



FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

Modelagem de detonações não-ideais
e sua influência nas fenomenologias associadas
aos desmontes de rochas com explosivos

Paulo Jose Costa Couceiro Junior

Tese realizada no âmbito do
Programa Doutoral em Engenharia Minas e Geo-Recursos

Porto, 2019

[Página intencionalmente em branco]

Universidade do Porto
Faculdade de Engenharia
Departamento de Engenharia de Minas e Geo-Recursos

Modelagem de detonações não-ideais e sua influência nas fenomenologias associadas aos desmontes de rochas com explosivos

Paulo Jose Costa Couceiro Junior

Tese apresentada ao Programa Doutoral em Engenharia de Minas e Geo-Recursos, da Universidade do Porto, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia de Minas e Geo-Recursos.

Orientador: Doutor Alexandre Júlio Machado Leite, Professor Associado do Departamento de Engenharia de Minas, FEUP, Porto.

Coorientador: Doutor José Manuel Soutelo Soeiro de Carvalho, Professor Associado do Departamento de Engenharia de Minas FEUP, Porto.

Porto, 2019

Couceiro Júnior, Paulo José Costa

Modelagem de detonações não-ideais e sua influência nas fenomenologias associadas aos desmontes de rochas com explosivos, 2019. 210 p.

Orientador: Alexandre Leite

Tese (doutoramento) – Universidade do Porto – Faculdade de Engenharia FEUP – Departamento de Engenharia de Minas e Geo-Recursos. 2019.

1. Detónica. 2. Detonação ideal. 3. Detonação Não-Ideal. 4. Energia. 5. Explosivos. 6. Desmonte de rocha. I. Leite, Alexandre. II. Faculdade de Engenharia FEUP – Departamento de Engenharia de Minas e Geo-Recursos. III. Título.

Resumo

A modelagem de detonações altamente não-ideais é fundamental para se obter uma coerente descrição das fenomenologias associadas aos desmontes de rochas com explosivos. Uma vez que um dos requerimentos mais importantes na otimização dos processos mineiros, ou partes do mesmo, é a habilidade de modelar os fenômenos envolvidos, um modelo capaz de descrever os processos energéticos envolvidos na detonação de cargas explosivas é altamente desejado. Assim, um modelo de detonação multidimensional não-ideal é proposto. Com base na construção elíptica da frente de choque, e para uma dada velocidade de detonação e cinética de reação, uma solução axial pode ser primeiramente calculada ao solucionar o sistema de equações diferenciais definidos no modelo Q1D. A partir desta solução, uma relação vital entre a curvatura do choque axial e os parâmetros de forma da frente de choque pode ser estabelecida. Uma vez que esta relação é definida, o problema se reduz a encontrar os parâmetros de forma do choque sujeitos às condições de contorno na borda da carga. Como resultado, a dimensão radial do explosivo pode ser determinada. O modelo proposto permite mapear a curva do efeito-diâmetro de um dado explosivo relacionando as velocidades de detonação com seus respectivos diâmetros. Por outro lado, devido ao seu baixo custo computacional, a abordagem proposta neste trabalho permite a obtenção dos parâmetros que regem a cinética de reação, ajustando-se o modelo à um conjunto de dados experimentais de detonação não-confinadas. Finalmente, os resultados obtidos neste trabalho são validados com aqueles oriundos de outros modelos, juntamente com dados numéricos e experimentais, para diversas configurações de explosivos e condições de confinamento.

Palavras-Chave: detónica, detonação ideal, detonação não-ideal, modelagem, energia, explosivos, desmonte de rocha.

Abstract

A coherent description of all phenomenologies associated with rock blasting with explosives requires a fundamental modelling of the non-ideal detonation process. Since one of the most important requirements when optimizing mining operations, or parts thereof, is the ability to model all involved phenomena, a model capable of describing the energy processes derived from the detonation of explosive charges is highly needed. Thus, a non-ideal multidimensional detonation model is proposed. Based on the elliptical shock front construction, for a given velocity of detonation and reaction rate, an axial solution can first be calculated by solving a differential equations system defined in the Q1D model. From this solution, a vital relationship between the axial shock curvature and the shock shape parameters can be established. Once this relationship is defined, the problem is reduced to finding the shock shape parameters subject to the boundary conditions at the edge of the charge. As a result, the radial dimension of the explosive charge can be determined. The proposed model can map the diameter-effect curve of a given explosive by relating the velocities of detonation to their respective diameters. On the other hand, due to its attractive computational cost, the proposed model allows the calibration of reaction rate parameters that govern the kinetics of reaction, adjusting the model to a set of unconfined experimental detonation data. Finally, the results obtained in this work are validated with those from other models, along with numerical and experimental data, for different configurations of explosives and confinement conditions.

Key-words: detonic, ideal detonation, non-ideal detonation, modelling, energy, explosives, rock blasting.

Agradecimentos

Aos Professores Dr. Alexandre Leite, meu orientador, e Dr. Soeiro Carvalho, meu co-orientador, por toda a confiança, palavras de apoio e incentivo demonstrados ao longo do desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Dr. José A. Sanchidrián, da Universidad Politécnica de Madrid (UPM), por todo o acompanhamento e orientação, por todo o conhecimento compartilhado e, em especial, por toda a inspiração transmitida àqueles que o conhecem e seguem sus escritos.

Ao Prof. Dr. José Carlos Góis, da Universidade de Coimbra, por toda a disponibilidade e construtivos comentários quando da apresentação da proposta desta tese.

Aos companheiros, amigos e colegas da MAXAM, principalmente a Manuel Lopez Cano, que sem dúvida contribuíram ao meu crescimento profissional.

Aos saudosos Professores da Universidade Federal de Pernambuco.

Ao meu querido amigo Vinicius Miranda, por toda a amizade, apoio e saudosas conversas técnicas realizadas ao longo desses anos de amizade, o que certamente estimularam o desenvolvimento deste trabalho.

Por último, à minha família e em especial a minha amada esposa Lygia por todo o seu carinho, amor, compreensão, paciência, estímulo e confiança demonstrados ao longo de todos esses anos juntos.

Dedicatória

Aos meus avôs, Ézio e Espedito (in memoriam)

Índice

Resumo	i
Abstract	ii
Agradecimentos	iii
Dedicatória	iv
Índice	v
Lista de Tabelas	ix
Lista de Figuras	xii
1 Introdução.....	1
1.1 Motivação	5
1.2 Organização da Tese	6
Parte I – Detonação Ideal	8
2 Choque Unidimensional Plano.....	10
2.1 Equações de uma Onda Plana Unidimensional	10
2.2 Hugoniot-Rankine.....	12
2.3 Equações de Choque	14
3 Método de cálculo.....	15
3.1 A Detonação Ideal	15
3.1.1 Detonação Chapman-Jouguet	16
3.1.2 Cálculo do Estado de Detonação Chapman-Jouguet	18
3.1.3 Cálculo do Estado de Detonação a Volume Constante	19
3.2 Expansão Isentrópica.....	19
3.2.1 Trabalho Útil.....	20
3.3 Funções Termodinâmicas Fundamentais.....	20
3.3.1 Polinômios de Funções Termodinâmicas	21
3.4 Equilíbrio Químico.....	21
3.4.1 Problema de Minimização da Energia Livre	22
3.4.2 Otimização Não-Linear de Elevadas Dimensões.....	22
4 Equações de Estado (EOS)	23
4.1 Equação de Estado Politrópica e Pseudo-Politrópica	23
4.2 Equação de Estado para Condensados	24
4.3 Equação de Estado Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW).....	25

4.3.1	Termo de imperfeição (BKW).....	26
4.3.2	Cálculo da Energia Livre de Gibbs (BKW)	28
4.4	Equação de Estado Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler (JCZ).....	29
4.4.1	Desenvolvimento da JCZ EOS	31
4.4.2	Cálculo do Estado Chapman-Jouguet CJ	34
4.4.3	Cálculo da Energia Livre de Helmholtz (JCZ).....	36
5	Validação e Discussão de Resultados	41
5.1	Resultados para Altos Explosivos.....	41
5.2	Resultados para Explosivos Heterogêneos	47
5.2.1	Resultados ANFO e ANFO-Al.....	47
5.2.2	Comparações com Códigos Usados na Europa	50
5.2.3	Comparação com os Códigos BKW e TIGER	52
5.3	Isentrópicas de Expansão e Energia Efetiva.....	54
Parte II – Detonação Não-Ideal.....		56
6	Modelos de Detonação Não-ideais	57
6.1	Modelo ZND: Zel’dovich, von Neumann e Doering	57
6.1.1	Aplicação do modelo ZND para um ANFO 96/4	59
6.2	Modelo Unidimensional de Reação Parcial	60
6.3	Teoria de Fluxos em Meios Reativos	64
6.3.1	Perturbação Axial de Wood-Kirkwood.....	65
6.3.2	Modelo Chan.....	68
6.3.3	Modelo DeNE.....	70
6.3.4	Modelo Q1D – Quase Unidimensional.....	73
6.3.5	Teoria da Máxima Entropia Efetiva	74
6.3.6	Modelo SSA para cargas cilíndricas	76
6.4	Simulação Numérica Direta (DNS)	83
7	Efeito do Confinamento	85
7.1	Classificação ou Graus de Confinamento	85
7.2	Análise de Choque Polarizado	86
7.3	Efeito do confinamento	92
7.4	Interação Explosivo-Rocha	93
7.5	Modelo de Repartição de Energia	94
Parte III - Desenvolvimento do modelo Q1D EA		98
8	Modelo Q1D EA	98
8.1	Construção do modelo	99

8.2	Solução Axial – Q1D	101
8.2.1	Fundamentação do modelo.....	101
8.2.2	Coordenadas intrínsecas ao longo do choque.....	102
8.2.3	Derivação do Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias	106
8.2.4	Método do Disparo – Estratégia de Resolução Numérica	109
8.3	Aproximação da dimensão radial da carga.....	111
8.4	Efeito do Confinamento	114
8.5	Estimação do Lócus Sônico	120
8.6	Expansão Isentrópica.....	122
Parte IV – Resultados e Validação.....		125
9	Resultados.....	125
9.1	Validação do Modelo Q1D EA.....	125
9.1.1	Solução Axial Q1D.....	126
9.1.2	Solução bidimensional.....	129
9.2	Calibração dos parâmetros da cinética de reação	133
9.2.1	Ajuste Experimental para um ANFO	133
9.2.2	ANFO confinado em concreto e aço.....	135
9.3	Emulsão em diversos graus de misturas.....	137
9.3.1	Emulsão EM03	138
9.3.2	Caracterização Termodinâmica	140
9.3.3	Ajuste experimental: cinética de reação	141
9.4	Aplicação do modelo Q1D EA para Emulsão EM120D	143
9.4.1	Caracterização Experimental	143
9.4.2	Caracterização Termodinâmica	145
9.4.3	Calibração dos parâmetros da cinética de reação.....	146
9.4.4	Detonações confinadas em concreto, aço e alumínio	149
9.5	Detonações confinadas em maciços rochosos.....	152
9.5.1	Modelo Q1D EA frente a dados experimentais de escala real	158
9.6	Comparação entre distintos códigos	160
9.7	Cálculo da capacidade energética dos explosivos	162
Parte V – Conclusões e Trabalhos Futuros.....		169
10	Conclusões.....	169
11	Trabalhos futuros	171

Anexos	173
A. Método do Ponto Interior.....	174
B. Cálculo da Energia Interna	177
Bibliografia	179

Lista de Tabelas

Tabela 1: Principais jogos de Parâmetros para a EOS BKW (Lopez, 2003).....	26
Tabela 2: Covolumes BKW-S	26
Tabela 3: Jogo de Parâmetros JCZ-S (McGee et al., 1998).....	30
Tabela 4. Formulações de Referência.	42
Tabela 5. Resultados para RDX com BKW-EOS	42
Tabela 6. Resultados para TNT com BKW-EOS	43
Tabela 7. Resultados para PETN com BKW-EOS.....	43
Tabela 8. Resultados para NG com BKW-EOS	44
Tabela 9: Resultados para JCZ-EOS.....	45
Tabela 10. Formulações de Referência.	47
Tabela 11. Resultados para ANFO puro de formulação 94%/6%.	48
Tabela 12. Diferenças percentuais para ANFO puro.	49
Tabela 13. Resultados para ANFO-AI de formulação 91%/4%/5%.	49
Tabela 14. Diferenças percentuais para ANFO-AI.....	50
Tabela 15. Resultados para ANFO puro de formulação 94%/6%. Códigos usados na Europa ⁽¹⁾	51
Tabela 16. Diferenças percentuais com os códigos usados na Europa.	52
Tabela 17. Resultados para ANFO publicados por Persson et al. (1994).....	53
Tabela 18. Diferenças percentuais para ANFO com distintas formulações e equações de estado	53
Tabela 19. Estrutura ZND para o ANFO.....	60
Tabela 20. Resultados termodinâmicos dos estados de detonação provenientes de modelos de reação parcial.	63
Tabela 21. Matriz de erros para $\lambda = 0,45$	63

Tabela 22. Matriz de erros para $\lambda = 0,70$	63
Tabela 23. Parâmetros da taxa de reação (Croft, 2017)	80
Tabela 24. Pressões de corte para distintos tipos de rocha (Lownds, 1984; Hustrulid, 1999).....	97
Tabela 25. Lócus sônicos resultantes para diversas velocidades de detonação de um ANFO com $\rho_0 = 800 \text{ kg/m}^3$	128
Tabela 26. Parâmetros de Reação para o ANFO	134
Tabela 27. Propriedades dos materiais confinantes (Schoch et al., 2013; Croft, 2017).	135
Tabela 28. Formulação da Matrix de Emulsão EM03 (Sujansky & Noy, 2000)	138
Tabela 29. Ensaios experimentais da Emulsão EM03 (Sujansky & Noy, 2000).....	138
Tabela 30. Resultados termodinâmicos para Emulsão EM03.....	139
Tabela 31. Coeficientes do gama-quadrático para EM03 e suas misturas.	140
Tabela 32. Parâmetros de reação para EM03 e suas misturas	141
Tabela 33. Velocidades de detonação, D , da EM120D não-confinada para distintos raios, R	143
Tabela 34. Velocidades de detonação, D , da EM120D confinada em aço para distintos raios, R	143
Tabela 35. Velocidades de detonação, D , da EM120D confinada em concreto para distintos raios, R	143
Tabela 36. Curvatura da frente de choque, detonações não-confinadas EM120D (Schoch et al., 2013).....	144
Tabela 37. Curvatura da frente de choque, detonações confinadas em concreto EM120D (Schoch et al., 2013).	144
Tabela 38. Estado Termodinâmico Ideal – EM120D	145
Tabela 39. Coeficientes do gama-quadrático para EM120D	146
Tabela 40. Parâmetros de Reação para a emulsão EM120D ajustados através do modelo Q1D EA.	147
Tabela 41. Resultados EM120D não-confinado – Q1D EA.....	149
Tabela 42. Propriedades dos materiais confinantes (Schoch et al., 2013; Croft, 2017).	150

Tabela 43. Dados termodinâmicos e cinética de reação usadas no modelo Q1D EA	153
Tabela 44. Propriedades das rochas (Esen, et al., 2005)	153
Tabela 45. Resultados das simulações com Q1D EA, DeNE e JWL++	155
Tabela 46. Comparação dos resultados entre os códigos Q1D EA, DeNE e JWL++	155
Tabela 47. Propriedades das rochas (Esen, 2008)	158
Tabela 48. Comparação de velocidades de detonação confinadas experimentais com os modelos Q1D EA e DeNE	159
Tabela 49. Comparação de velocidades de detonação confinadas experimentais com os modelos Q1D EA e DeNE	159
Tabela 50. Resultados de distintos códigos de detonação não-ideal para EM03 100/0..	160
Tabela 51. Propriedades das rochas.....	162
Tabela 52. Estados de detonação para o ANFO e EM120D, condenados em distintos tipos de rocha. Modelo Q1D EA.....	163
Tabela 53. Pressões de corte em função do explosivo, diâmetro e tipo de rocha.....	164
Tabela 54. Energias de choque, movimento (<i>heave</i>), efetiva e total. $d = 240\text{mm}$	165

