

EXPLOSIVOS E PROPELENTES

Embora tenham contribuído bastante para a destruição de vidas humanas, os explosivos possibilitaram também a execução de grandes obras de engenharia, que seriam física, ou economicamente, impossíveis sem a utilização destes agentes. Projetos de engenharia como a ponte Rio-Niterói, o túnel dois irmãos ou a hidrelétrica de Itaipú levariam centenas de anos para serem concluídos se o trabalho tivesse usado apenas a força braçal dos trabalhadores. Os explosivos incluem-se entre os mais poderosos serventes da humanidade. Suas aplicações são as mais diversas indo desde obras de engenharia e todos os tipos de minerações até aplicações industriais como no uso de rebites explosivos na restauração de freios de caminhões ou construção de aeronaves e o uso de explosivos submersos para moldar metais. Sem falar, é claro, na aplicação dos explosivos para fins militares.

Uma mistura explosiva, conhecida pelos chineses há muitos séculos, é a mistura de enxofre, carvão e salitre, a pólvora negra; seu emprego, como propelente de mísseis, foi demonstrado pouco depois do ano 1300. As descobertas da nitroglicerina e da nitrocelulose, pouco antes de 1850 e, logo depois, as invenções das dinamites e da espoleta de fulminato de mercúrio foram eventos marcantes da era dos alto-explosivos. Durante anos, desenvolveram-se produtos de qualidade superior, como a pólvora sem fumaça, feita pela primeira vez em 1867. Os explosivos atômicos foram detonados pela primeira vez em 1945, marcando o início de um terceiro estágio na história dos explosivos. Hoje em dia, a demanda de explosivos mais poderosos para os modernos programas espaciais, serve de estímulo contínuo aos engenheiros químicos. Em tempos de paz é grande a quantidade consumida de explosivos industriais. Em tempos de guerra, as quantidades são imensas; Entre janeiro de 1940 e o dia da vitória sobre o Japão na segunda guerra mundial (02 de setembro de 1945), por exemplo, foram fabricados, nos Estados Unidos, aproximadamente 25 bilhões de quilogramas. Na década de 1960-1970, as vendas passaram de 490 para 1085 milhões de Kg/ano.

- Definições

1 – Explosivos → São substâncias ou misturas capazes de se transformar quimicamente em gases (sofrer combustão) com extraordinária rapidez e com desenvolvimento de calor, produzindo elevadas pressões e considerável trabalho devido à ação do calor liberado sobre os gases produzidos ou adjacentes. Para ser considerado um explosivo o composto tem que ter uma instabilidade natural que pode ser acionada por chama, choque, atrito ou calor. Os explosivos diferem muito quanto à sensibilidade e à potência. Tem uma maior importância industrial ou militar os de natureza insensível, que podem ser controlados e tem um elevado conteúdo energético. Existem três tipos fundamentais de explosivos, os mecânicos, os atômicos e os químicos; o objetivo primordial desta apostila é o estudo dos explosivos químicos.

2 – Explosão → Violento arrebatamento ou expansão resultante de uma grande pressão, que pode ser causado pela transformação de um explosivo por detonação, deflagração ou outra súbita liberação de pressão como a contida em um vaso de pressão.

3 – Detonação → É o fenômeno no qual uma onda de choque auto sustentada, de alta energia, percorre o corpo de um explosivo causando a sua transformação em produtos mais estáveis com a liberação de grande quantidade de calor. Esta onda de choque ou zona de choque, da ordem de 10^{-5} cm, causa um pico de pressão, e um conseqüente pico de temperatura, que ocasiona a quebra das ligações das moléculas. Seguindo esta zona de choque vem a zona de reação química, que é da ordem de 0,1 cm a 1,0 cm, na qual iniciam-se as reações químicas e atinge-se o máximo de pressão, densidade e temperatura. Após esta zona de detonação segue-se a expansão dos produtos gerados e a liberação de calor (Figura 01). As velocidades de detonação variam aproximadamente entre 1.000 m/s e 8.500 m/s. É um fenômeno característico dos chamados altos explosivos.

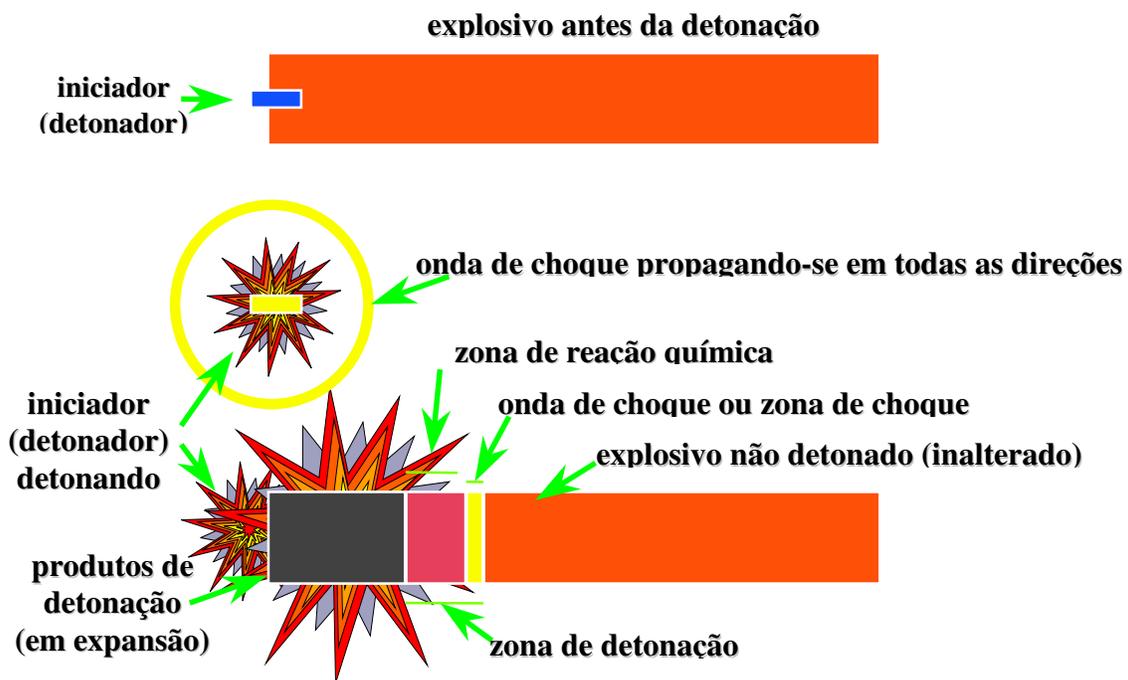


Figura 01 – Representação de uma detonação

4 – Deflagração → É a auto combustão de um corpo, que pode estar em qualquer estado físico e que contém em sua composição combustível e comburente intimamente misturados em proporção adequada. Ocorre na direção normal à superfície, por camadas, devido à transferência de calor da zona de chama que se encontra na fase gasosa adjacente à superfície. Pode ocorrer a velocidades controladas que variam de uns poucos centímetros por minuto até aproximadamente 400 m/s. É um fenômeno de superfície e é característico dos chamados baixo explosivos.

5 – Combustão → É a reação química do oxigênio com materiais combustíveis em cujo processo se apresentam luz e rápida produção de calor. A diferença entre a reação química de oxidação clássica (ferrugem, zinabre, aluminugem, etc...) e a de combustão é a velocidade com que essa última ocorre independente da quantidade de calor liberado. Em outras palavras a combustão é um tipo de reação de oxidação mais rápida na qual há liberação de luz e calor.

- Classificação dos explosivos

Os explosivos podem ser classificados do ponto de vista químico, quanto a sua aplicação prática ou quanto à sua combustão.

1 – Do ponto de vista químico os explosivos podem ser substâncias simples (uma só substância explosiva) ou mistos (formados por substâncias que isoladamente não são explosivas).

As substâncias químicas explosivas são divididas de acordo com suas funções em:

- 1-Nitrocompostos;
- 2-Ésteres nítricos;
- 3-Nitroaminas;
- 4-Derivados dos ácidos clórico e perclórico;
- 5-Azidas;
- 6-Sais como cloratos, percloratos e nitratos;
- 7-Vários compostos capazes de produzir uma explosão como por exemplo fulminatos, acetiletos, compostos ricos em N_2 (como o tetrazeno), peróxidos, ozonídeos etc....

