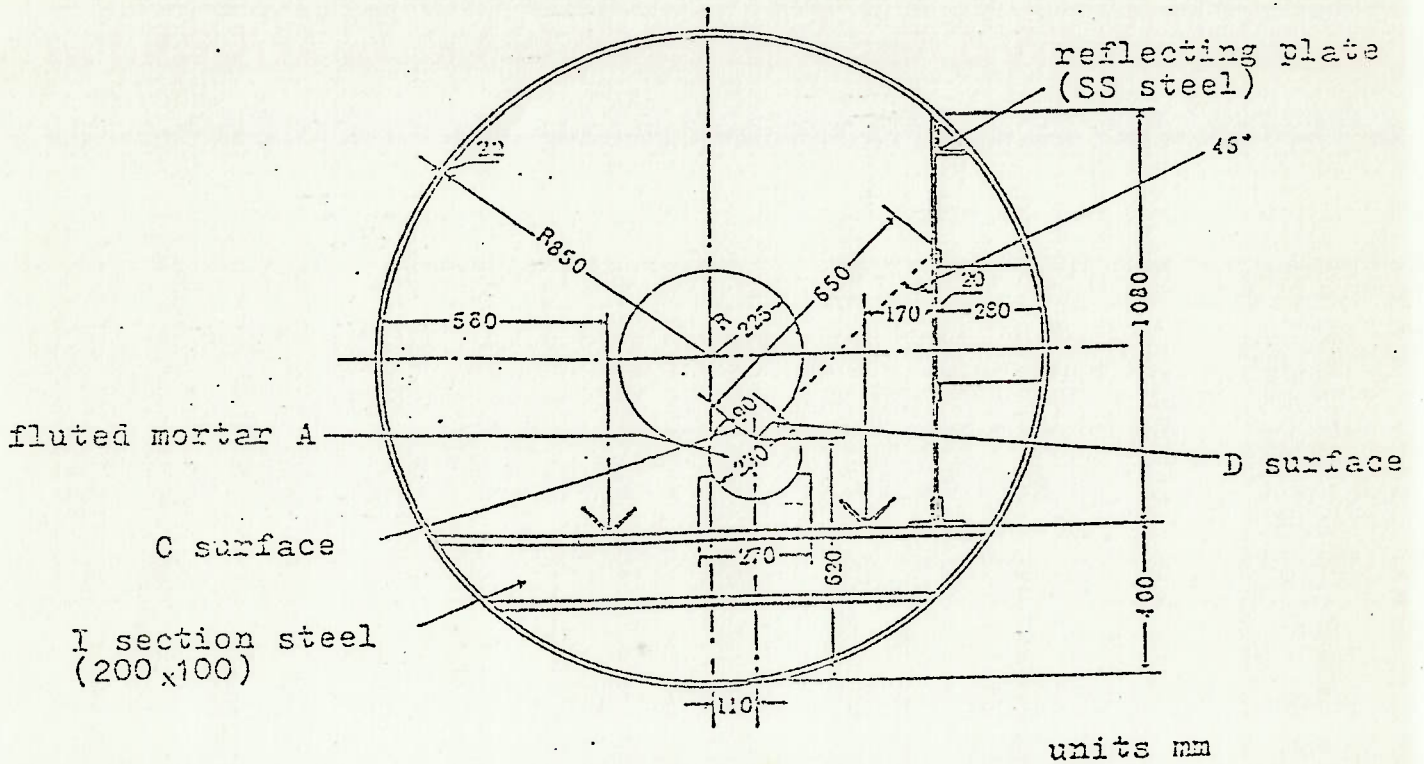


Figura 5.7 Diagrama de uma seção transversal de uma galeria no Japão ("National Research Institute for Pollution and Resources").

Os termos utilizados significam:

- "reflecting plate" - superfície de reflexão dos produtos da de tonação (em aço).
- "fluted mortar A" - morteiro de tiro em ângulo.
- "C and D surface" - superfícies da fenda do morteiro.
- "I section steel" - superfície de apoio do morteiro.
- "units mm" - unidades em mm.

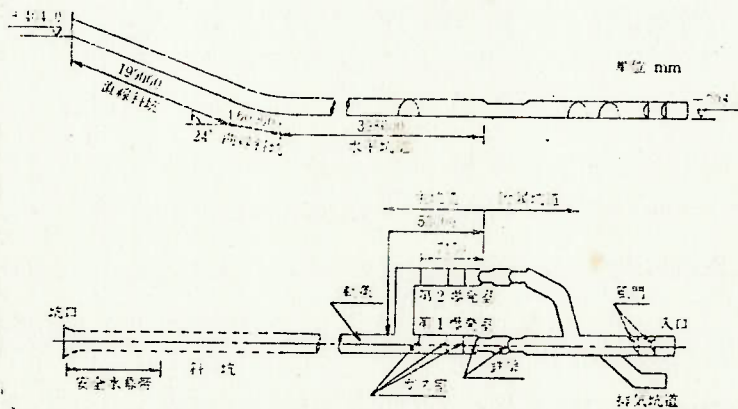


Figura 5.8 Esquema simplificado de uma galeria em "Chouggin (Jukei)" para ensaios de explosividade do pó de carvão no Japão (900 m de comprimento).

CAPÍTULO 6

PESQUISAS COMPLEMENTARES AOS ENSAIOS EM GALERIA, E FATORES QUE SE
RELACIONAM COM A SEGURANÇA AO RISCO DE IGNIÇÃO

6- PESQUISAS COMPLEMENTARES AOS ENSAIOS EM GALERIA, E FATORES QUE SE RELACIONAM COM A SEGURANÇA AO RISCO DE IGNIÇÃO

Neste capítulo, apresenta-se um campo particularmente importante para os explosivos permissíveis, conhecido por estudo das chamas de detonação, e algumas conclusões obtidas quanto a fatores intrinsecamente relacionados com a permissibilidade dos explosivos. A obra de T. Urbański fornece em informações valiosas sobre este tema, constituindo a orientação básica dos comentários que se seguem.

6.1 Estudo das Chamas de Detonação

Pesquisas em laboratório vem sendo conduzidas que complementam os experimentos realizados em galerias de ensaios. Um aspecto importante neste sentido é a observação das chamas produzidas pelos explosivos no momento da detonação. A técnica principal utilizada é a análise da visão da chama para a determinação de suas dimensões, intensidade e tempo de duração. Recentemente, existem as filmadoras em alta velocidade que permitem registros sucessivos das imagens da detonação de um explosivo. Vários pesquisadores têm-se dedicado a este tipo de estudo. Lemaire, Payman e Audibert conduziram experiências que incluíam a detonação de uma carga explosiva no interior de um morteiro, e observaram detalhadamente a chama gerada. Um resultado importante foi obtido através desses trabalhos. Concluíram que a ignição de uma mistura ar e metano pode ser causada pelo lançamento de partículas incandescentes formadas na detonação, o que confirma um dos mecanismos de ignição citados anteriormente.

O estudo das chamas leva à classificação dos explosivos em dois grupos principais:

- 1) explosivos com formação de chama secundária;

2) explosivos com formação de chama primária.

Apresenta-se algumas características que delineiam os grupos citados:

6.1.1 Grupo 1: explosivos com formação de chama secundária

Neste tipo de produto, a molécula não possui oxigênio suficiente para uma conclusão completa dos demais elementos presentes. Portanto a detonação conduz à formação de produtos combustíveis, tais como o CO , H_2 , CH_4 e outros. Uma observação importante é que os explosivos que contêm quantidade positiva de oxigênio, também podem gerar produtos combustíveis, embora com valores insignificantes.

A quantidade de componentes combustíveis é maior nas detonações abertas. Estes gases acabam se misturando com o ar, produzindo uma mistura gasosa combustível, a qual explode, ocasionando o aparecimento de uma chama secundária bastante luminosa e de longa duração. Um esquema ilustrativo é apresentado na Figura 6.1.

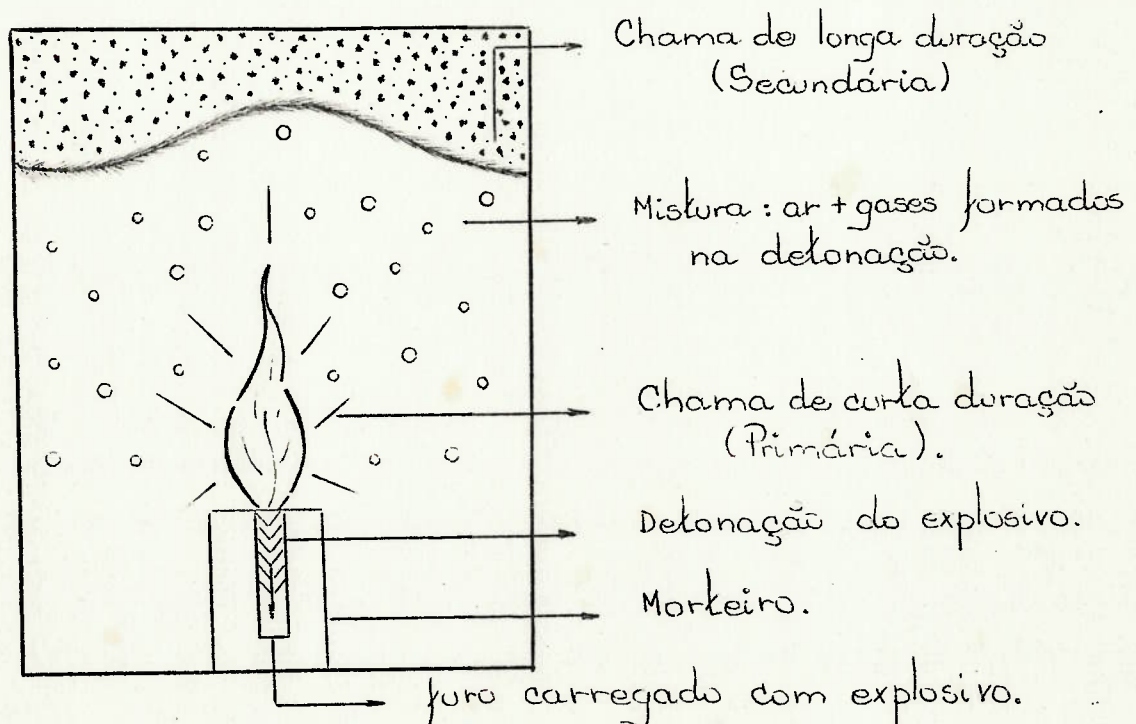


Figura 6.1 Ilustração do mecanismo de detonação de um explosivo com formação de chama secundária.

Como exemplo de explosivos que produzem chama secundária, pode-se citar o TNT, o ácido pícrico e a NC. A PN não sofre o processo de detonação, sendo que sua iniciação leva a uma queima rápida, ou seja, o fenômeno de deflagração. Apesar desta característica, a PN também apresenta uma chama secundária.

6.1.2 Grupo 2: explosivos com formação de chama primária

Este grupo inclui todas as misturas que contêm agentes oxidantes suficientes para fornecer um balanço positivo de oxigênio. A intensidade da chama é variável para cada tipo de explosivo. Os explosivos aplicados em desmonte de rocha possuem, em geral, uma chama brilhante e de alta temperatura, com duração relativamente longa. Explosivos típicos que apresentam essas características de chama são as dinamites comuns e as dinamites nitroglicerinadas. Os explosivos considerados permissíveis devem apresentar uma chama com as seguintes características:

- a) fraca em intensidade;
- b) temperatura baixa;
- c) duração curta;
- d) dimensões reduzidas.

Estudos fotográficos realizados pelo pesquisador Bichel, revelam algumas escalas de tempo:

- a) chama de uma dinamite granular com 61% a 63% de nitroglicerina em sua composição:

$$t_d = 7,66 \text{ ms}$$

sendo t_d : tempo de duração da chama em milisegundos;

b) chama de uma dinamite com consistência gelatinosa e baixo teor de nitroglicerina:

$$t_d = 1,25 \text{ ms}$$

c) chama de um explosivo à base de nitrato de amônio:

$$t_d = 0,33 \text{ ms}$$

A chama do caso "a" é espalhada e forte. O caso "b" tem essas características menos acentuadas, e no caso "c", apresenta-se uma chama fraca com dimensão reduzida.

O resultado das investigações da chama de detonação torna evidente aspectos relacionados com as condições de aplicação em ambientes desfavoráveis.

6.1.3 Comentários sobre as indicações do aspecto chama de detonação

Pode-se concluir que os explosivos do grupo 1 são impróprios e devem ser excluídos da utilização em ambientes subterrâneos potencialmente inflamáveis. O tempo de duração da chama secundária é relativamente longo, e a região do espaço circundante que a chama atinge é extenso, de modo que a mistura gasosa ou com poeira, pode ser facilmente iniciada.

Os explosivos que produzem somente chama primária e que portanto se enquadram no grupo 2, são produtos normalmente aplicados em operações de desmonte de rocha. As dinamites comumente disponíveis no mercado, em geral, apresentam temperatura de explosão elevada, e só devem ser utilizadas onde não há perigo de inflamação de mistu

ras atmosféricas.

Os explosivos à base de NA pertencentes ao grupo 2, são mais seguros no que tange à ignição destas misturas. De uma maneira geral os demais altos explosivos presentes na composição tendem a facilitar o fenômeno, mesmo quando utilizados em pequenas quantidades. Já com o NA, há possibilidades de se utilizar quantidades maiores, sem que ocorra ignição. Destas considerações surgiu o conceito de carga máxima, que será detalhado na seqüência destes comentários.

Portanto o estudo das chamas de detonação mostra-se importante, no sentido de delinear parâmetros que se relacionam com uma possível iniciação de misturas inflamáveis na atmosfera da mina.

6.2 Identificação de Fatores Relacionados à Segurança dos Explosivos em Ambientes com Atmosferas Inflamáveis

Existem inúmeros aspectos que devem ser destacados e que se relacionam com a explosão de atmosferas.

Pode-se dizer que o perigo de tais ocorrências aumenta com a existência de velocidades de detonação elevadas. Quanto maior a velocidade de detonação, maior será a compressão gerada e, por consequência, cresce a probabilidade de ignição. A formação de "sobrepressões específicas" localizadas e que ocasionem como consequência, coeficientes de expansão elevados, é um perigo identificado. A onda de choque produzida por uma detonação, pode envolver um processo de compressão quase adiabática e muito rápida da mistura inflamável.

A energia liberada na detonação é transformada em trabalho e, faz-se necessário que essa transformação apresente um rendimento elevado. No caso em que apenas uma pequena extensão desta energia é utilizada neste processo, pode ocorrer que a onda de choque gera

da e transmitida para a atmosfera, desenvolva uma compressão adiabática da mesma. Isto significa então que é perigoso carregar furos com uma quantidade super-dimensionada de explosivos, ou seja, mais do que a estritamente necessária para a realização do desmonte. A energia excedente e não utilizada poderá causar ignição, pois uma grande quantidade de calor não realizará trabalho, e, nesta condição, os produtos da detonação possuirão temperatura elevada. Portanto há necessidade da observação rigorosa quanto à carga máxima segura, ou carga limite, considerada como um valor que diminui sensivelmente o risco destas ocorrências.

Superficialmente, a consideração do aspecto da energia disponível, e da compressão adiabática da mistura, parece contradizer o fato de que a PN que é um produto que apenas deflagra, seja inseguro nestes ambientes. Convém lembrar que a PN não produz ondas de choque de compressão, mas possui uma chama durável, longa e secundária. Na verdade ambos os casos são desfavoráveis. Os explosivos não detonantes com chama de longa duração, e os explosivos com velocidade de detonação elevada, capazes de produzir ondas de choque violentas, são, ambos, não apropriados para a situação em estudo. Os produtos mais seguros são aqueles que apresentam propriedades intermediárias. Pode-se situar grosseiramente como explosivos com maior grau de segurança, aqueles que não fornecem velocidades de detonação elevadas, ou expansões direcionais no bloco a ser desmontado, mas com uma reação de decomposição com velocidade bastante superior à PN.

As investigações mostraram que a modificação da composição da PN através da adição de sais com efeitos refrigerantes (redução da temperatura da chama), não melhoram a sua segurança. Uma tentativa foi o uso de oxalatos. No caso das dinamites, a presença de 35 a 63% de sais inertes (não explosivos), tais como o bicarbonato de

sódio, oxalatos amoniacaís, ou sais contendo água cristalizada, aumentam a segurança. Isto ocorre pelo fato destes produtos diminuírem a temperatura da chama de explosão, e reduzirem a força do explosivo. O uso de cloratos de metais alcalinos, tais como o clo_rato de sódio ou potássio, são particularmente eficientes a esse respeito. Pode-se afirmar que as misturas que compõe explosivos, contendo grande quantidade de NA, garantem um grau de segurança maior, do que as dinamites ã base de cloratos ou percloratos. Visto estes aspectos, a seqüência do trabalho contém uma visão de alguns detalhes evolutivos no campo dos explosivos permissíveis.

CAPÍTULO 7

COMPOSIÇÕES E CARACTERÍSTICAS INICIAIS DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS
E EVOLUÇÃO DE PESQUISAS

7 - COMPOSIÇÕES E CARACTERÍSTICAS INICIAIS DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS E EVOLUÇÃO DE PESQUISAS

Inúmeros tipos de explosivos considerados seguros foram desenvolvidos baseando-se em resultados obtidos através de pesquisas experimentais. Até a data atual existem diferenças consideráveis na composição destes produtos para países diferentes. Este fato é consequência de vários fatores, citando-se, entre outros:

- a) diversidade nas condições de trabalho para minas diferentes;
- b) métodos distintos de condução dos ensaios para avaliação experimental do grau de segurança dos explosivos.

As principais padronizações em termos de composição dos explosivos permissíveis somente começaram a surgir após a 2ª Guerra Mundial, e foi obtida graças a um trabalho amplo de cooperação internacional. A Conferência Internacional "Directors of Safety in Mines Research" realizada periodicamente a cada ano, contribuiu enormemente para este fato.

Convém salientar que a terminologia "explosivo permissível" refere-se a todos os explosivos considerados seguros para aplicação em condições de alta periculosidade quanto ao risco de fenômenos envolvendo ignição de atmosferas potencialmente inflamáveis.

Esses explosivos recebem algumas denominações de acordo com cada país, exemplificando-se:

- a) "permissible explosives" nos USA;
- b) "permitted explosives" na Inglaterra;
- c) "explosifs autigrisouteux" na França;
- d) "explosifs S.G.P. (sécurité, grisou, poussière)" na Bélgica;
- e) "schlaguettersichere sprengstoffe" na Alemanha.

Apresenta-se a seguir dados sobre composições de explosivos per

missíveis para alguns países, e na medida do necessário, comentá-se aspectos relevantes tais como substituições, evoluções ocorridas e outros. As informações básicas foram obtidas da obra de T. Urbański.

Na França os primeiros explosivos considerados seguros estão relacionados na Tabela 7.1.

Tabela 7.1 Explosivos produzidos inicialmente na França e considerados seguros.

Nome	Ingredientes (%)			
	Nitroglicerina	Nitrocelulose	Nitrato de Amônio	Nitrato de Potássio
Para desmonte de Carvão				
Grisoutine Couche	12	0,5	87,5	-
Grisoutine Couche au Salpêtre	12	0,5	82,5	5,0
Para desmonte de Rocha				
Grisoutine Roche	29,0	1,0	70,0	-
Grisoutine Roche au Salpêtre	29,0	1,0	65,0	5,0

Estes explosivos são caracterizados por uma ausência de substâncias refrigerantes (diminuem a temperatura de explosão), mesmo quando produzidos para utilização em minas de carvão. Para vários países, esses produtos são considerados perigosos.

Antigamente, empregou-se na Rússia os mesmos explosivos para finalidades de desmonte de rochas na mineração, financiados através de capital francês. Em ambos os países utilizou-se os "Faviers Powders (Poudres Favier)" ou "Favier Explosives (Explosifs Favier)". A composição dos mesmos está apresentada na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 Composição dos explosivos "Favier"

	Ingredientes (%)			
	Nitrato de Amônio	Nitrato de Sódio	Nitronaf taleno	Dinitronaf taleno
1A	88	-	-	12
1B	67	18	15	-
2	44	37,5	18,5	-
B	-	75	25	-

A Bélgica utilizou alguns produtos pesquisados e desenvolvidos inicialmente na França. Posteriormente eles foram substituídos por outros contendo ingredientes refrigeradores, tais como o cloreto de amônio, sulfatos, oxalatos ou cloreto de sódio. Os explosivos seguros, utilizados inicialmente na Bélgica, incluíram misturas com perclorato de amônio do tipo "Yonckite". Exemplos destes explosivos para utilização em desmonte de rocha ou carvão são apresentados na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 Explosivos considerados seguros inicialmente na Bélgica

Ingredientes (%)	Tipo "Yonckite" (brisante) Nº 13 (rocha)	Tipo "Yonckite" (antigrisú) Nº 10 (carvão)
Perclorato de Amônio	20	25
Nitrato de Amônio	27	30
Nitrato de Sódio	27	15
Nitrato de Bário	6	-
Trinitrotolueno	20	10
Cloreto de Sódio	-	20

A Inglaterra estabeleceu como os primeiros explosivos permissíveis aqueles aprovados nos ensaios experimentais de galeria em "Woolwich", e que foram avaliados como produtos adequados para utilização em minas de qualquer natureza. Nos testes conduzidos em "Woolwich", a carga do explosivo para teste foi tamponada com argila seca, que constituía uma prática diferente daquelas adotadas em outros países. Com base nestes experimentos, os seguintes compostos foram considerados seguros para utilização em minas:

- a) "Bobbinete": Um explosivo contendo fundamentalmente a composição da PN, mas com uma temperatura reduzida de chama de explosão, através da adição de sais ou misturas de parafina e amido;
- b) "Saxonite": Dinamite transformada em produto seguro, pela adição de aproximadamente 13% de oxalato de amônio;
- c) "Monobel": Um explosivo à base de NA (80%), acrescido com NG (10%) e serragem (10%) a qual adsorve a NG;
- d) "Faversham Powder": Outro tipo de explosivo à base de NA (90%) e TNT (10%);
- e) "Cambrite": Explosivo à base de NA contendo pequena quantidade de NG, nitratos de sódio e potássio, e uma quantidade considerável de materiais à base de carbono (serragem, carvão vegetal etc). Este material foi adicionado para evitar a combustão completa do carbono incluso no explosivo, e reduzir o calor de explosão e, por consequência, a temperatura de explosão.

O explosivo "Bobbinete" e alguns outros tipos permitidos para o uso em minas de carvão causaram explosões de misturas inflamáveis contendo gases e pó de carvão em suspensão. Estes fatos levaram à decisão de adotar testes mais rigorosos. Em 1912 foi introduzido o teste "Rotherham". Neste tipo de teste, a carga era detonada sem tamponamento. Simultaneamente a carga limite era determinada. Os resultados práticos destes testes levaram à exclusão da

"Bobbinete" da lista dos explosivos permissíveis, e redução da potência dos demais, com a adição de substâncias refrigerantes tais como o cloreto de sódio e o oxalato de amônio.