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura do código ATLAS-DET.	9
Figura 2: Estrutura conceitual do plano de descontinuidade na frente de choque.....	10
Figura 3: Diagrama com as curvas de Hugoniot-Rankini reativa e não-reativa e retas Rayleigh.	13
Figura 4: Esquema de uma detonação ideal unidimensional.....	15
Figura 5: Velocidades (a) e Pressões (b) de detonação Chapman-Jouguet experimentais e calculadas (BKWS e JCZS) para a PETN com ATLAS-DET.	47
Figura 6: Comparação da Energia útil de expansão para ANFO com densidades de 800 e 1000 kg/m ³ entre os códigos W-DETCOM (Lopez, 2003; Sanchidrián & Lopez, 2006) e o presente trabalho.	54
Figura 7: Isentrópicas de Pressão para ANFO com densidades de 800kg/m ³ obtidos com código TIGER (Nie, 1998; Hustrulid, 1999) e o presente trabalho.	55
Figura 8: Esquema gráfico do comportamento da detonação no modelo ZND.....	58
Figura 9: Representação da evolução da pressão (a) e grau de reação (b) dentro da zona de condução da detonação, segundo o modelo ZND para um ANFO com densidades de 800 kg/m ³ e 1000 kg/m ³	59
Figura 10: Representação dos distintos graus de detonação existentes entre o estado ideal ($\lambda = 1$) e o material não-reativo ($\lambda = 0$).....	60
Figura 11: Velocidades e pressões de detonação em função do grau de reação para um ANFO 94/6 provenientes de distintos códigos termodinâmicos.....	64
Figura 12: Representação idealizada do regime de detonação não-ideal segundo a teoria dos fluxos levemente divergentes.	71
Figura 13: Curvas “efeito-diâmetro” para geometria cilíndrica para $m = 1/2$ e (a) $n = 0$, (b) $n = 1.0$, (c) $n = 1.7$ e (d) $n = 2.0$	82
Figura 14: Efeito da eleição do passo Δr_f na convergência na definição do diâmetro da carga e conseqüentemente na forma da DDZ.....	83
Figura 15: Exemplo de um diagrama de choque polarizado. A linha continua representa o explosivo enquanto a linha tracejada, o material inerte.....	87
Figura 16: Distintos comportamentos entre explosivo e material inerte segundo o modelo de choque polarizado.....	91

Figura 17: Partição de energia em desmonte de rochas com explosivos (baseado em Udy & Lownds, 1990; Mortazavi, 1999).....	94
Figura 18: Estrutura conceitual de uma detonação estacionaria bidimensional.	99
Figura 19: Sistema de coordenadas angulares ao longo da longitude de arco.....	102
Figura 20: Comportamento das soluções durante o processo iterativo do método do disparo.....	111
Figura 21: Estrutura elipsoidal da frente de choque não-confinada em conjunto com o lócus sônico. Observa-se a proporção entre o raio R e o raio máximo, R_{max}	113
Figura 22: Esquema geométrico do efeito confinante, evidenciando as relações de raios e velocidades constantes (Souers, et al., 2004).	115
Figura 23: Representação simplificada do confinamento subsônico, $Do > Cc$, baseado em Sellers (2007).	118
Figura 24: Representação simplificada do confinamento supersônico, $Do < Cc$, baseado em Sellers (2007).....	118
Figura 25: Representações típicas dos lócus sônicos para: (a) carga não-confinada; e (b) carga confinada.	121
Figura 26: Perfis axiais: (a) pressão e (b) progresso da reação ($\lambda = 0$, não reagido e $\lambda = 1$, completamente reagido) em função da distância da frente de choque. Linha azul, resultante do modelo Q1D implementado neste trabalho; linha negra tracejada, resultante da DNS (Sharpe & Braithwaite, 2005).....	127
Figura 27: Campo de soluções axiais entre as velocidades de detonação versus raio de curvatura axial do choque. Os círculos são pontos oriundos de DNS (Sharpe & Braithwaite, 2005), e a linha sólida, resultados do modelo Q1D implementado neste trabalho.....	128
Figura 28: Lócus sônico e frente de choque para um ANFO (100mm e $\rho_0 = 800 \text{ kg/m}^3$). Linhas cinzas (DNS, Sharpe & Braithwaite, 2005); Linhas tracejadas azuis (Q1D EA) com lócus sônico para $b = 0.7913$; linhas pontilhadas: laranja representa o lócus sônico para $b = 1.0$; e verde, o lócus sônico, para $b = 1.2$	129
Figura 29: Lócus sônico e frente de choque para um ANFO com $\rho_0 = 800 \text{ kg/m}^3$ e (a) 150mm a (b) 200mm. Linhas cinzas representam os resultados da DNS (Sharpe & Braithwaite, 2005); linhas tracejadas azuis representam os resultados do modelo Q1D EA.	130
Figura 30: Lócus sônico e frente de choque para um ANFO com $\rho_0 = 800 \text{ kg/m}^3$ e: 100mm e $b = 0.7913$ (linha contínua azul), 150mm e $b = 1.011$ (linha tracejada laranja) e 200mm e $b = 1.1797$ (linha pontilhada verde) calculadas com o modelo Q1D EA. A origem do sistema de coordenadas foi alocada na borda da carga explosiva, de forma similar a apresentada por Sharpe & Braithwaite (2005).	131

Figura 31: Curva do efeito-diâmetro do ANFO (Sharpe & Braithwaite, 2005; Cartwright, 2016). A velocidade de detonação ideal CJ é 4800 m/s. A linha contínua azul (Q1D EA), linha pontilhada laranja (SSA), linha tracejada verde (Q1D DSD) e círculos e triângulos (DNS).....	131
Figura 32: Curvas do efeito-diâmetro para cargas de geometria cilíndricas. Linha contínua azul (Q1D EA), linhas pontilhadas laranjas (SSA), linha tracejadas verdes (Q1D DSD) e círculos (DNS).....	132
Figura 33: Curva ajustada do efeito-diâmetro resultante dos dados experimentais do ANFO (Kirby et al., 2014). A velocidade de detonação CJ é $D_{CJ} = 4800$ m/s. Linha contínua azul (Q1D EA) e círculos (valores experimentais).....	134
Figura 34: Superposição dos contornos da DDZ resultante do modelo Q1D EA (linhas contínuas brancas) sobre a simulação numérica direta (DNS) apresentada por Croft (2017). Resultados para ANFO com $D = 3120$ m/s.....	135
Figura 35: Curvas do efeito-diâmetro para ANFO não-confinadas e confinadas em concreto e aço. Triângulos são dados experimentais (Dremin, 1999). Linhas tracejadas com círculos e quadrados são resultados da simulação numérica direta, DNS (Schoch et al., 2013). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.....	136
Figura 36: Curvas do efeito-diâmetro para ANFO não-confinadas e confinadas em aço com espessuras de 5mm e 30mm. Triângulos são dados experimentais (Dremin, 1999). Linhas tracejadas com círculos e quadrados são resultados da simulação numérica direta, DNS (Croft, 2017). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.	137
Figura 37: Isentrópicas do coeficiente gama da Emulsão EM03 e suas misturas com NSA, 70/30 e 50/50.	140
Figura 38: Curvas do efeito-diâmetro da emulsão EM03 100/0 e suas misturas 70/30 e 50/50. Pontos, triângulos e quadrados representam os valores experimentais; curvas contínuas, tracejadas e pontilhadas representam os resultados do modelo Q1D EA.	142
Figura 39: Isentrópicas do coeficiente gama resultante do código IDEX e ajustado para o gama-quadrático.	145
Figura 40: Curva ajustada do efeito-diâmetro resultante dos dados experimentais da emulsão EM120D (Schoch et al., 2013). A velocidade de detonação CJ é $D_{CJ} = 6398,5$ m/s. Linha contínua vermelha (Q1D EA) e círculos (valores experimentais).	146
Figura 41: Superposição dos contornos da DDZ resultante do modelo Q1D EA (linhas contínuas brancas) sobre a simulação numérica direta (DNS) apresentada por Croft (2017). Resultados para EM120D com diâmetro de 38mm. DNS ($D = 4800$ m/s), Q1D EA ($D = 4810$ m/s).....	147
Figura 42: Solução axial da pressão e progresso da reação para EM120D, diâmetro 38mm e $D = 4810$ m/s.....	148

Figura 43: Comparação entre as curvaturas das frentes de choque experimentais (Dremin, 1999) e modeladas (Q1D EA) para distintos diâmetros não-confinados. EM120D.	149
Figura 44: Curvas do efeito-diâmetro para EM120D não-confinadas e confinadas em concreto e aço. Pontos, triângulos e círculos são dados experimentais (Dremin, 1999). Linhas tracejadas são resultados de simulação numérica direta, DNS (Schoch et al., 2013). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.	150
Figura 45: Comparação entre as curvaturas das frentes de choque experimentais (Dremin, 1999) e modeladas (Q1D EA) para distintos diâmetros confinados em concreto. EM120D.	151
Figura 46: Curvas do efeito-diâmetro para EM120D não-confinada e confinada em alumínio com espessuras de 3mm e infinita. Triângulos dados experimentais (Dremin, 1999). Linhas tracejadas com quadrados e círculos são resultados de simulação numérica direta, DNS (Schoch et al., 2013). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.	152
Figura 47: Curvas do efeito-diâmetro para ANFO não-confinado e confinada em Kimberlita e Calcário. Triângulos dados experimentais (Esen et al., 2005). Linhas tracejadas com quadrados e círculos são resultados de simulação numérica do código JWL++ (Esen et al., 2005). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.	154
Figura 48: Efeito da espessura δ do meio confinante na velocidade de detonação para o ANFO. Linhas tracejadas com círculos, quadrados e triângulos são simulações numéricas diretas com JWL++ (Esen et al., 2005). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.	156
Figura 49: Efeito da espessura δ do meio confinante na longitude da zona de condução da reação axial, n , e progresso da reação, λ , resultantes do modelo Q1D EA para um ANFO confinado em Kimberlita e Calcário.	157
Figura 50: Relações λ entre nCJ e com as respectivas velocidades e pressões de detonação.	161
Figura 51: Comportamento da pressão de corte em função da dureza do material de confinamento.	164
Figura 52: Comportamento da pressão de corte (a) e volume de expansão (b) em função da dureza do material de confinamento e tipo de explosivo.	166
Figura 53: Estados energéticos correspondentes à EM120D (a) e ao ANFO (b) em função da dureza do material de confinamento.	167
Figura 54: Variação da energia de choque (a) e <i>heave</i> (b) em função da razão entre a velocidade de detonação D e velocidade acústica C_0 do meio confinante.	168
Figura 55: Energia efetiva resultantes do ANFO e EM120D em função da razão entre a velocidade de detonação D e velocidade acústica C_0 do meio confinante.	168

1 Introdução

A fragmentação ou escavação de materiais rochosos para a confecção de objetos e utensílios de uso doméstico, ferramentas e armas de caça, ademais de aberturas e escavações em rochas para obras de infraestrutura e de transformação, entre outras, sempre acompanhou a humanidade ao longo de sua ascensão tecnológica. Durante esta escalada, diversas formas de energia foram utilizadas com o propósito de fragmentar os maciços rochosos, desde técnicas primitivas como a quebra manual às modernas tecnologias que utilizam a escavação mecânica ou a energia termoquímica desenvolvida pelos explosivos industriais (Couceiro, 2013). Não obstante, não foi antes do século XVII, provavelmente na Hungria, que a aplicação dos explosivos – como a pólvora negra – na indústria civil e mineira se tornaria uma prática generalizada para a abertura de caminhos ou túneis (Sanchidrián & Muñoz, 2000). Neste contexto, a Revolução Industrial do século XIX e o consequente desenvolvimento observado durante todo o século XX e na primeira década do XXI seria impensável sem os benefícios aportados pela aplicação da energia dos explosivos em escala industrial. Esta energia viabilizaria grandes e importantes obras de infraestrutura – aberturas de caminhos, túneis, canais de navegação, portos, etc. –, ademais da extração de minerais essenciais e necessários para a indústria (Sanchidrián & Muñoz, 2000).

Os explosivos apresentam uma vasta diversidade de aplicações em distintos seguimentos da indústria: desde natureza militar, programas espaciais, passando pela fragmentação de rochas em pedreiras, minas, obras de infraestrutura e civil, solda de metais, avalanches controladas, extinção de incêndios, entre outros. Não obstante, dentro do âmbito das aplicações civis, seu uso mais significativo se encontra imerso nos trabalhos de fragmentação e escavação de rochas ou solos muito compactados. De forma geral, os desmontes de rocha com explosivos são indicados quando o material a desmontar é competente o suficiente para que a escavação mecânica ou outra tecnologia não seja mais viável técnica e/ou economicamente. Desde o século XVII, com a aplicação da pólvora negra, o uso de explosivos como forma de fragmentar maciços rochosos se tornou um dos métodos mais difundidos e utilizados na indústria. Entretanto, ainda que neste último século se tenha observado que o uso da energia termoquímica fora explorada de forma viável em diversos trabalhos de escavação e fragmentação de rochas, teorias científicas

plausíveis sobre as fenomenologias associadas ao acoplamento de cargas explosivas confinadas em rochas – e suas consequências –, somente vieram a emergir nas últimas décadas (Esen, 2008).

Uma dessas linhas de desenvolvimento científico se centra no entendimento dos mecanismos e estados de detonação de explosivos não-ideais. Não obstante, as primeiras tentativas de modelar o comportamento de detonações surgiram no final do século XIX com os trabalhos de Berthelot & Vieille (1881, 1882) e Mallard & Le Chatelier (1881) sobre propagação de chamas, evoluindo rapidamente para o que hoje se conhece como a teoria unidimensional da detonação Chapman-Jouguet ou simplesmente CJ, através dos trabalhos realizados por Chapman (1899) e Jouguet (1905, 1917). Este modelo considera a existência de uma reação infinitamente rápida, unidimensional e de choque plano, onde os produtos de reação estão simultaneamente em equilíbrio mecânico, químico e térmico. Na década de 1940, um importante avanço na modelagem das detonações foi conseguido através do modelo ZND, um acrônimo dos autores Zeldovich (1940), von Neumann (1942) e Doering (1943) que, de forma independente, desenvolveram os cimentos desta teoria. Diferentemente do modelo CJ, o modelo ZND permite a existência de uma zona de reação finita e, como consequência, uma solução espacial da estrutura de detonação entre a frente de choque e o loco sônico. Estas teorias são classificadas como ideais, uma vez que as características resultantes do estado de detonação se referem a uma estimativa do máximo desempenho de um dado explosivo (Braithwaite, et al., 1996).