Substâncias individuais são explosivos se suas moléculas contém grupos que lhes conferem propriedades explosivas. A primeira tentativa de sistematização da relação entre as propriedades explosivas de uma molécula e sua estrutura foi feita por Van't Hoff. Uma tentativa posterior usando a mesma sistematização de Van't Hoff foi feita por Plets. Ele propôs a teoria dos explosóforos. De acordo com Plets as propriedades explosivas de quaisquer substâncias dependem da presença do grupamento estrutural explosóforo. Ele dividiu todos os explosivos em 08 classes, contendo os seguintes grupos explosóforos:

- 1 $-NO_2$ e $-ONO_2$ em substâncias orgânicas e inorgânicas;
- 2 $-N=N-$ e $-N=N=N-$ em azidas orgânicas e inorgânicas;
- 3 $-NX_3$ (X= halogênio) ex: NCl_3 ;
- 4 $-N=C-$ em fulminatos;
- 5 $-OCIO_2$ e $-OCIO_3$ em cloratos e percloratos orgânicos ou inorgânicos;
- 6 $-O-O-$ e $-O-O-O-$ em peróxidos e ozonídeos orgânicos e inorgânicos;
- 7 $-C\equiv C-$ no acetileno e em acetiletos metálicos;
- 8 $M-C$ em alguns compostos orgânicos contendo metal ligado a carbono.

O que caracteriza o explosíforo é o baixo calor de formação de suas ligações, estando eles sempre propensos a se decompor com um pequeno impulso.

2- Classificação quanto à aplicação prática (ou de Monroe)

Monroe classificou os explosivos químicos, de acordo com a sua aplicação prática e suas propriedades, em alto e baixo explosivos, sendo que os alto explosivos podem ser subclassificados em alto explosivos primários e alto explosivos secundários.

-Alto explosivos primários ou iniciadores → São explosivos que tem por finalidade provocar a transformação de outros explosivos. Sua transformação única é a detonação e o impulso inicial exigido é a chama ou o choque. São materiais muito sensíveis, que podem explodir sob a ação do fogo ou pelo impacto de um golpe. São muito perigosos de manusear e são usados em quantidades comparativamente pequenas para iniciar a explosão de quantidades maiores de explosivos menos sensíveis. Os explosivos iniciadores são usados em geral em espoletas, detonadores e espoletas de percussão. Usualmente são sais inorgânicos, enquanto os alto explosivos secundários, e muitos propelentes convencionais são, em grande parte, materiais orgânicos. Ex: fulminato de mercúrio, estifinato de chumbo (trinitroresorcinato de chumbo), diazo-dinitrofenol, tiazeno, HMTD (Hexametileno triperoxidodiamina) e azida de chumbo.

Os iniciadores apresentam brisância e velocidade de detonação mais baixas que os explosivos aos quais iniciam. São também menos estáveis que os explosivos não iniciadores.

-Eficiência de alguns iniciadores para iniciar explosivos menos sensíveis (em gramas).

Iniciador	Alto explosivo secundário		
	Tetril	Trotil	Picrato de amônio
Azida de chumbo	0,10	0,26	ñ
Fulminato de mercúrio	0,19	0,24	ñ
Diazo-dinitrofenol	0,12	0,15	0,28

- Alto explosivos secundários ou explosivos de ruptura → São os destinados à produção de um trabalho de destruição pela ação da força viva dos gases produzidos em sua transformação. Para sua completa iniciação exigem a onda de detonação de um outro explosivo passível de ser detonado por chama ou choque. A sua transformação é a detonação. Os alto explosivos secundários são materiais bastante insensíveis ao choque mecânico e à chama, mas explodem com grande violência, quando ativados por um choque explosivo, como o que se provoca com a detonação de pequena quantidade de explosivo iniciador posto em contato com o alto explosivo. O que faz uma substância ser explosiva é a grande taxa de liberação de energia e não a energia total libertada. (A nitroglicerina por exemplo, tem apenas um oitavo da energia da gasolina). Por outro lado, a maioria dos alto-explosivos queima simplesmente, quando é inflamada em ambiente aberto e não sofre impacto detonante. Ex. Nitropenta, Trotil, Tetril, Hexogênio, Nitroglicerina, Dinamite,

TNT (Trinitrotolueno), PETN, RDX, picrato de amônio, ácido pícrico, DNT (dinitrotolueno).

- **Propelentes ou baixo explosivos** → São aqueles que tem por finalidade a produção de um efeito balístico. A sua transformação normal é a deflagração e o impulso inicial que exige é a chama. Apresentam como característica importante uma velocidade de transformação regular. Os baixo explosivos, ou propelentes, são diferentes dos alto explosivos no modo de decomposição; simplesmente queimam ou deflagram. A deflagração é um fenômeno que não avança pela massa do material, mas ocorre em camadas paralelas à superfície. Tem velocidade muito lenta, do ponto de vista relativo, por isso, a ação dos baixo explosivos é menos destrutiva. Esses explosivos liberam grandes volumes de gás de combustão de maneira definida e controlável. Ex: Pólvoras mecânicas (pólvora negra), pólvora sem fumaça (nitrato de celulose coloidal), algodão pólvora, peróxido de hidrogênio, gasolina.

3- Classificação quanto à combustão

Quanto a sua combustão os explosivos se classificam em:

- **Explosivos de combustão completa** → Queimam até CO_2 e H_2O e, em alguns casos, O_2 .
- **Explosivos de combustão incompleta** → Queimam de forma incompleta gerando CO como subproduto.

Quando $\text{O} \geq 2\text{C} + \text{H}/2$ → O explosivo é combustão completa

Quando $\text{O} < 2\text{C} + \text{H}/2$ → O explosivo é de combustão incompleta

Ex. A nitroglicerina (fórmula elementar $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_9\text{N}_3$) é um explosivo de combustão completa ?

$$\text{C} = 3, \text{O} = 9, \text{H} = 5$$

$$2\text{C} + \text{H}/2 = 2(3) + 5/2 = 8,5$$

$$\text{O} = 9$$

Como $9 > 8,5$ podemos afirmar que a nitroglicerina é um explosivo de combustão completa.

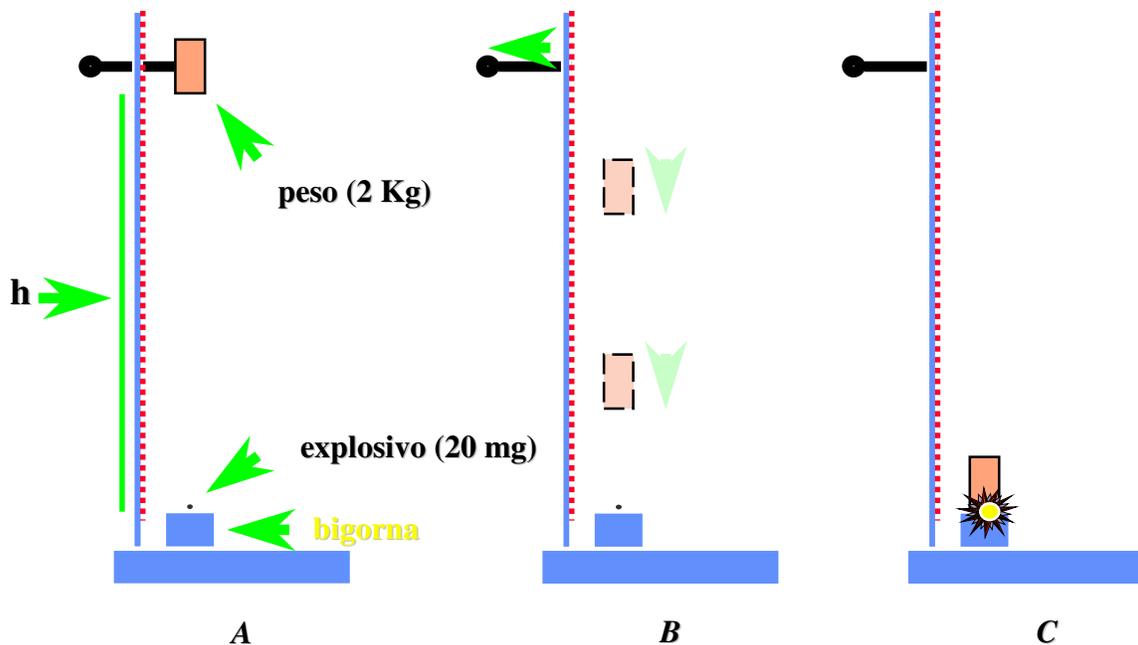
-Propriedades dos explosivos

Visando comparar os explosivos para um emprego conveniente, os ensaios padronizados mais importantes são os que se empregam para determinar a sensibilidade, a sensibilidade à iniciação, a brisância, o efeito útil, a influência ou simpatia e a velocidade de detonação dos explosivos. Antes da avaliação do seu emprego em objetivos industriais ou militares, é preciso efetuar ensaios adicionais de volatilidade, de solubilidade, de densidade, de higroscopia, de compatibilidade com outros materiais e de resistência à hidrólise, no caso de o explosivo passar satisfatoriamente pelos primeiros ensaios. São também levados em consideração o custo de fabricação e a toxidez das substâncias.