Os explosivos passaram a apresentar composição aproximadamente de acordo com os valores da Tabela 7.4.

Os explosivos à base de cloreto foram utilizados por um curto intervalo de tempo em minas de carvão, tais como o "Colliery Steelite" com a seguinte composição:

- 72,5 a 75,5% de cloreto de potássio.
- 23,5 a 26,5% de uma resina nitrada.
- 0,5 a 1,5% de óleo de mamona.

Estes produtos foram posteriormente removidos da lista de explosivos permissíveis.

Na Áustria foram desenvolvidos explosivos similares aos franceses, para aplicação em minas de carvão.

Na Alemanha, explosivos de ação lenta (não detonantes), à base de PN, foram utilizados até 1923, mesmo em minas contendo grandes quantidades de pó e, alguns altos explosivos típicos foram empregados a partir de 1910. A Tabela 7.5 apresenta alguns produtos.

Os explosivos "Donarit" foram utilizados em minas com ausência, ou pouca presença de poeira e gases inflamáveis. Outras composições contendo sais refrigerantes ("wetersprengstoffe") foram desenvolvidos para minas com maior grau de periculosidade. Uma gelatina chamada "Wetter-Astralit" na qual a dinitrocloridrina foi adicionada à NG, diminuindo a temperatura de explosão, é particularmente importante.

A 1ª grande Guerra Mundial, trouxe uma nova realidade aos países em geral. Aqueles que dela participaram reservaram o ácido nítrico e sais para finalidades militares. As indústrias de minera

Tabela 7.4 Composição aproximada de explosivos na Inglaterra após a introdução dos testes "Rotherham".

Ingredientes (%)	Ammonite	Nº 1 Bellite	Nº 3 Dynobel	Nº 2 Cambrite	Nº 3 Samsonite	Nº 2 Viking Powder	Tees Powder
NG	-	-	14 a 16	22 a 24	50,5 a 52,5	7,5 a 9,5	9 a 11
NC	-	-	0,25 a 0,75	-	2 a 4	-	-
Dinitronaftaleno	4,5 a 6,5	-	-	-	-	-	-
Dinitrobenzeno	-	-	-	-	0 a 0,5	-	-
DNT	-	-	0,5 a 2,5	-	-	-	-
TNT	-	14 a 16	-	-	-	-	-
NA	71 a 75	62 a 65	51 a 54	-	-	65 a 69	58,5 a 61,5
Nitrato de Sódio	-	-	-	-	9 a 11	-	-
Nitrato de Potássio	-	-	-	26 a 29	-	-	-
Nitrato de Bário	-	-	-	3 a 4,5	-	-	-
Serragem	-	-	4 a 6	32 a 35	-	7 a 9	8 a 10
Amido	-	3,5 a 5,5	-	-	-	-	-
Cloreto de Potássio	-	-	-	7 a 9	-	-	-
Cloreto de Sódio	20 a 22	15,5 a 17,5	24 a 26	-	9 a 11	14 a 16	19 a 21
Borax	-	-	-	-	24 a 26	-	-
Carbonato de Magnésio	-	-	1,0	-	-	0,5 a 1,0	-
	0 a 1	0 a 2	0 a 2	3,5 a 6	0 a 1,5	0 a 2	0 a 2

Tabela 7.5 Composição dos explosivos considerados seguros desenvolvidos inicialmente na Alemanha.

	Donarit	Wetter Astralit	Chrome Ammonit	Ammon Carbonit	Gelatine Wetter Astralit
NG	4	4	-	3,9	4
Dinitrocloridrina	-	-	-	-	16
NC	-	-	-	0,1	0,5
Nitrotolueno	-	-	-	-	1
DNT	-	-	-	-	4
TNT	12	7	12,5	-	-
NA	80	74,5	70	82	40
Nitrato de potássio	-	-	10	10	-
Nitrato de sódio	-	-	-	-	7,5
Farinha	-	-	-	4	8
Serragem	4	1	-	-	-
Carvão vegetal	-	1	-	-	0,5
Vaselina ou parafina	-	2,5	0,5	-	-
Óleo vegetal	-	-	-	-	2
Alume do cromo e potássio	-	-	7	-	-
Oxalato de amônio	-	-	-	-	2,5
Cloreto de sódio	-	10	-	-	14

ção obtinham pouca quantidade de NA e outras substâncias derivadas do ácido nítrico, o que motivou o emprego de outros agentes oxidantes. Nos locais em que não havia atmosferas inflamáveis, utilizou-se explosivos à base de cloratos cita-se como exemplos:

- a) "Miedziankit" na Rússia e Alemanha;
- b) "Cheddites" na França.

A Bélgica e Alemanha utilizaram produtos à base de perclorato de

amônio e perclorato de potássio respectivamente.

A Inglaterra utilizou um explosivo denominado "Blastin" com a seguinte composição:

- Perclorato de amônio: 60%;
- Nitrato de sódio: 22%;
- TNT: 11%;
- Parafina: 7%;

Explosivos especiais foram desenvolvidos na Alemanha, nesta época, para minerações de carvão contendo pó e gases inflamáveis, apresentados na Tabela 7.6.

Tabela 7.6 Explosivos seguros na Alemanha à base de perclorato.

Ingredientes (%)	Wetter Permonit	wetter Persalit	wetter Perclorit 4	Neuleonit II
Perclorato de potássio	32,5	35	30	35
NA	34,5	-	34	10
Nitrato de sódio	-	31	-	3
DNT	-	25	10	11
TNT	7	-	-	-
NG	3	6	-	4
Farinha	4	-	-	5
Serragem	3	3	3	2
Solução de cola em glicerina (1:7)	1	-	-	-
Carvão vegetal	-	-	1	-
Cloreto de sódio	15	-	22	30

As vantagens destes produtos não eram consideráveis e havia o inconveniente de não detonarem em certas condições, ocorrendo uma simples queima, e criando um ambiente favorável para acidentes com ignição da atmosfera. O resultado deste fato, foi a restrição de

suas aplicações apenas para minas consideradas seguras a partir do término da guerra, que representou uma nova fase na evolução deste campo de estudos.

7.1 Conscientização Sobre Condições de Detonação Presentes nas Minas

A conscientização do risco que representa o uso de explosivos nas minas subterrâneas, levou ao estudo mais pormenorizado do assunto, praticamente em três aspectos:

- a) condições de aplicação;
- b) desenvolvimento de produtos mais seguros;
- c) métodos adequados, incluindo a operação de detonação.

Os regulamentos foram se tornando mais rígidos no que se refere a:

- a) procedimento no carregamento dos furos;
- b) tamponamento (tipo de material e espessura);
- c) métodos de iniciação;
- d) condições de ventilação para evitar concentrações críticas de substâncias inflamáveis na atmosfera.

O desenvolvimento dos iniciadores elétricos esteve intimamente relacionado com o aspecto segurança, evitando-se fenômenos de iniciação por ação de chama. A detonação simultânea de várias cargas mostrou-se mais segura e adequada em ambientes perigosos em relação à detonação seqüencial, pois neste caso, a nuvem de poeira formada por consequência da ação da primeira carga, é possível de inflammar-se no momento em que detonam as cargas subseqüentes.

Contudo, o uso de iniciadores com elementos de retardo revela resultados convenientes, aumentando a quantidade de material desmontado que é função da criação de novas faces livres, e facilita o trabalho de desmonte das cargas em seqüência. Atualmente os ele

mentos de retardo constituem uma prática comum, com resultados ex
celentes. As pesquisas passaram então a direcionar-se para estabe
lecer as condições reais de periculosidade para o caso de uso de
retardos. De uma forma geral, pode-se considerar que o risco au
menta devido à abertura de fissuras na rocha, e liberação de nu
vens de poeira nas proximidades dos demais furos ainda não detona
dos. Alguns pesquisadores concluíram, com base em avaliações expe
rimentais, que a ignição somente ocorre quando o intervalo de tem
po entre duas detonações sucessivas está acima de 70 ms (milisegun
dos), e estabeleceram que um tempo de retardo da ordem de 25 ms po
de ser considerado seguro.

Novas regras de segurança foram introduzidas para diminuir o pe
rigo. Foi sugerido que os cartuchos de explosivo fossem envolvidos
com água, ou uma massa porosa misturada com água, de forma que sua
dispersão provocada pela detonação, formaria uma nuvem, que reduzi
ria a probabilidade de ignição. Tentou-se ainda, o tamponamento com
substâncias não combustíveis na forma de pó. Este tampão seria en
tão expelido formando uma nuvem preventiva em suspensão. Cybulski
provou a ineficiência deste método, mostrando que essa nuvem não é
capaz de evitar a ignição. Este tipo de tamponamento tem ainda a
desvantagem de ser lançado para fora do furo com velocidade supe
rior ao tampão à base de argila.

Outra recomendação advinda de Watteyne e Lemaire é a utiliza
ção de um invólucro de papel colocado na extremidade do furo, envol
vendo o tamponamento, e contendo um material não combustível, tal
como:

- a) areia comum;
- b) sais com temperatura de volatilização elevada (por exemplo o
cloreto de sódio);

- c) sais contendo água de cristalização (por exemplo o sulfato de sódio;
- d) sais com reação de decomposição para temperaturas elevadas (por exemplo sulfato de amônio).

Lemaire desenvolveu posteriormente um estojo contendo substâncias inertes, colocado em torno do cartucho de explosivo.

Pesquisas numerosas foram realizadas indicando fatores que influenciam no processo de ignição. Identificou-se pontos relevantes quanto à variações na composição da mistura ar e gás metano. O gás produzido pela carbonização do carvão é mais passível de variações na sua composição; já o gás natural varia em composição de acordo com a sua origem, e apresenta um comportamento diferente do metano puro. Este fato reforça a necessidade de se estabelecer ensaios utilizando um gás com composição constante.

Determinou-se que o pó de carvão apresenta características de ignição variáveis para explosivos diferentes. Para se chegar a resultados que possibilitem comparação, o pó de carvão deve ter as mesmas características e a mesma procedência. Neste caso, utilizando-se o mesmo explosivo, e variando-se as condições de ensaio, pode-se avaliar o grau de ignição de uma determinada mina. Alterações na umidade atmosférica influenciam nos resultados.

Os estudos foram orientados com o objetivo de examinar fatores relevantes, que afetam a precisão e a capacidade de reprodução dos ensaios em galeria.

Os fatores relacionados a seguir foram identificados como relevantes:

- a) a densidade de carregamento do furo: quanto maior a densidade, cresce a facilidade de ignição;
- b) o diâmetro da carga de explosivo: quanto maior o diâmetro, a ignição é facilitada;

- c) a forma e área da superfície da galeria de ensaios: a forma elíptica e superfícies menores facilitam a ignição;
- d) o invólucro da carga de explosivo como por exemplo, papel para finado, papel do tipo pergaminho, papel de estanho etc..Este fator foi pesquisado durante muito tempo.

7.2 Pesquisas Realizadas após a 1ª Guerra Mundial

As pesquisas iniciadas antes da guerra foram retomadas com toda a intensidade a partir de 1918. Novas estações de testes foram construídas, e suas esferas de atividades foram estendidas.

As principais galerias neste período são aquelas apresentadas na Tabela 5.1. Estudou-se novos explosivos em avaliações experimentais, objetivando a conveniência de suas aplicações nas minas. Desenvolveram-se novos métodos para detonação, e caminhos para prevenir ignições envolvendo o metano ou pó de carvão. Iniciou-se uma classificação das minas do ponto de vista da segurança. A fabricação dos explosivos e o desenvolvimento de novas formulações, passaram a ser controlados e avaliados nas galerias oficiais. Os trabalhos intensos deste período utilizando tais galerias, contribuíram de forma decisiva no domínio do risco envolvido em operações com explosivos nas minerações. O principal resultado foi o desenvolvimento de explosivos possuindo um grau elevado de segurança, e o estabelecimento de regras e normas de procedimento que foram se firmando, orientando-se na vasta experiência adquirida ao longo do tempo, de tal forma que o trabalho nas minas de carvão foi se transformando em atividades menos perigosa quando comparadas a diversas atividades correspondentes em outros ramos industriais.

A questão da segurança nas minas quanto ao aspecto ignição passou a ser estudada através do desenvolvimento de novos ramos da ci

ência aplicada. Fundamentalmente, pode-se abordar 3(três) pontos importantes que relacionam-se com problema:

- a) chama de detonação;
- b) efeito das partículas sólidas;
- c) onda de choque.

Algumas conclusões foram obtidas por pesquisadores no assunto conforme descrição breve apresentada a seguir.

7.2.1 Chama de detonação

Hiscock e T.Urbański demonstraram que a chama dos explosivos considerados seguros são pequenas e de baixa intensidade.

Audibert, Payman e Beyling estudaram a chama, detonando explosivos no interior de um cilindro de aço com ou sem tamponamento, e mostraram que um tamponamento de 120 mm, ou mais, é um valor suficiente para extinguir uma chama que seria perceptível através de uma fotografia. Para furos detonados sem tamponamento, os autores observaram que:

- a) para um furo de comprimento definido, com o iniciador instalado na extremidade oposta à entrada do mesmo, a chama decresce com o aumento da carga;
- b) para uma carga constante de explosivo, a chama aumenta com o aumento do comprimento do furo, por exemplo, quando aumenta-se o espaço entre a carga e a boca do furo;
- c) quando o espaço livre entre a carga e a boca do furo é constante, a dimensão da chama independente da extensão da carga;
- d) a chama cresce quando desloca-se o iniciador da entrada para o interior do furo.

Uma relação bem determinada não foi obtida, entre as dimensões

da chama e a capacidade do explosivo em iniciar uma mistura atmosférica inflamável. Beyling estabeleceu que para um iniciador colocado no fundo do furo (procedimento comum em minerações), nenhuma carga na faixa de 0,05 a 0,1 kg, inicia uma mistura gasosa, com o espaço livre entre a carga e a boca do furo situado entre os limites de 0 a 2 m. Foi determinado também que a diminuição do espaço livre, decresce o grau de segurança, ocasionando maior probabilidade de ocorrência de ignição, mesmo que haja diminuição da chama.

Payman descobriu que uma pequena carga de NA tem maior probabilidade em causar ignição, em relação a uma carga de dimensões maiores. Esta conclusão seria compatível com a observação "a". Por outro lado, quando move-se o explosivo para mais próximo da entrada do furo, a chama tende a desaparecer quase completamente, embora, de acordo com Payman, este procedimento aumenta a chance de explosão, contrariamente à observação "a".

Um iniciador instalado no fundo da carga aumenta o risco de ignição. Este fato é atribuído ao aumento da chama, de acordo com a observação "d".

Os resultados contraditórios demonstram que a segurança não pode ser avaliada unicamente em termos da dimensão da chama de detonação.

As imagens obtidas através de câmeras de alta velocidade constituem uma ferramenta importante no estudo das chamas. Vários autores consideram que as observações fornecidas por esta técnica devem ser complementadas com informações sobre posições em determinado momento da onda de choque, e dos produtos em alta temperatura produzidos na explosão. Entretanto, não há dúvida que o exame de uma chama através da técnica de filmagem rápida fornece contribuições importantes para o real entendimento das propriedades dos explosivos, sendo amplamente empregada como instrumento auxiliar pa

ra a determinação da segurança dos explosivos destinados à aplicação em minas.

7.2.2 Efeito das partículas sólidas

Audibert conduziu estudos sobre os produtos da detonação para tipos de tamponamento diferentes e notou, particularmente, o fato de que cargas com tamponamentos insuficientes liberam uma certa quantidade de explosivo na forma de um resíduo constituído de partículas de pequenas dimensões, as quais podem sofrer uma decomposição posterior, de acordo com as condições ambientais presentes (temperatura e pressão ambientes). Caso essas partículas sejam lançadas no espaço onde há presença de misturas inflamáveis, pode levar à condição de ignição. Esta possibilidade da existência de partículas não decompostas do explosivo sendo liberadas na detonação, tem sido motivo de controvérsia entre pesquisadores, contudo a realidade desta ocorrência foi provada inúmeras vezes.

T. Urbański encontrou que uma fatia estreita na periferia de uma carga cilíndrica de NA é espalhada pela explosão da carga, sem detonar. Beyling mostrou que partículas não detonadas de um explosivo à base de NA podem causar ignição, utilizando uma galeria de ensaios para tais experiências.

Existe ainda uma probabilidade de que ocorra uma associação entre fragmentos de rocha, e partículas de explosivo não detonadas. Foi sugerido também que os estilhaços de um iniciador metálico podem causar a ignição. Os estudos fotográficos realizados por Payman provaram que as partículas provenientes de um iniciador com invólucro de cobre, não podem provocar ignição. Estas partículas estão sempre envoltas pelos produtos da detonação e não ultrapassam a onda de choque criada por esses produtos, e, desta maneira, não

entram em contato com a mistura inflamável. Contrariamente, as partículas provenientes de um iniciador com invólucro de alumínio, podem penetrar através da onda de choque, na mistura de ar e gases inflamáveis. Portanto há grande perigo na utilização de iniciadores com invólucros de alumínio, fato este que tem sido freqüentemente confirmado na prática. Além disso, o altíssimo calor de combustão do alumínio, fornece temperaturas elevadas, e constitui fator tan gível em aumentar a probabilidade de ignição.

7.2.3 Onda de choque

Considerações teóricas iniciais sobre o fenômeno, levantaram a possibilidade de ocorrências de ignição, mesmo nos casos em que a detonação não era acompanhada por uma chama quente e extensa, embora não houvesse ainda uma comprovação direta deste fato. Em pouco tempo concluiu-se que uma mistura atmosférica com 6,5% de metano pode, por exemplo, iniciar sob a ação de uma compressão mecânica rápida atingindo o valor de 5471550 Pa (54 atm).

Perrott verificou fotograficamente a ignição de regiões ainda não atingidas pela chama de detonação, e que leva à consideração da probabilidade real de ocorrer ignição ocasionada por onda de choque viajando para locais circundantes além da chama.

Payman mostrou a validade substancial desta observação. Utilizando um método fotográfico especial, ele concluiu que a onda de detonação tem a mesma direção dos produtos gasosos, quando o iniciador é situado no fundo do furo. Com este tipo de arranjo, o lançamento dos gases para além do furo é mais intenso, a velocidade da onda de choque é maior, e a probabilidade de ignição aumenta. Se o iniciador é colocado na posição normal, isto é, próximo do tamponamento, a direção da onda de detonação é contrária à direção de lan

çamento dos produtos gasosos. Os gases formados por último formam um "conjunto tampão" em torno do iniciador, impedindo a ação da on da de choque, e reduzindo a probabilidade de ignição.

As investigações com relação à onda de choque, como parte do pro blema da segurança, atraiu atenção especial para a velocidade de detonação dos explosivos como um fator fundamental. As observações preliminares de que os explosivos para serem utilizados na presen ça de atmosferas inflamáveis, devem ser mais fracos e com brisân cia menor, foi portanto confirmado. A razão pela qual as cargas de maior diâmetro são mais perigosas, também tornou-se claro à luz de novas pesquisas. Este fato deve-se à alta taxa de velocidade de de tonação das cargas com diâmetro elevado.

CAPÍTULO 8

APERFEIÇOAMENTOS EXPERIMENTAIS E CONSIDERAÇÕES RELACIONADAS COM
A SEGURANÇA DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS

8 - APERFEIÇOAMENTOS EXPERIMENTAIS E CONSIDERAÇÕES RELACIONADAS COM A SEGURANÇA DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS

Este capítulo segue a orientação básica da obra de T. Urban̄ski, complementado com o autor S. Fordhan, "High Explosives and prope_{llants}", e cujo objetivo é apresentar aspectos quanto ao aperfei_{çoamento} dos ensaios em galeria, alguns resultados obtidos quanto a parâmetros dos explosivos, e considerações sobre fenômenos de de_{flagração} e grau de explosividade de pó de carvão e pó de enxofre.

Através da realização de um número elevado de ensaios em gale_{ria} foi sendo estabelecido alguns parâmetros, que delineiam as ca_{racterísticas} mais adequadas para os explosivos permissíveis. A u_{tilização} segura dos explosivos em ambientes subterrâneos situou inicialmente a velocidade de detonação em torno de 2000 m/s para uma determinada densidade, e expansão em bloco de chumbo inferior a $200 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (200 cm^3).

Em 1924 uma comissão na Alemanha estabeleceu uma expansão em bloco de $235 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ (235 cm^3), para uma temperatura de 288°K (15°C), como o valor máximo admissível para os explosivos utiliza_{das} em minas de carvão. Atualmente este valor é considerado eleva_{do}.

Dubnov postulou as causas da explosibilidade do gás metano por ação de explosivos. A probabilidade de ocorrência da ignição da mistura depende da:

- a) o tempo (t_c) decorrente antes dos ingredientes combustíveis a_{tingirem} a concentração capaz de sofrer o fenômeno;
- b) período de indução (t_i), necessário para promover a ignição da mistura, e que depende da temperatura existente.

Após o tempo t_c , a mistura gasosa tende a apresentar um decrés_{cimo} de concentração dos ingredientes combustíveis, enquanto a tem

peratura da mistura também decresce. A condição segura acontece quanto $t_i > t_c$.

O conceito de "carga limite segura", foi considerado um fator fundamental para os explosivos permissíveis. Recentemente faz-se necessário revisões nesta consideração. As investigações de Cybulski demonstram que a espessura do leito de argila no tamponamento é um fator crítico no aspecto segurança, e é pouco afetado pelo tipo de explosivo e a carga utilizada. Desta maneira a carga limite parece não representar fator relevante, sendo que o tamponamento apresenta em si, alta significância.

Apresenta-se na Figura 8.1, o gráfico com a relação entre a carga limite (valor que não induz ignição de uma mistura ar e gás metano) e a força relativa de uma gelatina de acordo com investigações na Inglaterra, conduzidos por J.Taylor e Gay, Titman e Wilde, para duas galerias com 3,048 m (10 pés) e 4,267 m (14 pés) de diâmetro respectivamente, e ambas com 2,743 m (9 pés) de comprimento, com iniciação inversa (no fundo do furo do morteiro). A Figura 8.2 é um gráfico que apresenta resultados de pesquisas da carga limite em função da força relativa para uma gelatina de desmonte nas situações de iniciação direta (na boca do furo do morteiro), e iniciação inversa, de acordo com J.Taylor e Gay.

Estas relações entre carga limite e força relativa é comparável apenas para explosivos do mesmo tipo, ou seja, amoniacaís de mesma consistência, gelatinas, semigelatinas, lamas etc... O parâmetro força relaciona-se com composição e consistência, e a limitação da velocidade de detonação também constitui fator fundamental.

J.Taylor, pesquisou alguns resultados experimentais que descreve-se a seguir.