Entretanto, ainda que estes modelos sejam capazes de explicar razoavelmente bem o comportamento de altos explosivos – por exemplo, como os explosivos militares –, sua aplicação direta aos explosivos não-ideais – como aqueles baseados em nitrato de amônio –, não é suficiente para quantificar o seu real estado de detonação devido a incapacidade de incorporar os efeitos multidimensionais, cinética de reação, heterogeneidades, entre outros. Segundo Braithwaite & Sharpe (2013), um explosivo heterogêneo reage com uma taxa de reação finita, apresentando perdas de energia e momento laterais ao longo do seu processo de detonação. Ademais, os explosivos não-ideais apresentam taxas de reações mais lentas e uma mais acentuada curvatura na frente de choque, quando comparadas com os explosivos ideais. Neste sentido, tanto o efeito do confinamento como o tamanho da carga explosiva são cruciais no comportamento de explosivos não-ideais. Um reflexo de tal comportamento se manifesta por meio da velocidade de detonação experimental, o qual se encontra por baixo da velocidade de detonação ideal. Segundo Persson et al. (1994), em circunstâncias de não-idealidade, a velocidade de detonação poderá se aproximar, mas nunca excederá a velocidade de detonação ideal. Desta forma, o grau de não-idealidade de um explosivo pode ser julgado pela diferença entre as velocidades de detonação experimental e ideal (Bilgin & Esen, 1999). Embora limitada à sua máxima performance, a caracterização do estado de detonação ideal de um explosivo continua relevante, uma vez que se permite obter um adequado entendimento sobre o comportamento termodinâmico dos produtos de reação (Braithwaite et al, 1996), ademais de prover importantes parâmetros para alguns modelos não-ideais de detonação (Esen, 2008).

A segunda metade do século XX brindou importantes avanços no entendimento dos mecanismos não-ideais de detonação para além de uma simples descrição unidimensional. A corrida armamentista e espacial experimentada no período

pós-guerra e o recente interesse no aperfeiçoamento da aplicação de explosivos na mineração, impulsionaram diversos estudos no campo da modelagem não-ideal. A maioria dos modelos atuais se baseiam nas equações de fluxo reativo de Euler para a conservação de massa, momento e energia. Por um lado, o método da simulação numérica direta (DNS, do inglês *Direct Numerical Simulation*), cuja intensa demanda computacional requerida o torna essencialmente acadêmico, é considerado um método de “solução exata”, provendo informações de grande valor comparativo para soluções ou análises mais aproximadas do problema (Braithwaite, et al., 2010). A simulação numérica direta requer uma fina definição da malha numérica empregada na região compreendida entre a frente de choque e loco sônico, chamada da zona de condução da detonação (DDZ, do inglês *Detonation Driving Zone*), tornando-o inviável para seu uso no dia-a-dia da indústria. Por outro lado, algumas classes de modelos quase-unidimensionais são usados com distintos graus de sucesso. Recentes avanços na modelagem multidimensional são normalmente conseguidos ao reduzir o sistema de equações diferenciais parciais, que descrevem o movimento do material, a um sistema de equações diferenciais ordinárias, ao realizar aproximações relativas à física do problema (Croft, 2017). Entre eles, duas teorias baseadas nos trabalhos desenvolvidos por Wood-Kirkwood (1954) estão atualmente em uso. A primeira delas emprega conceitos de fluxos levemente divergentes na área central do tubo de fluxo (Fickett & Davis, 1979; Kirby & Leiper, 1985) para desenvolver uma solução axial do problema que inclui um termo associado à divergência do fluxo. Por outro lado, o segundo modelo, Q1D (do inglês, *quasi-one dimensional*), proposto por Sharpe & Braithwaite (2005), elimina a necessidade de estimar o termo da divergência, uma vez que se baseia na teoria do choque dinâmico da detonação (DSD, do inglês, *Detonation Shock Dynamics*) (Stewart & Bdzil, 2007), melhorando significativamente a estimativa da solução axial do problema.

Entretanto, quando se trata de estudar o desempenho de um explosivo civil em desmonte de rochas, cuja carga explosiva – normalmente cilíndrica –, está confinada por um maciço rochoso, duas interessantes perguntas podem ser realizadas (Croft, 2017): (1) qual o efeito que o explosivo exercerá ao material confinante? e (2) qual o efeito que o material confinante exercerá ao explosivo? De acordo com Sharpe & Bdzil (2006), a resposta à primeira pergunta pode ser elucidada ao analisar o perfil da pressão exercida pelo explosivo no material confinante. O efeito do confinamento lateral atua como suporte para as altas pressões geradas na zona de reação, ajudando a sustentar a detonação mesmo em pequenos diâmetros. Por outro lado, a segunda pergunta pode ser respondida ao entender o efeito que o material confinante exerce na dinâmica, forma e velocidade de detonação de um dado explosivo, resultando numa curva característica conhecida como curva diâmetro-velocidade de detonação ou simplesmente curva do efeito-diâmetro. Não obstante, os modelos quase-unidimensionais não se relacionam com o diâmetro da carga explosiva de forma direta, necessitando-se de uma equação empírica ou extensões em base a teoria DSD para realizar esta conexão. Esta última teoria se mostrou eficiente para explosivos levemente não-ideais, os seja, aqueles em que a velocidade de detonação é levemente inferior a velocidade de detonação ideal ou para cargas muito confinadas (Sharpe & Braithwaite, 2005), o que não é verdade para o caso de explosivos altamente não-ideais e não confinados.

Nos últimos anos, um modelo bidimensional de detonação não-ideal estacionário – baseado na particularização das equações de fluxos reativos de Euler a um

sistema de coordenadas sobre as linhas de fluxos – foi proposto por Watt et al (2011). Quando estas linhas de fluxo são assumidas como retas, a matemática do problema se simplifica consideravelmente. Essa simplificação é chamada, pois, de aproximações por linhas de fluxo retilíneas (SSA, do inglês, *Straight Stramline Approximation*). Dada essa relativa novidade, o modelo SSA dispõe de uma escassa literatura específica (Croft, 2017). Este modelo nasceu na Inglaterra como resultado de investigações derivadas da teoria de máxima entropia efetiva e outras relacionadas com a modelagem de detonações não-ideais estacionárias (Watt et al, 2011; Watt et al, 2009; Byers Brown, 2002). Uma das vantagens que este modelo introduz, para uma dada taxa de reação, é a capacidade de obter o diâmetro da carga referente a uma velocidade de detonação correspondente, ou vice-versa. Como consequência, se permite obter a curva diâmetro-velocidade de detonação característica do explosivo. Outrossim, para uma dada série de velocidades de detonação experimentais não-confinadas e seus correspondentes diâmetros, se permite obter os parâmetros da taxa de reação do explosivo estudado de forma bastante eficiente – o que inviável com simulações numéricas diretas devido ao altíssimo consumo computacional que se requiere.

A reprodução em escala real de agentes explosivos e suas condições de aplicação em desmonte de rocha, como diâmetros e confinamento, em laboratório são restritivas. O uso de métodos em pequena escala para avaliar a energia dos explosivos se tornaram limitadas (Esen, 2008; Persson et al., 1994). Por outro lado, a relativa facilidade com que se pode medir a velocidade de detonação de um ou mais explosivos em condições de escala reais permite inferir outros parâmetros associados ao estado de detonação dos mesmos. Por esta razão, os modelos de detonações não-ideais que permitem obter os parâmetros da taxa de reação de um dado explosivo através de um processo de ajuste não-linear sobre uma curva experimental da velocidade-diâmetro, com um custo computacional atrativo, se interpõem como ferramentas de grande interesse na caracterização do explosivo estudado.

Neste sentido, o presente trabalho amplia o modelo quase-unidimensional Q1D, em base as umas relações espaciais e geométricas da DDZ, para um modelo bidimensional, chamado de Q1D EA (do inglês, *Engineering Approach*). Como resultado, para um dado jogo de parâmetros da taxa de reação, se estabelece um método muito atrativo para a estimação do diâmetro da carga explosiva para uma determinada velocidade de detonação não-confinada. O modelo assume que a frente de choque possa ser representada por um arco elipsoidal. Assim que, uma vez calculada a solução axial com o modelo Q1D – para uma dada velocidade – se estabelece umas relações entre a curvatura axial e os parâmetros de forma da frente de choque. Logo, necessita-se de uma segunda condição para calcular a borda do explosivo, que se desenvolve levando em consideração a geometria do problema. Dada estas características, o modelo Q1D EA permite obter os parâmetros da taxa de reação de forma muito atrativa, uma vez que apenas necessita solucionar o sistema de equações diferenciais uma única vez em cada etapa do processo não-linear de ajuste – no caso do modelo SSA, tem-se que calcular o sistema de equações diferenciais para cada uma das linhas de fluxo, distribuídas do eixo à borda do explosivo, podendo conter um considerável número delas para obter uma aceitável convergência numérica. Ademais, como a solução axial Q1D é mais precisa que a solução axial do modelo SSA, as curvas tendem a ser melhores.

Uma segunda etapa consiste em ampliar o modelo Q1D EA para as condições de confinamento. A modelagem do estado de detonação não-ideal confinada é de grande interesse para a indústria devido a sua direta relação com a aplicação de agentes explosivos em desmonte de rochas. A parte disso, existe um grande interesse em obter as curvas do efeito-diâmetro para detonações confinadas. A estratégia se baseia em encontrar o diâmetro da carga não confinada equivalente para uma dada velocidade de detonação. Esta aproximação é contundente com as conclusões de Sharpe & Braithwaite (2005), uma vez que para um dado jogo de parâmetros da taxa de reação, todas as velocidades de detonação – tanto para cargas confinadas como não-confinadas – se acomodam em uma única curva em relação ao raio de curvatura axial. Uma vez conhecida a solução não-confinada equivalente, a uma dada velocidade de detonação, se procede ao cálculo do diâmetro da carga explosiva confinada em função da impedância do material confinante e sua espessura.

1.1 Motivação

O século XX foi marcado por um crescimento populacional e urbano sem precedentes na história da humanidade. A população da Terra passou do primeiro bilhão no começo do século XIX para mais de sete bilhões de pessoas no começo do século XXI. Uma explosão exponencial que viria revolucionar toda uma cadeia de produção de bens e serviços, entre as quais se encontram as atividades de exploração mineral e infraestruturas. É evidente que este supercrescimento propiciou uma importante sobrecarga econômica, ambiental e social em vários aspectos da sociedade. Entretanto, não se pode subjuguar a responsabilidade dos projetos de exploração mineira e de infraestrutura exclusivamente ao problema da superpopulação e ao crescimento da demanda per capita por minerais, mas certamente o seu crescimento exponencial contribuiu significativamente para uma escalada nos conflitos de interesses entre ambas as partes: indústria e população.

Por um lado, encontra-se a latente escassez dos recursos hídricos e energéticos – necessários para o desenvolvimento do processo de exploração – associados ao forte senso de responsabilidade ambiental sustentável demandada pela sociedade. Por outro lado, se delineia um contínuo esgotamento das reservas minerais, onde cada vez mais estéril é necessário ser removido, combinada à ciclos econômicos imprevisíveis que permeiam o setor mineiro com períodos de importantes reduções nos preços dos metais e outros minerais. Enfrentar este cenário requer a implementação de estratégias sustentáveis de longo prazo. Assim, pois, se levanta uma problemática sobre o quão eficiente a energia, e os demais recursos disponíveis, são usados em todas as operações unitárias e processos, especialmente na cominuição. De forma simplificada, a mineração pode ser vista como uma série de processos interconectados, onde a energia é consumida de forma sequencial. Assim, o desempenho das operações unitárias subsequentes do processo pode ser potencialmente influenciado pela eficiência da energia inicial introduzida no sistema (Couceiro et al, 2018). A partir desse ponto de vista, a energia efetiva desenvolvida pela detonação de cargas explosivas heterogêneas – de comportamento não-ideal, normalmente usadas em desmonte de rochas – adquire um grande interesse na indústria.

A otimização das operações mineiras através da minimização do consumo energético total é um ponto chave na sustentabilidade de qualquer empreendimento mineiro. Sendo, pois, o desmonte de rocha por explosivos muitas vezes a etapa inicial desse processo extrativo, o entendimento de como a energia desenvolvida pela detonação é efetivamente usada para promover a fragmentação e o movimento do maciço rochoso é indiscutivelmente necessário. Portanto, a caracterização do estado de detonação não-ideal de um explosivo é um passo imprescindível no entendimento da energia efetiva desenvolvida durante o processo de fragmentação e movimento do maciço rochoso, já que o que realmente se persegue é a quantificação da capacidade de realizar trabalho sobre o meio circundante ao explosivo, ou seja, o maciço rochoso. No processo resultante da detonação de cargas explosivas em desmonte de rochas, quase todo o trabalho realizado na rocha acontece depois da passagem da onda de choque e do loco sônico, ou seja, da DDZ. Segundo Braithwaite & Sharpe (2013), uma vez que a estrutura da zona de condução da detonação possa ser calculada, simulações mais confiáveis do trabalho realizado no maciço rochoso podem ser realizadas.

Por tanto, o objetivo principal deste trabalho consiste na caracterização do estado de detonação não-ideal correspondente a uma velocidade de detonação experimental, diâmetro, densidade e confinamento de um dado explosivo, necessários para quantificar/entender as fenomenologias associadas ao desmonte de rochas com explosivos desde um prisma de engenharia. Tal motivação nasce principalmente da necessidade de dar um enfoque prático às potenciais aplicações do entendimento e simulação dos estados de detonação de um determinado explosivo no campo do desmonte de rochas, uma vez que uma simulação numérica direta é extremamente cara computacionalmente, mesmo com simplificações das relações termodinâmicas e taxas de reação (Braithwaite & Sharpe, 2013).

1.2 Organização da Tese

A dissertação se encontra estruturada em cinco partes (Partes I, II, III, IV e V) com o fim de estabelecer uma sequência lógica na apresentação dos fundamentos teóricos e desenvolvimento dos modelos de detonação ideal, ATLAS-DET, e não-ideal, Q1D EA. Uma vez que existem importantes diferenças na abordagem entre ambos campos de conhecimento, ideal e não-ideal, dedica-se a primeira parte ao campo das detonações ideais e demais, ao das detonações não-ideais.

A primeira parte desse trabalho apresenta toda a argumentação necessária para a escrita e validação do código termodinâmico ATLAS-DET. Concentrados ao longo dos Capítulos 2, 3, 4 e 5, abordam-se questões associadas ao choque unidimensional, método de cálculo, equações de estado (BKW e JCZ), equilíbrio químico de elevadas dimensões, entre outros, com a finalidade de determinar o estado de detonação ideal de um dado explosivo em função da sua formulação química e densidade.

Em seguida, dedicar-se-á toda a segunda e terceira partes ao campo das detonações não-ideais estacionárias. Nesta seção, que compreende os Capítulos 6, 7 e 8, analisar-se-ão distintas teorias e modelos de detonação não-ideais (reação parcial e fluxos reativos) com o objetivo de estabelecer um marco sobre o atual estado da arte. Logo após a discussão do efeito do confinamento na detonação, dedicar-se-á a Parte III ao desenvolvimento do modelo Q1D EA, ponto principal desta Tese, o

qual combina o modelo Q1D com o modelo EA, desenvolvido para a descrever o efeito multidimensional na conformação dos diâmetros de cargas confinadas e não-confinadas correspondentes a uma dada velocidade de detonação e parâmetros da taxa de reação.

Uma vez desenvolvido o modelo Q1D EA, dedicar-se-á a quarta parte deste trabalho ao seu processo de implementação e validação. Portanto, o Capítulo 9 contrasta os resultados obtidos com aqueles resultantes de distintos modelos de detonação não-ideais, os quais foram descritos na Parte II, juntamente com dados numéricos e experimentais, os quais são amplamente discutidos ao longo de toda a Parte IV.

Finalmente, a última secção desta Tese consolida as conclusões e limitações derivadas ao longo do processo de desenvolvimento, implementação e validação dos códigos ATLAS-DET e Q1D EA. Ademais, apresentam-se linhas de trabalho para futuras investigações, expandindo os horizontes preditivos desses modelos frente a uma abordagem mais ampla sobre as fenomenologias associadas aos desmontes de rocha por explosivos.