- A **sensibilidade** de um explosivo ao impacto é determinada pela altura da qual deve cair um peso padrão sobre o explosivo para provocar a sua detonação. No caso de explosivos iniciadores, este ensaio é da maior importância.

É importante que os explosivos usados em minas, especialmente em minas de carvão, não libertem gases venenosos e produzam o mínimo de chama. Esta última exigência é necessária para que o explosivo não inflame as misturas de ar e poeira de carvão, ou de ar e metano (grisu), que inevitavelmente ocorrem nas minas de carvão. Os explosivos para uso em mina são conhecidos como explosivos permitidos. Os explosivos permitidos diferem dos outros, especialmente da pólvora negra, pelo fato de produzirem uma chama de pequeno tamanho e duração muito breve. Estes explosivos contêm refrigerantes, que regulam a temperatura das chamas e reduzem ainda mais a possibilidade de ignição de misturas combustíveis. Eles são ensaiados numa longa galeria cheia de carvão, ar e metano, e sua explosão não deve inflamar a mistura.

O principal teste de sensibilidade é feito soltando-se um peso de 2 Kg sobre 20 mg do explosivo teste (Teste do carneiro mecânico – Figura 02). A sensibilidade do explosivo é, então, determinada de acordo com a altura mínima necessária para que ocorra a detonação (h).

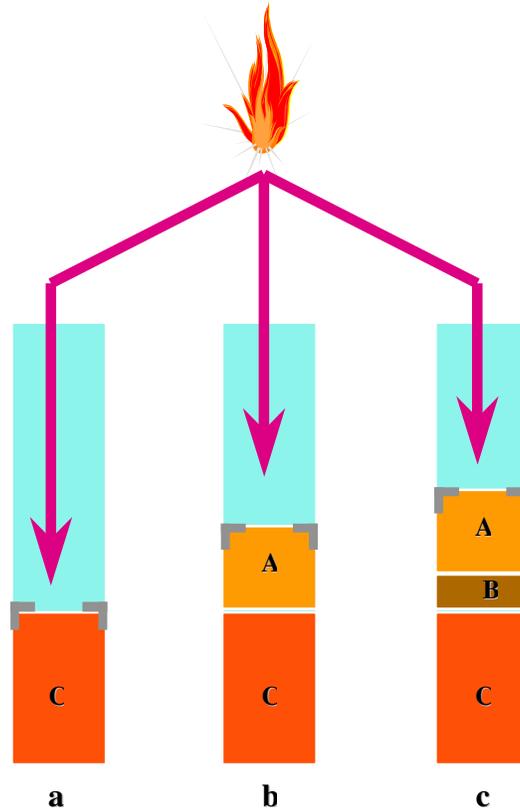


Se:

- | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|
| h (altura de detonação) < 10 cm | → Explosivo muito sensível; |
| 10 < h < 25 cm | → Explosivo sensível; |
| 25 < h < 100 cm | → Explosivo pouco sensível; |
| h > 100 cm | → Explosivo insensível. |

Figura 02 – Teste do carneiro mecânico

-Sensibilidade à iniciação Verifica-se esta propriedade determinando a quantidade mínima de um explosivo capaz de iniciar 0,4 g do explosivo sob teste (Figura 03). Quanto menor a quantidade de explosivo necessária para iniciar um dado explosivo, maior será a sensibilidade desse explosivo à iniciação.



- a → explosivo em teste iniciável por chama - explosivo iniciador não requerido.
- b → explosivo em teste não iniciável por chama - explosivo iniciador requerido (*iniciável por chama*).
- c → explosivo em teste (*explosivo insensível*) não iniciável por chama e não iniciável por explosivo iniciador - explosivo iniciador e reforçador (*booster*) requeridos.

Figura 03 – Teste de sensibilidade à iniciação

-A **brisância**, ou capacidade de um explosivo fragmentar o recipiente que o encerra, pode ser medida pela explosão de uma pequena quantidade do explosivo sob teste numa bomba de areia (Figura 04), que é um vaso de paredes resistentes cheio de areia grossa padronizada, que é esmagada pela explosão. Mediante peneiração da areia esmagada se determina a granulometria da areia após a explosão e, daí, a força explosiva do explosivo. Também pode ser feito o teste de fragmentação de granadas (Figura 05) no qual uma granada é detonada dentro de uma caixa de areia e depois se classifica os fragmentos da mesma gerados na explosão. A brisância, possivelmente, é uma combinação de potência e velocidade de detonação.

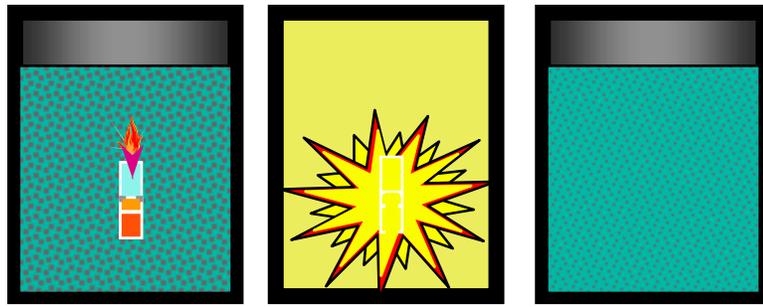


Figura 04 – Teste da bomba de areia

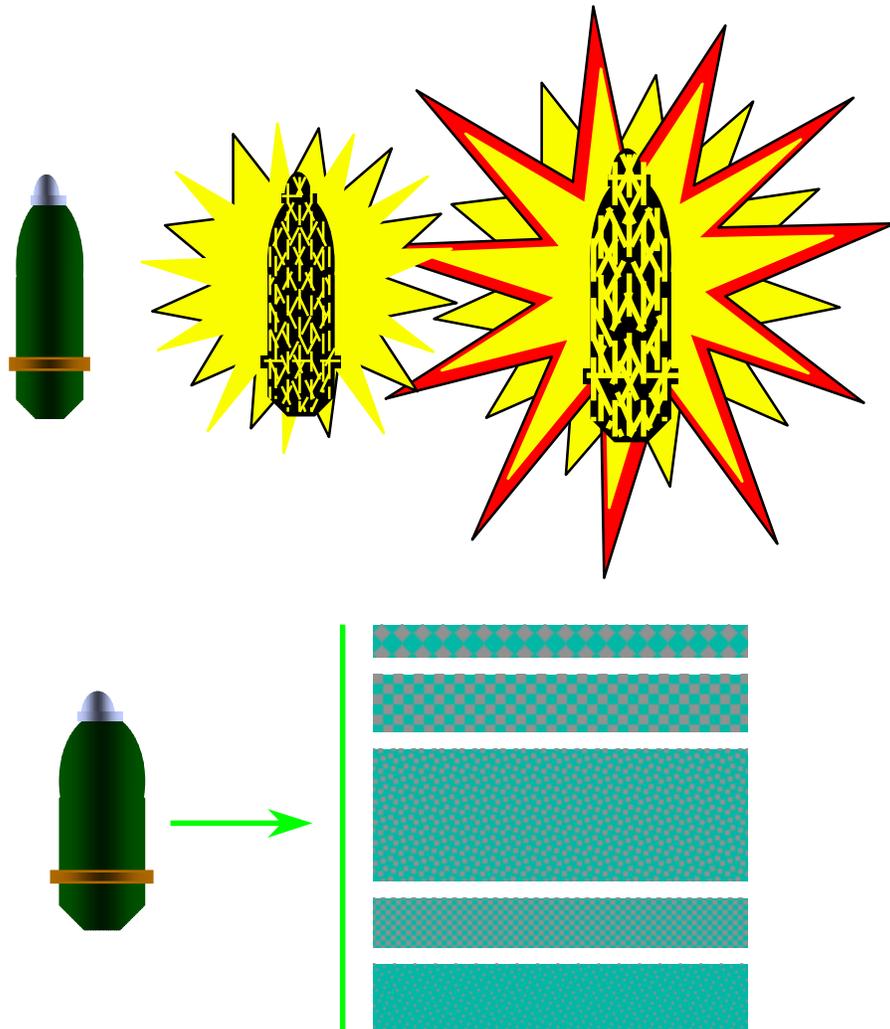


Figura 05 – Teste de fragmentação de granadas

O **efeito útil** é determinado pela medida da deformação de um cilindro de chumbo, em que o explosivo é inserido e explodido, chamado de bloco de Trauzl (Figura 06). O bloco de Trauzl padrão tem 200 mm de diâmetro e 200 mm de altura, com um orifício central de 25 mm de diâmetro e 125mm de profundidade. No ensaio, usam-se 10 g do explosivo e os resultados são dados em termos dos centímetros cúbicos de aumento de volume provocado pela detonação do explosivo.