Um explosivo, gelatinoso denominado "Polar Ajax" foi detonado de maneira usual, utilizando-se um morteiro de uma galeria de ensaios,

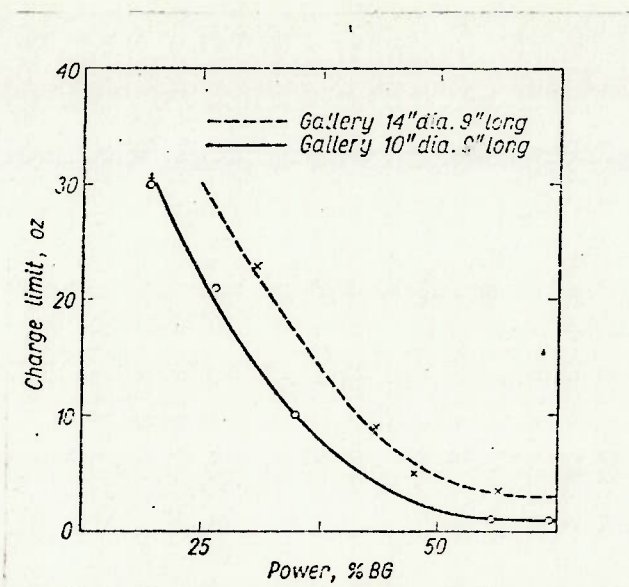


Figura 8.1 Gráfico apresentando a relação entre a carga limite e a força relativa de uma gelatina de acordo com J. Taylor e Gay, Titman e Wilde, para duas galerias com diâmetros diferentes (Inglaterra).

Os termos e símbolos utilizados significam:

- "Charge limit" - carga limite; na unidade, 10 oz = 0,2835 kg
- "Power" - força relativa da gelatina em porcentagem(%)
- "Linha Tracejada" -- ensaios em galeria com 4,267 m (14 pés) de diâmetro e 2,743 m (9 pés) de comprimento
- "Linha Cheia" - ensaios em galeria com 3,048 m (10 pés) de diâmetro e 2,743 m (9 pés) de comprimento.

e para duas velocidades de detonação: 2400 m/s com iniciação comum, e 4800 m/s com o explosivo preparado com reforçadores da Trotil. A iniciação foi a partir do fundo do furo (inversa). Encontraram-se as cargas limites de 0,397 kg (14 oz) a 0,454 kg (16 oz) e 0,284 kg (10 oz) a 0,340 kg (12 oz). Esta diferença pode ser considerada desprezível. Outros ensaios utilizaram um TNT com velocidades de 4100 m/s e 1680 m/s que comportaram-se similarmente. Suas cargas limites foram 0,057 kg (2 oz) a 0,113 kg (4 oz).

J. Taylor conduziu outros experimentos em galeria com a detonação de cargas em "suspensão livre", que, como o nome indica, o ex

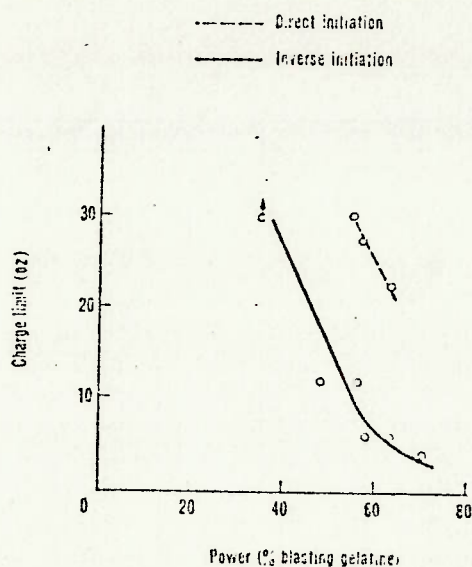


Figura 8.2 Gráfico apresentando a relação entre a carga limite e a força relativa de uma gelatina, de acordo com J. Taylor e Gay (Inglaterra).

Os termos e símbolos utilizados significam:

- "Charge limit" - carga limite; na unidade, 10 oz = 0,2835 kg
- "Power (% blasting gelatine)" - força relativa da gelatina em porcentagem (%)
- "Linha Tracejada" - iniciação direta
- "Linha Cheia" - iniciação indireta.

plosivo é colocado suspenso no interior da câmara carregada com uma mistura contendo 9% de metano no ar (sem utilização de mortei ro). A Figura 8.3 apresenta um esquema do ensaio.

A relação entre a carga limite e a velocidade de detonação é claramente caracterizada para produtos com composição similares. Os resultados contidos na Figura 8.4, são gráficos da velocidade de detonação em função da carga limite para 4 (quatro) explosivos diferentes.

Outro pesquisador, Murata, também chegou à mesma conclusão. Se a detonação for direta, as condições se assemelham ao experimento em "suspensão livre" e a velocidade de detonação tem um efeito re

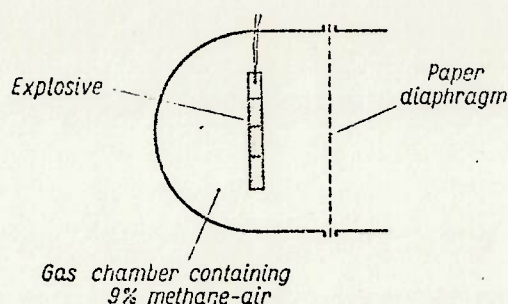


Figura 8.3 Diagrama do ensaio de detonação do explosivo em suspensão livre de acordo com J.Taylor e Gay (Inglaterra).

Os termos utilizados significam:

- "Explosive" - carga de explosivo a ser detonada.
- "Paper diaphragm" - vedação com diafragma de papel para formação da câmara explosiva.
- "Gas chamber Containing 9% methane-air" - câmara explosiva contendo mistura ar e metano (9% de concentração).

levante sobre a carga limite, isto é, quanto maior a velocidade, menor é a carga. A situação de carga livre e suspensa não ocorre usualmente nas condições práticas, contudo, há situações em que a carga é detonada em contato com fendas carregadas com metano cuja situação se assemelha ao ensaio apresentado.

As experiências tem demonstrado que o lançamento de produtos da detonação na direção perpendicular ao eixo da carga é mais perigosa do que o lançamento no sentido longitudinal do eixo. Payman, Wheeler, J.Taylor e Hancock são estudiosos que apresentam conclusões neste sentido. Um morteiro especial foi desenvolvido, designado aqui por morteiro de tiro em ângulo, que permite determinar os efeitos deste fenômeno. A Figura 8.5 apresenta um diagrama deste dispositivo.

A figura corresponde ao equipamento utilizado na estação de ensaios da Alemanha em "Durtmond-Derne". Há uma placa de aço para e

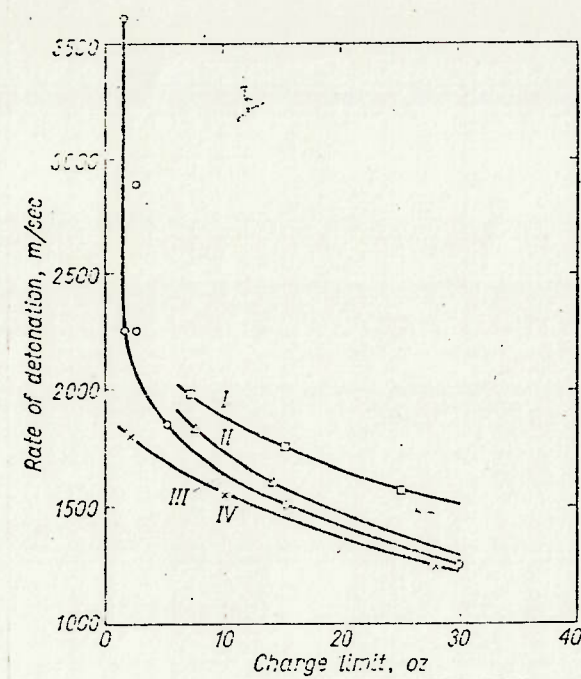


Figura 8.4 Gráfico de relação entre a velocidade de detonação e a carga limite, no ensaio de detonação de explosivos em suspensão livre de acordo com J. Taylor e Gay (Inglaterra).

Os termos e símbolos utilizados significam:

"rate of detonation" - velocidade de detonação em m/s.

"charge limit" - carga limite; na unidade, 10 oz = 0,2835 kg

I - explosivo sem a presença de sais refrigerantes.

II - explosivo contendo 10% de cloreto de sódio.

III - explosivo contendo 50% de cloreto de sódio.

IV - explosivo à base de nitrato de sódio.

feito de reflexão dos produtos da detonação, que encontra-se disposta ao longo do morteiro. O ângulo de reflexão desses produtos depende do ângulo do morteiro em relação à placa de aço. O ângulo α pode ser menor ou igual a 90° . A reflexão dos produtos da detonação na placa, ocasiona uma elevação violenta de temperatura, devido à compressão adiabática dos gases. Este tipo de ensaio simula condições da existência de fraturas, ou espaços livres alinhados com a

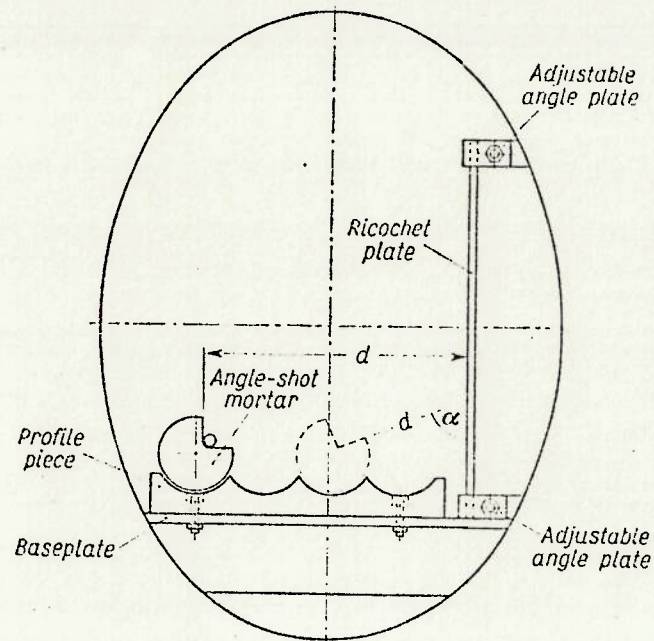


Figura 8.5 Diagrama de um morteiro de tiro em ângulo para ensaios em galeria em "Dortmund-Derne" (Alemanha) de acordo com J.Taylor e Gay.

Os termos e símbolos utilizados significam:

- "Adjustable angle plate" - dispositivos que permitem o ajuste do ângulo α .
- "Ricochet plate" - chapa de aço para reflexão dos elementos oriundos da detonação.
- "Angle-shot mortar" - ângulo de tiro do morteiro.
- "Profile piece" - dispositivo de apoio do morteiro.
- "Base plate" - base de sustentação do dispositivo de apoio.
- d - distância entre a base do corte da fenda do morteiro e a chapa de reflexão.
- α - ângulo entre a chapa de reflexão e a base do corte da fenda do morteiro.

carga de explosivo e contendo misturas inflamáveis. Vários países vem utilizando-se deste método citando-se a Alemanha, a Bélgica e o Japão (a Figura 5.7 apresentada no Capítulo 5 ilustra a utilização de um morteiro deste tipo).

Na Polônia utiliza-se um sistema que trabalha com o mesmo princípio. Trata-se do morteiro com fenda horizontal apresentado na Figura 8.6.

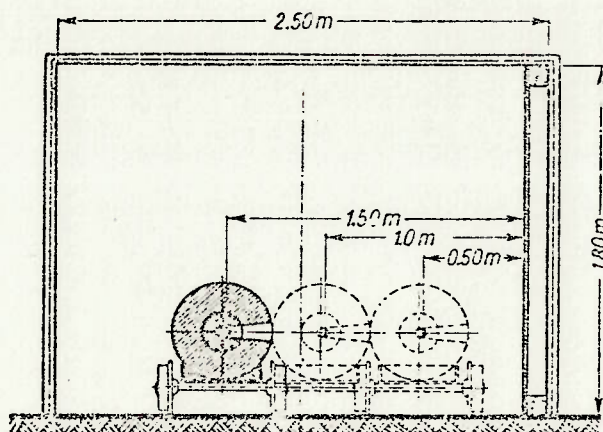


Figura 8.6 Diagrama de um morteiro com fenda horizontal utilizado na galeria de "Mikollow" (Polônia).

Este equipamento possui uma abertura horizontal ao longo do sentido longitudinal, e vem sendo utilizado na galeria de "Mikolow" de seção retangular, na Polônia.

Os estudos conduzidos por Cybulski, esclarecem que o rigor destes ensaios é aumentado através do efeito prolongado da temperatura elevada sobre a nuvem de pó de carvão. O primeiro estágio consiste na liberação de material volátil existente no pó de carvão, e numa etapa posterior, há a ignição. Este estado é atingido com maior facilidade através da detonação simultânea de vários furos.

Os resultados obtidos com a utilização dos morteiros de tiro em ângulo são mais próximos das condições reais de trabalho em rela

ção ao equipamento clássico. Cybulski considera portanto, um procedimento mais confiável.

Na Inglaterra há ensaios denominados "Break 1", "Break 2", e "Break 3", que simulam a existência de fendas ao longo da carga contendo gases inflamáveis. A condição mais severa acontece no ensaio "Break 2" que consiste da colocação do explosivo entre duas placas pesadas de aço distanciadas de 50,8 mm (2 pol) ou 152,4 mm (6 pol) conforme a Figura 8.7.

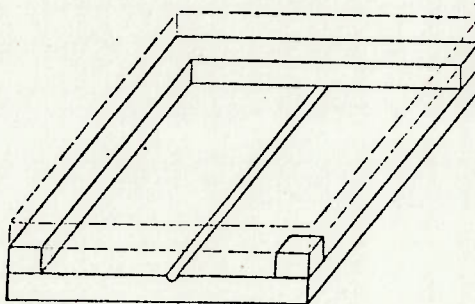


Figura 8.7 Diagrama de um ensaio de simulação de fenda conhecido por "Break 2" na Inglaterra.

Detalhe: A posição da chapa superior é apresentada pelas linhas tracejadas.

A galeria de ensaio é alimentada com metano, atingindo concentração de 9% e, o explosivo é iniciado por um iniciador com cápsula de cobre. A ignição é observada visualmente, e não há confinamento da carga.

Na seqüência comenta-se aspectos de outra forma de risco de ignição, através de fenômenos de deflagração.

8.1 A Deflagração dos Explosivos nas Minas Subterrâneas

A longa experiência adquirida na utilização dos explosivos nas

minas, demonstra que a ocorrência de deflagração é comum, sob de terminadas condições, e para certos produtos. Nestes casos há um atraso na detonação de alguns furos e, este fato é identificado i mediatamente pelo efeito acústico diferente do normal. Após um de terminado período, a pressão dos gases no furo aumenta por efeito da combustão, e o tamponamento é lançado produzindo um som reconhe cível e semelhante ao tiro normal.

O processo de deflagração pode ser diferente, de acordo com as condições presentes. Contudo, sempre cria um perigo enorme de fenô menos de ignição, já que forma-se chama de longa duração e de di mensões extensas. Além disso, o explosivo não realiza trabalho nor mal de desmonte, mas apenas o resultado insignificante de lançamen to do tamponamento. Portanto, o calor de decomposição do explosivo não é convertido em trabalho, e a temperatura da chama de deflagra ção é muito elevado, aumentando o perigo.

Desde há muito tempo sabe-se que inúmeras dinamites, e produtos a base de cloratos ou percloratos são particularmente propensos a apresentarem deflagração. Esta é uma das razões pela qual, os ex plosivos à base de cloratos e percloratos, foram afastados da apli cação em minas com risco de ignição pela maioria dos países. Os ex plosivos à base de NA apresentam o fenômeno mais raramente, e são reconhecidamente mais seguros em relação aos anteriores.

Cybulski conduziu os primeiros estudos sistemáticos que elucidam as condições sob as quais os explosivos, particularmente os a moniacais, podem apresentar deflagração. Suas pesquisas indicam que a existência de misturas com pó de carvão nas vizinhanças do ponto de detonação, é um fator relevante. Neste caso, a sensibilidade do produto é reduzida mas há tendência de ocorrer queima. Os explosi vos à base de NA são detonados com facilidade, mas deflagram com dificuldade. Claramente esta é uma grande vantagem, contudo, quan

do misturados com pó de carvão, eles podem ter comportamento deflagrante. A mistura com pó de carvão pode ser resultado de um carregamento incorreto do furo, e da negligência na limpeza de furo antes do carregamento. O cuidado quanto a estes aspectos, promovendo-se um carregamento correto associado ao uso de explosivos à base de NA, são uma garantia suficiente para a prevenção de ocorrência de tiros retardados com deflagração.

Cybulski concluiu que a penetração do pó de carvão no explosivo próximo do iniciador, constitui o caso mais perigoso criando condições desfavoráveis. Os explosivos amoniacaais contendo NG e cloratos são mais suscetíveis ao evento do que aqueles que contêm apenas NA.

Quando ocorre uma falha no furo, há grande perigo de deflagração da carga ainda presente. Os produtos formados com alta temperatura atuam sobre o explosivo não detonado, podendo deflagrar a carga remanescente. Uma falha parcial pode ter várias causas. Por exemplo, o caso de contaminação já citado. A detonação incompleta de cartuchos endurecidos de NA ocorre com frequência, bem como falhas em explosivos úmidos. Há ainda a detonação dupla caracterizando uma iniciação normal, deflagração, e novamente detonação. Este fenômeno é comum em produtos nitroglicerinados.

Os resultados dessas pesquisas são fundamentais no sentido de delinear os explosivos adequados a serem utilizados em ambiente de alto risco.

Na Inglaterra idealizou-se ensaios para simular o efeito de furos detonados com emissão de matéria no espaço circundante. Cargas de pequenas dimensões são detonadas de uma posição suspensa em presença de ar e gás metano, entre duas chapas paralelas de 50,8 mm (2 pol) a 101,6 mm (4 pol) de espessura. Estes dispositivos correspondem aos ensaios tipo "break" (simulação de fenda), já citados,

e a Figura 8.8 apresenta uma ilustração correspondente, desenvolvido por Shepherd e Grimshaw.

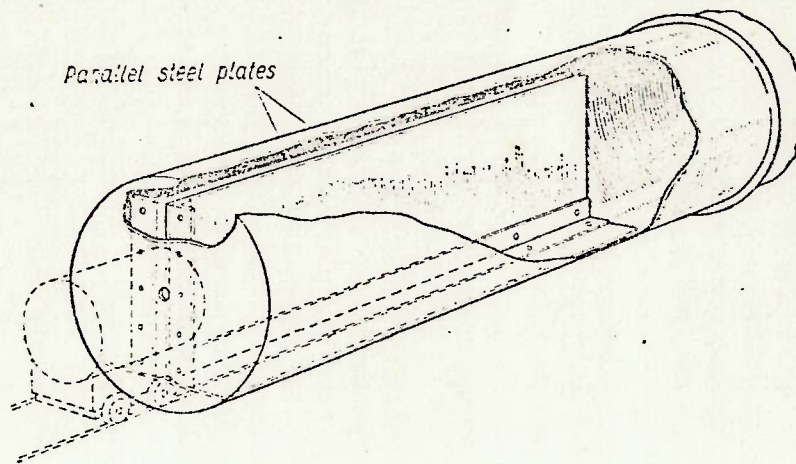


Figura 8.8 Diagrama de uma galeria para ensaios tipo "Break", para simulação de fendas, de acordo com J. Taylor e Gay (Inglaterra).

O termo utilizado significa:

"Parallel steel plates" - chapas de aço paralelas entre si.

8.2 Comentários Sobre a Explosividade do Pó de Carvão e Pó de Enxofre

O conhecimento das condições que estabelecem a explosão do pó de carvão é importante, com a finalidade de desenvolver métodos para preveni-lo. Estudos extensos, vem sendo realizados nos principais países produtores de carvão. Na Polônia, Cybulski vem pesquisando o problema desde 1925, utilizando uma galeria com 200 m de comprimento e outras galerias menores com 44 m e 100 m de comprimento. Tem-se conhecimento de pesquisas recentes no Japão, com início em 1983 através do "National Research Institute for Pollution and

Resources" em colaboração com o governo da China para estudo de métodos preventivos da propagação e ignição de atmosferas contendo pó de carvão chinês. Tais estudos utilizam uma galeria experimental com 900 m de comprimento (Figura 5.8 apresentada no Capítulo 5).

Cybulski estabeleceu uma interrelação estreita entre a explosividade do pó de carvão, e a área da superfície específica do pó. Demonstrou que o pó muito fino contém uma proporção mais elevada de materiais voláteis do que uma atmosfera média. Este fato aumenta o perigo criado pela parte fina do pó de carvão. Concluiu ainda que esta parcela mais fina pode explodir, mesmo quando contém menos que 12% de matéria volátil combustível. A presença de uma quantidade significativa de água no pó de carvão pode ocasionar uma explosão, mesmo quando isento de material volátil. Este fato indica o particular perigo existente na própria natureza do pó. Cybulski demonstrou que, em condições desfavoráveis, o pó de carvão deve conter no mínimo 95% de material não combustível, para evitar o risco de ignição. Esta condição pode ser obtida, misturando-se pó de rocha de natureza inerte.

Citou-se anteriormente que o pó do enxofre é passível de apresentar explosões, e que o perigo é maior em relação ao pó de carvão, devido à baixa temperatura de ignição do primeiro.

Dubnov concluiu que 0,1 kg de uma carga de um explosivo russo "Ammonit nº 1" e "Ammonit nº 8" iniciam o pó de enxofre. Nas mesmas condições e utilizando os mesmos explosivos não há ignição de uma mistura ar e gás metano, mesmo com quantidades de 0,4 kg a 0,5-0,65 kg respectivamente aos produtos utilizados. Nas minas de enxofre é estritamente necessário a aplicação de explosivos com baixa temperatura de detonação.

CAPÍTULO 9

COMPONENTES BÁSICOS DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS

9-COMPONENTES BÁSICOS DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS

As investigações no campo dos explosivos permissíveis permitiu que se estabeleça regras que possibilitem maior grau de segurança, e máxima eficiência em termos de trabalho a ser realizado.

Segue algumas considerações importantes quanto as composições destes produtos, de acordo com a obra de T. Urbanski.

9.1 Componentes Básicos

Destaca-se 3(três) componentes principais:

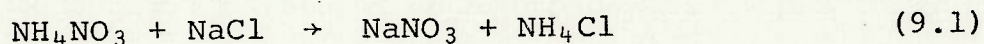
- a) nitratos;
- b) percloratos;
- c) cloratos.

Descreve-se algumas características destes componentes.

9.1.1 Nitratos

O principal representante deste grupo é o NA. Em alguns países como a Inglaterra, utiliza-se a substância "Acid Magenta" que inibe a transformação da estrutura cristalina do NA em outra forma na temperatura de 305°K (32°C). Substâncias que reduzem a higroscopicidade são constantemente acrescentadas ao NA, exemplificando-se com resinas de silicone e carboximetilcelulose.

Nas misturas de NA com cloreto de sódio há possibilidade da formação de substâncias mais estáveis com a reação seguinte:



Esta reação é lenta para umidades inferiores a 1%. Para valores superiores a este, a reação se completa em 3 a 6 meses, e é acompanhada por uma diminuição na força do explosivo. A adição de absorventes de umidade inibem esta reação.