Parte I – Detonação Ideal

As primeiras incursões no entendimento dos mecanismos envolvidos no processo de detonação de materiais energéticos surgiram no final do século XIX com investigações conduzidas por Berthelot & Vieille (1881, 1882), e por Mallard & Le Chatelier (1881) sobre propagação de chamas. Em seguida, os elementos básicos da teoria da detonação unidimensional foram formulados por Chapman (1899) e Jouguet (1905, 1917) na virada do século, sendo conhecida por Teoria Chapman-Jouguet de detonação. Um avanço fundamental ocorreu quase simultaneamente, e de forma independente, por Zeldovich (1940) na Rússia, von Neumann (1942) nos Estados Unidos e Doering (1943) na Alemanha. Como resultado, surge o modelo ZND de detonação. A partir da segunda metade do século XX, impulsionados principalmente pela corrida armamentista e espacial, um grande avanço no entendimento do fenômeno da detonação foi observado.

Diversos programas e códigos termodinâmicos foram elaborados nas últimas décadas com o intuito de realizar cálculos relativos ao equilíbrio químico e estado de detonação CJ, assim como sua expansão isentrópica e liberação de energia. Muitos desses códigos são propriedade de entidades, organizações ou companhias individuais como o IDeX, IPX, VIXEN, W-DETCOM, entre outros, ou são sujeitas a restrições estratégicas devidos as suas aplicações em defesas, como o TIGER ou CARTE (Braithwaite, 2013). O RUBY (Levine & Sharples, 1962) e FORTRAN BKW (Mader, 1967, 1979, 1998) foram os primeiros de uma série de códigos termodinâmicos (Lopez, 2003). Em 1973, uma versão melhorada do TIGER (Cowperthwaite & Zwisler, 1973), em uma versão para o Windows, foi publicada com o nome de TIGER-WIN (BAI, 1996). Contudo, um dos códigos mais confiáveis e completos foi o CHEETAH (Fried et al., 1998; Souers & Kury, 1993; Souers et al., 2001; Lu, 2001), que incorpora condições de estado e cinéticas das reações. Na década de 80, foi desenvolvido na Espanha o DETCOM (Sanchidrián, 1986), logo melhorada em 1991 com a versão W-DETCOM (Sanchidrián & Lopez, 1992). Diversos outros códigos termodinâmicos foram desenvolvidos nos últimos anos (BLAKE (Freedman, 1982); WINEX (UNE, 1994); CLARK (Clark, 1980); EXPLO5 (Sućeska, 2001); VIXEN (Cunningham, 2003)).

Uma vez que a grande maioria dos códigos termodinâmicos são proprietários, tem-se a necessidade de escrever um código termodinâmico ideal como parte

preliminar do desenvolvimento do modelo de detonação não-ideal (desenvolvido na segunda parte deste trabalho). O estado de detonação ideal é aquele em que se assume um fluxo unidimensional, de choque plano e diâmetro infinito, apresentando uma zona de reação muito fina, tendo toda a energia liberada no plano CJ (Borg et al., 1995; Sanchidrián & Lopez, 2006).

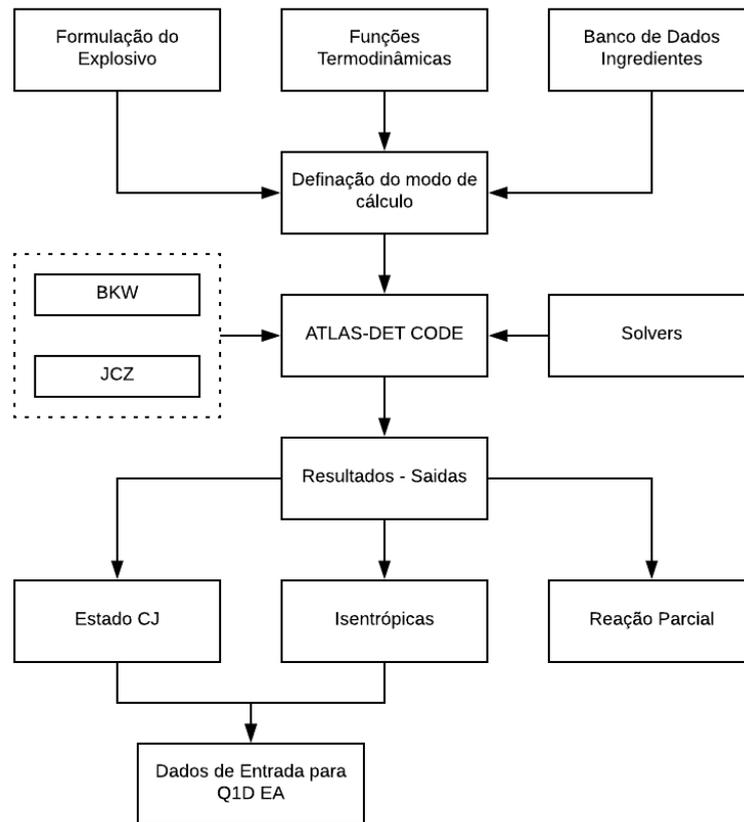


Figura 1: Estrutura do código ATLAS-DET.

Portanto, a primeira parte desta tese se dedicará ao desenvolvimento e validação do código termodinâmico ATLAS-DET. Este código permitirá descrever as propriedades termodinâmicas resultantes de uma determinada formulação química e densidade em uma estrutura de cálculo baseada em duas equações de estados, BKW e JCZ. A Figura 1 apresenta a estrutura geral do código ATLAS-DET. Constitui-se, pois, de um conjunto de funções termodinâmicas e demais informações químicas dos elementos que compõem o explosivo estudado, com rotinas de cálculos específicos. Por último, os distintos resultados obtidos incluem uma completa descrição do estado de detonação CJ, curvas isentrópicas e estados de reações parciais. As duas primeiras – detonação CJ e curvas isentrópicas – constituem a base de informação necessária para alimentar diversos modelos de detonação não-ideais, como será o caso do modelo Q1D EA.

2 Choque Unidimensional Plano

As ondas de choque apresentam um perfil de ataque instantâneo (Rolim, 2006), originando uma superfície de descontinuidade nas propriedades do meio de propagação. Diz-se que quando essas mudanças provocam uma transformação de estado, tem-se um choque reativo, ou seja, um choque seguido de uma reação. Este é o caso típico do choque com reação química exotérmica, ou mais comumente conhecido como detonação (Aguilar, 1972).

A detonação ideal é aquela em que um choque plano e unidimensional se propaga ao longo de uma carga explosiva de diâmetro infinito, gerando uma reação instantânea durante a passagem da onda. Neste sentido, o desenvolvimento das equações necessárias para descrever o fenômeno do choque com reação requer a aplicação das equações de continuidade, quantidade de movimento e energia. Por outro lado, uma teoria mais completa levaria em consideração fenômenos tais como viscosidade, condução de calor, perda de carga (Sanchidrián, 1986), que se despreziam em um estudo de comportamento ideal.

2.1 Equações de uma Onda Plana Unidimensional

As equações que descrevem um choque plano e unidimensional podem ser derivadas ao considerar um meio de propagação onde uma onda de choque viaja ao longo do eixo x . Em um sistema de coordenadas que se move juntamente com a frente de choque, onde $x = 0$ coincide com o choque, pode-se analisar o movimento relativo do fluxo através do plano de descontinuidade, definindo duas zonas chamadas de inicial (sub-índice o) e final (sem sub-índice), tal como descreve a Figura 2.

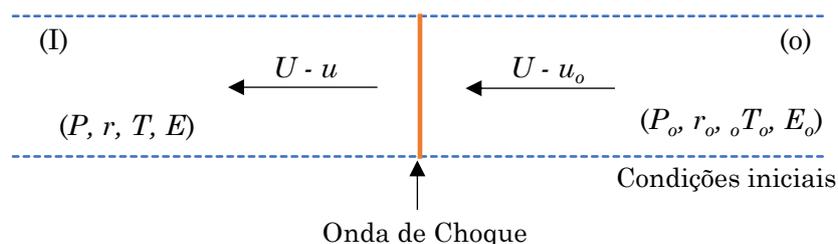


Figura 2: Estrutura conceitual do plano de descontinuidade na frente de choque.

O princípio de conservação de massa determina que a massa contida numa porção volumétrica de um material em seu estado inicial se conserva quando este sofre uma mudança de estado, ao seu estado final. Assim, ao tomar uma área transversal infinitesimal do material, poder-se-á comprovar que $\rho_o dv_o = \rho dv$. Os volumes infinitesimais podem ser calculados através da seguinte relação

$$dv_o = (D - u_o)dt \quad dv = (D - u)dt \quad (2.1)$$

Logo, combinando-as com a relação de conservação de massa, chegasse a facilmente a seguinte equação

$$\rho_o(D - u_o) = \rho(D - u) \quad (2.2)$$

caracterizando a primeira relação de conservação de um choque em um fluido.

A seguinte relação se estabelece através da conservação da quantidade de movimento. Logo, considerando a massa elementar $\rho_o(D - u_o)\Delta t$ da zona inicial e as pressões atuantes em cada lado do choque, considerando ainda que

$$\sum F = m \frac{\Delta u}{\Delta t}$$

e que $\Delta u = D - u_o - (D - u) = u - u_o$, chega-se à relação que estabelece a conservação da quantidade de movimento de um fluido. Logo,

$$P - P_o = \rho_o(D - u_o)(u - u_o) \quad (2.3)$$

Finalmente, a última relação, aquela em que se conserva a energia em um regime estacionário, pode ser escrita diretamente como

$$E + \frac{P}{\rho} + \frac{1}{2}(D - u)^2 = E_o + \frac{P_o}{\rho_o} + \frac{1}{2}(D - u_o)^2 \quad (2.4)$$

que com alguma manipulação algébrica, combinando com algumas das expressões derivadas anteriormente, pode ser escrita em sua forma mais comum

$$E - E_o = \frac{1}{2}(P + P_o)(v_o - v) \quad (2.5)$$

onde v é o volume específico $v = 1/\rho$ e E a energia interna por unidade de massa. Uma vez conhecida a equação de estado do problema, o sistema de equação que define o choque pode ser solucionado. Esta mesma equação pode ser escrita em termos da Entalpia, uma vez que $H = E + Pv$. Logo

$$H - H_o = \frac{1}{2}(P - P_o)(v_o + v) \quad (2.6)$$

Portanto, um conjunto de equações derivadas da conservação de massa, momento e energia, que se denominam como Hugoniot-Rankine, em homenagem aos que primeiro derivaram sua formulação, pôde ser estabelecida. Ainda assim, usando o sistema de equações diferenciais de fluxo de Euler, podem-se deduzir estas mesmas equações. Estas relações são aplicáveis tanto a choques puros como aqueles com reação, que é o interesse no presente trabalho.

2.2 Hugoniot-Rankine

Um choque puro ou com reação pode ser representado em sua forma clássica ao relacionar graficamente o volume específico na abscissa e as pressões nas ordenadas, ou qualquer outra combinação das propriedades do material, sendo conhecida como curva de Hugoniot-Rankine ou simplesmente Hugoniot (Sanchidrián & Muñoz, 2000). Sua representação matemática pode ser tomada da equação da energia (2.5) desenvolvida anteriormente

$$E - E_o = \frac{1}{2}(P + P_o)(v_o - v) \quad (2.7)$$

onde o valor de energia interna E depende da forma da equação de estado (EOS) usada para realizar os cálculos.

Ademais, é possível estabelecer uma relação dependente entre a velocidade de choque D e outras propriedades do fenômeno ao combinar as duas primeiras equações de conservação (2.2) e (2.3). Ao eliminar u , considerando que a velocidade de partícula inicial do explosivo é $u_o = 0$, se pode escrever que

$$\frac{P - P_o}{v - v_o} = -\left(\frac{D}{v_o}\right)^2 \quad (2.8)$$

definindo a relação de tangencia em relação à curva Hugoniot-Rankine. Esta equação define uma série de retas de Rayleigh-Michelson que passam pelo estado inicial do explosivo (v_o, P_o) e cujas pendentes são funções diretas da velocidade de detonação.

A curva de Hugoniot pode ser contemplada como a representação dos lócus de todos os estados de choque possíveis (Cooper, 1996). Assim que a linha que conecta o estado inicial (v_o, P_o) com o estado final (v, P) no plano $P-v$ da Hugoniot não-reativa representa o que se conhece como condição de salto entre estado inicial ou plano de descontinuidade formado pela frente de choque, representadas por retas de Rayleigh. Os lócus de interesse podem ser visualizados na Figura 3, são eles: (A) Estado inicial do explosivo não-reagido; (B) A condição de tangência da Hugoniot que define o estado de detonação CJ, o chamado lócus sônico; (C) Estado do choque na frente de detonação, condição do salto entre o material inerte e o choque, chamado de pico de Von Neumann; (D) Condição de choque forte oriunda de uma Rayleigh que intersecta a Hugoniot em dois pontos; (E) Condição de choque débil oriunda de uma Rayleigh que intersecta a Hugoniot em dois pontos; e (F) Condição de um estado de detonação a volume constante.

Assim que dada uma velocidade de detonação D , existirá uma reta Rayleigh que eventualmente se intersectará com a Hugoniot. Estas intersecções definem

todos os estados de detonação possíveis para aquela velocidade de detonação. Se a pressão P é maior que a pressão inicial P_0 , então o volume específico v deve ser menor que o volume específico inicial v_0 . Dentre todos os casos possíveis, existem alguns casos limites ou particulares que merecem destaque. São eles:

- (a) Ao considerar o caso de uma velocidade de detonação nula ou zero, obtém-se uma reta de Rayleigh horizontal, o qual descreve um estado de detonação a pressão constante.
- (b) Entretanto, quando se considera uma velocidade de detonação infinita (Persson et al., 1994; Sanchidrián & Muñoz, 2000), tem-se que o volume específico correspondente é exatamente o volume específico inicial do explosivo, v_0 . Igualmente, tal estado não existe na realidade, entretanto, proporciona uma simplificação matemática para o cálculo de um estado de detonação a volume constante, recomendado inclusive por regulamentações europeias (Sanchidrián et al., 2000; CEN, 2005).
- (c) Outrossim, entre todas as interseções possíveis, existe uma condição especial cuja Rayleigh intersecta a Hugoniot em um único ponto. A condição de existência deste ponto está associada a uma velocidade de detonação mínima, conhecida também como condição de tangencia da Hugoniot. Trata-se do estado Chapman-Jouguet de detonação, ou simplesmente CJ. Tal estado de detonação é talvez o estado mais importante para os cálculos termodinâmicos pois caracteriza o estado de detonação mais provável de um explosivo, também conhecido como *locus sônico*.

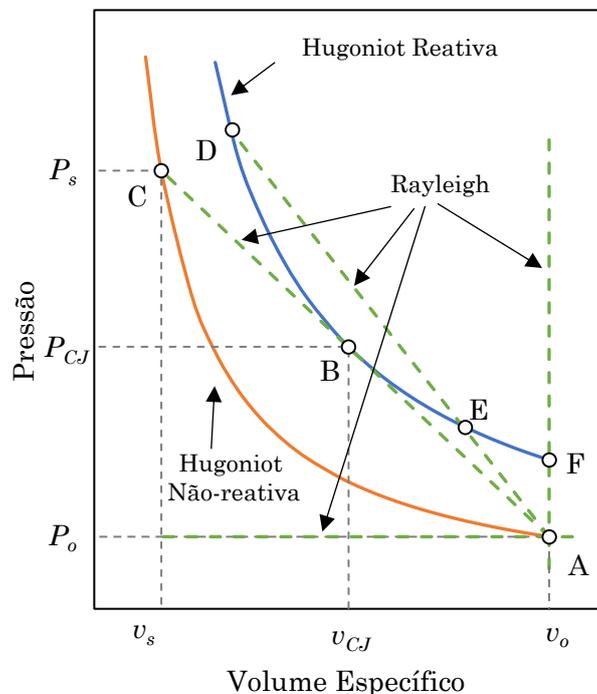


Figura 3: Diagrama com as curvas de Hugoniot-Rankini reativa e não-reativa e retas Rayleigh.