A expressão para cálculo do efeito útil é:

Efeito útil (EU) = Vol. final do orifício no bloco – Vol. inicial do orifício no bloco – Efeito útil da espoleta

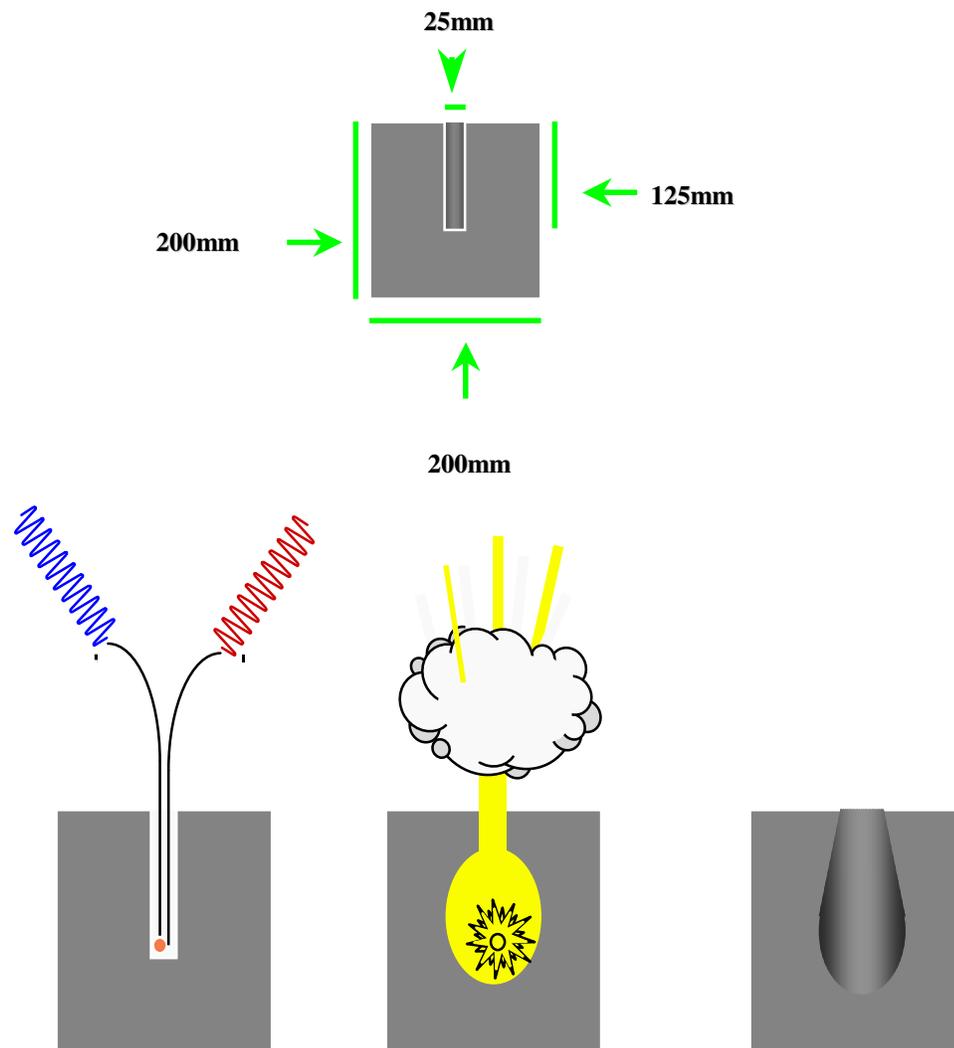


Figura 06 – Teste do bloco de Trauzl.

- **Influência ou simpatia** é a maior distância em que a detonação de um explosivo provocará a detonação de uma outra carga (Gap test). Quando um explosivo tem sua detonação provocada pela onda de choque gerada pela detonação de um outro explosivo próximo a ele, temos uma detonação por influência ou por simpatia. Quanto maior a distância em que a detonação de um explosivo provoca a detonação de outro, maior a simpatia do segundo explosivo pelo primeiro.

- **Velocidade de detonação** é a velocidade em que ocorre a detonação de um explosivo. Pode ser medida através do teste D'Autriche (Figura 07) em que um cordel detonante de comprimento "l" e velocidade de detonação conhecida é fixado sobre uma placa de chumbo e tem suas extremidades conectadas a espoletas posicionadas em dois pontos do explosivo teste separados pela distância "L". Em uma das extremidades do explosivo teste é conectada uma espoleta que, ao ser iniciada, dá origem a uma onda de choque, que se propaga pelo corpo do explosivo iniciando, sequencialmente, as espoletas do cordel detonante, dando origem, assim, a duas ondas de choque no cordel com sentidos de propagação opostos. Essas ondas de choque se encontrarão em um ponto qualquer da placa de chumbo a uma distância "a" do ponto "l/2". Após a detonação calcula-se a distância "a" e, a partir deste valor, se calcula a velocidade de detonação do explosivo teste.

A velocidade de detonação é uma medida importante para a determinação do funcionamento e performance de um explosivo e depende do tamanho da partícula, da composição, da massa específica, do grau de confinamento e do diâmetro do explosivo.