Outros nitratos são utilizados, tais como os nitratos de sódio, bário e potássio. Este último é proibido na Alemanha desde 1925, quando constatou-se que sua presença pode causar ignição em minas. Estes produtos são bem menos importantes, e participam em pequenas quantidades.

Em algumas misturas para explosivos de alta segurança, houve recomendação no sentido de utilizar-se nitrato de sódio com cloreto de amônio, ao invés de NA com cloreto de sódio, pois a primeira mistura é mais estável. Estas composições são aplicadas na França, Bélgica, Alemanha e Inglaterra. Entretanto há problemas quanto a formação de produtos gasosos mais persistentes e inconvenientes. O sulfato de cálcio suprime tais formações.

Murata demonstrou que a adição de pequena porcentagem de nitratos de sódio e potássio, aumentam a segurança.

9.1.2 Percloratos

Os percloratos foram mais utilizados temporariamente durante a I Guerra Mundial. Sua presença aumenta a sensibilidade à detonação dos explosivos amoniacais e, atualmente são utilizados como ingredientes na Bélgica, França e Japão.

9.1.3 Cloratos

Os cloratos foram pouco utilizados. Sua aplicação acentua a possibilidade de deflagração, e não devem ser misturados com sais de

amônio devido à formação de clorato de amônio, substância altamente instável. Atualmente seu uso é praticamente proibido.

9.2 Ingredientes Ativos e Combustíveis

Todos os explosivos amoniacais contêm sais não explosivos (por exemplo cloretos de sódio e potássio) e devem incluir pelo menos 4% de NG para aumentar a sensibilidade. Quantidades pequenas de NG, entre 6 a 8%, não requerem gelatinização com NC. Basta introduzir uma certa quantidade de serragem (acima de 2%) para absorver a NG e evitar a exudação, aumentando também a estabilidade química.

Se o conteúdo de NG estiver acima de 10%, o explosivo é normalmente chamado dinamite, e há necessidade de gelatinizar a NG, conferindo-lhe consistência plástica.

A adição de alumínio não é recomendável nos explosivos permissíveis.

A presença de nitrocompostos como o TNT é comum, e alguns explosivos contêm parafina para reduzir a higroscopicidade do NA.

9.3 Balanço de Oxigênio e Influências do Tamponamento e dos Tipos de Minério na Formação de Gases Tóxicos

A obtenção de um balanço de oxigênio (BO) adequado da mistura que compõe o explosivo é uma questão de alta importância. Os explosivos modernos devem apresentar BO próximo de zero, ou ligeiramente superior, sem esquecer que neste caso há formação de vapores nitrosos altamente tóxicos.

De acordo com normas soviéticas, a concentração de monóxido de carbono abaixo de 0,00025% é admissível em minas subterrâneas, após ventilação da região submetida ao desmonte. Antes desta operação e

imediatamente após ao fogo, o conteúdo de CO não deve exceder 0,02%. O aumento da umidade cresce o teor de produtos gasosos de acordo com pesquisas russas.

A Tabela 9.1 apresenta resultados de formação de gases tóxicos para 4 (quatro) explosivos russos.

Tabela 9.1 Composição de produtos gasosos de explosão para explosivos russos com BO diferentes.

Explosivo	Balanço de Oxigênio (%)	Conteúdo de Gases Tóxicos (m ³ por kg) de Explosivos	
		Monóxido de Carbono	Óxidos Nitrosos
2T Ammonit	+ 9,0	0,0150	0,0251
Nº 1 Dinaftalit	+ 0,6	0,0070	0,0073
T Ammonit	- 1,0	0,0075	0,0062
Dynamon	- 9,8	0,0956	0,0065

Outros fatores são relevantes no BO incluindo-se:

- a) densidade de carregamento: quanto maior a densidade, menor a quantidade de vapores nitrosos;
- b) diâmetro do cartucho: quanto maior o diâmetro, favorece a redução das quantidades de monóxido de carbono e vapores nitrosos.

Cita-se como exemplo uma dinamite não amoniacal com 62% de força relativa. Para cartuchos com 30 mm de diâmetro forma-se 0,0085 m³/kg de monóxido de carbono, e 0,0042 m³/kg de óxidos nitrosos. Para cartuchos com 20 mm de diâmetro os valores respectivos são 0,0090 m³/kg e 0,0125 m³/kg.

Cybulski, Assonov e Rossi encontraram resultados que confirmam o aumento na quantidade de monóxido de carbono para cartuchos de papel saturados com parafina. Assonov e Rossi consideram que explosivos com 0,002 kg de papel por 0,1 kg do produto, devem conter me

nos que 0,0025 kg de parafina. Nesta proporção formou-se 0,0264 m³/kg de monóxido e 0,0377 m³/kg. de óxidos nitrosos. Se o conteúdo de parafina subir para 0,004 kg, forma-se respectivamente 0,0295 m³/kg e 0,0597 m³/kg. O papel parafina reduz ainda o grau de segurança quanto à ignição do metano (de acordo com Taffanel). Suas pesquisas foram conduzidas com produtos contendo +13% e + 18% de BO. Este fenômeno ocorre apenas com explosivos que apresentam BO muito positivo. De acordo com Murata a Figura 9.1 apresenta um gráfico que demonstra este fato. Se o explosivo apresentar BO ligeiramente positivo a parafina aumenta o grau de segurança.

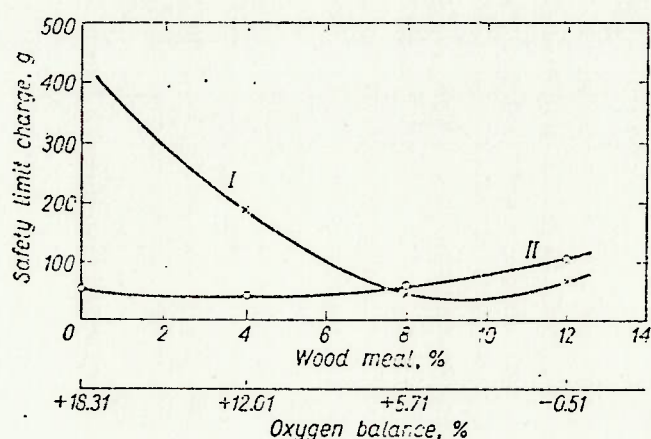


Figura 9.1 Gráfico sobre o efeito do papel parafinado sobre a carga limite de segurança em função do BO, de acordo com Murata (Japão).

Os termos e símbolos utilizados significam:

"Safety limit charge" - carga limite de segurança; Na unidade, 100 g = 0,1 kg.

"Oxygen balance" - balanço de oxigênio (%).

"Wood meal" - pó de serragem (%).

I - cartucho contendo apenas papel.

II - cartucho contendo papel parafinado.

Outro fator relevante quanto a formação de gases tóxicos é o tamponamento. Se o seu comprimento ocupar pelo menos 1/3 de comprimento total do furo, previne-se a formação dos mesmos. Experimentos na USRR demonstraram que há relação entre os gases tóxicos formados e a natureza do minério, conforme apresentado por Assonov e Rossi nos resultados que compõe a Tabela 9.2.

Tabela 9.2 Quantidade de óxidos tóxicos formados conforme a natureza do minério.

Explosivo	Carregamento			
	Carvão		Minério de Ferro	
	Monóxido de Carbono (m ³ /kg)	Óxidos Nitrosos (m ³ /kg)	Monóxido de Carbono (m ³ /kg)	Óxidos Nitrosos (m ³ /kg)
2 Ammonit	0,0407	0,0298	0,0047	0,0079
62% Dynamit	0,0543	0,0048	0,0033	0,0080

9.4 Ação de Ingredientes Inertes

O conhecimento adquirido sobre o comportamento dos explosivos permite concluir que os cloretos de sódio e potássio aumentam o grau de segurança quanto ao risco de ignição.

Dubnov realizou estudos deste aspecto em galeria para explosivos permissíveis. Utilizou uma composição em que 90% era composto de amatol (80% de NA e 20% de TNT), e 10% de vários sais. O morteiro foi carregado com uma carga de 0,2 kg, sem tamponamento, e a atmosfera contendo 8 a 10% de gás metano. Determinou então, o número de ignição observadas, conforme resultados inseridos na Tabela 9.3.

Estes resultados demonstram que o calor específico elevado não está relacionado com a inibição da ignição (por exemplo o cloreto de potássio).

Tabela 9.3 Influência de sais inertes no número de ignições, em galeria de ensaio.

Sais	Calor Específico (kJ/kg ^o K)	Ignição do Metano (%)
KF	0,837	0
KH ₂ PO ₄	0,871	20
KCl	0,678	40
K ₂ SO ₄	0,745	40
KNO ₃	0,925	60
NaCl	0,862	60
Na ₂ CO ₃	1,143	70
CaF ₂	0,900	80
CaCO ₃	0,791	100
NH ₄ Cl	1,520	100
Pb (OOCH ₃) ₂	0,561	100

Dubnov conduziu estudos que demonstram a influência dos sais inertes no tempo de indução da ignição em função da temperatura, provando que o cloreto de potássio é mais eficiente que o cloreto de sódio, neste aspecto. Murata confirma este fato e conclui ainda que o melhor resultado em termos de segurança é obtido com pequenas porcentagens de nitratos de sódio e potássio. Outros resultados obtidos por Dubnov concluem que o cloreto de amônio atua como "agente refrigerador" nos explosivos para minas de enxofre, e estabelece que a eficiência do sal como agente inibidor aumenta com a diminuição da dimensão das partículas.

Outros valores obtidos por Dubnov e apresentados na Tabela 9.4 relacionam a carga limite, força relativa, calor de explosão e temperatura de explosão, para os cloretos de sódio e potássio utilizando um explosivo contendo NA e TNT na proporção 80:20.

Tabela 9.4 Carga limite, força relativa, calor de explosão e temperatura de explosão em função do conteúdo presente dos cloretos de sódio e potássio para um Amatol na proporção 80:20 (NA e TNT).

Conteúdo de Sais Inertes (%)	Carga Limite (kg)		Expansão em Bloco de Chumbo ($10^{-6}m^3$)		Calor de Expansão (kJ/kg)		Temperatura Calculada ($^{\circ}K$)	
	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl	NaCl	KCl
10	0,10	0,15	340	342	3420	3538	2373	2393
15	0,20	0,25	296	298	3119	3240	2313	2343
20	0,35	0,45	272	279	2818	2943	2253	2296
25	0,45	0,55	245	254	2512	2646	2193	2248
30	0,55	0,65	214	226	2198	2344	2133	2199

As composições contendo cloreto de potássio tem valores mais e levados do calor e temperatura de explosão. Contudo esta substância é mais eficiente como agente inibidor de ignição. Murata utilizando um explosivo contendo 8% de NG obteve resultados semelhantes.

A utilização de invólucros adequados e que aumentam o grau de segurança, vem sendo pesquisados desde 1914 por Lemaire. As primeiras recomendações indicam areia fina, sais contendo água de cristalização (por exemplo o sulfato de sódio), sais com alta temperatura de volatilização (cloreto de sódio, fluoreto de sódio e outros), e sais com temperatura de decomposição elevada (cloreto de amônio).

Este fator é importante, e alguns experimentos demonstram que uma carga com 0,8 kg de uma gelatina de desmonte, não causa ignição em invólucro com cloreto e fluoreto de sódio. Entretanto, 0,1 kg do mesmo explosivo inicia misturas inflamáveis quando detonado sem o invólucro citado.

Cita-se o exemplo da Bélgica que, a partir de 1930, passou a utilizar invólucros com as seguintes especificações:

- a) espessura do invólucro - 3 mm,
- b) composição - 25% de um aglutinante (usualmente sulfato de cálcio ou argila) e 75% de sais, sendo fluoreto de sódio ou cálcio, ou cloreto de sódio contendo pelo menos 3% de fluoreto de sódio.

O peso total do invólucro era de 0,065 kg para 0,100 kg de explosivo. Com o tempo a espessura do invólucro aumentou para 5 mm.

Em 1933, outros países adotaram invólucros especiais. Na URSS utilizou-se inicialmente, dispositivos com 9 mm de espessura. De acordo com a Inglaterra, 4 (quatro) grupos de substâncias são importantes:

- a) substâncias que previnem a ignição. Exemplo: cloreto de potássio;
- b) substâncias refrigerantes com alta condutividade térmica. Exemplo: limalha de ferro;
- c) substâncias que formam gases não combustíveis que envolvem a explosão. Exemplo: carbonatos de sódio e hidrogênio;
- d) substâncias redutoras que combinam com o oxigênio da atmosfera. Exemplo: hidrosulfeto de sódio.

A utilização destes ingredientes nos invólucros aumenta o valor da carga limite.

O uso de invólucros diminuí ligeiramente a força de um explosivo mas não reduz a sua sensibilidade, e aumenta consideravelmente o grau de segurança quanto à ignição. Um dos inconvenientes constatados foi a migração do material por ação mecânica em furos estreitos, podendo influir na capacidade de transmissão da detonação. Neste sentido houve necessidade de desenvolver-se invólucros rígidos, e cada país encontrou suas próprias soluções. Cita-se o caso da Inglaterra que idealizou cargas em que o material inerte era diretamente e uniformemente incorporado ao explosivo. Estes produtos foram batizados com a sigla "Eq.S."

A Alemanha e a Rússia desenvolveram "invólucros ativos" constituídos de NG e sais refrigerantes, que participavam da reação sem enfraquecer a carga, ou causar problemas de transmissão da detonação.

Na Alemanha esses invólucros consistiram de 12 a 15% de NG, 33 a 35% de cloreto de sódio, e 50 a 55% de carbonatos de sódio e hidrogênio. Cada cartucho continha 0,07 kg de explosivo para 0,05 kg de invólucro.

Recentemente Boucard e Deffet tem examinado a ação de compostos orgânicos halogenados tais como o tetracloreto de carbono, hexacloreto, entre outros.

9.4.1 Agentes inertes neutralizantes

A função destas substâncias é neutralizar componentes indesejáveis. No caso do NA com NG, há sempre pequenas quantidades de ácido nítrico livre. Costuma-se utilizar bases insolúveis como os carbonatos de cálcio e magnésio. Óxidos de ferro também são utilizados.

Nos explosivos contendo de 4 a 8% de NG, a adição de serragem fornece estabilidade adequada.

No caso de ser necessário reduzir a densidade, pode-se utilizar de 6 a 12% de serragem ou fibras vegetais (celulose), que fornece valores de até $0,7 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ ($0,7 \text{ g/cm}^3$) e aumenta a sensibilidade do explosivo.

Na URSS utiliza-se um cartucho contendo hidróxido de cálcio que reduz a geração de gases ácidos (CO_2 e NO_2) em 10 a 20%. A adição de água no tamponamento produz efeito similar.

O sulfato de cálcio é um ingrediente importante para melhorar a composição de explosivos, sendo utilizado na Inglaterra.

O sulfato de bário apresenta a propriedade de sensibilizar a NG gelatinizada imersa em água, e permite obter velocidades de detonação até 6000 m/s em condições submersas. Sua aplicação é voltada para explosões sísmicas de grande profundidade, e não se tem informação sobre sua utilização para os explosivos permissíveis.

CAPÍTULO 10

AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS EM
GALERIAS DE ENSAIOS

10-AVALIAÇÃO EXPERIMENTAL DOS EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS EM GALERIAS DE ENSAIOS

Um explosivo que se pretenda utilizar em minas que apresentem risco de ignição, deve satisfazer determinados requisitos, para que se certifique sua total segurança. De uma maneira geral, todos os explosivos para mineração subterrânea, tanto para aplicação em carvão ou em rocha, devem a priori, ser submetidos a inúmeras avaliações, antes de que sua utilização seja aprovada. Os ensaios que se realizam em todo o mundo, variam de um país para outro, contudo possuem semelhanças e afinidades, e sempre mantendo o princípio fundamental de otimizar o aspecto da segurança. Com o objetivo de entender-se os critérios e os procedimentos nos estudos experimentais conduzidos em galerias, apresenta-se neste capítulo, de forma resumida, informações sobre tais aspectos que orientam países que tratam o assunto com a devida e necessária seriedade. Novamente não se pretende englobar todos os detalhes e minúcias, mas sim abordar alguns roteiros básicos utilizados universalmente.

A avaliação do caráter permissível é realizado através de inúmeros ensaios experimentais e, por tratar-se de um campo de pesquisa e indagações contínuas, estes ensaios vão sendo alterados ou mesmo substituídos de acordo com o interesse ou a necessidade. De qualquer forma, os roteiros que serão apresentados são valiosos como procedimentos referenciais. Destaca-se as informações obtidas sobre ensaios nos USA, Japão, Inglaterra, Polônia e Rússia.

10.1 Avaliação do Caráter Permissível nos USA

Os regulamentos neste país visam certificar os explosivos como permissíveis para a utilização em minas subterrâneas de alto risco.

O exame deste caráter é padronizado, e os produtos são submetidos aos ensaios de acordo com especificações normalizadas. Este tipo de controle é realizado pelo "MSHA" que significa, "U.S Department of Labor, Mine Safety and Health Administration".

De acordo com a natureza e o tipo de ensaios, estes recebem um número característico, sendo estabelecido pelo órgão, um comportamento padrão que o explosivo deve apresentar na avaliação, para ser considerado permissível. O boletim 346, "Physical Testing of Explosives" do Bureau of Mines, publicado em 1931, descreve detalhes dos ensaios básicos para que o explosivo seja considerado permissível, com a ressalva de alterações que certamente ocorreram de lá para cá. A publicação "Title 30 - Mineral Resources" contém descrições mais atualizados e suscintas dos ensaios em galeria conforme apresentados a seguir.

10.1.1 Ensaio em galeria nº 4

Realiza-se 10 (dez) ensaios com uma carga explosiva de 0,680 kg (1,5 Lb) cada um. Cada carga é detonada sem tamponamento no interior de uma mistura de ar e gás natural de Pittsburg, na concentração de $(4,0 \pm 0,2)\%$, ou uma mistura equivalente, e 3,629 kg (8 Lb) de pó de carvão betuminoso colocados sobre prateleiras no interior da galeria, na temperatura de $(278 \pm 5)^{\circ}\text{K}$ ($(25 \pm 5)^{\circ}\text{C}$). Os resultados devem apresentar um número mínimo de 5 (cinco) ensaios sem ocorrer ignição.

10.1.2 Ensaio em galeria nº 7

Este ensaio padronizado nos USA utiliza conceitos estatísticos aplicado ao método experimental, fornecendo uma estimativa estatís

tica de um valor médio. Tornou-se conhecido pela denominação método "Bruceton up-and-down", e sua principal vantagem é o aumento da precisão com a qual o valor médio pode ser determinado de forma mais econômica. Este método requer menos ensaios do que outros com a mesma finalidade. Os USA aceitam a sua utilização como um procedimento padrão para a determinação da carga limite de um explosivo considerado seguro. Trata-se da pesquisa de um valor de carga usualmente denominada W_{50} que fornece 50% de probabilidade da ocorrência de uma explosão dos gases inflamáveis ou pó de carvão. Este valor é encontrado como uma média de uma série de n ensaios escolhidos seletivamente, com valores variáveis de carga sendo que $n/2$ apresentaram ignição e $n/2$ não provocaram ignição. O valor W_{50} é obtido como o valor médio das cargas utilizados nestes ensaios.

No caso do ensaio de galeria nº 7, o valor W_{50} é determinado utilizando-se um valor mínimo de 20 (vinte) cargas de massas variáveis com 0,4536 kg (1 Lb) de tamponamento com material inerte, no interior de um canhão em mistura de ar e gás natural de "Pittsburg" na concentração de $(8 \pm 0,3)\%$, e temperatura da $(298 \pm 5)^{\circ}\text{K}$ $((25 \pm 5)^{\circ}\text{C})$. O valor W_{50} obtido neste ensaio deve ser maior ou igual a 0,450 kg com grau de confiabilidade de 95%.

10.1.3 Ensaio em galeria nº 1

Quando o ensaio nº 7 não permite verificar o caráter permissível, o explosivo deve ser submetido ao ensaio nº 1. Neste caso, utiliza-se 10 (dez) amostras com carga de 0,220 kg tamponada com 0,4536 kg (1 Lb) de material inerte. O canhão de carregamento é imerso em mistura de ar e gás natural de Pittsburg na concentração de $(8 \pm 0,3)\%$, e temperatura de $(298 \pm 5)^{\circ}\text{K}$ $((25 \pm 5)^{\circ}\text{C})$. Não deve ocorrer nenhuma ignição.

10.1.4 Requisitos básicos

O explosivo submetido aos ensaios descritos deve satisfazer os limites característicos de cada ensaio para ser classificado como um produto permissível. Complementando os ensaios em galerias, o MSHA realiza ensaios adicionais para a caracterização do explosivo, sendo:

- a) análises físicas e químicas: determinação da densidade específica, relação de massa entre invólucro e explosivo, e análise química dos ingredientes;
- b) determinação da força relativa do explosivo em pêndulo balístico;
- c) determinação da sensibilidade em pêndulo de fricção;
- d) determinação da velocidade de detonação;
- e) determinação da transmissão por influência: realizado com cartuchos de 31,75 mm (1 1/4 pol), sendo que a distância mínima de transmissão deve ser maior do que 76,2 mm (3 pol);
- f) velocidade de detonação;
- g) volume de gases tóxicos: este valor não deve exceder 0,156 m³/kg (2,5 pés³/Lb ou 71 L por 454 g).

Os USA estabelecem uma série de tolerâncias e limites, cujos valores principais foram comentados. O produto para ser classificado como permissível deve apresentar comportamento compatível com estes parâmetros.

Os explosivos que satisfazem estas condições compõe uma lista conhecida como "lista ativa dos explosivos permissíveis", liberados para utilização em minas que apresentam risco de ignição, de acordo com a publicação do "Bureau of Mines - Information Circular 8597". Todos os explosivos são reavaliados em prazo máximo de 2 anos para

verificação periódica do caráter permissível e, aqueles que apresentam algum problema na avaliação, são transferidos para uma lista inativa, podendo futuramente, compor novamente a lista ativa. Como exemplo cita-se a lista existente em 1972, composta por 71 (setenta e um) explosivos permissíveis, sendo 56 (cinquenta e seis) produtos do tipo granular, 11 (onze) do tipo gelatina e 4 (quatro) do tipo aquagel (lama explosiva).

Outros dispositivos são avaliados pelo MSHA para a utilização segura em ambientes com risco de ignição salientando-se equipamentos elétricos, lâmpadas, detetores de metano, entre outros, e cuja finalidade é verificar a permissibilidade destes equipamentos.

10.2 Avaliação do Caráter Permissível no Japão

No Japão, quando os explosivos são utilizados em minas com atmosferas potencialmente inflamáveis, eles devem ser controlados pelo código de segurança em minas de carvão, artigo 78, que regula o uso de equipamentos e atividades em minas subterrâneas com natureza de risco, e também a lei de segurança em minas. Os testes de aprovação são conduzidos para cada tipo de explosivo, mas também devem ser realizados para os equipamentos utilizados no desmonte e atividades operacionais (detonadores, instrumentos elétricos em geral e outros). Os instrumentos aplicados nas operações são submetidos a testes específicos para avaliação da segurança. Estes explosivos aprovados por estes ensaios são usualmente denominados no Japão, quando utilizam o idioma inglês, por "permitted explosives".