2.3 Equações de Choque

A determinação das condições iniciais na frente de choque é necessária para a resolução espacial do problema da detonação, uma vez que constitui umas das condições de contorno. A forma mais tradicional de resolver este problema se baseia na determinação das mudanças entre as distintas propriedades através do choque, o qual de se baseia nas relações Hugoniot-Rankine para a conservação de massa, momento e energia. Ao aplicar as condições de choque forte, o qual implica assumir que os valores de P_o e E_o são desprezíveis em comparação à magnitude dos demais parâmetros, a aproximação mais comum usada nos modelos de explosivos condensados pode ser determinado.

Assim, a equação da conservação de massa permite definir a velocidade de partícula u em função do volume específico v , tal que

$$u = -D \left(\frac{v}{v_o} \right) \quad (2.9)$$

Enquanto que para a reta Rayleigh, tem-se a pressão em função do volume específico, tal que

$$P_R = \frac{D^2}{v_o} \left(1 - \frac{v}{v_o} \right) \quad (2.10)$$

Ao combinar as equações (2.9) e (2.10) com a equação de energia da Hugoniot (2.7), a seguinte equação pode ser estabelecida

$$\frac{1}{2} D^2 \left(\frac{v}{v_o} \right)^2 + P_R v + E(P, v, \lambda) - \frac{1}{2} D^2 = 0 \quad (2.11)$$

onde λ representa o progresso da reação ($\lambda = 1$ para reação completa).

Esta equação (2.11) permite conhecer o volume específico v para uma dada velocidade de detonação D . Ao tratar de conhecer os valores correspondentes às variáveis de detonação imediatamente ao passar a onda de choque, se necessita definir a forma da equação de estado e fixar $\lambda = 0$. Para equações de estado simples, a resolução do volume específico é analítica. Por outro lado, para equações mais complexas, a resolução da equação (2.11) deve ser numérica. Todas as demais variáveis relacionadas ao estado de choque podem ser calculadas por substituições sucessivas nas equações da reta Rayleigh e conservação de massa (Stewart & Yao, 1998).

3 Método de cálculo

3.1 A Detonação Ideal

O entendimento comum sobre uma detonação ideal, segundo Sanchidrián & Muñiz (2000), é aquele idealizado, inexistente no mundo real, onde a detonação é plana, unidimensional e estacionária, em que a reação se produz de forma instantânea durante a passagem da onda de choque. Idealmente, a onda de choque gerada por uma detonação é suportada pela energia química liberada na frente de onda de reação ou próxima a ela, sendo a detonação um fluxo auto suportado onde a propagação ocorre a uma velocidade de reação constante (Davis, 1997). Neste caso, a frente de reação da detonação é bem definida como um choque, uma descontinuidade, que se propaga a uma velocidade constante de reação conhecida por Velocidade de Detonação. Esta descontinuidade de choque separa a região do explosivo ainda intacto, ainda não reagido, da região dos produtos de reação, que são predominantes gasosos (Sanchidrián & Muñiz, 2000).

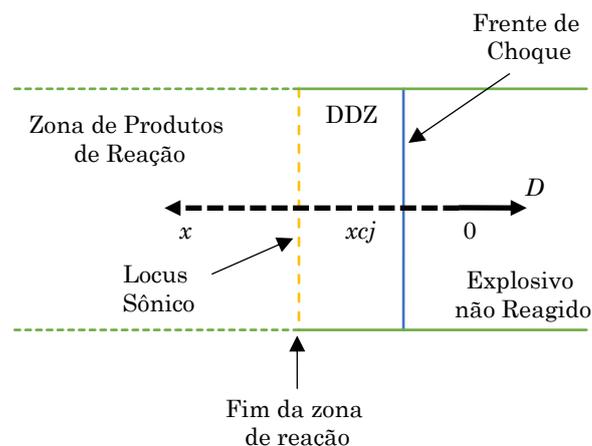


Figura 4: Esquema de uma detonação ideal unidimensional.

O fenômeno de uma reação com choque pode ser representado como um fluxo unidimensional de matéria em um tubo, assim que a teoria e as equações deduzidas

são ditas ocasionalmente como hidrodinâmicas. O estado de detonação ideal pode ser entendido como aquele de um fluxo unidimensional plano (curvatura $\kappa = 0$) e um diâmetro de carga infinito, onde todas as reações químicas e a energia é liberada ocorrem no plano CJ de detonação (Sanchidrián & Lopez, 2006). A região que se define entre a frente da onda de choque e o plano CJ é chamado de Zona de Condução da Detonação, DDZ, do inglês *Detonation Driving Zone*. A configuração esquemática pode ser observada na Figura 4.

As equações de conservação que compreendem um domínio em que se incluem o choque são aqueles da massa, impulso e energia:

$$\rho_o(D - u_o) = \rho(D - u) \quad (3.1)$$

$$P - P_o = \rho_o(D - u_o)(u_o - u) \quad (3.2)$$

$$E - E_o = \frac{1}{2}(P_o + P)(v_o - v) \quad (3.3)$$

O conjunto de equações de conservação se denominam de Hugoniot-Rankine. Este conjunto de equações são aplicáveis tanto a um choque com reação (detonação) como um choque não reativo.

A equação de energia ou relação de Hugoniot representa os possíveis estados na frente posterior ao choque para um estado inicial do explosivo (Sanchidrián, 1986). Sendo sua representação gráfica no plano (P, v) chamada de Curva de Hugoniot ou Adiabática dinâmica dos produtos de reação.

3.1.1 Detonação Chapman-Jouguet

O estado de detonação Chapman-Jouguet, ou simplesmente CJ, é o estado de detonação mais provável de um explosivo. Em efeito, aqueles explosivos que se comportam em regime de detonação próximo ao ideal, apresentam uma velocidade de detonação característica, única, que se aproxima quase perfeitamente com as que se obtêm teoricamente ao aplicar a condição CJ (Sanchidrián & Muñiz, 2000).

O estado Chapman-Jouguet é caracterizado através da condição de tangência da reta de Rayleigh sobre a Hugoniot (ponto B, representado na Figura 3), onde sua representação analítica vem dada por:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_H = \frac{P - P_o}{v - v_o} = -\left(\frac{D}{v_o}\right)^2 \quad (3.4)$$

onde o subíndice da derivada significa que esta é realizada sobre a Hugoniot. Por outro lado, a energia deve se conservar através da frente de choque, o que em termos das relações de Hugoniot, se resume à equação (3.3).

Entretanto, para poder aplicar as relações Chapman-Jouguet, são necessárias expressões que permitam calcular tanto a derivada da Hugoniot da pressão em relação ao volume específico como a energia interna dos produtos de detonação

em equilíbrio químico. De acordo com Sanchidrián (1986), uma vez que se obtenha os valores de P , v , t e a composição dos produtos de detonação no estado CJ, é possível proceder aos cálculos dos demais parâmetros como u – velocidade de partículas – e D_{CJ} .

A velocidade de detonação ideal se obtém da aplicação direta da equação (3.4)

$$D_{CJ} = v_o \sqrt{\frac{P - P_o}{v_o - v}} \quad (3.5)$$

Por outro lado, a velocidade de partícula u vem dada por:

$$u = \sqrt{(P - P_o)(v_o - v)} \quad (3.6)$$

e a velocidade do som:

$$c_{CJ} = D_{CJ} - u \quad (3.7)$$

Coefficiente adiabático dos produtos de detonação é outro parâmetro de grande importância. Considerando que os produtos de detonação se comportam como um gás isotrópico, tem-se que P e v estão relacionados em uma relação isentrópica através:

$$\gamma \equiv - \left(\frac{\partial \ln P}{\partial \ln v} \right)_s \quad (3.8)$$

Trabalhando sobre a derivada, a fim de torná-la apta para o cálculo, chega-se a seguinte expressão

$$\gamma = - \frac{\left(\frac{\partial \ln P}{\partial v} \right)_s}{\left(\frac{\partial \ln v}{\partial v} \right)_s} = - \frac{\frac{1}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s}{\frac{1}{v}} = - \frac{v}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_s = - \frac{v}{P} \left(\frac{\partial P}{\partial v} \right)_{Hugoniot} \quad (3.9)$$

que em combinação com a equação que define a condição Chapman–Jouguet de detonação, chega-se a

$$\gamma_{CJ} = - \frac{v}{P} \left(\frac{P - P_o}{v - v_o} \right) = \left(\frac{P - P_o}{P} \right) \left(\frac{v}{v_o - v} \right) \quad (3.10)$$

Finalmente, ao considerar que a pressão atuante no estado de detonação é muito superior à pressão ambiente $P \gg P_o$, pode-se escrever que o coeficiente gama no estado CJ é

$$\gamma_{CJ} = \frac{v}{v_o - v} \quad (3.11)$$

3.1.2 Cálculo do Estado de Detonação Chapman-Jouguet

A estratégia de cálculo adotada é similar àquelas aplicadas por Mader (1967, 1979, 1998, 2008), Sanchidrián (1986) e Borg et al. (1995). Trata-se de um processo iterativo, onde determinadas relações devem ser atendidas para que as condições de equilíbrio químico e estado de detonação se cumpram.

Primeiramente, calcula-se a energia interna E_o do explosivo em base a sua formulação química. Em seguida, forma-se um grupo de produtos de detonação possíveis, que serão a base da mistura das espécies nos cálculos seguintes. O número total de produtos é N_p .

O processo iterativo se inicia ao assumir uma temperatura T e um volume específico v iniciais. Logo, calculam-se as funções termodinâmicas fundamentais correspondentes a essa temperatura (energia interna, entalpia, entropia, entre outros). De posse da equação de estado, avalia-se a pressão, P , correspondente. Com esse conjunto de parâmetros, procede-se ao cálculo do equilíbrio químico através da minimização da energia livre de Gibbs ou Helmholtz. Entretanto, os parâmetros de detonação resultantes desta composição de equilíbrio n_i não estão necessariamente sobre a Hugoniot. Assim, a equação da energia (3.3) deve ser resolvida para uma nova temperatura, T . Como consequência, a composição de equilíbrio anterior já não é válida, sendo necessária um novo cálculo da composição de equilíbrio, em um processo iterativo sobre a temperatura.

Após as interações anteriores, obtém-se um novo jogo de parâmetros para a pressão e temperatura, ademais da composição de equilíbrio, que estão sobre a Hugoniot. Entretanto, o volume específico resultante não corresponde necessariamente ao estado de detonação CJ. Para tanto, deve-se observar o cumprimento da condição Chapman-Jouguet, que é aquela em que a inclinação da reta de Rayleigh é igual a tangente da Curva de Hugoniot. Logo, procede-se a solução da equação (3.12) em favor da pressão, P , que satisfaz a condição CJ, tal que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{P - P_o}{v - v_o}\right) \quad (3.12)$$

Como consequência desse processo, a temperatura e composição de equilíbrio anterior já não são mais válidas. Assim, realiza-se um novo cálculo do equilíbrio químico, da pressão e da temperatura, iniciando o processo de interação novamente até que as tolerâncias numéricas pré-definidas sejam atingidas.

Concluído o processo iterativo, os valores remanentes nas variáveis do problema correspondem ao do estado de detonação Chapman-Jouguet. Assim que

$$\begin{aligned} D_{CJ} &= D \\ T_{CJ} &= T \\ P_{CJ} &= P \\ v_{CJ} &= v \end{aligned}$$

Finalmente, é possível calcular os demais parâmetros da detonação. Tais como o Calor de Detonação, Q_d , Calor de Explosão, Q_v , volume de gases em condições normais (em m^3/kg) $V_{CN} = 0.0224n_g$, coeficiente adiabático gama e velocidade de partícula, entre outros.

Como se pode observar, o método de cálculo é um processo iterativo em que determinados critérios devem ser atendidos para que efetivamente se obtenha um estado de detonação que cumpram com as condições Chapman-Jouguet.

3.1.3 Cálculo do Estado de Detonação a Volume Constante

O processo de cálculo do estado de detonação a volume constante é similar ao proposto para o estado CJ. A diferença óbvia é que não é necessário calcular o volume específico associado ao ponto CJ da curva de Hugoniot, pois este parâmetro se mantém constante durante todo o processo de cálculo, ou seja $v = v_o$. Outra diferença importante é a convergência da temperatura no processo de cálculo que, como consequência de um volume constante, tem-se através da equação da energia (3.3)

$$E - E_o = 0 \quad (3.13)$$

Uma vez que se consegue a convergência da temperatura, os parâmetros oriundos descrevem o estado de detonação a volume constante, incluindo a temperatura e composição de equilíbrio. Logo, os seguintes parâmetros podem ser calculados:

(a) Calor de Explosão: $Q_v = \sum_{j=1}^{Nc} p_j \Delta E_{fj}^o - \sum_{i=1}^{Np} n_i \Delta E_{fi}^o$.

(b) Volume de gases em condições normais (em m³/kg): $V_{CN} = 0.0224n_g$

Entretanto, a partir de um estado a volume constante, pode-se estimar algumas propriedades do estado CJ (Kamlet & Jacobs, 1968). Tais fórmulas para o cálculo da pressão e velocidade de detonação são as seguintes:

$$P_{CJ} = K \rho_o^2 \varphi \quad (3.14)$$

onde P_{CJ} é a pressão de detonação; $\varphi = n_g M^{1/2} Q^{1/2}$; $K = 7.614 \times 10^{-4}$; ρ_o é a densidade; n_g é a quantidade de moles gasosos por kg de explosivo; M massa molecular média dos produtos gasosos; Q calor de explosão.

$$D_{CJ} = A \varphi^{1/2} (1 + B \rho_o) \quad (3.15)$$

onde D_{CJ} é velocidade de detonação; $A = 22,328$; e $B = 1,30$.

3.2 Expansão Isentrópica

A expansão isentrópica se calcula a partir do estado CJ. Trata-se de permitir uma expansão volumétrica dos produtos de detonação a uma entropia constante. Na prática, significa que uma vez calculada a entropia S_{Cj} no estado CJ, se inicia um processo de cálculo onde se incrementa, passo a passo, o volume específico de v_{Cj} a um v_f , forçando que a entropia se mantenha constante $S_{Cj} = S_i(T)$, resolvendo-a,

pois, para a temperatura T_i correspondente à expansão, v_i . Logo, se calculam as funções termodinâmicas fundamentais, equação de estado e equilíbrio químico correspondentes até obter a convergência da temperatura, T_i . O processo, então, se repete para o próximo volume de expansão, v_{i+1} , até o volume final estabelecido, v_f , seja alcançada.

3.2.1 Trabalho Útil

De forma similar, o trabalho útil pode ser avaliado determinando, em primeiro lugar, o estado CJ de explosão e realizando uma expansão adiabática dos produtos de detonação a partir de dito estado (Persson et al., 1994; Sanchidrián, 1997; Esen, 2008). O trabalho de expansão realizado pelos produtos do estado (P_{CJ}, v_{CJ}) até um determinado estado (P, v) é:

$$W_u = \int_{v_{CJ}}^v P dv - \frac{1}{2} u_{CJ}^2 \quad (3.16)$$

onde u_{CJ} e v_{CJ} são a velocidade de partículas e o volume específico respectivamente no estado CJ. A integral sobre a isentrópica pode ser calculada segundo:

$$\int_{v_{CJ}}^v P dv = E(P_{CJ}, v_{CJ}) - E(P, v) \quad (3.17)$$

sendo E a energia interna dos produtos de detonação. Por tanto:

$$W_u = E(P_{CJ}, v_{CJ}) - E(P, v) - \frac{1}{2} u_{CJ}^2 \quad (3.18)$$

O estado (P, v) até o qual se determina o trabalho útil é um tema de atual controversa, ainda que seja geralmente aceitado o critério de pressão de corte a 100MPa. A pressão de corte vem determinada pelo momento no qual as gretas alcançam a face-livre, permitindo o escape dos gases e cessando assim a realização de trabalho.