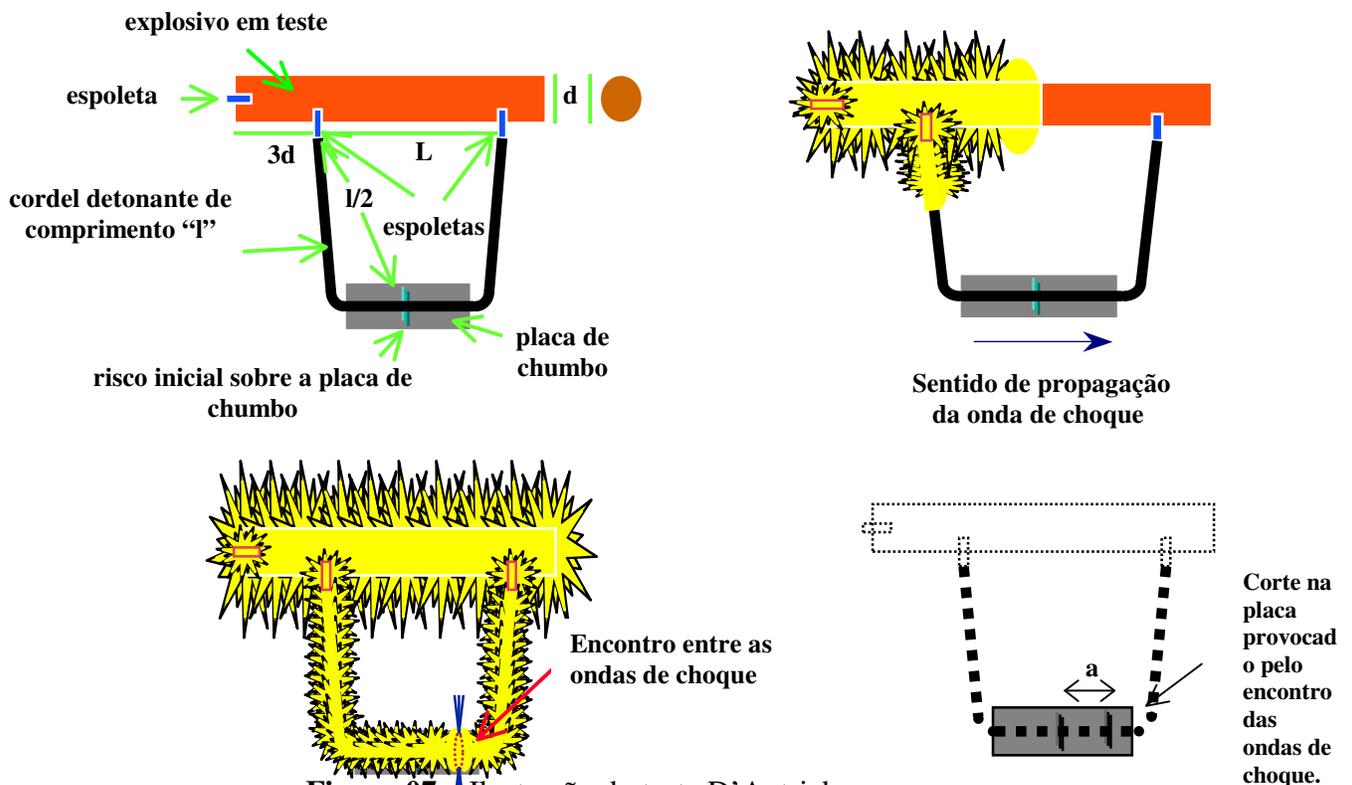


Figura 07 - Ilustração do teste D'Autriche

Dedução:

Na figura 07:

$V \rightarrow$ Velocidade do cordel;

$v \rightarrow$ Velocidade de detonação do explosivo teste.

$L \rightarrow$ Distância entre as espoletas no corpo do explosivo;

$l \rightarrow$ Comprimento do cordel;

$a \rightarrow$ Distância entre o risco inicial sobre a placa de chumbo ($l/2$) e o ponto de encontro das ondas de choque.

Temos da mecânica que:

$$x \text{ (distância)} = v \text{ (velocidade)} \cdot t \text{ (tempo)} \rightarrow t = (x/v)$$

Tempo que a primeira onda de choque do cordel leva até o ponto de encontro (t_1):

$$t_1 = (l/2) \cdot (1/v) + a./v$$

Tempo que a segunda onda de choque do cordel leva até o ponto de encontro (t_2):

$$t_2 = L/V + (l/2) \cdot (1/v) - a./v$$

Como $t_1 = t_2$:

$$(l/2) \cdot (1/v) + a./v = L/V + (l/2) \cdot (1/v) - a./v$$

Portanto:

$$a./v = L/V - a./v \rightarrow L/V = 2 a./v \rightarrow V = (L \cdot v)/(2 \cdot a)$$

Além das propriedades descritas acima, também são importantes:

a) Calor de explosão;

b) Potencial \rightarrow Trabalho que ele realiza;

c) Volume gasoso \rightarrow Volume de gás produzido na explosão;

d) Temperatura de explosão;

e) Covolume \rightarrow Menor volume que os gases de detonação podem ocupar;

f) Força ou energia específica;

g) Pressão de detonação;

h) Densidade;

i) Balanço de oxigênio \rightarrow BO

Explosivos Militares

Os explosivos militares não atômicos mais poderosos são misturas aluminizadas, como o Torpex e o HBX (RDX, TNT, alumínio e cera). Em virtude das exigências militares serem muito severas, somente alguns poucos explosivos sobreviveram aos ensaios competitivos. Para entender como os explosivos são empregados para fins militares é fundamental compreender a construção de um obus de artilharia, conforme o esquema da Figura 08. O obus é constituído por um cartucho fino de latão ou de aço contendo um iniciador, o ignidor e a carga propelente. Este cartucho se ajusta cerradamente na arma e, na explosão da carga, expande-se, selando a culatra da arma e impedindo que os gases da combustão do propelente escapem; com isso, todo o efeito do propelente se exerce sobre o projétil, que é a parte destrutiva do obus. O iniciador contém uma pequena quantidade de explosivo primário ou mistura sensível (por exemplo, azida de chumbo ou uma mistura, como $\text{KClO}_3 + \text{Pb}(\text{CNS})_2 + \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{TNT} + \text{vidro moído}$). A mistura explode pelo impacto do percussor e provoca uma chama, a qual inflama uma carga de pólvora negra no ignidor, que, por sua vez, inflama a carga propelente de pólvora sem fumaça. A combustão da pólvora sem fumaça provoca a rápida emissão de gases aquecidos, que ejetam o projétil pelo cano da arma. Ao atingir o alvo, sob a ação do impacto ou mediante a ação de um mecanismo de detonação controlado, explode uma pequena quantidade de explosivo primário (detonador); isso causa a explosão de um reforçador — explosivo de sensibilidade intermediária entre a do explosivo primário e a da carga principal — que amplifica a onda explosiva do explosivo primário e garante a completa detonação da carga principal. A carga de arrebatamento, ou alto explosivo, é usualmente o TNT puro ou misturado com o nitrato de amônio (TNT-NA). Usam-se também, em alguns casos, o RDX, PETN e o picrato de amônio.

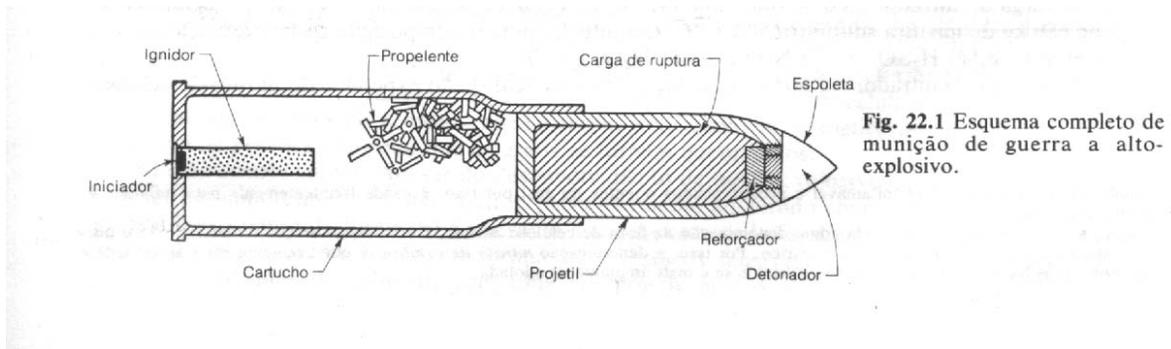


Figura 08 – Esquema de uma munição de obus de artilharia.

Propelentes para fins militares

Como dito anteriormente, os propelentes quando iniciados, queimam mesmo em ausência acentuada de O_2 atmosférico, com velocidade controlada, liberando uma quantidade de gás capaz de produzir um trabalho. Essa característica é muito útil do ponto de vista militar pois os torna perfeitos para serem empregados para fins balísticos.

Os propelentes militares podem ser classificados como pólvoras coloidais e composites.

-Pólvoras coloidais

As pólvoras coloidais, amplamente utilizadas como propelentes para canhões, obuseiros e armas portáteis, podem ser de base simples, de base dupla ou de base tríplice. A pólvora de base simples (BS) tem a nitrocelulose como base ativa (substância responsável pela energia do propelente) enquanto que a de base dupla (BD) tem nitrocelulose e nitroglicerina como bases ativas. Já a pólvora de base triplice é uma mistura de nitrocelulose, nitroguanidina e nitroglicerina como bases ativas. A pólvora coloidal BS é empregada como propelente em armas portáteis e obuseiros, A BD é empregada em canhões, obuseiros, morteiros, minição 9 mm e foguetes, enquanto que a BT é empregada em canhões de grande cadência de tiro. Além das bases ativas as pólvoras coloidais têm os seguintes constituintes em suas composições:

1-Estabilizantes – São substâncias que, adicionadas às pólvoras, reagem com o NO_2 (“vapores nitrosos”) e com radicais livres gerados pela decomposição espontânea da NC, assegurando-lhe uma vida mais longa (ex. difenilamina (DPA), dietil difenil uréia (centralite I), dimetil difenil uréia (centralite II), 2-nitro difenilamina (2NDPA));

2-Plastificantes – São substâncias que adicionadas à pólvora vão lhe garantir uma certa característica plástica; contribuem como gelatinizantes (Ex: dimetil ftalato, dietil ftalato, dibutil ftalato (PALATINOL-C), dioctil ftalato, triacetato de glicerina (triacetina));