As pesquisas iniciaram em 1927 com a colaboração das indústrias, do governo e das universidades. Em 1940, o regulamento para aprovação dessas classes de explosivos foi oficializada, e iniciou-se a

fase de aprovação, sendo que no início, era restrita para cargas de 0,4 kg. Com o decorrer do tempo, as condições de extração nas minas foram evoluindo, e os ensaios para avaliação do explosivo permissível passaram por revisões. As classes de explosivos permissíveis aumentaram e sua classificação é diferenciada por grau de segurança.

Nos ensaios para aprovação há 5 (cinco) tipos de abordagens principais:

- a) análise química;
- b) ensaios de galeria com gases inflamáveis;
- c) ensaios de galeria com pó de carvão;
- d) ensaios de transmissão de detonação por influência;
- e) ensaios de força no pêndulo balístico.

Para efeito de caracterização do produto o Japão considera que as principais propriedades que devem ser pesquisadas são as seguintes:

- a) sensibilidade a iniciação;
- b) velocidade de detonação;
- c) balanço de oxigênio;
- d) volume de explosão;
- e) temperatura de explosão;
- f) sensibilidade à transmissão;
- g) força relativa;
- h) calor de explosão;
- i) resistência à água;
- j) pressão de explosão;
- k) brisância;
- l) formação de gases tóxicos.

No momento, há 4 (quatro) classes de explosivos permissíveis, de

acordo com o grau de segurança de produto:

- a) classe 1: explosivos permissíveis com carga de 0,4 kg;
- b) classe 2: explosivos permissíveis com carga de 0,6 kg;
- c) classe 3: explosivos permissíveis EqS-I;
- d) classe 4: explosivos permissíveis EqS-II.

Os métodos utilizados para ensaios de galeria com gases inflamáveis e ensaios de galeria com pó de carvão são diferentes, dependendo da classe do explosivo. O grau de segurança aumenta da classe 1 para a classe 4. De acordo com o grau, o explosivo é utilizado em condições distintas. O termo "EqS" significa que o explosivo apresenta características equivalentes aos explosivos com invólucro de cobertura com material inerte, e portanto, possuem maior grau de segurança. A composição química de um explosivo é considerada importante na definição do caráter permissível que, após verificado, permite que o produto integre uma lista oficial denominada "Boletim de Aprovação".

Quanto à natureza dos produtos, são divididos em:

- a) dinamites do tipo gelatina amoniaca;
- b) dinamites do tipo semigelatina;
- c) explosivos nitrados amoniaca;
- d) lamas explosivas.

Em todos esses aspectos são adicionados sais como agentes refrigerantes e inibidores de sensibilidade.

Para a aprovação dos explosivos, os ensaios que visam a determinação do caráter permissível são conduzidos nas galerias de ensaio, utilizando morteiro convencional ou morteiro com tiro em ângulo. Além destes ensaios existem outros nos quais as condições de periculosidade são simuladas. A aprovação oficial é certificada pelo "National Research Institute for Pollution and Resources". Resumi

damente os ensaios conduzidos são os seguintes:

- a) classe 1: explosivos permissíveis com carga de 0,4 kg. 10 (dez) ensaios são realizados com iniciação direta em canhão convencional, sem tamponamento em atmosfera contendo 9% de gás metano. 5 (cinco) ensaios nas mesmas condições são realizados para atmosfera contendo pó de carvão;
- b) classe 2: explosivos permissíveis com carga de 0,6 kg. Todos os parâmetros são idênticos ao caso anterior;
- c) classe 3: explosivos EqS-I. A carga utilizada é de 0,4 kg. A iniciação é inversa, e os demais parâmetros são idênticos às classes anteriores;
- d) classe 4: explosivos EqS-II. A carga utilizada é de 0,3 kg em canhão de tiro em ângulo, sendo 20 (vinte) ensaios em atmosfera contendo 9% de gás metano, e 5 (cinco) ensaios em atmosfera com nuvem de pó de carvão. O procedimento deste ensaio é similar ao "Klasse II" na Alemanha.

Nas minas japonesas, a situação quanto ao risco de ignição piora, à medida que a frente da mina se aprofunda, e o arranjo para o desmonte torna-se mais difícil. Nestes casos, é necessário melhorar a segurança dos explosivos permissíveis. Os fabricantes de explosivos japoneses vem trabalhando constantemente no sentido de desenvolver produtos mais seguros e que não deteriorem as suas características.

Cita-se os regulamentos fundamentais no Japão quanto ao aspecto permissível:

"Lei da Segurança da Mina (Artigo 7): Todas as máquinas, dispositivos, explosivos e outros materiais que apresentem perigo potencial, devem ser aprovados, ou então, não devem ser instalados ou utilizados em minas subterrâneas".

"Regulamentos de Segurança em Minerações de Carvão (Artigo 5):

As minas de carvão estão classificadas em 2(dois) tipos, de acordo com o grau de perigo potencial:

a) Mina de carvão tipo A:

- 1) concentração de gases inflamáveis nas galerias de transporte de material é maior que 0,25%;
- 2) concentração de gases inflamáveis em praças de trabalho é maior que 0,5%;
- 3) concentração de gases inflamáveis, determinada 1(uma) hora após a paralização dos equipamentos de ventilação é maior que que 3%;

b) Mina de carvão tipo B: Todas as que não enquadram no tipo B.

O artigo 78 deste mesmo regulamento afirma que, no caso das minas do tipo A, é necessário que 14(quatorze) itens sejam satisfeitos, ou então, equipamentos e produtos não devem ser instalados ou utilizados. Todos os itens relacionam-se com o caráter permissível e a proteção à vida humana".

As informações sobre a avaliação dos explosivos permissíveis no Japão seguiu das orientações obtidas de apostilas sobre "segurança na mineração", curso ministrado no Japão através do convênio JICA.

10.3 Avaliação do Caráter Permissível na Inglaterra

Atualmente os explosivos para utilização em ambientes de risco, (particularmente minas de carvão) na Inglaterra, tem o seu controle subordinado as "Coal Mines Regulation" e devem ser aprovados pelo "Secretary of State - Department of Trade and Industry". De acordo com publicação deste departamento e outras informações da obra de S.Fordhan, "High Explosives and Propellants", os explosivos

permissíveis neste país são classificados nos grupos seguintes:

- a) grupo P1: explosivos permissíveis ordinários;
- b) grupo P2: explosivos com invólucros especiais de revestimento;
- c) grupo P3: explosivos equivalentes aos produtos com invólucros especiais;
- d) grupo P4: explosivos idealizados para utilização como cargas de retardo;
- e) grupo P5: explosivos para desmonte de carvão com elementos de retardo.

Todos os produtos devem ter seu caráter permissível avaliado a través de ensaios experimentais em galeria.

10.3.1 Grupo P1

Estes explosivos são submetidos aos ensaios seguintes:

- a) 5 (cinco) detonações com carga de 0,227 kg (8 oz) com iniciação direta, sem tamponamento em mistura de ar e metano;
- b) 5 (cinco) detonações com carga de 0,794 kg (28 oz), com tamponamento, em mistura atmosférica contendo 9% de metano;
- c) 5 (cinco) detonações com carga de 0,794 kg (28 oz), com tamponamento, em mistura contendo pó de carvão em suspensão.

Não deve ocorrer nenhuma ignição em todos os ensaios.

10.3.2 Grupo P2

Estes explosivos contêm invólucros inertes especiais e em geral, são substituídos pelos produtos pertencentes ao Grupo P3.

10.3.3 Grupo P3

São normalmente conhecidos por "EqS Explosivos" e são submetidos aos ensaios seguintes:

- a) 26(vinte e seis)detonações com carga de 0,397 kg (14 oz) com iniciação inversa, sem tamponamento em mistura de ar e metano. O número de ignições não deve ser superior a 13(treze);
- b) 5(cinco) detonações com carga de 1,020 kg (36 oz) com iniciação direta, com tamponamento em mistura atmosférica de ar e metano. Não deve ocorrer nenhuma ignição;
- c) 5(cinco) detonações com carga de 0,567 kg (20 oz), com iniciação inversa, sem tamponamento em atmosfera com pó de carvão. Não deve ocorrer nenhuma ignição.

10.3.4 Grupo P4

Devem ser submetidos aos ensaios seguintes:

- a) 26(vinte e seis) detonações com carga de 0,397 kg (14 oz), com iniciação inversa, sem tamponamento, em atmosfera com ar e metano. Não deve ocorrer nenhuma ignição;
- b) ensaios nas galerias com simulação de fenda (tipo "break"), já descritos anteriormente. No ensaios tipo "break" nº 2, a distância entre as chapas paralelas é usualmente de 50,8 mm (2 pol) e 152,4 mm (6 pol) consistindo duas séries distintas de ensaios. Para cada série realiza-se de 10(dez) a 20(vinte) detonações com pelo menos 3(três) cargas superiores a 1,020 kg (36 oz). Não deve haver nenhuma ignição.

10.3.5 Grupo P5

Devem ser submetidos aos ensaios seguintes:

- a) 20 (vinte) detonações com carga de 0,567 kg (20 oz) com iniciação inversa, sem tamponamento, em atmosfera com ar e metano. Não deve ocorrer nenhuma ignição;
- b) 5 (cinco) detonações com carga de 1,020 kg (36 oz) com iniciação inversa, sem tamponamento, em atmosfera com ar e metano. Não deve ocorrer nenhuma ignição;
- c) 5 (cinco) detonações com carga de 0,567 kg (20 oz), com iniciação inversa, sem tamponamento, em atmosfera com pó de carvão. Não deve ocorrer nenhuma ignição.

10.4 Avaliação do Caráter Permissível na Polônia

As informações sobre os ensaios na Polônia seguem a orientação da obra de T. Urbański. Os experimentos são realizados em galeria de 44,2 m. de comprimento, e seção circular com 2 m de diâmetro. A uma distância de aproximadamente 10 m da galeria e situado na posição do ponto médio em relação ao comprimento da mesma, encontra-se um posto de observação, do qual pode-se estudar e avaliar os resultados da detonação das cargas. Na Polônia, os ensaios padrões estabelecidos por Cybulski estão sendo seguidos desde 1950.

Os ensaios são realizados com cartuchos de 32 mm de diâmetro, colocados no interior de um morteiro com 50 mm de diâmetro sem tamponamento. São conduzidas 10 (dez) detonações, cada uma com 0,5 kg de explosivo, sendo que cada detonação é levada a efeito com o auxílio de um iniciador localizado na frente do explosivo, ou seja, o método da iniciação direta. A concentração de metano no ar, situa-se em torno de 8 a 9,5%. Para explosivos permissíveis especiais,

as exigências são muito mais severas. Os testes envolvem normalmente, 1 kg de explosivo, detonado por meio de um iniciador localizado na parte final da carga, ou seja, o método da iniciação indireta. O número de detonações não deve ser inferior a 20 (vinte).

No caso dos ensaios de permissibilidade para avaliação do grau de segurança dos explosivos na presença do pó de carvão, realizam-se 10 (dez) detonações cada uma contendo 0,5 kg de explosivo através do método de iniciação direta. Uma nuvem de pó de carvão é formada através da detonação de pequenas cargas (0,005 a 0,007 kg) de explosivo permissível em bolsas contendo pó de carvão, e suspensas na câmara de explosão da galeria. Este procedimento cria as condições favoráveis para a ignição do pó de carvão e constitui, portanto, a condição mais rigorosa para o explosivo. As detonações nas bolsas são conduzidas simultaneamente à detonação do explosivo a ser testado, com um adiantamento de apenas 0,5 s.

O método clássico de detonação dos explosivos em galerias de ensaio com a utilização dos morteiros convencionais, não apresenta um quadro real sobre a segurança do explosivo na presença de pó de carvão, visto que os produtos normalmente usados não iniciam o pó de carvão em tais condições. O morteiro de tiro em ângulo é algumas vezes utilizado como um teste auxiliar não oficial.

Os explosivos permissíveis especiais são avaliados sob condições muito mais severas. Previamente, 1 kg de explosivo iniciado pelo método inverso, é detonado criando uma nuvem de pó de carvão. O número de detonações é sempre superior a 20 (vinte). Cybulski estabeleceu um método especial para avaliação da segurança do explosivo na presença de pó de carvão, em que 2 (duas) cargas de 1 kg cada uma, são detonadas simultaneamente a partir de 2 (dois) morteiros situados a 1 m de distância um do outro. Uma nuvem de pó de carvão é obtida conforme já descrito anteriormente. As cargas são inicia

das inversamente. São realizadas 20(vinte) detonações. Os testes são considerados extremamente rígidos, e são repetidos periodicamente com finalidades de inspeção. Complementando, a luminosidade produzida quando a carga de explosivo é detonada no ar, pode ser registrada fotograficamente, como uma verificação auxiliar.

10.5 Avaliação do Caráter Permissível na Rússia

Na Rússia, os ensaios são conduzidos utilizando-se 0,6 kg de carga no caso de atmosferas com misturas de ar-gás metano, e 0,7 kg de carga no caso de atmosferas carregadas com pó de carvão.

O número de experimentos estabelecidos neste país é de 3(três) detonações para o caso da aplicação em atmosferas com gás metano, e 2(duas) detonações para o caso da aplicação em atmosferas com pó de carvão, para cada lote de explosivo a ser utilizado. No último caso, uma das detonações é realizada sem a presença de pó de carvão no morteiro, e, na segunda detonação, 0,1 kg de pó de carvão é colocado no furo, sendo que a maior parte é situada entre a carga e a boca do morteiro.

No caso de ocorrer ignição da mistura ar e gás metano, ou pó de carvão, os ensaios são novamente repetidos, duplicando-se a quantidade de amostras. Se os resultados continuarem insatisfatórios, mesmo que apenas para um único caso (gás ou pó), o lote é rejeitado.

Pelo menos uma vez por ano, toda a produção fabricada fornece amostras superior a 60 kg cada uma, de todos os explosivos permissíveis manufaturados, para o Instituto de Pesquisa da Segurança em Minas de Carvão "Makeyevskii", com a finalidade de realização das inspeções de avaliação. As amostras dos explosivos permissíveis, são testadas pelo "MAKN II", de acordo com o parágrafo 5 do "GOST 7140-54", e repetido de acordo com o parágrafo 6 do "GOST 7146-54".

"MAKN III" realiza testes em produtos novos, desenvolvidos experimentalmente, ou lotes desenvolvidos em produção piloto para serem autorizados para o manuseio. Para cada grupo são realizadas 10 (dez) detonações na presença da mistura ar e gás metano, e 10 (dez) detonações na presença do pó de carvão (5 (cinco) com 0,1 kg de pó de carvão e 5 (cinco) sem pó de carvão no morteiro).

O tamponamento utilizado nos ensaios dos explosivos na presença do metano, é preparado da seguinte forma:

Uma argila plástica é secada até se atingir uma umidade inferior a 5%, sendo que o material de tamponamento é obtido misturando-se 4 (quatro) partes em peso de argila, com uma parte em peso de água. A mistura é agitada cuidadosamente até a formação de uma pasta uniforme. Uma quantidade de 0,050 a 0,055 kg de argila assim preparada e contendo de 20 a 25% de água é pressionada, formando um "bolo" com 10 mm de extensão e 55 mm de diâmetro para fornecer o tamponamento desejado, de acordo com a ilustração da Figura 10.1.

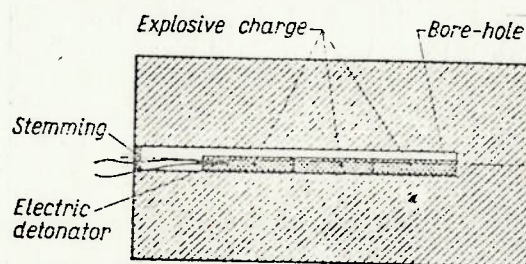


Figura 10.1 Esquema de colocação da carga de explosivo no interior do canhão de acordo com prática usual na Rússia.

Os termos utilizados significam:

- "Explosive charge" - carga de explosivo.
- "Borehole" - furo existente no morteiro.
- "Stemming" - tamponamento com material inerte.
- "Electric detonator" - explosivo primário iniciador (espoleta de elétrica).

10.5.1 Método do ensaio na presença do gás metano

Um compartimento onde ocorrerá a explosão com 10 a 11 m³ em volume, é separado do restante da galeria através de um diafragma de papel.

Os cartuchos de explosivo a serem testados, são colocados no morteiro em fileira, e encostados um no outro, de tal forma que a carga toque o fundo do furo. A face final do último cartucho não deve estar mais afastada do que 50 mm de distância da boca do morteiro (Figura 10.1).

Um iniciador elétrico nº 8 (8 x 10⁻⁶ kg de carga primária detonante) é fixado no cartucho mais próximo da boca do morteiro, e o furo é hermeticamente fechado com o tamponamento de argila plástica. O morteiro carregado é movido através de uma abertura para o interior da câmara de explosão da galeria.

O gás (metano sintético ou natural) contendo mais do que 90% de metano e não mais do que 8 a 10% de hidrogênio, é introduzido no compartimento.

Antes da detonação, o ar e o gás metano são misturados através de um ventilador, e a concentração de metano é determinada através de uma "pipeta de Sager" ou analisador de gases.

A temperatura da mistura ar e gás metano no compartimento de explosão deve situar-se entre 263 a 303^oK (-10 a +30^oC).

10.5.2 Método do ensaio na presença do pó de carvão

Os experimentos desenvolvidos na presença do pó de carvão são conduzidos nas galerias experimentais, sem a presença do diafragma. A distribuição e colocação dos cartuchos de explosivos e do iniciador no morteiro, e idêntica ao já descrito para a metodologia ante

rior (gás e metano). O pó de carvão utilizado para esses testes é retirado da camada "Makeyevskii" da mina de "Tchaikino-South", o qual contém 29 a 35% de material volátil, menos que 9% de cinza, e menos que 2% de umidade, ou então, outro carvão com a mesma composição.

De acordo com a norma "GOST 4403-48", o carvão deve possuir uma distribuição granulométrica de forma que o resíduo de uma peneira número 15, deve ser menor que 10%, e mais de 50% do pó deve passar através de uma peneira número 16.

O pó de carvão é injetado na galeria experimental por meio de um sistema de spray constituído de um tubo com 500 a 700 mm de comprimento, com um furo de 150 a 200 mm, carregado com $(0,050 \pm 0,005)$ kg de explosivo para cada ensaio. O explosivo é iniciado através de um iniciador primário nº 8, envolto em papel ou tubo de cobre. Em torno de $(6 \pm 0,1)$ kg de pó de carvão é espalhado em torno da carga.

O sistema de spray é colocado da seguinte forma:

- a) distância de 11,5 m a partir da seção de fundo da galeria com 1500 mm de diâmetro;
- b) distância de 10,0 m a partir da seção de fundo da galeria com 1600 mm de diâmetro;
- c) distância de 8,0 m a partir da seção de fundo da galeria com 1800 mm de diâmetro;
- d) formando um ângulo de 20° com o eixo horizontal da galeria.

A carga de explosivo a ser detonada, com 0,7 kg em peso, é colocada no morteiro. O iniciador nº 8 é localizado no primeiro cartucho. O pó de carvão é espalhado no interior do compartimento de explosão, 5 a 10 s antes da carga de explosivo sofrer a detonação.

No caso em que 0,7 kg de explosivo não promoveu a iniciação do

pó de carvão, sob as condições descritas acima, o explosivo é considerado seguro para trabalhos executados neste tipo de ambiente.

Se qualquer resíduo de explosivo é encontrado no furo do morteiro ou no compartimento de explosão, o ensaio é considerado um fracasso, independente do fato de ocorrer ou não a ignição do pó de carvão.

10.6 Comentários sobre Avaliações de Propriedades Importantes dos Explosivos

Percebe-se que os ensaios em galeria são fundamentais e indispensáveis para a avaliação do caráter permissível dos explosivos, conforme ficou demonstrado pela importância que os países atribuem ao fato. Contudo há outras propriedades dos explosivos, que também influem na permissibilidade, e no desempenho do produto no momento do desmonte. Com o intuito de delinear esta influência, apresentam-se alguns aspectos orientados pela obra de T. Urbański sobre estudos, e algumas conclusões referentes a tais propriedades.

A capacidade de transmissão de detonação é um fator importante para um desempenho bom e seguro do explosivo.

Uma maneira de examinar esta propriedade dos explosivos, é determinar a máxima distância entre dois cartuchos (cada um com peso de 0,1 kg e diâmetro de 30 mm) através da qual a detonação irá se propagar a partir do primeiro cartucho munido de um iniciador nº 8, para o segundo cartucho que não possui iniciador. A distância não deve ser maior do que 0,03 m e, para alguns explosivos especiais esta distância não deve ultrapassar 0,04 m. Para os explosivos à base de NA, é usual a obtenção de valores situados entre 0,04 a 0,08 m, e para dinamites, obtêm-se valores mais elevados. Algumas vezes, a transmissão da detonação é expressa em termos de múltiplos

de unidades baseada no diâmetro do cartucho (por exemplo cartuchos de 32 mm).

A sensibilidade à detonação é outro fator que merece destaque. Para determiná-la, 3(três) cartuchos de explosivo, cada um pesando 0,075 kg, e com 25 mm de diâmetro ou então, 4(quatro) cartuchos, cada um pesando 0,1 kg e com 30 mm de diâmetro, são normalmente usados. Os cartuchos são dispostos em fileira, de forma que toquem uns nos outros. Um dos cartuchos da extremidade é então detonado pelo iniciador mais fraco possível. Os explosivos testados deverão ser detonados completamente, nestas condições, utilizando o mais fraco dos iniciadores. Para determinar-se a sensibilidade à detonação dos explosivos, em alguns países (incluindo a Polônia) tem-se desenvolvido iniciadores padrões especiais, contendo cargas variáveis de $0,05 \times 10^{-3}$ kg a $0,20 \times 10^{-3}$ kg de azida de prata. Os iniciadores mais fortes contêm $0,60 \times 10^{-3}$ kg de azida de prata, ou uma quantidade equivalente de azida de chumbo.

O iniciador mais fraco que produz a detonação dos cartuchos mencionados acima, é uma característica para a sensibilidade à detonação de um determinado explosivo.