3.3 Funções Termodinâmicas Fundamentais

Para realizar os cálculos termodinâmicos de um dado explosivo, é fundamental e necessária a obtenção de propriedades termodinâmicas básicas tanto dos componentes do explosivo como dos produtos da detonação. Como resumem Sanchidrián et al. (2000), as variáveis termodinâmicas primordiais necessárias são aquelas como energia interna, entalpias, entropia, calor específico, potencial químico, entre outros.

Assim, inicialmente, para um determinado explosivo, as seguintes informações são requeridas: (a) Formulação do Explosivo em átomos-grama por unidade de massa; e (b) Energia de formação de cada componente que forma o explosivo. Informações sobre a energia de formação dos principais componentes que formam os explosivos civis estão disponíveis na literatura, como Kohler & Mayer (1993), por exemplo.

Por outro lado, a realização de cálculos referentes à detonação requer, em todos os casos, o conhecimento dos produtos de detonação formados e suas propriedades termodinâmicas, resumindo-se às seguintes informações: (a) Fórmula química de cada produto de detonação; (b) Energia Interna ou Entalpia de formação à temperatura de referência de 298k. Nos casos em que o equilíbrio químico sejam calculados através da minimização não-linear da energia livre, as seguintes informações também são necessárias: (a) Energia Interna para os Gases $E_i = \Delta E_{fi}^{298} + (E^T - E^{298})_i$ e para condensados $E_i = \Delta H_{fi}^{298} + (H^T - H^{298})_i$; (b) Potencial Químico $\mu_i^o = \Delta H_{fi}^{298} + (H^T - H^{298})_i - TS_i$; e (c) Entropia $S_i = \int_T^{C_{pi}} dT + S_{ci}$.

3.3.1 Polinômios de Funções Termodinâmicas

Os programas de cálculo termodinâmicos requerem uma rápida solução das equações que constituem o equilíbrio químico, em base a minimização da energia livre de sistemas de elevadas dimensões. Tal tarefa requer, entre outros parâmetros, informações termodinâmicas de todas as espécies envolvidas no cálculo para uma determinada temperatura. Os parâmetros molares principais, como a entalpia, calor específico e entropia, são dados tanto em forma de polinômio, em função da temperatura, a exemplo dos polinômios publicados pela NASA (Zehe et al., 2002), como em tabelas termodinâmicas JANAF (Stull & Prophet, 1971).

Neste trabalho se optou por usar os polinômios de 9-constantes desenvolvidos pela NASA *Glenn Research Center*, o qual mantém um banco de dados de mais de 2000 espécies. Os coeficientes usados nos polinômios foram obtidos por ajustes de mínimos quadrados sobre valores medidas ou calculadas de funções termodinâmicas, tanto para espécies condensadas como para gases (Zehe et al., 2002; McBride & Gordon, 1992). As funções polinomiais termodinâmicas para a entalpia $H^o(T)$, entropia $S^o(T)$ e o capacidade calorífica $C_p^o(T)$ apresentam as seguintes formas

$$\frac{H^o(T)}{RT} = -a_1 T^2 + a_2 \frac{\ln T}{T} + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T} \quad (3.19)$$

$$\frac{S^o(T)}{R} = -a_1 \frac{T^2}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{3} + a_7 \frac{T^4}{4} + b_2 \quad (3.20)$$

$$\frac{C_p^o(T)}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (3.21)$$

A NASA vem usando os polinômios de 9-constantes desde 1994 (Zehe et al., 2002) em substituição de sua forma antecessora de 7-constantes (McBride et al., 1993).

3.4 Equilíbrio Químico

O cálculo do equilíbrio químico talvez seja uma das etapas mais importantes no processo de cálculo termodinâmico de um explosivo (White et al., 1956; Sanchidrián, 1986; Borg et al, 1996; Lopez, 2003). Distintos métodos podem ser usados

para determinar o equilíbrio de um sistema, tal como o balanço dos potenciais químicos ou minimização da energia livre. No caso da minimização da energia livre, por se tratar de um processo de minimização não-linear de elevadas dimensões – com múltiplos equilíbrios químicos, devido a combinação de produtos resultantes da reação –, sujeita ao balanço de matéria (massa e não negatividade), o método de resolução deve ser robusto o suficiente para permitir a obtenção do mínimo global do sistema. Como exemplos de soluções, White et al. (1956) desenvolveram uma solução usando a técnica da descida mais íngreme. Sanchidrián (1986) propôs uma solução pelo método dos multiplicadores de Lagrange. Borg et al. (1995), em contraste, expôs soluções em base a métodos de máxima pendente e probabilístico. Lopez (2003) propôs um método de minimização baseado no gradiente projetado.

3.4.1 Problema de Minimização da Energia Livre

A função objetivo $f(x)$ a minimizar será a energia livre resultante do equilíbrio químico dos produtos resultantes da detonação. Para um dado sistema de s componentes, a energia livre de Gibbs, $G(n)$ ou Helmholtz $A(n)$ é mínima quanto este sistema se encontra em equilíbrio. Assim, a estratégia se baseia na ideia de obter, como consequência do processo de minimização, uma composição de equilíbrio n_i sujeita a umas restrições de balanço de massa e não negatividade. Portanto, temos que:

$$\min_{n_i} G(n_i) \text{ ou } A(n_i) \quad (3.22)$$

onde a solução, n_i , deve verificar as seguintes condições:

$$b_j = \sum_{i=1}^{n_p} a_{ij} n_i \quad ; \quad j = 1, 2 \dots n_e \quad (3.23)$$

$$n_i \geq 0$$

onde b_j são os moles por kg de cada elemento presente; a_{ij} é a matriz de coeficientes do elemento j no produto i ; n_e é o número de elementos; n_p é o número de produtos de detonação; n_i é a composição de equilíbrio de espécie, i .

3.4.2 Otimização Não-Linear de Elevadas Dimensões

O método de ponto interior ou da barreira, desenvolvido na década de 60, é o escolhido para a realização dos cálculos de minimização da energia livre do sistema que define o equilíbrio químico no presente trabalho. Este método vem sendo usado com sucesso para a resolução de problemas de otimização não-linear. Experiências numéricas indicam que o método do ponto interior é normalmente mais rápido que métodos do tipo SQP para problemas longos, particularmente quando a quantidade de variáveis livres é grande (Nocedal & Wright, 2006).

4 Equações de Estado (EOS)

Em termodinâmica, quando grandezas termodinâmicas de um sistema podem ser relacionadas por uma equação constitutiva matemática, o qual descreve o estado da matéria submetida a um conjunto de condições físicas, se diz que tal relação é uma Equação de Estado (EOS, do inglês *Equation of State*). No caso mais simples, a Equação de Estado de um sistema relaciona a pressão exercida por um fluido em um estado mecânico, térmico, material/difusional, elétrico e em equilíbrio químico com seu volume, temperatura e massa (Byers Brown & Amaee, 1992).

No campo descritivo da termodinâmica dos explosivos, a aplicação de uma equação de estado deve ser capaz de desenvolver uma adequada performance em condições de altíssimas pressões e densidade. A capacidade de prever os parâmetros de um explosivo em um determinado estado de detonação, assim como a composição de equilíbrio correspondente, é largamente governada pela equação de estado usada para descrever os diferentes produtos e fases produzidas (Braithwaite et al. 1996).

Braithwaite et al. (1996) definem os principais critérios que devem incorporar uma equação de estado para que seja capaz de descrever corretamente as propriedades termodinâmicas dos produtos de detonação. Por um lado, deve existir uma coerente correspondência com os dados de choque da Hugoniot pura, para as espécies não-reagidas e auto consistência nos parâmetros da equação de estado usada com as propriedades críticas esperadas; por outro lado, deve incorporar condições químicas adequadas e permitir um comportamento adequado em suas derivadas, como o coeficiente adiabático e Gruneisen gama, por exemplo. Deve também permitir um comportamento correto para altas e baixas pressões e uma correspondência entre a velocidade de detonação teórica e experimental.

4.1 Equação de Estado Politrópica e Pseudo-Politrópica

Talvez uma das equações de estado mais básicas seja a politrópica. Em sua forma mais simples, se baseia em um índice ou coeficiente gama politrópico γ constante, onde se permite modelar gases densos com moderada precisão (Fickett & Davis 1979; Bdzil 1981; Wescott et al., 2004; Short et al. 2008). Entretanto, esta equação de estado vem sendo historicamente usada para validar distintos modelos

termodinâmicos, principalmente por permitir um tratamento analítico em distintos modelos de detonação, incluindo modelos não-ideais (Chan, 1981; Kirby & Leiper, 1985; Cowperthwaite, 1995; Sharpe & Braithwaite, 2005).

A equação de estado politrópica vem dada por:

$$E = \frac{Pv}{(\gamma - 1)} - \lambda Q \quad (4.1)$$

onde P é a pressão; v é o volume específico; Q é o calor de explosão, representado toda a energia contida no explosivo; γ é o índice politrópico, que se mantém constante; λ é a fração reagida do explosivo ($\lambda = 0$ para não reagido e $\lambda = 1$ completamente reagido).

Com esta equação de estado, a velocidade de detonação ideal se relaciona com os demais parâmetros da seguinte forma:

$$D^2 = 2(\gamma^2 - 1)Q \quad (4.2)$$

onde D é a velocidade de detonação ideal.

Por outro lado, a equação de estado politrópica pode ser ampliada para um estado quadrático em gama, dependente dos volumes específicos ou densidade. Nesta forma, passa-se a chamar de equação de estado Pseudo-Politrópica (Sharpe & Braithwaite, 2005).

$$E = \frac{Pv}{(\gamma^* - 1)} - \lambda Q \quad (4.3)$$

onde

$$\gamma^* = \gamma_o + \gamma_1 \frac{\rho}{\rho_o} + \gamma_2 \left(\frac{\rho}{\rho_o}\right)^2 \quad (4.4)$$

onde ρ é a densidade, sendo ρ_o a densidade inicial do explosivo. Esta equação pode ser descrita tanto em termos de densidade como em volume específico $\rho = 1/v$. As constantes γ_o , γ_1 e γ_2 são determinadas ao realizar o ajuste da isentrópica do parâmetro gama, de tal forma que γ_o corresponde ao valor no estado ideal, Chapman-Jouguet. Por outro lado, quando a expansão isentrópica tende ao infinito, os valores resultantes em γ^* devem corresponder aos valores γ .

4.2 Equação de Estado para Condensados

Nem todos os produtos resultantes da detonação de um explosivo são gasosos. Frequentemente se encontram entre eles produtos condensados em estado líquido e/ou sólido, principalmente quando o explosivo é muito deficitário em oxigênio (Lopez, 2003). Entre os mais comuns, se encontram o grafite e a alumina. Sanchidrián (1986), utiliza uma estratégia em base à aplicação de coeficientes de compressibilidade isoterma x_t e dilatação isobara constantes α_p , definidas como:

$$x_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (4.5)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (4.6)$$

Esta alternativa é consideravelmente melhor se comparada à frequente asunção de que os produtos condensados se mantêm incompressíveis durante o processo. Aplicando tal conceito, Sanchidrián (1986) define a seguinte equação para a variação da densidade (ou alternativamente o volume específico) de acordo com as variações das pressões e temperatura em um determinado estado de equilíbrio químico

$$\rho = \rho_o \frac{1 + \frac{x_t}{2}(P - P_o) - \frac{3}{2}\alpha_p(T - T_o)}{1 - \frac{x_t}{2}(P - P_o) + \frac{3}{2}\alpha_p(T - T_o)} \quad (4.7)$$

onde ρ e ρ_o a densidade e densidade inicial.

A equação (4.7) pode ser usada para estimar o volume total dos condensados, tendo em conta a quantidade em massa de tais produtos. De posse deste valor, o volume total dos produtos de detonação pode ser calculado e, como consequência, o volume realmente ocupado pelos gases (Lopez, 2003).

4.3 Equação de Estado Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW)

A equação de estado Becker-Kistiakowsky-Wilson (BKW) tem sido amplamente usada para determinar as propriedades e os estados de detonação de explosivos (Sanchidrián, 1986; Mader, 1967, 1998, 2008). Sua primeira versão data de 1921, introduzida por Becker e desenvolvida anos depois por Kistiakowsky & Wilson (1941) e Cowan & Fickett (1956). A forma final da equação de estado BKW é

$$\frac{Pv_g}{RT} = (1 + Xe^{\beta X}) \quad (4.8)$$

onde os parâmetros usados no modelo BKW são α , β , κ , θ . Onde v_g é o volume molar, α , β , κ , θ são constantes. K é um covolume, definido como

$$K = \kappa \sum_{i=1} x_i k_i \quad (4.9)$$

onde $x_i = n_i/n_g$ é a fração molar; k_i é covolume de cada espécie gasosa i ; n_g é número de moles gasosos por unidade de massa; n_i é composição de uma mistura (moles do composto i por unidade de massa)

$$X = \frac{K}{v_g(T + \theta)^\alpha} \quad (4.10)$$

O fator de imperfeição BKW é

$$F = 1 + Xe^{\beta x} \quad (4.11)$$

A equação de estado BKW é estritamente empírica. Seus coeficientes (α , β , κ e θ) e covolumes têm sido alvo de constantes reparametrizações e calibrações com o intuito de conseguir uma boa aproximação com valores experimentais de velocidade de detonação e pressões, sendo as últimas publicadas por Hobbs & Baer (1993) e Fried & Souers (1996) conhecidas como BKW-S e BKW-C, respectivamente. Entretanto, ainda que a última parametrização importante seja a BKS-C, a versão mais amplamente usada é a BKW-S, devido a que se dispõe de uma maior e mais extensa base de dados de produtos (Lopez, 2003).

Tabela 1: Principais jogos de Parâmetros para a EOS BKW (Lopez, 2003).

Parâmetros	α	β	$\theta(K)$	$\kappa(cm^3 K^\alpha)$	Referência
BKW-R	0.5	0.18	1850	11.8	Finger et al., 1976
BKW-S'	0.5	0.17	5160	11.85	Hobbs & Baer, 1992
BKW-S	0.5	0.298	6620	10.5	Hobbs & Baer, 1993
BKW-C	0.5	0.403	5441	10.86	Fried & Souers, 1996

O jogo de parâmetros adotado no presente trabalho é o BKW-S, publicado por Hobbs & Baer (1993), que é o mesmo usado pelos códigos termodinâmicos CHEETAH e W-DETCOM (Lopez, 2003). Por outro lado, os covolumes correspondentes a esse jogo de parâmetros podem ser observados na Tabela 1 (Hobbs & Baer, 1992).