3 - Auxiliares de gelatinização são as substâncias que destroem a estrutura fibrosa da nitrocelulose transformando-a em uma estrutura gelatinosa. (Ex: éter, acetona, éter-álcool, acetona-álcool, nitroglicerina);

4 -Auxiliares de oxidação → São substâncias que auxiliam a combustão completa (Ex: nitrato de potássio e sulfato de potássio, que diminuem a chama da boca da arma devido ao potássio, perclorato de amônio, AC-5 (carbonato de chumbo - 35%, carbonato de cálcio - 35% e sulfato de potássio - 30%);

5 - Substâncias que facilitam o trabalhamento → Grafite - deixa a superfície lisa, facilita o carregamento e escoar eletricidade estática. É usada em pólvoras de pequeno tamanho; Estearina (triestearato de glicerina) - deixa a pólvora lisa facilitando a laminação;

6 - Aditivos mecânicos → São substâncias que conferem características mecânicas desejáveis à pólvora como os enegrecedores de pólvora que armazenam energia e dão rigidez. Ex. Carbon black para propelentes para foguetes e DPA para pólvoras de armas portáteis e de canhões;

7 - Modificadores balísticos → São substâncias que reduzem a pressão inicial, mantém constante a pressão durante a combustão e influem no rendimento da combustão. (Ex: cromato de cobre, cromito de cobre, salicilato de cobre, salicilato de chumbo e estearato de chumbo);

8 - Agentes de cobertura → São substâncias de queima lenta que revestem os grãos de pólvora de armas, para que estes queimem mais lentamente;

no início e mais rapidamente no final, de modo a diminuir a pressão máxima e homogeneizar a pressão na câmara da arma (Ex. dinitrotolueno (DNT), metacrilato de metila, centralite, palatinol);

9 – Inibidores • são substâncias de queima difícil que revestem um grão de pólvora, para que a superfície protegida não queime (Ex. acetato de celulose e etil celulose).

- Composites

Composite é um sistema de propelente sólido compreendendo duas ou mais fases sólidas intimamente misturadas como na pólvora negra cujas fases compõem uma mistura de três componentes pulverizados (carvão enxofre e salitre). Nas demais composites, uma destas fases forma uma matriz ou ligante onde as outras fases encontram-se dispersas.

1 - Pólvora negra

A pólvora negra ($\text{KNO}_3 = 75 \%$; $\text{C} = 15 \%$; $\text{S} = 10 \%$) é geralmente empregada para:

- Iniciação das pólvoras em geral (escorva);
- Estopins;
- Cargas de salva;
- Artifícios pirotécnicos;
- Cargas fumígenas;
- Pólvora de mina (tem baixa brisância)
- Carga de depotagem.

A fabricação da pólvora negra segue as seguintes etapas:

1.Preparo dos ingredientes (moagem e peneiragem)

2.Misturação

2.a - Misturação preliminar → Tem o objetivo de fazer o binário ($\text{C} + \text{S}$). É feita em moinhos de bola de bronze;

2.b Misturação final → Tem o objetivo de fazer o ternário (= binário + KNO_3). É feita em moinhos de bola de madeira.

Obs: Na formação do ternário se joga 5 % de H_2O para reduzir o risco de incêndio.

3.Prensagem → para aglutinar o pó;

4.Granulagem (tritador);

5.Acabamento → O acabamento envolve mais 5 etapas:

5.a → Secagem para tirar a água;

5.b → Alisamento para quebrar os pontos gerados na trituração;

5.c → Grafitagem para tornar lisa a superfície da pólvora, facilitar o carregamento e facilitar o escoamento da eletricidade estática

5.d → Peneiramento para separar o pó de pólvora do de grafite;

5.e → Homogeneização Mistura de diferentes lotes de pólvora.

2 – Demais composites

A principal utilização das composites diferentes da pólvora negra é como propelente para foguetes e sua composição geralmente compreende:

- 20% de combustível que também atua como aglutinante (polissulfetos, PVC, poliésteres, poliéteres e polibutadieno);
- 70% de comburente (nitrato de amônio, nitrato de potássio, perclorato de amônio) aditivos mecânicos, aditivos balísticos e aditivos energéticos (Al).

-Altos explosivos militares

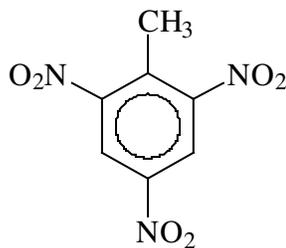
1 - TNT (Trinitrotolueno) ou Trotil

Apesar do desenvolvimento de novos explosivos, o TNT simétrico continua a ser um importante explosivo militar, particularmente quando misturado com o nitrato de amônio (amatol). Seu baixo ponto de fusão (80°C) permite que seja carregado fundido em bombas e obuses. Não tem a tendência do ácido pícrico, a formar sais metálicos insensíveis. O TNT é obtido pela nitração em etapas múltiplas do tolueno, com uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico (sulfonítrica). Antigamente, usava-se três estágios de nitração, ao mono, ao di e ao trinitrotolueno mas atualmente, os reatores a fluxo contínuo, em tanques agitados, ou as unidades tubulares com escoamento em contracorrente dos ácidos concentrados e do tolueno, permitem que se tenham rendimentos maiores e custos menores.

O TNT puro (cristalizado, em palhetas ou comprimido) é empregado como reforçador, em granadas e minas anticarro e anti pessoal, em bombas de aviação e em petardos.

Em misturas o TNT é empregado em cargas de arrebetamento e em granadas. As misturas mais usadas são:

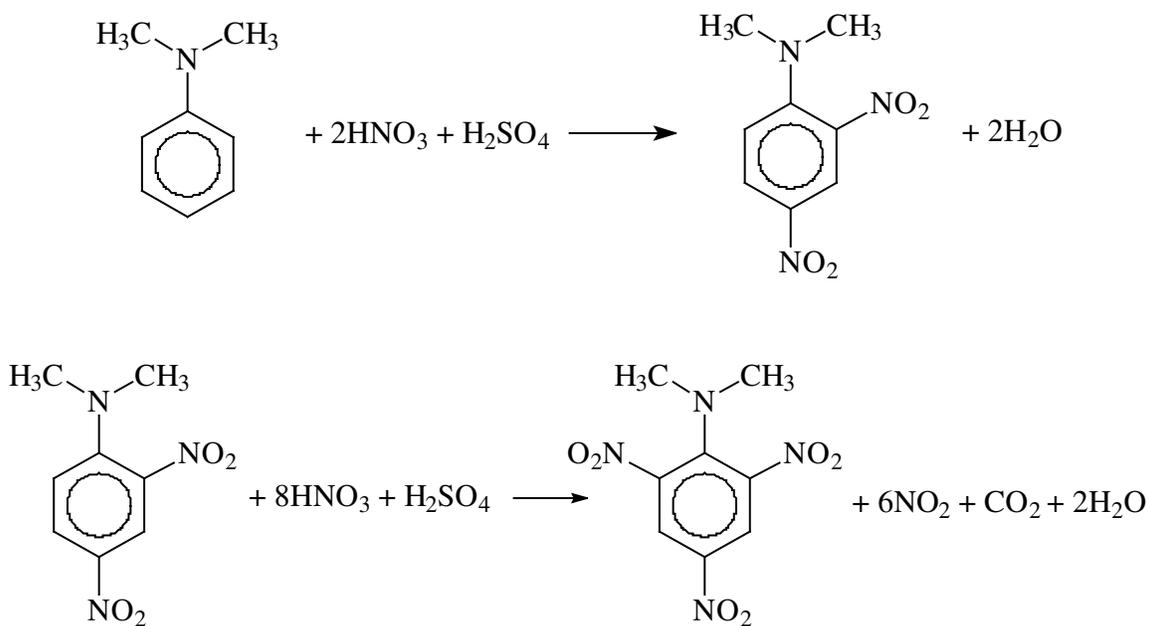
- 1 – TNT + Tetryl = Tetritol;
- 2 – TNT + Nitropenta = Pentolite;
- 3 – TNT + Hexogênio (RDX) = Hexolite ou ciclotol;
- 4 – TNT + Octogênio = Octol (HMX);
- 5 – TNT + NH₄NH₃ = Amatol.