O teste de transmissão da detonação e sensibilidade à detonação tem o objetivo de estabelecer se um determinado explosivo sofrerá a detonação completa quando inserido no furo. Uma detonação incompleta é sempre indesejável, já que ela envolve uma perda de tempo considerável, além do esforço necessário para retirada do material não detonado. Pode ainda causar um acidente durante os fogos subsequentes ou operações de carregamento após o desmonte. Ambos os testes citados são empregados como procedimento de inspeção durante a produção. Os explosivos manufaturados em datas muito recentes, não deverão ser utilizados para esses testes, visto que os melhores resultados são obtidos após alguns dias de armazenamento. De acordo

com T. Urbański e suas experiências, um explosivo permissível, tipo "Bradyt F", forneceu inicialmente uma transmissão de detonação com valores entre 140 mm e 150 mm. No próximo dia, os mesmos cartuchos foneceram valores que não excederam 70 mm. Isto ocorre devido ao fato de que a mistura explosiva mais recente contém uma quantidade considerável de ar, facilitando amplamente a transmissão da detonação. Depois de poucos dias, ou mesmo poucas horas, quando o excesso de ar é expelido para fora do produto, a transmissão da detonação diminuí. Estas mudanças no explosivo não são amplas o suficiente para afetar a velocidade de detonação ou a capacidade do explosivo (força).

Para as dinamites e as gelatinas de desmonte, contendo uma grande quantidade de NG gelatinizada com NC, as mudanças nas propriedades originadas pela presença do ar persiste por um longo período de tempo (geralmente em torno de 1(um) ano), visto que o ar contido no colóide viscoso da gelatina, permanece em sua estrutura por muito mais tempo do que nos demais explosivos com consistência diversa. Exemplificando, a gelatina contendo 91% de NG e 9% de NC, fornece uma expansão em bloco de chumbo de $580 \times 10^{-6} \text{ m}^3$, dois dias depois. Após uma longa estocagem (mais de 1(um) mês), a expansão cai para $500 \times 10^{-6} \text{ m}^3$ ou valores ainda menores.

A velocidade de detonação sofre variações semelhantes. Como exemplo, uma dinamite contendo 62,5% de NG, 3,5% de NC, 28% de perclorato de potássio e 6% de pó de serragem, apresenta uma velocidade de 7000 m/s imediatamente após a mistura. Em aproximadamente 6 (seis) meses, a velocidade de detonação pode cair para 2750 m/s. Se o explosivo for armazenado em locais quentes, a velocidade pode decrescer para menos de 1800 m/s. Se os cartuchos forem fortalecidos devido à colocação de NA, ou clorato de potássio, a transmissão da detonação torna-se pior, e a detonação poderá ficar prejudicado.

Um explosivo para ser submetido à testes de transmissão e velocidade de detonação, deve portanto, ser preparado durante um período de pelo menos 24 (vinte e quatro) horas.

Com as dinamites, os testes devem ser repetidos depois de alguns dias e, novamente, depois de algumas semanas.

Os iniciadores empregados para estes testes devem ser confiáveis, e a capacidade de iniciação deve ser checada.

É importante considerar que a transmissão da detonação não depende somente da composição do explosivo e dos fatores mencionados anteriormente, mas também do diâmetro dos cartuchos, seu confinamento, e sua densidade.

A transmissão aumenta com o aumento do diâmetro até um determinado diâmetro a partir do qual a transmissão permanece constante.

Uma investigação da probabilidade de transmissão da detonação como uma função do diâmetro no cartucho foi conduzida por Hino. A Figura 10.2 apresenta um gráfico característico deste tipo de estudo.

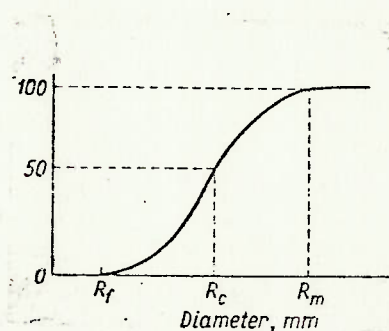


Figura 10.2 Probabilidade de detonação (em %) em função do diâmetro do cartucho de acordo com Hino e Yokogawa (Japão). R_f é o diâmetro que não fornece transmissão da detonação. R_c é o diâmetro crítico com 50% de probabilidade de transmissão. R_m é o diâmetro mínimo com 100% de probabilidade de detonação.

"Diameter" - diâmetro do cartucho de explosivo (em mm).

A transmissão da detonação num espaço confinado (tubo ou furo de carregamento) é maior do que a obtida no espaço aberto. Exemplificando, um explosivo à base de NA com 4% de nitroglicerina que apre

senta uma capacidade de transmissão avaliada em 100 a 150 mm fornece um valor de 190 a 230 mm, quando esta determinação é realizada em morteiro de acordo com T. Urbański. O autor dessas pesquisas estudou a alteração da transmissão como função da densidade. Os resultados obtidos para explosivos à base de nitrato de amônio são apresentados na Figura 10.3.

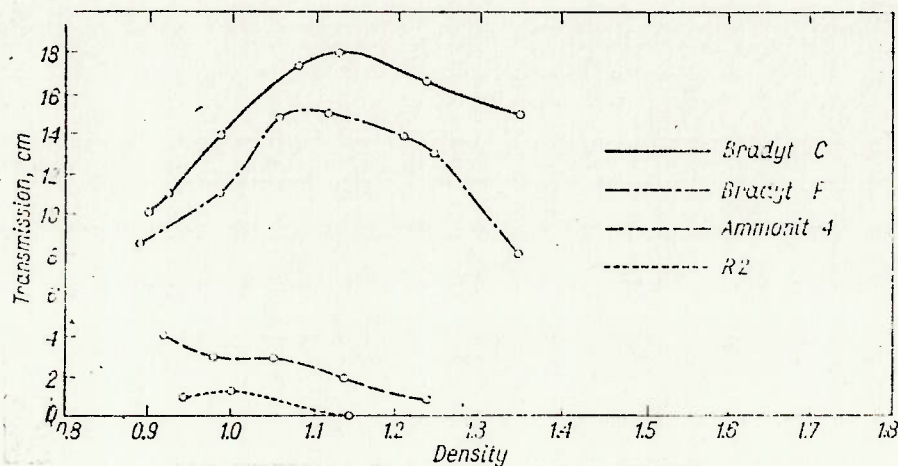


Figura 10.3 Transmissão da detonação em função da densidade de acordo com T. Urbański.

Os termos utilizados significam:

"Transmission" - distância de transmissão da detonação, unidade 1 cm = 0,01 m.

"Density" - densidade gravimétrica do explosivo, unidade 1 g/cm³ = 10³ kg/m³

O decréscimo no valor da transmissão com a densidade, além de um determinado valor (densidade superior a 1,1 x 10³ kg/m³) parece ter uma importância singular. T. Urbański mostrou em 1926 que a onda de choque produzida pela detonação de um explosivo pode se mover ao longo de um furo, ou um morteiro, com uma velocidade maior do que a velocidade de detonação (por exemplo, para uma velocidade de detonação de 3220 m/s num tubo com 35 a 42 mm de diâmetro, a velocidade da onda de choque foi avaliada em 3830 m/s). A onda de cho

que pode pressionar os cartuchos até um nível tal que dificulte a sua transmissão.

De acordo com Hino e Yokogawa, uma adição de agentes ativos de superfície (0,5 a 1 %) nas misturas de NA do tipo alcatrão líquido, melhora a transmissão da detonação, e aumenta a velocidade de detonação. Esses autores assumiram que os agentes ativos de superfície aumentam a velocidade de reação entre a fase sólida do NA, e a fase líquida do alcatrão.

Wetterholm levantou vários diagramas ilustrando as mudanças das propriedades dos explosivos durante o armazenamento.

A Figura 10.4 apresenta uma pequena redução da potência de uma dinamite e um explosivo à base de NA devido ao armazenamento, determinado através de um morteiro balístico.

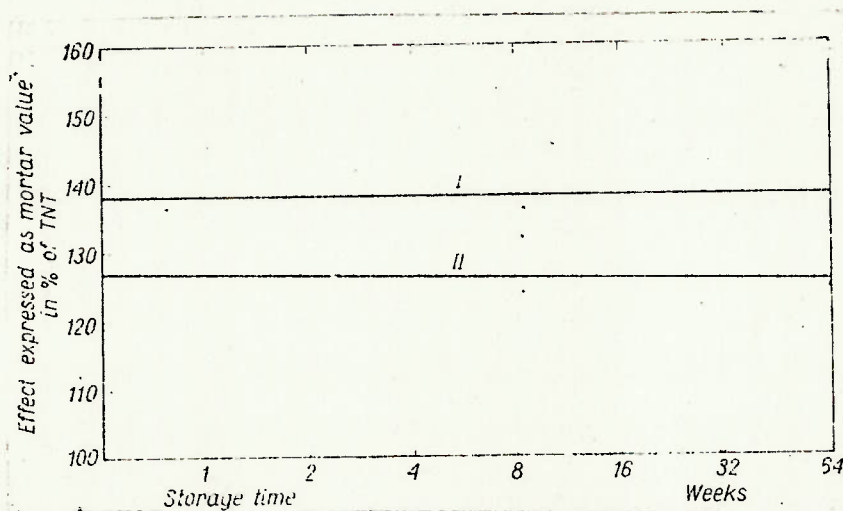


Figura 10.4 Mudança na potência de um explosivo devido ao armazenamento.

Os termos e símbolos utilizados significam:

"Effect expressed as mortar value in % of TNT" - Efeito de força expresso em percentual (%) em relação ao TNT.

Curva I - gelatina amoniacal tipo B com 35% de NG.

Curva II - explosivo à base de NA, tipo II com 6% de nitroglicerina e 76% de NH_4NO_3 .

A Figura 10.5 sugere uma pequena redução na potência da dinamite, e de um explosivo à base de NA, obtidos através de ensaios em morteiro balístico.

A Figura 10.5 apresenta a mudança na transmissão da detonação durante o armazenamento.

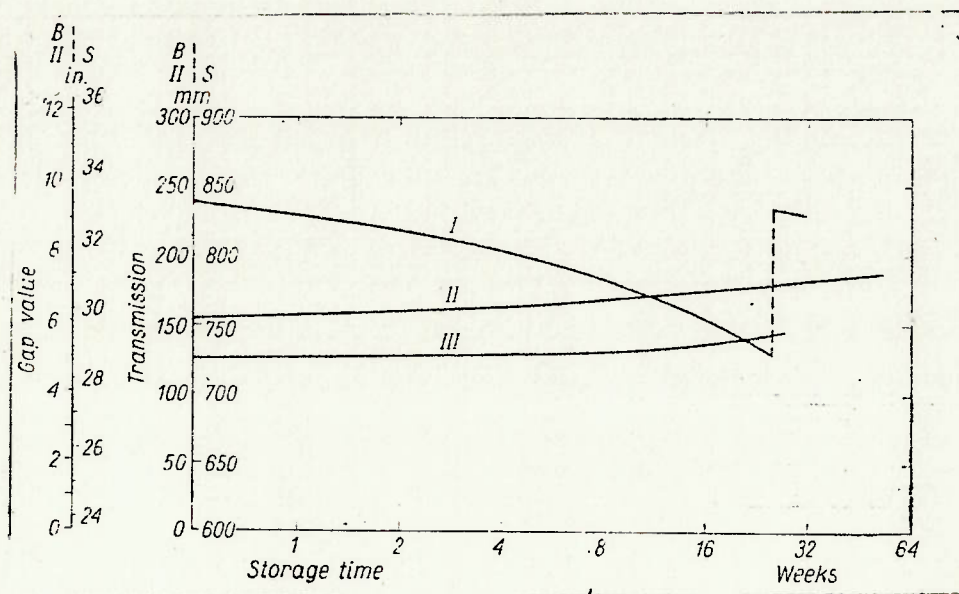


Figura 10.5 Alterações na transmissão da detonação de explosivos estocados.

Os termos e símbolos utilizados significam:

"Transmission" - capacidade de transmissão da detonação pelo explosivo.

"Gap value" - valor no ensaio de transmissão foi influência. Na unidade, 1 cm = 25,4 mm

"Storage time" - tempo de armazenamento em semanas.

Tipo I - gelatina amoniacal com 25 mm de diâmetro, tipo B com 35% de NG.

Tipo II - explosivo à base de NA com 25 mm de diâmetro, com 6% de NG e 76% de NA.

Tipo III - explosivo semiplástico com 30 mm de diâmetro, e 54% de NG.

O decréscimo na transmissão de uma gelatina explosiva contendo 35% de NG, pode não ocorrer e caso ocorra, ser recuperada esta característica, através de um remisturamento do produto. A alteração

na transmissão da detonação em função da temperatura está representado em outra curva na Figura 10.6. A alteração na velocidade de detonação desses explosivos, durante a estocagem é apresentada na Tabela 10.1. Wetterholm também fornece os valores da velocidade de detonação para várias temperaturas diferentes. A Figura 10.7 é um gráfico com alterações na velocidade de detonação dos explosivos em função do armazenamento.

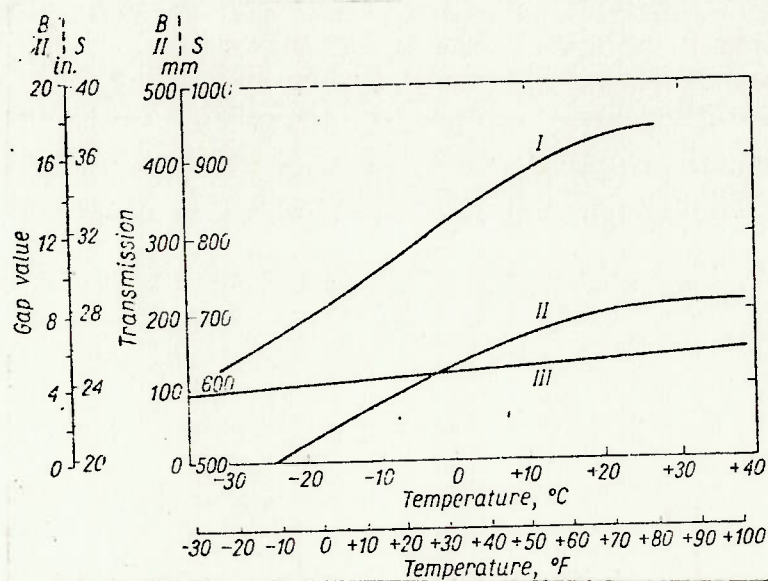


Figura 10.6 Alterações na capacidade de transmissão de detonação do explosivo com a temperatura.

Os termos e símbolos utilizados significam:

- "Transmission" - capacidade de transmissão da detonação pelo explosivo.
- "Gap value" - valor no ensaio de transmissão por influência. Na unidade, 1 in = 25,4 mm
- "Temperature" - temperatura da avaliação. Na unidade $T(^{\circ}K) = T(^{\circ}C) + 273$.

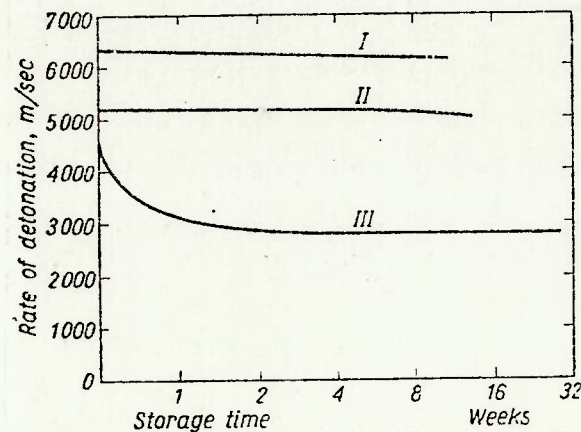
Tipo I - explosivo semi-plástico com 54% de NG.

Tipo II - gelatina amoniacal com 35% de NG;

Tipo III - explosivo à base de NA com 6% de NG e 76% de NA.

Tabela 10.1 Velocidade de detonação em função da temperatura.

Temperatura OK	Gelatina amoniacal (35% de NG) com iniciador nº 8 V (m/s)	Explosivo à base de NA (6% de NG) com iniciador nº 8 V (m/s)
248	2300	3350
273	2450	3350
308	2700	3600

Figura 10.7 Alterações na velocidade de detonação (V_d) do explosivo em função do tempo de armazenamento.

Os termos e símbolos utilizados significam:

"Rate of detonation" - velocidade de detonação (em m/s).

"Storage time" - tempo de estocagem (em semanas).

Tipo I - gelatina amoniacal em tubo de ferro de 25 mm, com 35% do NG.

Tipo II - explosivo à base de NA em tubo de ferro de 25 mm, com 6% de NG e 76% de NA.

Tipo III - gelatina amoniacal em tubo de papelão de 10 mm, com 35% de NG.

No caso da força (ou potência) dos explosivos, esta é determinada pelo método convencional. O teste mais usual, é a determinação da expansão em volume de um bloco de chumbo. Em alguns países o tritramento dos cilindros de chumbo e cobre são determinados. Pa

ra os países anglo-saxônicos, costuma-se utilizar o morteiro balístico. Os ensaios para a determinação da força deverão ser ocasionalmente repetidos com finalidades de inspeção e controle da produção.

CAPÍTULO 11

EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS UTILIZADOS EM VÁRIOS PAÍSES

11 - EXPLOSIVOS PERMISSÍVEIS UTILIZADOS EM VÁRIOS PAÍSES

Com o desenvolvimento de inúmeras metodologias e critérios diferentes para avaliação do caráter permissível dos explosivos, decorre que cada país aperfeiçoa seus próprios produtos considerados seguros quanto ao risco de ignição de atmosferas. Além disso há uma dinâmica constante de alteração em termos de composição, sempre no sentido de otimizar o explosivo, baseando-se nos resultados obtidos através dos ensaios experimentais. A obra de T. Urbański, que utilizou-se como fonte de pesquisa contém um grande número de informações sobre os explosivos permissíveis nos principais países que se preocupam e estudam seriamente este caráter, delineando bem os caminhos percorridos neste campo. Por conseguinte, apresenta-se e destaca-se de forma resumida, alguns aspectos do desenvolvimento dos explosivos permissíveis. Os valores da porcentagem em peso para algumas substâncias principais que compõem os explosivos são apresentados como faixas de variação, e portanto não significam valores específicos para um determinado produto. Desta forma obtém-se uma imagem representativa do grau de participação destas substâncias para os explosivos permissíveis.

11.1 Bélgica

Os primeiros produtos continham de 42 a 62% de NA, 14 a 15% de TNT e 18 a 22% de cloreto de sódio. Um explosivo classificado como "antiguissú", inicialmente continha 10% de Nitrato de Sódio. Atualmente seus produtos são classificados em 4 (quatro) tipos de acordo com resultados obtidos em galerias de ensaio. Os explosivos tipo III conhecidos por SGP contém invólucro especial de material inerte, e os explosivos "tipo IV" são os mais seguros, e sua avaliação

segue os critérios mais rigorosos do país.

11.2 Tchecoslovákia

Inicialmente, suas formulações seguiram o padrão encontrado em outros países da Europa. Um tipo de explosivo denominado "Donarit", tem composição similar ao mesmo produto existente na Alemanha no período entre as guerras mundiais. Observa-se nos explosivos "Tchecos", composição com 3 a 26% de NG (ou NG com nitroglicol), 25 a 71,5% de NA, e 45,9 a 47% de cloreto de sódio para os produtos a serem utilizados em minas de carvão, sendo que neste caso a velocidade de detonação (Vd) situa-se entre 2350 a 3800 m/s, e o calor de explosão (Qe) entre 448 a 3777 kJ/kg (107 a 902 Kcal/kg).

11.3 França

Na França observa-se poucas modificações ao longo do tempo. Salienta-se o caso do explosivo "salpetré" no qual 5% de NA foi substituído por nitrato de potássio. Os explosivos franceses para trabalhos em minas com gases e poeiras inflamáveis são chamados "explósifs couche", sendo que a classificação contém 4 (quatro) grupos, onde o grupo I e II são mais seguros, o grupo III para trabalhos em rocha e o grupo IV para locais onde a segurança não constitui fator importante. Quanto às principais características destaca-se:

- a) Grupo I: contém 12,3 a 20% de NG, 20 a 35,5% de NA, 44 a 58,5% de cloreto de sódio, com Vd entre 2100 a 3300 m/s;
- b) grupo II: contém 20 a 20,5% de NG, 17 a 55,5% de NA, 0 a 21,5% de cloreto de sódio, com Vd entre 2300 a 3700 m/s;
- c) grupo III: contém de 0 a 30% de NG, 67,5 a 91,5% de NA;
- d) grupo IV: contém de 0 a 92% de NG, 3 a 8% de NC, 9,8 a 21,3% de

TNT, 31 a 87,4% de NA, com Vd entre 2000 a 7800 m/s.

Salienta-se que explosivos permissíveis contendo cloreto de sódio tem sido recentemente utilizados na França, e o fato de que alguns produtos são à base de NG, e outros à base de NA. Na âmbito daqueles considerados permissíveis destaca-se a utilização do "gri-sou-dynamite chloururée nº 15" contendo 20% de NG, 20% de NA, 58% de cloreto de sódio e 2% de serragem. O cloreto de amônio e o nitrato de sódio são ingredientes com interesse crescente nos explosivos franceses.

11.4 Alemanha

Os alemães dividem os explosivos para aplicação em rocha ou carvão acrescentando o termo "wetter" para o caso de produtos seguros ao risco de ignição. Inicialmente não havia esta distinção, fato que ocasionou acidentes muito graves como o ocorrido na mina de "Heinitz" em 1923. Os explosivos para minas de carvão compõe três tipos principais:

- a) à base de NA (mínimo de 4% de NG e sais refrigerantes);
- b) semigelatinosos (12% de nitroglicol ou NG e NC);
- c) gelatinosos (25 a 30% de nitroglicol ou NG e NC).

Os semigelatinosos e gelatinosos são dinamites adaptadas através da adição de teores altos de substâncias refrigerantes, principalmente cloretos de sódio a potássio, e algumas vezes na forma de soluções aquosas de nitrato de cálcio. Devido à diminuição da sensibilidade dos produtos à base de NA na presença de cloretos de metais alcalinos, pelo menos 4% de NG é acrescentado na formulação. Resumindo as características dos explosivos "wetter", eles contêm de 26,5 a 80,5% de NA, 0,5 a 2% de TNT, 0,5 a 2% de DNT, 0 a 6% de

NG, 25,4 a 30% de nitroglicol, 0 a 1% de NC, 13 a 40% de cloretos de sódio ou potássio. O BO. é positivo de +3,9 a +10,4%, e a Vd varia entre 3000 a 5750 m/s (nota-se que a velocidade é relativamente elevada), e Qe situa-se entre 2160 a 2680 kJ/kg (516 a 640 Kcal/kg). A carga limite situa-se entre 0,6 a 0,8 kg.

Os explosivos permissíveis na Alemanha são divididos em 3 (três) classes:

- a) classe I: explosivos seguros sem invólucro especial. A avaliação é realizada em galeria com 0,6 kg de carga, sem tamponamento, em morteiro na presença de mistura atmosférica inflamável com 9% de metano. Realiza-se 5 (cinco) detonações nestas condições;
- b) classe II: 0,35 kg de carga inicial em morteiro de tiro em ângulo a uma distância de 0,65 m da placa de reflexão e ângulo de 40°, na presença de mistura atmosférica contendo 9% de metano. A carga vai sendo incrementada em valores de 0,025 kg, e a carga limite não deve provocar ignição em 5 (cinco) ensaios consecutivos;
- c) classe III: utiliza-se um morteiro de tiro em ângulo com 2 m de comprimento, onde são dispostos o máximo número possível de cartuchos. O experimento inicia com 1,8 kg de carga, e cujo valor é incrementado com valores de 0,2 kg. A carga limite é determinada e não deve ocasionar nenhuma ignição para 5 (cinco) ensaios consecutivos.