Tabela 2: Covolumes BKW-S (Hobbs & Baer, 1992)

Composto	Estado	Covolume (\AA^3)
C	Condensado	250
CH4	Gás	493
CO	Gás	614
CO2	Gás	663
H	Gás	69
H2	Gás	153
H2O	Gás	376
NH3	Gás	418
NO	Gás	394
NO2	Gás	626
N2	Gás	376
N2O	Gás	812
OH	Gás	372
O2	Gás	316

4.3.1 Termo de imperfeição (BKW)

O desenvolvimento do termo de imperfeição adequado à equação de estado BKW se baseia nos trabalhos de Sanchidrián (1986) e Mader (1998, 2008). Partindo, da definição da equação de estado BKW

$$Pv_g = RTF \quad (4.12)$$

se calcula a derivada com respeito a T , com v_g constante. Logo

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v_g} v_g = R \left[F + T \left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v_g} \right] \quad (4.13)$$

As derivadas que aparecem na equação, ou seja, sobre as expressões de F , se obtém da seguinte forma

$$\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_{v_g} = \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{v_g} e^{\beta X} + X e^{\beta X} \beta \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{v_g} = e^{\beta X} (1 + \beta X) \left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{v_g} \quad (4.14)$$

onde a derivada de X com respeito a temperatura vem dada por

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_{v_g} = -\frac{\alpha K}{v_g (T + \theta)^{\alpha+1}} = -\frac{\alpha X}{T + \theta} \quad (4.15)$$

Logo, podemos escrever

$$T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v_g} - P = -P \frac{\alpha T X e^{\beta X} (1 + \beta X)}{F (T + \theta)} \quad (4.16)$$

Realizando a integral de ambos lados da equação

$$\int_{\infty}^{v_g} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{v_g} - P \right] dv_g = \int_{\infty}^{v_g} -\frac{P \alpha T}{(T + \theta)} \frac{X e^{\beta X} (1 + \beta X)}{F} dv_g \quad (4.17)$$

e desenvolvendo a integral do lado direito da equação

$$\int_{\infty}^{v_g} -\frac{P \alpha T}{(T + \theta)} \frac{X e^{\beta X} (1 + \beta X)}{F} dv_g = \frac{P \alpha T}{(T + \theta)} \int_{v_g}^{\infty} \frac{X e^{\beta X} (1 + \beta X)}{F} dv_g \quad (4.18)$$

como $P/F = RT/v_g$, a integral torna-se

$$\frac{R \alpha T^2}{T + \theta} \int_{v_g}^{\infty} \frac{X e^{\beta X} (1 + \beta X)}{F} dv_g \quad (4.19)$$

Realizando uma mudança de variável:

$$X = \frac{K}{v_g (T + \theta)^{\alpha}}$$

$$dX = \frac{K}{v_g^2 (T + \theta)^{\alpha}} dv_g$$

Logo

$$\frac{dX}{X} = -\frac{dv_g}{v_g}$$

Conseqüentemente, os limites se tornam

$$v_g \rightarrow \infty \quad \therefore \quad X \rightarrow 0$$

$$v_g \rightarrow X$$

Assim, temos que

$$\frac{R\alpha T^2}{T + \theta} \int_0^X X e^{\beta X} (1 + \beta X) \frac{dX}{X}$$

$$\frac{R\alpha T^2}{T + \theta} \int_0^X e^{\beta X} (1 + \beta X) dX$$

$$\frac{R\alpha T^2}{T + \theta} \left[\int_0^X e^{\beta X} dX + \int_0^X \beta X e^{\beta X} dX \right] \quad (4.20)$$

onde as integrais constituintes são

$$\int_0^X e^{\beta X} dX = \frac{1}{\beta} e^{\beta X} \Big|_0^X = \frac{1}{\beta} (e^{\beta X} - 1)$$

$$\int_0^X \beta X e^{\beta X} dX = \frac{1}{\beta} e^{\beta X} (\beta X - 1) \Big|_0^X = \frac{1}{\beta} [e^{\beta X} (\beta X - 1) + 1] \quad (4.21)$$

Combinado com a equação (B.22), chegamos a

$$\int_{\infty}^{v_g} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_g} - P \right] dv_g = \frac{R\alpha T^2}{T + \theta} \frac{1}{\beta} [e^{\beta X} - 1 + \beta X e^{\beta X} - e^{\beta X} + 1]$$

$$\frac{R\alpha T^2}{T + \theta} X e^{\beta X} = RT \frac{\alpha T}{T + \theta} (F - 1) \quad (4.22)$$

Finalmente, a expressão final o termo de imperfeição da equação de estado BKW

$$E_{imp} = n_g RT \frac{\alpha T}{T + \theta} (F - 1) \quad (4.23)$$

4.3.2 Cálculo da Energia Livre de Gibbs (BKW)

O desenvolvimento das equações termodinâmicas necessárias para o cálculo da energia livre se baseia nos trabalhos desenvolvidos por Aguilar (trabalho não publicado) e estendidas por Sanchidrián (1986).

Da termodinâmica, se tem que a entalpia livre G é definida como

$$G = H - TS \quad (4.24)$$

A entalpia derivada para a equação de estado BKW é dada por:

$$H = \sum_i^{Ng} n_i H_i^o + n_g RT(F - 1) \left(\frac{\alpha T}{T + \theta} + 1 \right) \quad (4.25)$$

Por outro lado, a entropia é dada por

$$S = \sum_i^{Ng} n_i S_i^o - R \left(\sum_i^{Ng} n_i \ln \frac{n_i}{n_g} + n_g \ln \frac{P}{P^o} \right) + n_g R \left(\ln F - \frac{e^{\beta X} - 1}{\beta} + \alpha \frac{F - 1}{T + \theta} \right) \quad (4.26)$$

Logo, a entalpia livre ou energia de Gibbs é

$$G = \sum_i^{Ng} n_i H_i^o + n_g RT(F - 1) \left(\frac{\alpha T}{T + \theta} + 1 \right) - T \left[\sum_i^{Ng} n_i S_i^o - R \left(\sum_i^{Ng} n_i \ln \frac{n_i}{n_g} + n_g \ln \frac{P}{P^o} \right) + n_g R \left(\ln F - \frac{e^{\beta X} - 1}{\beta} + \alpha \frac{F - 1}{T + \theta} \right) \right] \quad (4.27)$$

Tendo em conta que $H_i^o - TS_i^o = G_i^o$

$$G = \sum_{i=1}^{n_{pg}} n_i G_i^o + RT \left[\sum_{i=1}^{n_{pg}} n_i \ln \frac{n_i}{n_g} + n_g \ln \frac{P}{P^o} \right] - n_g RT \left[\ln F - \frac{e^{\beta X} - 1}{\beta} - (F - 1) \right] \quad (4.28)$$

onde G é a energia livre de Gibbs; G_i^o é a energia livre referente a espécie i ; n_i composição de equilíbrio, referente a espécie i ; T é a temperatura; P é a pressão; P^o é a pressão inicial, normalmente a ambiente; R é a constante universal dos gases; n_{pg} e n_{pt} são a quantidade de espécies gasosas e condensadas, respectivamente; n_g quantidade de moles por quilo de produtos gasosos; α_{pi} e x_{t1} são os coeficientes de compressibilidade isoterma e dilatação isóbara; v_i^o e v_i são os volumes específicos iniciais e finais dos produtos condensados.

4.4 Equação de Estado Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler (JCZ)

A equação de estado JCZ foi apresentada por Cowperthwaite & Zwisler (1976) como uma expansão da equação de estado desenvolvida por Jacobs (1963, 1969) ao introduzir regras de misturas para n moles de s espécies de produtos de detonação em uma dada relação termodinâmica entre a pressão, temperatura e volume. A JCZ EOS se baseia em fundamentos da mecânica estatística ao utilizar os potenciais intermoleculares para descrever o comportamento termodinâmico dos produtos gasosos resultantes da detonação de materiais energéticos (Cowperthwaite & Zwisler, 1976). Por outro lado, diferentemente da equação de estado BKW, a JCZ

incorpora termos que descrevem as pressões tanto de forma termo-independente como termo-cinético (Guidry, et al., 1978).

Tabela 3: Jogo de Parâmetros JCZ-S (McGee et al., 1998)

ID	Composto	Estado	$r^*(\text{Å})$	$\epsilon/k(K)$	ID	Composto	Estado	$r^*(\text{Å})$	$\epsilon/k(K)$
1	Al	G	2,98	2750	22	Na	G	4,00	1375
2	AlH	G	4,71	300	23	NaCN	G	5,58	500
3	AlN	G	4,85	100	24	NaH	G	5,13	50
4	AlO	G	4,78	100	25	NaO	G	5,26	300
5	Al ₂ O	G	5,59	500	26	NaOH	G	4,27	1962
6	Al ₂ O ₂	G	5,48	500	27	Na ₂	G	6,12	400
7	CH ₄	G	4,23	154	28	OH	G	3,29	80
8	CO	G	3,88	98	29	O ₂	G	3,86	125
9	COS	G	5,02	200	30	SO ₂	G	4,53	348
10	CO ₂	G	4,22	244	31	CL	G	4,06	131
11	CS ₂	G	5,03	467	32	CL ₂	G	4,73	316
12	CaO ₂ H ₂	G	6,50	300	33	CL ₂ O	G	5,07	300
13	H	G	2,00	145	34	HCL	G	3,35	345
14	H ₂	G	2,85	38	35	HOCL	G	4,50	350
15	H ₂ O	G	3,06	356	36	NOCL	G	4,74	356
16	H ₂ S	G	4,07	301	37	NO ₂ CL	G	4,90	300
17	NH ₃	G	3,33	481	38	C	C	3,70	71,4
18	NO	G	4,15	117	39	Al(L)	C	2,98	2750
19	NO ₂	G	4,77	349	40	AlN	C	4,85	100
20	N ₂	G	4,00	102	41	Al ₂ O ₃	C	5,48	500
21	N ₂ O	G	4,30	232	42	CaO	C	5,22	100

Quando apropriadamente parametrizada, a equação de estado JCZ oferece uma melhora substancial não somente na capacidade preditiva das pressões e velocidades de detonação, mas também da temperatura, composição de equilíbrio e expansões isentrópicas (Guidry, et al., 1978). Neste sentido, um substancial esforço foi dedicado no desenvolvimento das parametrizações apropriadas para a JCZ nas últimas quatro décadas (Cowperthwaite & Zwisler, 1976; Guidry, et al., 1978; Stiel et al., 1993; Stiel et al., 1996; McGee et al., 1998; Hobbs et al., 2014). A limitada disponibilidade de espécies gasosas nos primeiros anos de aplicação da JCZ foi superada nos anos 90 com a introdução do banco de dados proposto por Hobbs et al. (1998). Este banco de dados, apresentado parcialmente na Tabela 3, conhecido por JCZ-S, em referência ao laboratório de Sandia, USA, incorporou 56 elementos, 747 gases e mais de 400 produtos condensados (Hobbs et al., 2014). O desenvolvimento do banco de dados JCZ-S se baseou na obtenção das constantes das forças potenciais para cada uma das espécies consideradas de forma a parametrizar a função potencial exponencial 6 (EXP-6)

$$\varphi(r) = \varepsilon \left[\left(\frac{6}{\eta - 6} \right) \exp \left[\eta \left(1 - \frac{r}{r^*} \right) \right] - \left(\frac{\eta}{\eta - 6} \right) \left(\frac{r^*}{r} \right)^6 \right] \quad (4.29)$$

onde $\varphi(r)$ é a função potencial exponencial 6; ε é a profundidade do vale do potencial e r^* é o raio da mínima energia do par de potenciais. Os parâmetros de forças moleculares ε , η e r^* são requeridos para cada uma das espécies. A constante de força é frequentemente dada como ε/k , onde k é a constante de Boltzmann.

4.4.1 Desenvolvimento da JCZ EOS

A definição da equação de estado JCZ, formulada por Cowperthwaite & Zwisler (1976), é

$$P = \frac{nRT}{V} G(V, T) + p_o(V) \quad (4.30)$$

onde P , n , R , T e V representam a pressão, número de moles, constante universal dos gases, temperatura e o volume específico, respectivamente. Sendo

$$n = \sum_{i=1}^s n_i \quad (4.31)$$

onde s é o número total de espécies gasosas.

Ademais, a JCZ EOS incorpora duas funções: $G(V, T)$ e $p_o(V)$. A primeira função introduz a contribuição termal das pressões geradas pelas forças intermoleculares enquanto a segunda trata de captar a pressão reticular ao longo da isoterma em zero grau. Para gases ideais, $G(V, T)$ se aproxima a 1 e $p_o(V)$ a zero. Essas funções dependem do potencial intermolecular, e sua dependência não é trivial (McGee et al., 1998).

A função $p_o(V)$, definida em base à estatística termodinâmica, foi proposta por Jacobs (1969) como

$$p_o(V) = - \frac{dE_o}{dV} \quad (4.32)$$

onde E_o é o volume potencial, definida como uma função dos componentes adimensionais de repulsão e atração φ_R e φ_A , respectivamente, tal que

$$E_o = \frac{e_o m l}{2(l - m)} (\varphi_R - \varphi_A) \quad (4.33)$$

onde l e m são os expoentes repulsivos e atrativos, respectivamente, e e_o a profundidade do vale do potencial na distância de equilíbrio r^* .

A seleção do par de funções que representam os potenciais intermoleculares para uma correta descrição do comportamento dos produtos de detonação é extremamente importante. Normalmente, o termo de atração, m , é assumido como 6. Por outro lado, o termo repulsivo, l , pode assumir distintos valores dependendo do tipo de par de potenciais elegido. Quando selecionado o par de potenciais 6-12, o

valor de l é, conseqüentemente, 12, e a equação de estado chama-se JCZ-2. Da mesma forma, quando o par de potenciais é do tipo 13,5-6, o valor de termo repulsivo, l , é fixado como 13,5 e a equação se passa a chamar JCZ-3 (Wang et al. 1985). A equação de estado JCZ-3, ademais, emprega uma função de repulsão do tipo exponencial 6 (EXP 6). Um grande esforço foi recentemente realizado pelo laboratório Sandia, USA (McGee et al, 1998; Hobbs et al., 1998) com o objetivo de ampliar o banco de dados da JCZ-3 para mais de 700 gases em base ao par de potenciais do tipo EXP 13-6, quer dizer, aplicando um termo de repulsão, l , de 13. Como resultado da aplicação desse banco de dados, se passa a identificar a equação de estado como JCZ-S, em referência ao laboratório Sandia.

As funções de repulsão e atração, φ_R e φ_A , são definidas, de acordo com Cowperthwaite & Zwisler (1976), como

$$\varphi_R = \frac{B_l}{l} \exp \left[l - l \left(\frac{V^*}{V} \right)^{-1/3} \right] \quad (4.34)$$

$$\varphi_A = \frac{B_m}{m} \left(\frac{V^*}{V} \right)^{m/3} \quad (4.35)$$

onde B_l e B_m são as constantes de Madelung para o caso de sistemas cristalinos cúbicos de face centrada.

Logo, uma vez conhecida a forma de E_o , a expressão da pressão reticular $p_o(V)$ pode ser calculada como $-dE_o/dV$

$$p_o = -\frac{e_o m l}{2(l-m)} \left\{ \frac{B_m}{3V} \left(\frac{V^*}{V} \right)^{m/3} - \frac{B_l}{3(V^*V^2)^{1/3}} \exp \left[l - l \left(\frac{V^*}{V} \right)^{-1/3} \right] \right\} \quad (4.36)$$

onde os valores de e_o e V^* são calculados através de regras específicas de misturas de distintas espécies.

Por outro lado, o fator G foi formulado em termos de densidades e temperaturas adimensionais, sendo definido como

$$G(V, T) = 1 - \frac{V}{f} \left(\frac{\partial f}{\partial V} \right)_T \quad (4.37)$$

onde o fator f está formulado com o fim de permitir um comportamento dentro dos limites dos erros computacionais no cálculo do fator G (Cowperthwaite & Zwisler, 1976). Assim, está definido como a soma dos fatores dos produtos gasosos e sólidos, $f = f_g + f_s$, de tal forma que o termo dos produtos gasosos f_g domina a somatória em baixas densidades enquanto o termo dos sólidos f_s domina a altas densidades.