TNT

2 - Tetril [2,4,6 – Trinitrofenilmetilnitroamina, C₆H₂(NO₂)₃NCH₃NO₂]

É utilizado principalmente como carga básica em espoletas de detonação, como explosivo reforçador em bombas de alto-explosivos e como componente de explosivos binários. Prepara-se, em geral, pela ação de mistura sulfonítrica sobre dimetilamina, numa nitração em múltiplas etapas (Figura 11).



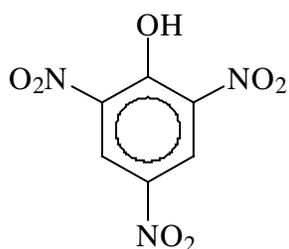
Tetril

Figura 11 – Reação de formação do tetril

O tetril também pode ser preparado pela alquilação do 2, 4 – dinitroclorobenzeno com metilamina, seguida pela nitração. O tetril é um alto explosivo extremamente poderoso, com grande poder de ruptura porém está caindo em desuso por ser muito venenoso.

3 - Ácido pícrico (2,4,6 – trinitrofenol)

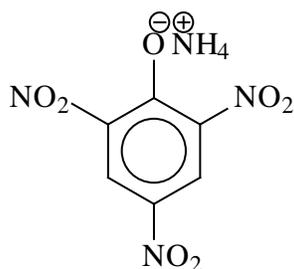
Não se fabrica pela nitração direta do fenol, em virtude de se formarem muitos subprodutos. É obtido pela nitração de fenolsulfonatos com mistura sulfonítrica.



Ácido pícrico

4 - Explosivo D, ou picrato de amônio.

É feito pela neutralização de soluções aquosas quentes de ácido pícrico pela amônia aquosa. É usado em bombas perfurantes de blindagens graças à insensibilidade aos choques mecânicos (É o explosivo mais insensível que se conhece).



Picrato de amônio

5 - PETN, Tetranitrato de pentaeritritol [C(CH₂ONO₂)₄]

É um dos alto-explosivos militares mais brisantes e mais sensíveis. É dessensibilizado pela adição de TNT ou pela adição de cera, para ser usado como explosivo reforçador, como carga de ruptura, como cordel detonante ou como explosivo plástico de demolição. O PETN, também conhecido como nitropenta, pode ser feito pela nitração do pentaeritritol com ácido nítrico concentrado (96 %) a cerca de 50 °C. A pentolita, feita pela fusão do PETN com o TNT, tem usos especializados; por exemplo, a pentolita 50-50 é usada como reforçador em agentes explosivos de ruptura em forma de pasta com misturas de nitrato de amônio granulado e óleo combustível, e como carga principal de reforçadores.

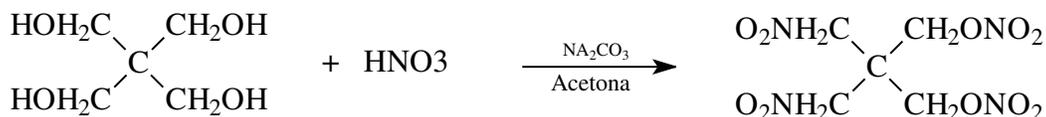


Figura 12 – Reação de formação da nitropenta

6- RDX, ciclonita, ou sim-trimetilenotrinitramina [(CH₂)₃N₃(NO₂)₃]

Também conhecido como hexogênio, é um dos mais poderosos explosivos conhecidos atualmente. O RDX é usado, em mistura com o TNT e o alumínio sob o nome de Torpex (42 % RDX, 40 % de TNT e 18 % Al), em minas, cargas de profundidade e em torpedos. Também é empregado como ingrediente em explosivos de granadas e bombas, em cordéis detonantes (puro ou com até 5 % de TNT) e é dessensibilizado por cera ou materiais oleosos. O RDX é produzido a partir da nitração da Hexametenotetramina (urotropina) com ácido nítrico concentrado.

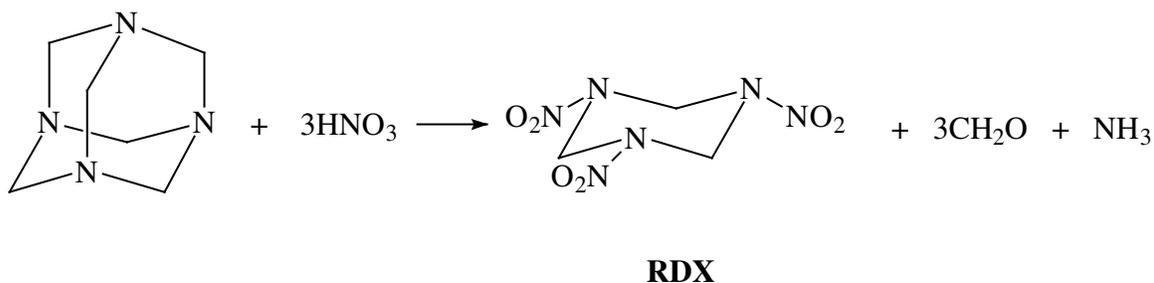
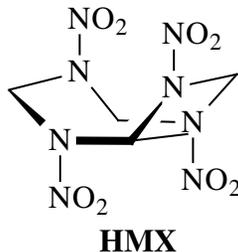


Figura 13 – Reação de formação do RDX

7 - Octogênio

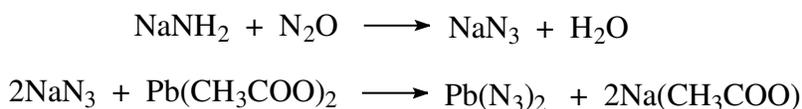
O octogênio ou HMX é um alto explosivo obtido como subproduto da reação de produção do RDX através do processo de Bachmann (a partir da hexametileno tetramina, nitrato de amônio, ácido nítrico e anidrido acético). Ele pode ser obtido como único produto quando 1,5 – metileno-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazaciclooctano é tratado com anidrido acético, nitrato de amônio e ácido nítrico. O 1,5 – metileno-3,7-dinitro-1,3,5,7-tetrazaciclooctano é formado quando se reage anidrido acético com o dinitrato de hexametileno tetramina. Em cargas de alta potência, especialmente em cargas ocas, o octogênio tem uma performance melhor que o hexogênio.



8 - Azida de chumbo

Substitui parcialmente o fulminato de mercúrio como explosivo iniciador, ou primário, em espoletas de percussão. O fulminato apresenta uma estabilidade menor que a desejável, tem que ser fabricado em pequenas partidas e envolve um material raro, como o

mercúrio. Por outro lado, a azida de chumbo tem uma estabilidade notável, não envolve materiais estratégicos e pode ser fabricada em grandes partidas pela ação do acetato ou do nitrato de chumbo sobre a azida de sódio. A azida de sódio pode ser feita a partir da amida de sódio e o óxido nitroso:



Azida de chumbo

9 - PBX ou explosivo plástico

PBX ou Plastic Bonded Explosive é o termo aplicado a uma variedade de misturas explosivas que tem elevada força mecânica, boas propriedades explosivas, excelente estabilidade química, insensibilidade ao manuseio e ao choque, elevada sensibilidade a impulsos térmicos e velocidade de detonação geralmente superior a 7800 m/s. Os PBX contém uma grande percentagem de explosivos básicos como RDX, HMX, ou PETN em mistura íntima com aglutinantes poliméricos tais como poliéster, poliuretano, poliestireno, nylon, vários tipos de borracha, nitrocelulose ou teflon. Em alguns casos são incluídos plastificantes, além de metais como o Al ou o Fe. Cuidados devem ser tomados nos carregamentos do explosivo, em estado de fusão, a fim de evitar a formação de bolhas internas o que poderia provocar a explosão da carga de detonação ainda no tubo ou cano das armas. O PBX está sendo preparado para substituir o TNT devido aos problemas ambientais na fabricação deste último.

Explosivos industriais

São materiais que detonam a partir de um estímulo de iniciação apropriado. A frente de detonação propaga-se através do explosivo com velocidade maior que a velocidade de propagação do som no mesmo explosivo. Estes materiais são usados apenas para fins pacíficos como obras de engenharia, minerações, atividades industriais, pirotecnia, etc...

Historicamente, a pólvora negra tem sido preferida como agente de demolição em virtude de ser menos destrutiva nos seus efeitos mas, partir de 1866, a dinamite dominou durante um século a indústria de explosivos como a primeira geração de explosivos de desmonte. A segunda geração veio em 1955 com o surgimento do ANFO (Amonium Nitrate Fuel Oil) e a terceira logo em seguida com o surgimento das lamas explosivas (slumies ou water gels) em 1957. A quarta geração deste tipo de explosivos são as emulsões explosivas, surgidas em 1968 e em uso até os dias de hoje.