Cita-se como exemplo os produtos "Wetter Astralit" e "Wetter Carbonit B", sendo que o primeiro contém 10% de uma mistura de NG e nitroglicol, e 65% de cloreto de sódio, e o segundo contém 8,7% de uma mistura de NG, NC e nitroglicol, 31% de cloreto de amônio e 59% de nitrato de potássio. Os ensaios de força do explosivo são realizados utilizando-se pêndulos balísticos (o mesmo ocorre nos países anglo-saxônicos).

11.5 Inglaterra

Após a I Guerra Mundial os explosivos considerados seguros na Inglaterra continham de 37 a 80,5% de NA, 0 a 59% de uma mistura de NG com nitroglicol, 0 a 16% de TNT, 11 a 23,5% de cloreto de sódio, de acordo com o tipo de produto. Quanto à composição e consistência, pode-se considerar os seguintes tipos de explosivos permissíveis:

- I. Explosivos granulares à base de NA e TNT.
- II. Explosivos gelatinosos nitroglicerinados.
- III. Explosivos semigelatinos nitroglicerinados.
- IV. Explosivos granulares à base de NG.
- V. Explosivos granulares de baixa densidade nitroglicerinados.

O tipo I não contém NG e cita-se como exemplo o "Douglas Powder". Geralmente são utilizados em minas de carvão e apresentam resistência à água muito baixa. Há produtos deste tipo com invólucro especial.

O tipo II contém 25% de NG ou mais e possui alta densidade. Um exemplo típico é o "Polar Ajax". São utilizados em rochas duras e antracitos, apresentando boa resistência à água.

O tipo III contém acima de 15% de NG e exemplifica-se com o "Dy nobel". São utilizados para carvões duros, sendo que a resistência à água destes produtos é média.

O tipo IV contém acima de 10% de NG e não são gelatinizados, citando-se o "Polar Viking". A resistência à água é baixa.

O Tipo V são modificações do tipo anterior com menor densidade. Cita-se o "Al Rounkol", e não são resistentes à água sendo utilizados para materiais de natureza branda.

Todos os tipos de produtos possuem um equivalente com invólucro

especial de revestimento. A Inglaterra possui produtos considerados de alta segurança ("ultra-safe"). Em princípio, possuem alta proporção de sais refrigerantes em relação aos demais explosivos permissíveis, apresentando a desvantagem de força reduzida. A Inglaterra estabelece para cada produto, as cargas limites pesquisadas nas galerias de ensaio.

11.6 Hungria

Segue basicamente as formulações dos demais países da Europa. Os explosivos nitroglicerinados contêm de 30 a 80% de uma mistura de NG com nitroglicol e de 31,8 a 58,8% de NA, sendo que os tipos amoniacais contêm de 72 a 82% de NA, e de 4 a 5% de NG. Os valores de V_d e Q_e variam de 5500 a 6600 m/s e de 4773 a 5631 kJ/kg (1140 a 1345 Kcal/kg) respectivamente (valores relativamente elevados) para os nitroglicerinados, e, 3600 a 3950 m/s e de 2525 a 3998 kJ/kg (603 a 955 Kcal/kg) para os explosivos amoniacais.

11.7 Japão

Este país registra em sua história, acidentes graves, e inicialmente alguns explosivos japoneses basearam-se em formulações belgas, inglesas e mais recentemente, americanas. Os ensaios de avaliação do caráter permissível tornaram-se mais rigorosos, e identifica-se atualmente a existência de explosivos do tipo gelatinas e semigelatinas, explosivos à base de NA, e à base de percloratos, e lamas (mais recentemente). As gelatinas apresentam de 8,0 a 33% de NG, 32,8 a 69,7% de NA e V_d de 2200 a 6030 m/s. Os explosivos amoniacais apresentam de 64,5 a 76,2% de NA, 4,7 a 5,96% de NG e V_d de 3010 a 4000 m/s. Os explosivos à base de perclorato (conhecidos

por "Carlits") contém de 46 a 86% de perclorato de amônio e alguns contém de 4 a 9% de perclorato de amônio e 58 a 64% de NA, com Vd variando de 3000 a 4400 m/s. O Japão possui explosivos com invólucros especiais de revestimento citando-se por exemplo um produto básico permissível contendo 83,7% de NA e 8% de NG.

11.8 Polônia

Inicialmente, os explosivos alemães eram utilizados também na Polônia. T. Urbański desenvolveu um produto para minas de carvão denominado "Bradyt F." contendo 77,5% de NA, 4% de perclorato de amônio, 4% de TNT, 4% de NG, 9% de cloreto de sódio e 1,5% do pó de madeira. Era um explosivo potente sendo substituído por outros mais fracos, quando o regulamento tornou-se mais rígido.

Existem na Polônia 4(quatro) grupos básicos:

- A. explosivos para rocha;
- B. explosivos para carvão (sem atmosferas inflamáveis);
- C. explosivos permissíveis;
- D. explosivos permissíveis especiais.

O grupo C é utilizado em minas subterrâneas que apresentam ocorrências de metano acima de 1% na atmosfera. Acima deste valor utilizam-se os produtos do grupo D. Cybulski desenvolveu os explosivos "Metanit A" e "Metanit B" amoniacaís contendo 40 a 45% de cloreto de sódio, 42,5 a 47,5% de NA e 6% de NG, com Vd de 1600 m/s. Ambos são altamente seguros quanto ao risco de ignição. Cita-se outros produtos do grupo C, do tipo amoniacaís, contendo de 55 a 67,5% de NA e de 3,12 a 5% de NG com Vd de 1700 a 1800 m/s. Ainda no grupo C, há explosivos com 14 a 23% de NG e 21 a 32,5% de NA, e Vd variando de 2200 a 2300 m/s.

11.9 USA

Assim como acontece nos demais países da Europa, os explosivos permissíveis norte-americanos têm como ingrediente principal o NA. Estes produtos podem ou não conter NG em sua formulação. Um exemplo de um produto considerado permissível nos USA de acordo com os pesquisadores Taylor e Rinckenback, é o explosivo "Monobel" que contém 80% de NA e 10% de NG. De uma maneira geral, os fabricantes americanos mantêm segredo sobre as composições dos explosivos permissíveis.

11.10 URSS

Na União Soviética há os grupos seguintes:

- (I) aprovados para minas a céu aberto;
- (II) aprovados para minas a céu aberto, e minas subterrâneas sem riscos de ignição;
- (III) aprovados para trabalhos em rocha nas minas com gases e poeiras inflamáveis;
- (IV) aprovados para rocha e carvão, em minas com gases e poeiras inflamáveis.
- (V) aprovados para minas de enxofre.

Os grupos de (III) a (V) correspondem aos explosivos permissíveis.

Exemplifica-se com os explosivos do tipo "Ammonit" contendo de 65 a 68,5% de NA, 10 a 15% de TNT, e de 15 a 20% de cloreto de sódio ou potássio, com Vd variando de 2500 a 3700 m/s, e Qe entre 2889 e 3580 kJ/kg (690 a 855 Kcal/kg). Há também os explosivos permissíveis do tipo "Pobedits" contendo de 5 a 9% de NG e Vd entre 2800 a 4300 m/s. No caso das minas de enxofre utilizam-se os produ

tos "Sulphur Ammonit nº 1 and nº 2" com 5% de NG, Vd de 2000 a 3000 m/s e Qe entre 2512 e 3015 kJ/kg (600 a 720 Kcal/kg). O primeiro é utilizado para teor de enxofre no minério abaixo de 20%, e o segundo para teores acima deste valor.

11.11 Comentários Adicionais e Considerações sobre o Brasil

As informações sobre os explosivos permissíveis para os vários países fornece uma imagem do grau de importância atribuído ao tema a nível mundial. Certas modificações nos dados apresentados é provável, já que a obra de T. Urbański que as contém com maior grau de detalhamento foi publicada em 1967, e observa-se que há avanços e melhorias constantes, sempre no sentido de diminuir o risco de ignição de atmosferas em minas subterrâneas. A lista ativa dos explosivos permissíveis nos USA publicada em 1972, e dados atuais sobre explosivos permissíveis utilizados no Japão, já incluem produtos do tipo aquagel (lama). Além disso a tendência é modificar gradativamente a sistemática de avaliação do caráter permissível, sempre no sentido de estabelecimento de normas mais severas e a favor do aumento do fator segurança.

O Brasil não tem até o presente momento, a capacitação tecnológica para avaliar o caráter permissível dos explosivos através das galerias de ensaios para pesquisas experimentais, de acordo com o que se verifica de forma já consagrada em outros países. O mercado consumidor de explosivos nacional conta com produtos fabricados especialmente para utilização em ambientes subterrâneos citando-se:

- a) "PV 15 Carbo": explosivo gelatinoso nitroglicerinado, fabricado pela Imbel;
- b) "Tovex 300": explosivo do tipo aquagel (lama), sem NG, fabricado pela Britanite;

c) "Carbonita": explosivo semigelatinoso, nitroglicerinado, fabricado pela Explo.

Quanto ao sistema de iniciação, o mercado dispõe de espoletas elétricas antigrisú nº 8 (8×10^{-4} kg de carga explosiva), fabricadas pela EXPLO, com estojo em cobre e portanto, adequadas para o emprego em ambientes com risco de fenômenos de ignição. Deve-se considerar ainda a utilização dos sistemas de iniciação não detonantes (Brinel e Mantinel), cujo mercado vem se expandindo, e que deverão representar um aperfeiçoamento significativo em termos de segurança na medida em que passarem a ser aplicados com maior frequência, eficiência e custo compatível, para o desmonte em minerações subterrâneas.

Portanto, até o presente momento, há poucos produtos disponíveis no mercado orientados para a aplicação em minas cuja natureza incluí perigo de ignição, e a caráter permissível dos explosivos não é avaliado sistematicamente no país por inexistência de galerias de ensaio, que permitirão uma conseqüente normalização na aplicação de explosivos com maior segurança, em situações que exigem este procedimento.

CAPÍTULO 12

CONCLUSÃO

12 - CONCLUSÃO

O desenvolvimento do trabalho apresentou e comentou inúmeros aspectos relacionados com os explosivos permissíveis e suas características principais. Pesquisadores em todo o mundo vem dedicando seus esforços e enriquecendo o campo de conhecimento do comportamento dos explosivos em ambientes potencialmente inflamáveis, estudando e analisando situações desfavoráveis, utilizando considerações teóricas termodinâmicas mas, principalmente, realizando avaliações experimentais através das galerias de ensaio, e análise de imagens de chamas e mecanismos gerados pela detonação. Percebe-se que um grande número de aspectos são relevantes quando se trata do caráter permissível, desde a composição do explosivo, massa envolvida na detonação (conceito de carga limite), forma de iniciação, características termodinâmicas e propriedades gerais do explosivo (velocidade de detonação, calor de explosão, pressão de explosão, temperatura de explosão, chama de detonação, entre outros) invólucros adequados, geometria do plano de fogo, seqüência e tempos de detonação das cargas, influência do tamponamento, fatores da própria rocha tais como existência de fraturas, falhas, grau de resistência do material, características da atmosfera potencialmente explosiva, salientando-se a natureza dos gases inflamáveis, concentrações, características físicas e químicas dos pós em suspensão passíveis de ignição, e também aspectos de ordem operacional, como a ventilação para dispersão de concentrações perigosas, determinação sistemática de concentrações dos gases, isolamento de áreas de risco, cumprimento de normas no manuseio de explosivos no ambiente de trabalho, entre outros. Portanto há interação de inúmeras variáveis e condicionantes, e os fatos demonstram que faz-se necessário considerá-las a cada uma com o seu devido grau de importância para evi

tar acidentes.

Os países com tradição em mineração subterrânea pesquisam o assunto desde o início do século estabelecendo normas de procedimento, e produtos adequados para utilização em ambientes subterrâneos perigosos. Os principais instrumentos para tais pesquisas constituem as galerias de ensaio para avaliações experimentais, devidamente instrumentadas, e os inúmeros dispositivos de avaliação descritos no trabalho. Este conjunto é que permitiu um avanço significativo na diminuição de acidentes a nível mundial, mas que infelizmente ainda ocorrem demonstrando que é necessário maior esforço para o domínio do assunto, maior grau de conhecimento, e procedimentos operacionais adequados, para que tais situações não aconteçam. Inúmeras conclusões obtidas por pesquisadores foram apresentadas, e que constituem passos significativos na melhoria das condições de segurança. Cabe salientar que nos países citados, a utilização de explosivos permissíveis em ambientes de risco é lei, normalizada e controlada por órgãos do governo, e cujas pesquisas e ensaios experimentais estão sempre a cargo de instituições de pesquisa também governamentais. Portanto é encarado como um tema com prioridade e de utilidade pública, sendo o controle dos explosivos realizado de forma sistemática, periódica e constante, garantindo assim o caráter permissível de acordo com especificações e limites estabelecidos ao longo do tempo.

Alguns pontos de aperfeiçoamento são notórios quanto as características dos explosivos permissíveis, salientando-se:

- a) decréscimo da temperatura de explosão (algo em torno de 2273°K (2000°C));
- b) otimização do balanço de oxigênio;
- c) redução da velocidade de detonação (da ordem de 3000 m/s);
- d) melhoria na composição com os agentes de refrigeração e inibido

res, e destacando-se também a utilização do NA com a substância básica nos explosivos permissíveis;

- e) força reduzida à medida que aumenta o grau de segurança;
- f) melhoria nos sistemas de iniciação;
- g) otimização na formação de chamas de detonação adequadas;
- h) prevenção do fenômeno de deflagração e falhas em geral;
- i) energia mínima suficiente para produzir os efeitos de fragmentação necessários;
- j) resistência a efeitos externos (por exemplo umidade);
- k) estabilidade física e química boa, bem como a conservação das propriedades após período de estocagem.

Quanto aos procedimentos operacionais no desmonte, cabe salientar a necessidade de se verificar as condições gerais em termos de concentração do pó de carvão e gás metano, avaliar as condições de fraturamento da rocha, e possíveis fendas existentes. É importante medir cuidadosamente a concentração de gás metano, antes do desmonte, com o objetivo de prevenir o risco de uma possível ignição. Se for verificado que há condições perigosas deve-se tomar medidas no sentido de eliminar o gás ou o pó de carvão em suspensão. Neste sentido, é indispensável a existência de sistemas de ventilação eficientes no local do desmonte. O estabelecimento adequado do plano de fogo que evite excessos de energia sendo liberado ao meio circundante, tamponamento eficiente, e método mais seguro de iniciação, são fundamentais. A união destes aspectos, em conjunto com a utilização de um explosivo permissível, e normas de procedimento que não criem situações de risco, são os ingredientes básicos para uma atividade segura e bem planejada.

O Brasil possui minerações subterrâneas onde se convive com a existência de gases e poeiras passíveis de sofrer ignição na atmosfera da mina. O passado registra acidentes, em que a participação

de fenômenos desta natureza é notória e provável. A mineração brasileira vem evoluindo e crescendo, e observa-se uma tendência ao aumento no número, dimensão e profundidade das minas subterrâneas, na medida em que as fontes de minério à flor da superfície tornam-se mais escassas. Portanto, com o decorrer do tempo, há maior probabilidade da existência de situações desfavoráveis envolvendo gases e poeiras inflamáveis. Contudo, até o presente momento, o país não possui a capacitação tecnológica necessária para avaliar o caráter permissível de explosivos nacionais. O conhecimento e controle de fatores de risco que podem ocasionar acidentes desta natureza, passa necessariamente pela existência no território nacional de uma galeria de ensaio que permita realizar os experimentos característicos, e através da qual se aperfeiçoe ensaios e metodologias adequadas à nossa realidade, e que diminuam ao máximo possível a probabilidade de fenômenos de ignição nas minas. Após o estabelecimento de parâmetros limites nacionais, os explosivos deverão ser submetidos periodicamente a ensaios normalizados e, quando aprovados, irão compor uma lista de explosivos permissíveis, ou seja, liberados para a aplicação em ambientes subterrâneos de risco. Considera-se fundamental este procedimento, e que sejam criadas normas para a utilização de explosivos com caráter permissível, e que estas sejam respeitadas.

A elaboração deste trabalho que reúne inúmeros aspectos e informações sobre os explosivos permissíveis insere-se no contexto do campo de atuação do Laboratório de Detônica do Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo (IPT) situado na cidade de Lorena. Este Laboratório é o primeiro do gênero no Brasil, e destina-se potencialmente ao estudo dos explosivos civis utilizados em aplicações industriais, objetivando basicamente, a determinação de propriedades, otimização de operações com explosivos, e pesquisas

para melhoria nas condições de segurança. Com o espírito de contribuir para o aperfeiçoamento deste tipo de atividade, passou-se a pesquisar informações pertinentes ao campo dos explosivos permissíveis. A Petromisa-Petrobrás Mineração, já em 1982 preocupava-se com o tema e com a inexistência de uma galeria de ensaio no Brasil e iniciou-se, na época, levantamentos preliminares sobre o assunto. A infra-estrutura do Laboratório de Detônica é adequada para a atuação no campo dos explosivos permissíveis, onde já existem equipamentos que permitem determinar parâmetros tais como a velocidade de detonação, força relativa em pêndulo balístico, transmissão de detonação por influência, que relacionam-se diretamente com o caráter permissível. Conta também com um conjunto de equipamentos para filmagens em alta velocidade de fenômenos dinâmicos de curta duração, cujo limite de observação situa-se em torno de 100 (cem) microssegundos para cada imagem registrada em filmes especiais 16 (dezeses) mm, o que equivale a uma velocidade de filmagem da ordem de 10 000 (dez mil) imagens por segundo. Desta forma há possibilidade de conduzir pesquisas relacionadas com o estudo das chamadas provenientes da detonação, analisando parâmetros dimensionais, verificando grau de intensidade e determinando tempo de duração. Este tipo de trabalho pode se tornar mais interessante e elucidativo na medida em que o enfoque incluir influências de tamponamento e do diâmetro da carga de explosivo. Para a realização de uma pesquisa desta natureza, o Laboratório possui em suas dependências, uma câmara especial construída em aço e concreto na forma circular com 5 (cinco) metros de diâmetro que permite detonar cargas até um limite estimado em 0,5 kg. Esta câmara contém 3 (três) visores laterais através dos quais é possível filmar as detonações em seu interior com toda a segurança necessária. A infra-estrutura existente no Laboratório de Detônica é portanto favorável e apropriada para traba

lhôs no campo em questão. Convém salientar que o instrumento principal necessário para tal empreendimento, é a existência de uma galeria de ensaios no Laboratório, devidamente instrumentada e compatível com a sua função de permitir avaliar o caráter permissível dos explosivos.

Este trabalho de coleta das informações obtidas através de publicações em outros países, e ponderação de seu conteúdo, constitui um degrau necessário para se criar afinidade, e compreender o assunto com maior clareza. Espera-se que os próximos passos signifiquem novos degraus rumo a um objetivo importante, caminhando no sentido da viabilização de uma infra-estrutura compatível com o trabalho de pesquisar caráter permissível de explosivos nacionais, e com a finalidade de estabelecer critérios confiáveis para uma utilização segura. Entidades do governo como o DNPM e a Fundação colaboram neste trabalho, e demonstram concordância com a sua importância. As minerações subterrâneas em geral são o centro deste objetivo geral e se beneficiarão na medida em que se cria melhores condições para proteger contra o risco de acidentes envolvendo vidas humanas e mesmo equipamentos. Os fabricantes de explosivos terão a oportunidade de avaliar o caráter permissível de seus produtos e desta maneira verificar suas propriedades aumentando a confiabilidade geral do mercado consumidor. Considera-se relevante a interação com entidades de pesquisas em outros países que se mostrem dispostas a auxiliar em inúmeros aspectos, na medida em que possuem tradição no campo dos explosivos permissíveis.

Todos aqueles que conhecem as atividades em minas subterrâneas sabem que as condições são severas e em determinadas situações, até mesmo críticas. Espera-se que este trabalho contribua, mesmo que de forma humilde por todas as suas limitações, para a melhoria destas condições, e para uma compreensão mais clara dos explosivos ci

vis, os cuidados necessários em sua utilização, por tratar-se de instrumentos fundamentais e insubstituíveis a serviço do homem na atualidade para as atividades em mineração.

APÊNDICE 1

VELOCIDADE DE DETONAÇÃO DE EXPLOSIVOS

Apêndice 1 - VELOCIDADE DE DETONAÇÃO DE EXPLOSIVOS

Apresenta-se alguns detalhes concernentes à determinação da velocidade de detonação dos explosivos através de 2 (dois) métodos característicos:

- a) Método do contador de tempo.
- b) Método de Dautriche.

A.1 Método do contador de tempo

Este método é comumente utilizado pelas fábricas de explosivos para determinar a velocidade de detonação. Consiste na contagem de um intervalo de tempo com alta precisão (da ordem de 1 micro-segundo ou 0,1 micro-segundo de acordo com o limite de escala do aparelho utilizado), que corresponde à passagem da onda de detonação por dois pontos cuja distância que os separa é previamente fixada. Portanto, registrando o tempo decorrido para que a detonação percorra a distância que separa esses dois pontos pode-se determinar a velocidade de detonação correspondente.

O esquema apresentado na Figura 4.1.1 descreve o aparelho utilizado pelo Laboratório de Detônica do IPT para tal determinação:

De acordo com a Figura A.1.1 têm-se:

Vd: Velocidade de detonação do explosivo a ser determinada (em m/s).

Le: Distância entre os sensores inseridos no interior do explosivo (em m).

O sistema instrumental utilizado é constituído por um contador de tempo modelo 5304A da HP, acoplado a uma unidade de registro com mostrador digitalizado modelo 5300B também da HP. O limite de registro para as determinações efetuadas é de 0,1 micro-segundo

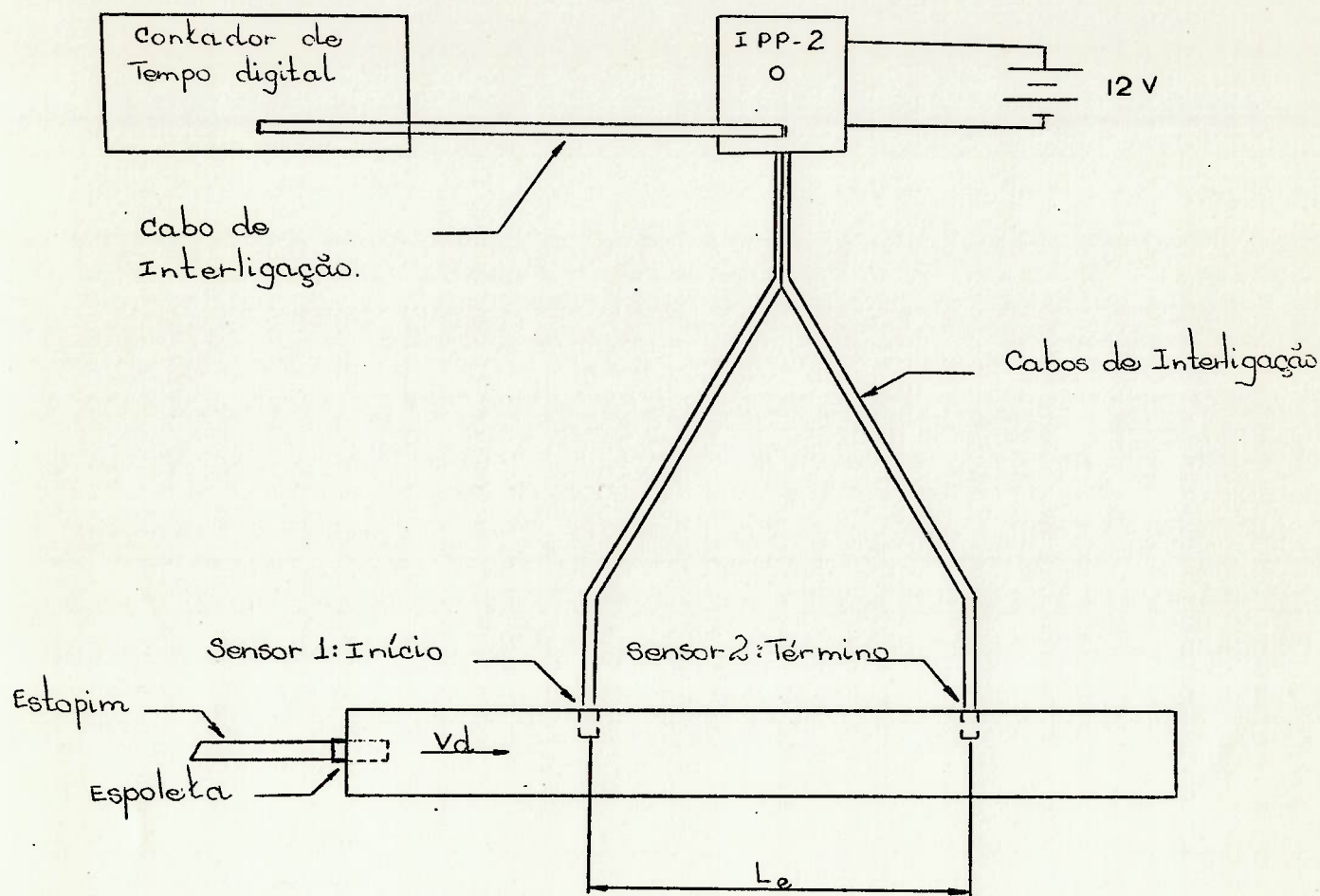


Figura A.1.1 Esquema básico utilizado pelo IPT para determinação da velocidade de detonação de explosivos pelo método do contador de tempo.

(ou 0,1 ms) (10^{-7} s).

O aparelho denominado IPP-2 consiste de um sistema com circuitos integrados cuja função é enviar uma resposta instantânea na forma de um sinal padronizado para o contador, no momento em que um dos sensores é acionado por efeito da onda de detonação.

Os dois sensores introduzidos no explosivo são os elementos que iniciam e interrompem a contagem, quando a detonação atinge os mesmos. Seu princípio de funcionamento baseia-se no contato instantâneo entre 2 (dois) terminais muito próximos existentes no interior do sensor, e que ocorre por efeito de onda dinâmica de detonação que ioniza a região por ela atingida. Este efeito de ionização promove o contato entre os dois terminais do sensor cuja resistência de

cai instantaneamente, promovendo a situação necessária para o acionamento do IPP-2, que por sua vez envia um pulso padronizado ao contador. Este processo descrito ocorre para iniciar a contagem de tempo através do sensor 1, e de forma semelhante para interromper a contagem de tempo através do sensor 2. O intervalo de tempo registrado corresponde ao tempo decorrido para que a detonação percorra a distância d que separa os sensores de início e término da contagem, nesta ordem.

Portanto a velocidade de detonação V_d será determinada pela relação:

$$V_d = \frac{L_e}{t_r}$$

sendo: t_r = intervalo de tempo registrado no contador (em s).

Este método apresenta, em condições normais de utilização, grau de precisão maior em relação ao método que será descrito a seguir.

A.2 Método de Dautriche

O método de Dautriche é utilizado com frequência e segue o esquema apresentado na Figura A.1.2.

De acordo com a Figura A.1.2 têm-se:

L_e = distância entre os dois pontos do explosivo onde são inseridos as espoletas (em m).

d = distância entre duas marcas que serão identificadas na placa de chumbo (em m).

L_c = comprimento total de cordel interligado aos pontos A e B e passando pela placa de chumbo (em m).

V_d = velocidade de detonação do explosivo (em m/s).

V_c = velocidade de detonação do cordel (em m/s).

O ponto C indica o ponto médio do comprimento de cordel ou seja:

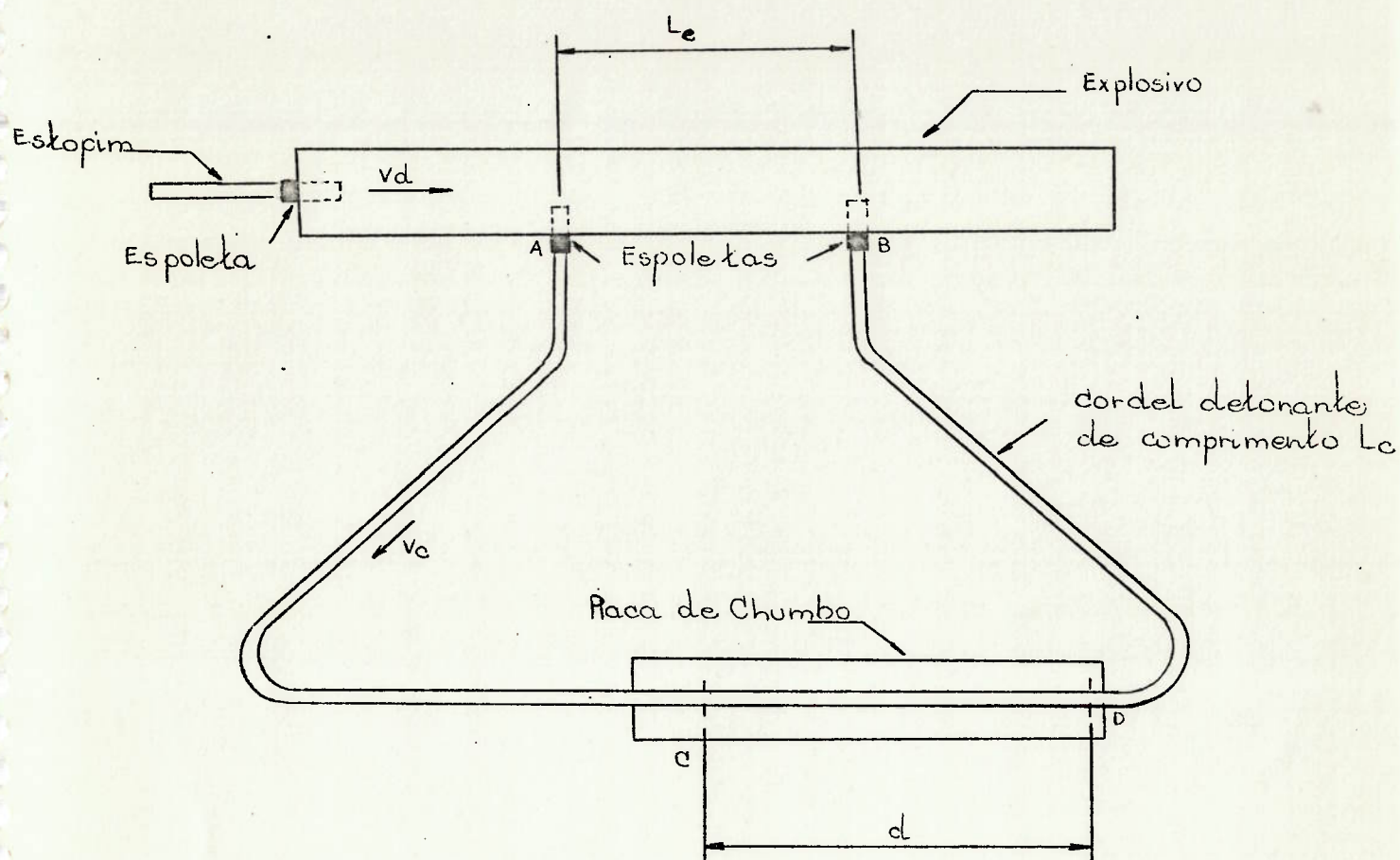


Figura A.1.2 Método de Dautriche para determinação da velocidade de detonação de explosivos.

$$\overline{AC} = \frac{Lc}{2}$$

A onda de detonação que caminha a partir do ponto I com velocidade V_d atinge o ponto A e se ramifica para o trecho AC com velocidade V_c , continuando simultaneamente no sentido de consumir a massa de explosivo.

A onda que caminha pelo explosivo atinge o ponto B e novamente se ramifica para o trecho BD com velocidade V_c .

As ondas de detonação geradas a partir dos pontos A e B e que caminham consumindo a massa do cordel vão se encontrar no ponto

designado por D na figura apresentada, dando origem a uma marca na placa de chumbo, originada pela ação do encontro das duas ondas de detonação que se propagam em sentidos opostos. Se ambas fossem geradas simultaneamente elas se encontrariam exatamente no ponto C (ponto médio do comprimento do cordel) contudo, isto não ocorre, pois foram geradas em tempos distintos que corresponde exatamente ao intervalo de tempo que a detonação do explosivo levou para caminhar do ponto A ao ponto B com velocidade V_d .

O tempo decorrido para que as duas ondas atingissem o ponto D a partir do ponto A, é dado pelas seguintes relações:

$$\text{Trecho } \overline{ACD}:t = \frac{\frac{1}{2} L_C + d}{V_C}$$

$$\text{Trecho } \overline{ABD}:t = \frac{\frac{1}{2} L_C - d}{V_C} + \frac{L_e}{V_d}$$

Igualando as relações obtém-se:

$$\frac{\frac{1}{2} L_C + d}{V_C} = \frac{\frac{1}{2} L_C - d}{V_C} + \frac{L_e}{V_d}$$

Portanto, após as simplificações chega-se à forma:

$$V_d = \frac{V_C L_C}{2d}$$

O método de Dautriche tem sua precisão limitada por fatores tais como variação na velocidade de detonação do cordel que deve ser previamente admitida com um valor fixo e constante, e até mes

mo erros de leitura que ocorrem com certa freqüência na aplicação deste método.

APÊNDICE 2

FILMAGEM EM ALTA VELOCIDADE

APÊNDICE 2 - FILMAGEM EM ALTA VELOCIDADE

A técnica de filmagem rápida (ou filmagem em alta velocidade) permite estudar fenômenos dinâmicos de curta duração com um grau de detalhe que a simples observação não possibilita, e ao mesmo tempo torna viável qualificar e quantificar certas grandezas cuja análise foge às capacidades da instrumentação habitual.

Em termos de detalhes, o exame microscópico permite ampliar o espaço observado, e conhecer o que se passa numa escala de dimensões não detectáveis pelo olho humano. Com a filmagem rápida a ampliação é feita em relação ao tempo, levando muitos a considerar esta técnica como um verdadeiro "microscópio do tempo".

Diversos fenômenos podem ser pesquisados através deste tipo de filmagem, nos mais diferentes campos da ciência e das aplicações tecnológicas.

Nas décadas mais recentes, a filmagem rápida vem se tornando uma ferramenta poderosa de diagnóstico para estudar, analisar, avaliar e otimizar o desmonte por explosivos. A sua aplicação vem se diversificando particularmente nos países mais adiantados (Estados Unidos da América, Inglaterra, Austrália, entre outros).

As informações obtidas através da análise das filmagens em alta velocidade, podem ser avaliadas como qualitativas, que auxiliam a compreensão do fenômeno em estudo, e em alguns casos, quantitativas que permitem a determinação de parâmetros relacionados ao evento filmado, através da interpretação das imagens.

A.2.1 Equipamentos que compõe o conjunto para Filmagem em Alta Velocidade

O conjunto utilizado pelo IPT foi fabricado na Inglaterra por John

Hadland, Ltd., destacando-se a filmadora designada câmara "Hyspeed", que é acompanhada por um conjunto de acessórios próprios, conforme ilustrado na Figura A2.1.

A.2.1.1 Filmadora "Hyspeed"

Trata-se de um modelo inglês para filmes com bitola de 16 mm. Sua velocidade máxima de filmagem situa-se em torno de 10 000 ips (imagens por segundo) que corresponde a um intervalo de tempo da ordem de 100 μ s (10^{-4} s) por imagem. A câmara é montada sobre um sistema de suporte especial constituído por 4 (quatro) unidades desmontáveis para fixação do equipamento na posição necessária, e capazes de suportar a onda de choque da explosão e as vibrações do solo.

A.2.1.2 Freqüencímetro tipo "LED"

Este equipamento é utilizado para fornecimento de sinais com freqüência conhecida que são registrados no filme permitindo uma avaliação precisa dos intervalos de tempo.

A.2.1.3 Circuito de sincronização

Esta unidade permite a iniciação de uma carga explosiva por impulso elétrico a partir de um comando interno emitido pela câmara de filmagem após o disparo da filmagem. Desta maneira consegue-se sincronizar os eventos "filmagem em alta velocidade" e "detonação do explosivo".

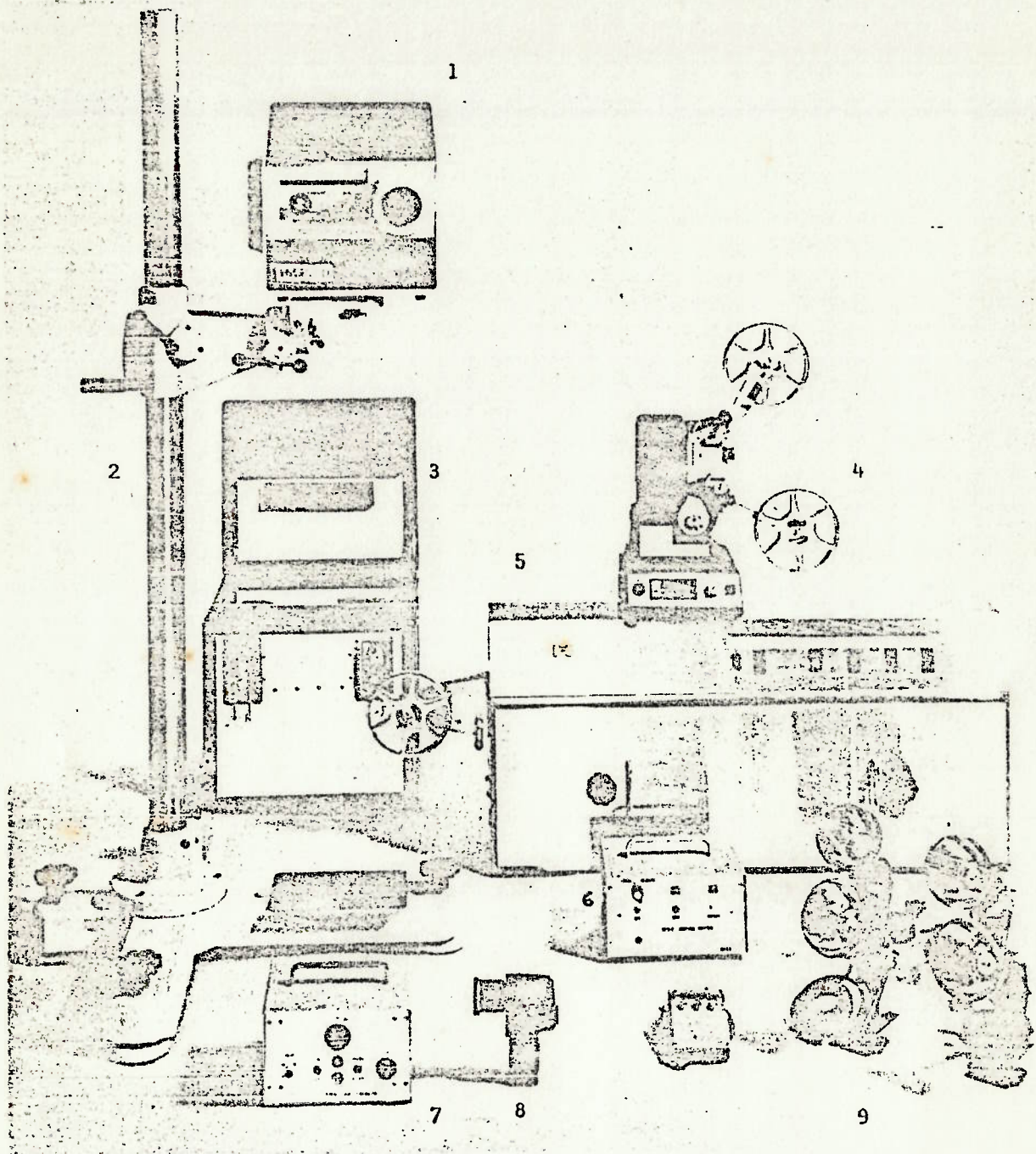


Figura A.2.1 Equipamentos que compõe a técnica de filmagem em alta velocidade utilizada pelo IPT.

- 1 - Filmadora "Hyspeed" modelo H10/16.
- 2 - Suporte universal.
- 3 - Caixa para transporte da câmara e acessórios (lentes, cabos, fusíveis, controle remoto etc.).
- 4 - Projetor de filmes de 16 mm, modelo MK III.
- 5 - Processador de filmes.
- 6 - Controlador de sistema de iluminação.
- 7 - Gerador de pulsos.
- 8 - Fotômetro de ponto.
- 9 - Sistema de iluminação.

A.2.1.4 Processador contínuo

Permite a obtenção da película revelada e estável, no padrão negativo. Possui controles automáticos de temperatura e velocidade, compatíveis com o tipo de filme processado.

A.2.1.5 Projektor de análise

Utilizado para observação do filme na velocidade adequada, possuindo velocidade nos dois sentidos da projeção e possibilidade de análise imagem por imagem.

A.2.1.6 Acessórios principais

Salienta-se um fotômetro de ponto, um jogo de lentes objetivas (25 mm a 90 mm) e filmes preto e branco ou colorido em 16 mm para filmagem em alta velocidade, como sendo componentes importantes desta técnica.

A.2.2 Comentários sobre a aplicação

O Laboratório de Detônica do IPT vem utilizando esta técnica no campo do estudo dos explosivos e sua interação com outros materiais no momento do desmonte. Inúmeras filmagens já foram realizadas com esta finalidade, salientando-se o desmonte a céu aberto de bancadas em minerações e aplicação de explosivos em "implosões" de estruturas da engenharia civil. A análise de chamas de detonação de explosivos é importante nas pesquisas experimentais sobre o caráter permissível de explosivos. Neste sentido, considera-se que a filmagem em alta velocidade é uma técnica que no futuro po

derá constituir um dos instrumentos fundamentais para se compreen
der melhor e verificar o caráter permissível dos explosivos exis
tentes em nosso país.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS

- URBAŃSKI, T. Chemistry and Technology of Explosives. 1 ed. Poland, Pergamon Press, 1967, v. 3, cap. 5, p. 395-495.
- MEYER, R. Explosives. 1 ed. Weinheim, New York, Verlag Chemic, 1977.
- DICK, R.A. and FLETCHER, L.R. and D'ANDREA, D.V. Explosives and Blasting Procedures Manual. 1 ed. Washington, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Information Circular 8925, p. 1-20, 1983.
- MANON J.J. The chemistry and physics of explosives. In: Sisselman, R. 1 ed. E/MJ Operating Handbook of Underground Mining, New York, Mac Graw Hill, 1978, v. 3, cap. 2, p. 81-92.
- FORDHAM, S. High Explosives and Propellants. 1 ed. Oxford, Pergamon Press, cap. 7. p. 81-97.
- DAVIS, T.L. The chemistry of Powder and Explosives. 1 ed. New York, John Willey & Sons, Inc., 1943, p. 346-353.
- MUNROE, C.E. and TIFFANY, J.E. Physical Testing of Explosives. 1 ed. Washington, United States Department of the Interior, Bulletin 346, Bureau of Mines, 1931.
- JOHANSSON, C.H. and Persson, P.A. Detonics of High Explosives. 1 ed. London and New York, Academic Press, 1970, cap. 1, p. 1-67.
- DEPARTMENT OF THE ARMY. Military Explosives. 1 ed. Technical Manual 9-1910. 1 ed. Washington, 1955, cap. 1-5, p. 1-85.
- MINE SAFETY and HEALTH ADMINISTRATION. Tests for Permissibility and Suitability. Washington, Title 30 - Mineral Resources, 1981.
- DEPARTMENT OF TRADE and INDUSTRY. M & Q Testing Memorandum n° 2. Test and Approval of Explosives for Use in coal Mines. London, Safety and Health Division, 1971.
- UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR. Active List of Permissible Explosives and Blasting Devices. Washington, Bureau of Mines,

Information Circular 8597, December 1972.

UNITED STATES DEPARTMENT OF THE INTERIOR. Active List of Permissible Explosives and Blasting Devices. Washington, Bureau of Mines, Information Circular 8493, October 1970.

AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Safety of Coal Mining Explosives, Japan, 1988.

AGENCY OF INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY. Industrial Explosives Society Standard. Permitted Explosives Safety Test Method. Japan, 1988.

KOGA, Y. and TESHIMA, T. and TAMAKA, M. and TASHIRO, J. New Test Method of Permissible Slurry Explosives for Use in Coal Mines. Coal Mining Research Center; National Research Institute for Pollution and Resources, Kyushu, Japan, 1988, p. 207-220.

COOK, M.A. The Science of Industrial Explosives. 1 ed. Salt Lake City, Ireco Chemicals, 1974, cap. 11, p. 411-429.

WEYNE, G.R.S. Segurança no uso de explosivos. 2 ed., São Paulo, Fundacentro, 1986.

MARANHÃO, M. Explosivos Industriais: Conceituação e Propriedades. 1 ed. Imbel, Fábrica Presidente Vargas, 1981.

EXPLO-INDÚSTRIAS QUÍMICAS E EXPLOSIVOS. Técnicas Básicas de Desmonte de Rocha. 1 ed. 1979, cap. 1, p. 1-9.

DU PONT-INDÚSTRIAS QUÍMICAS. Manual para o Uso de Explosivos. 1969, cap. 19, p. 371-387.

BRITANITE. Catálogos de Propriedades do Explosivo "Tovex 300" e "Brinel".

IMBEL. Catálogos de Propriedades do Explosivo "PV15 - Carbo".

EXPLO. Catálogos de Propriedades de "Espoletas Antigrisú" e "Mantinel".

ALMEIDA, A.S. Explosivos Permissíveis. São Paulo, Revista Brasil Mineral nº 5, Abril de 1984, p. 68-69.