1 - Nitroglicerina e Dinamite

A nitroglicerina foi o primeiro alto-explosivo a ser empregado em grande escala. A nitração é efetuada lentamente pela adição de glicerina muito pura (99,9% ou mais) a uma mistura com a composição aproximada de H₂SO₄ 59,5 %; HNO₃ 40 % e H₂O 0,5 %. A nitração completa-se em 60 a 90 minutos, em nitradores com agitação, equipados com serpentinas em aço de arrefecimento, cujo fluido é uma salmoura a 5 °C, para manter a temperatura abaixo de 10 °C. Depois da nitração, a mistura de nitroglicerina e do ácido usado escoam, por uma calha (que é mais fácil de limpar completamente do que um tubo), para tanques de separação e sedimentação, a uma certa distância do nitrador. A nitroglicerina é cuidadosamente separada do ácido e vai para um tanque de lavagem, onde é lavada duas vezes com água quente e com uma solução de carbonato de sódio a 2 %, para

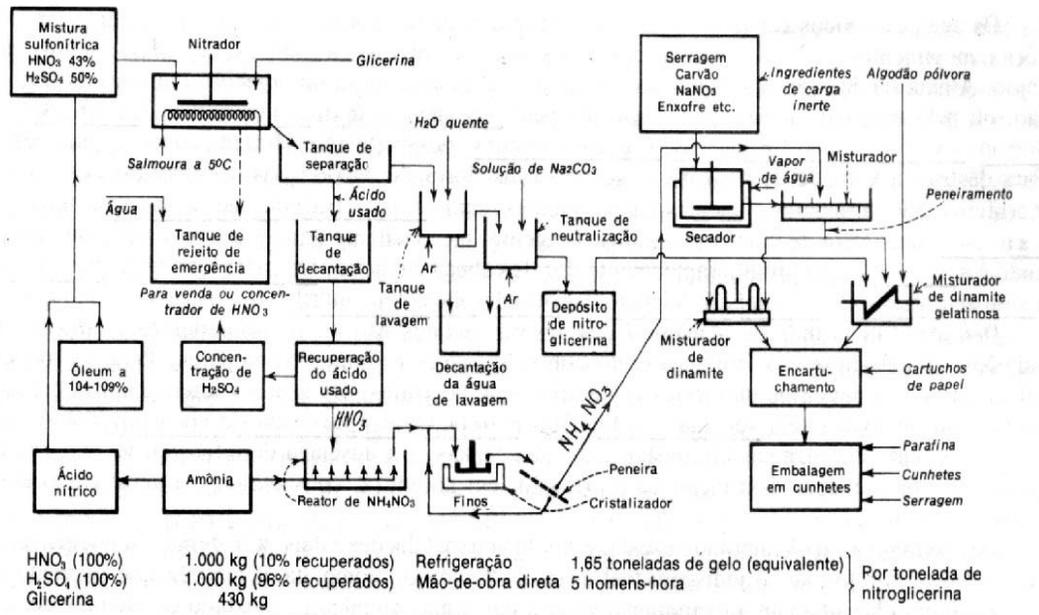


Figura 14 – Fluxograma da fabricação da nitroglicerina e dinamites. Usualmente é necessário ter um evaporador entre o reator de amônio e o cristalizador.

assegurar a completa remoção do ácido residual. Continuam-se as lavagens com água quente até que não haja traço de alcalinidade. O fluxograma da Figura 08 apresenta as etapas do processo de fabricação de nitroglicerina e dinamites. O produto é, na realidade, o trinitrato de glicerila, e a reação enquadra-se na classificação de esterificação (nitrato).

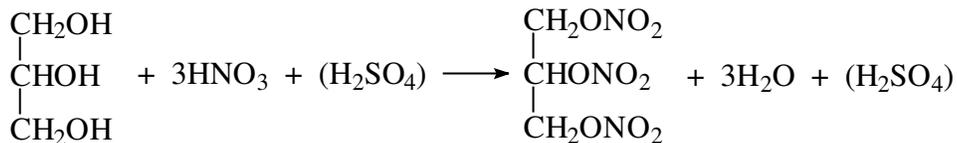


Figura 15 – Reação de formação da nitroglicerina

A nitroglicerina é um líquido com a aparência da glicerina original. É muito sensível a choques e congela a 56 °F (13,30 °C); o sólido é menos sensível. Uma vez que, na fase sólida, tem a tendência de explodir incompletamente, a nitroglicerina congelada deve sempre ser descongelada antes do emprego. Para tornar a nitroglicerina mais fácil e mais segura de manusear, ela é usualmente transformada em dinamite. A dinamite foi fabricada originalmente, pela absorção de nitroglicerina em terra de infusórios. As dinamites modernas usam, em geral, serragem, nitrato de amônio ou nitrato de sódio como o agente de absorção da nitroglicerina, ao qual se adiciona um oxidante. Essa mistura é fácil de manipular e pode conter até 75 % de nitroglicerina e ainda reter o estado sólido. Em virtude da demanda de dinamite não congelável, para trabalhos em clima frio, usam-se dinamites contendo outros materiais, que visam a baixar a temperatura de congelação da nitroglicerina; entre eles, por exemplo, o dinitrato de etilenoglicol. Estas dinamites não congelantes tem um potencial tão grande quanto o de uma dinamite comum. A nitroglicerina pode ser gelatinizada e o gel resultante, bastante firme, é um alto explosivo excepcionalmente poderoso, conhecido comumente como dinamite gelatinosa. Quase sem exceção, os nitrocompostos e os ésteres do ácido nítrico, usados como explosivos, são tóxicos. O grau de toxidez varia amplamente com a substância, embora a maior parte seja capaz de provocar envenenamento agudo, se for tomada oralmente. Algumas substâncias, usadas no passado, eram extremamente tóxicas; a hexanitrofenilamina, por exemplo, é um vesicante ativo. As propriedades muito tóxicas serão uma grande desvantagem para quaisquer novos explosivos que sejam introduzidos no mercado.

2 - ANFO

O ANFO ou Amônio Nitrate Fuel Oil é uma mistura de nitrato de amônio, e hidrocarbonetos líquidos (óleo diesel). Pode ser absorvido em serragem para facilitar o transporte. A aplicação técnica dessas misturas se tornou muito mais fácil devido ao fato de que o nitrato de amônio que tem uma forte tendência à aglomeração, é comercialmente produzido como grânulos porosos. Esses grânulos são suficientemente porosos para absorver cerca de 6 % do óleo que é a quantidade necessária para garantir o balanço de oxigênio. O ANFO deve ser utilizado na forma de uma coluna contínua e deve ser iniciado por um poderoso iniciador. Isto significa que ele tem que ser colocado solto (em vez de em pacotes) no buraco ou soprado para dentro dele com um soprador.

3 - Lamas explosivas e emulsões explosivas

Lamas explosivas são soluções aquosas saturadas contendo sólidos em suspensão e constituídas de água, oxidantes, combustíveis e um ou mais sensibilizantes. Sua fabricação é feita em quatro etapas:

- 1 – Preparação do liquor (sal, água + oxidante);
- 2 – Misturação;
- 3 – Encartuchamento;
- 4 – Embalagem e armazenagem ou bombeamento da lama explosiva.

Emulsões explosivas são emulsões do tipo água-óleo com a fase descontínua composta por uma solução aquosa saturada de sais oxidantes inorgânicos e a fase contínua

composta por uma solução oleosa de combustíveis. Sua fabricação se dá nas seguintes etapas:

- 1- Preparo da solução oxidante e da solução combustível;
- 2 – Misturação;
- 3 – Sensibilização;
- 4 – Encartuchamento ou bombeamento;
- 5 – Embalagem e armazenamento.

As lamas e emulsões explosivas tornaram-se os principais explosivos comerciais em virtude de poderem ser manuseados em equipamentos simples, quase que completamente sem perigo, e terem o custo muito baixo.

O termo “agente de desmorte” é usualmente aplicado a misturas de nitrato de amônio sensibilizado com combustíveis não explosivos, como óleo ou a cera. Essas misturas não são explosivas mesmo com as espoletas convencionais e precisam de um poderoso explosivo reforçador para iniciar a deflagração.