A expressão para f_g foi estruturada com coeficientes viriais calculados com o potencial repulsivo

$$f_g = 1 + a_1 y + a_2 y^2 + \dots + a_q y^q \quad (4.38)$$

onde o jogo de constantes a_i são definidos por um jogo de relações recorrentes em termos de coeficientes na expansão virial determinada pelos cálculos de Monte

Carlos (Cowperthwaite & Zwisler, 1976). As relações de recorrência são as condições para que o fator G se reduza à expansão virial quando y se aproxima a zero, sendo y definido como

$$y = \frac{V^*}{V} \left(\frac{F}{l} \right)^3 \quad (4.39)$$

onde F vem dado por

$$F = c + l - \ln \left[\frac{nRT}{e_o} \left(\frac{l-m}{m} \right) \right] \quad (4.40)$$

sendo c o coeficiente de Euler–Mascheroni.

Já a expressão f_s foi desenvolvida com base na aproximação harmônica de Einstein para materiais sólidos, com potencial repulsivo para um sistema cristalino cúbico de face centrada

$$f_s = 2 \left[\frac{e_o}{nRT} \left(\frac{m}{l-m} \right) \frac{z}{\pi} (z-2) e^{l-z} \right]^{3/2} \quad (4.41)$$

onde $z = l(V^*/V)^{-1/3}$.

A aplicação destas equações requer um jogo de regras de misturas entre os distintos produtos de reação com o objetivo de quantificar os parâmetros e_o e V^* . Estas expressões foram formuladas considerando que as interações entre as distintas moléculas pudessem ser bem descritas através de interações par a par (Cowperthwaite & Zwisler, 1976). A equação de estado JCZ foi formulada para uma mistura de n moles com s espécies em base as regras típicas de misturas de espécies

$$e_o = \frac{1}{n} \sum_i \sum_j n_i n_j e_{ij} \quad (4.42)$$

$$V^* = \frac{1}{n} \sum_i \sum_j n_i n_j v_{ij}^* \quad (4.43)$$

onde os parâmetros e_{ij} e v_{ij}^* são calculados através das seguintes relações

$$\frac{e_{ij}}{R} = \left(\frac{\varepsilon_i \varepsilon_j}{k k} \right)^{1/2} \quad (4.44)$$

$$v_{ij}^* = \frac{N}{\sqrt{2}} (r_{ij}^*)^3 \quad (4.45)$$

$$r_{ij}^* = \frac{r_i^* + r_j^*}{2} \quad (4.46)$$

onde N é o número de Avogadro; r_i^* e r_j^* são as distâncias de equilíbrio dos potenciais do par de espécies i e j . Os valores para ε_i/k e r_i^* , para cada espécie i , são dados por McGee et al. (1998), conformando o banco de dados Sandia (JCZ-S).

4.4.2 Cálculo do Estado Chapman-Jouguet CJ

Como já exposto, o estado CJ de um explosivo pode ser determinado satisfazendo os seguintes critérios:

1. No loco sônico, Chapman-Jouguet, a reta de Rayleigh deve ser tangente à curva Hugoniot

$$\left. \frac{dP}{dV} \right|_S \equiv \left. \frac{dP}{dV} \right|_T = \frac{P - P_o}{V - V_o} \quad (4.47)$$

2. A energia deve se conservar através da frente de choque, o que em termos das relações de Hugoniot, é mesmo que

$$E - E_o = \frac{1}{2}(P + P_o)(V_o - V) \quad (4.48)$$

Entretanto, para poder aplicar as relações Chapman-Jouguet, são necessárias expressões que permitam calcular tanto a derivada da Hugoniot da pressão em relação ao volume específico como a energia interna dos produtos de detonação em equilíbrio químico. Tais expressões serão desenvolvidas em seguida.

4.4.2.1 Derivada da isentrópica da pressão em relação ao volume

Como a expansão isentrópica começa no ponto CJ, a derivada da equação de estado em relação ao volume permite calcular a tangente correspondente ao ponto inicial da expansão, CJ. Assim, tomando a derivada de (4.30) em relação a V chegamos a seguinte expressão

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T = -G \left(\frac{nRT}{V^2} \right) + \left(\frac{\partial G}{\partial V} \right) \frac{nRT}{V} + \frac{\partial p_o}{\partial V} \quad (4.49)$$

onde as derivas $\partial G/\partial V$ e $\partial p_o/\partial V$ são necessárias para realizar os cálculos.

A expressão para $\partial p_o/\partial V$ se obtém diretamente derivando a equação (4.36) em relação ao volume. Em outras palavras, seria a segunda derivada da energia potencial E_o , resultando em

$$\frac{\partial p_o}{\partial V} = \frac{e_o m l}{18(l-m)} \frac{e^{-z}}{V^{*\frac{2}{3}} V^{\frac{11}{3}}} \left[B_m (m+3) \left(\frac{V^{*2+m}}{V^{m-5}} \right)^{\frac{1}{3}} e^z + B_l V^2 (-l^3 \sqrt{V} - 2^3 \sqrt{V^*}) e^l \right] \quad (4.50)$$

onde $z = l(V^*/V)^{-\frac{1}{3}}$.

Para realizar o cálculo do fator G , e sua correspondente derivada $\partial G/\partial V$, é necessário conhecer primeiramente a derivada do fator f com relação ao volume específico V . Como a função f é definida como a soma entre as contribuições gasosas e sólidas, temos que

$$\left(\frac{\partial f}{\partial V}\right)_T = \frac{\partial}{\partial V}(f_g + f_s) = \frac{\partial f_g}{\partial V} + \frac{\partial f_s}{\partial V} \quad (4.51)$$

onde se permite calcular as derivadas dos fatores relativos aos gases e sólidos de forma independente.

Como consequência da definição da função G , as expressões resultantes da sua derivada são extensas, uma vez que se combinam distintas expressões com termos viriais de ordem q (ver equação (4.38)). Assim que um truncamento em uma ordem não muito alta é conveniente para tornar as equações mais tratáveis. Assim, pois, realizando o truncamento da expressão virial do fator f_g em $q = 3$, chegamos que a derivada da expressão (4.38) é

$$\frac{\partial f_g}{\partial V} = -a_1 \left(\frac{F}{l}\right)^3 \frac{V^*}{V^2} - 2a_2 \left(\frac{F}{l}\right)^6 \frac{V^{*2}}{V^3} - 3a_3 \left(\frac{F}{l}\right)^9 \frac{V^{*3}}{V^4} \quad (4.52)$$

Outrossim, a derivada do fator relativo aos sólidos f_s , definida pela equação (4.41), será

$$\frac{\partial f_s}{\partial V} = - \left[\frac{e_o}{nRT\pi} \left(\frac{m}{l-m}\right) \right]^{3/2} \frac{l\sqrt{(z-2)z}}{V^*V^{2/3}} \left[l^2V^{2/3} - 4l(V^*V)^{1/3} + 2V^{*2/3} \right] e^{[3/2(l-z)]} \quad (4.53)$$

Finalmente, uma vez conhecida os fatores f_g e f_s , e suas derivadas, o valor de G pode ser calculado através

$$G(V, T) = 1 - \frac{V}{f_g + f_s} \left(\frac{\partial f_g}{\partial V} + \frac{\partial f_s}{\partial V} \right) \quad (4.54)$$

4.4.2.2 Termo de imperfeição (JCZ) da energia livre

Partindo da equação de estado JCZ (4.30) e derivando-a com relação à T , para uma V constante, chegamos a

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V \frac{nRT}{V} + G \frac{nR}{V} + \left(\frac{\partial p_o}{\partial T}\right)_V \quad (4.55)$$

Logo, valendo-se da equação (B.18), e substituindo as equações (4.30), (4.29) e (4.55), podemos escrever que

$$\int_{\infty}^V \left[\frac{nRT^2}{V} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V + T \left(\frac{\partial p_o}{\partial T}\right)_V + \left(\frac{\partial E_o}{\partial V}\right) \right] dV \quad (4.56)$$

resultando, finalmente, na expressão que representa o termo de imperfeição para a equação de estado JCZ

$$nRT^2 \int_{\infty}^V \left[\frac{1}{V} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_V \right] dV + E_o(V) \quad (4.57)$$

que, combinada com a equação (B.21), se permite calcular a energia interna correspondente ao estado de detonação em estudo. No presente trabalho, a resolução desta integral se dará de forma numérica.

4.4.3 Cálculo da Energia Livre de Helmholtz (JCZ)

A estratégia de cálculo do equilíbrio químico adotado neste trabalho se baseia na minimização da energia livre. No caso da equação de estado BKW, como visto na sessão 4.3, se aplica a energia livre de Gibbs. Entretanto, no caso da JCZ, é conveniente minimizar a energia livre de Helmholtz, uma vez que sua expressão foi definida por Cowperthwaite & Zwisler (1976) de tal forma que pudesse ser escrita explicitamente em função de G , f e da energia livre de Helmholtz do gás ideal, tal como

$$A = A^* + E_o(V) + RT \ln f \quad (4.58)$$

onde A^* é a energia livre de Helmholtz ideal.

No entanto, ao tratar de minimizar um sistema de equações de elevadas dimensões, faz-se necessário conhecer o gradiente do sistema para assegurar uma melhor convergência do modelo de otimização não-linear aplicado. Logo, desenvolver-se-á as expressões matemáticas correspondentes que descrevam o gradiente da energia livre de Helmholtz, ou seja, dos potenciais químicos.

4.4.3.1 Cálculo do Gradiente

O potencial químico da equação de estado JCZ pode ser calculado derivando a equação (4.30) em relação as concentrações molares dos produtos de reação. Logo

$$\frac{\partial A}{\partial n_i} = \frac{\partial A^*}{\partial n_i} + \frac{\partial E_o}{\partial n_i} + \frac{\partial}{\partial n_i} (nRT \ln f) + \frac{\partial A_{cond}}{\partial n_i} \quad (4.59)$$

onde $\mu_i = \partial A_{ideal} / \partial n_i$ é o potencial químico dos gases ideais e $\mu_i = \partial A_{cond} / \partial n_i$ é o potencial químico dos produtos condensados. A estratégia para o desenvolvimento das demais derivadas presentes na equação (4.59) se baseia no trabalho de Borg et al. (1995).

O potencial químico ideal pode ser calculado tendo em conta a seguinte relação termodinâmica $A = E - TS$. Logo, usando a equação (B.19) chegamos a seguinte expressão

$$\frac{\partial A^*}{\partial n_i} = H_i^o - S_i^o T - RT \ln \frac{v P_o}{n_i RT} \quad (4.60)$$

onde H_i^o e S_i^o é a entalpia e a entropia da espécie i , respectivamente.

O segundo termo da equação (4.59) pode ser expandido, usando a regra da cadeia, na seguinte expressão

$$\frac{\partial E_o}{\partial n_i} = \frac{\partial E_o}{\partial e_o} \frac{\partial e_o}{\partial n_i} + \frac{\partial E_o}{\partial V^*} \frac{\partial V^*}{\partial n_i} \quad (4.61)$$

onde as derivadas parciais $\partial E_o/\partial e_o$, $\partial e_o/\partial n_i$, $\partial E_o/\partial V^*$, $\partial V^*/\partial n_i$ são obtidas derivando as equações (4.33), (4.42) e (4.43). Logo, tais derivadas vêm dadas por

$$\frac{\partial E_o}{\partial e_o} = \frac{ml}{2(l-m)} \left\{ \frac{B_l}{l} \exp \left[l - l \left(\frac{V^*}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \right] - \frac{B_m}{m} \left(\frac{V^*}{V} \right)^{\frac{m}{3}} \right\} = \frac{E_o}{e_o} \quad (4.62)$$

$$\frac{\partial E_o}{\partial V^*} = \frac{e_o ml}{2(l-m)} \left\{ \frac{B_l}{3V^*} \left(\frac{V^*}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \exp \left[l - l \left(\frac{V^*}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \right] - \frac{B_m}{3V^*} \left(\frac{V^*}{V} \right)^{\frac{m}{3}} \right\} \quad (4.63)$$

$$\frac{\partial e_o}{\partial n_i} = \frac{2}{n} \sum_j n_j e_{ij} - \frac{e_o}{n} \quad (4.64)$$

$$\frac{\partial V^*}{\partial n_i} = \frac{2}{n} \sum_j n_j v_{ij}^* - \frac{V^*}{n} \quad (4.65)$$

Já o terceiro termo da equação (4.59) vem dado diretamente por (Borg et al., 1995)

$$\frac{\partial}{\partial n_i} (nRT \ln f) = nRT \frac{1}{f} \frac{\partial f}{\partial n_i} + RT \ln f \quad (4.66)$$

onde a derivada do fator f em relação as concentrações molares dos produtos de detonação vêm dada por

$$\frac{\partial f}{\partial n_i} = \frac{\partial f}{\partial e_o} \frac{\partial e_o}{\partial n_i} + \frac{\partial f}{\partial V^*} \frac{\partial V^*}{\partial n_i} + \frac{\partial f}{\partial n} \frac{\partial n}{\partial n_i} \quad (4.67)$$

Para desenvolver estas derivadas de forma mais tratável, compactar-se-á alguns parâmetros que se permanecem constantes durante a derivação de tal que

$$\sigma_1 = c + l - \ln \left[nRT \left(\frac{l-m}{m} \right) \right] \quad (4.68)$$

$$\sigma_2 = \frac{1}{nRT} \left(\frac{m}{l-m} \right) \frac{l}{\pi} e^l \quad (4.69)$$

Logo, as correspondentes derivadas presentes na equação (4.67) podem ser calculadas. Como o fator f é a soma dos fatores gasosos e da contribuição dos sólidos, temos que

$$\frac{\partial f}{\partial e_o} = \frac{\partial f_g}{\partial e_o} + \frac{\partial f_s}{\partial e_o} \quad (4.70)$$

onde a derivada do fator dos gases é

$$\frac{\partial f_g}{\partial e_o} = 3a_1 \left(\frac{V^*}{Vl^3}\right) \frac{(\sigma_1 + \ln e_o)^2}{e_o} + 6a_2 \left(\frac{V^*}{Vl^3}\right)^2 \frac{(\sigma_1 + \ln e_o)^5}{e_o} + 9a_3 \left(\frac{V^*}{Vl^3}\right)^3 \frac{(\sigma_1 + \ln e_o)^8}{e_o} \quad (4.71)$$

e para os sólidos

$$\frac{\partial f_s}{\partial e_o} = 3\sigma_2 \sqrt{\sigma_2 e_o} \left\{ \left(l \left(\frac{V^*}{V}\right)^{-\frac{2}{3}} - 2 \left(\frac{V^*}{V}\right)^{-\frac{1}{3}} \right) \exp \left[-l \left(\frac{V^*}{V}\right)^{-\frac{1}{3}} \right] \right\}^{3/2} \quad (4.72)$$

Da mesma forma, a derivada de f em relação a V^* , será

$$\frac{\partial f}{\partial V^*} = \frac{\partial f_g}{\partial V^*} + \frac{\partial f_s}{\partial V^*} \quad (4.73)$$

onde

$$\frac{\partial f_g}{\partial V^*} = a_1 \frac{(\sigma_1 + \ln e_o)^3}{Vl^3} + 2a_2 V^* \frac{(\sigma_1 + \ln e_o)^6}{(Vl^3)^2} + 3a_3 V^{*2} \frac{(\sigma_1 + \ln e_o)^9}{(Vl^3)^3} \quad (4.74)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial V^*} = \sigma_2^{3/2} \left(\frac{V^*}{V}\right)^{-\frac{1}{3}} \left(l \left(\frac{V^*}{V}\right)^{-\frac{2}{3}} - 2 \left(\frac{V^*}{V}\right)^{-\frac{1}{3}} \right)^{\frac{1}{2}} (2V^{*2/3} - 4l(VV^*)^{1/3} + l^2 V^{2/3}) \exp \left[\frac{3}{2} - l \left(\frac{V^*}{V}\right)^{-\frac{1}{3}} \right] \quad (4.75)$$

Entretanto, o cálculo do fator f em relação a n , pode ser calculado ao expandir $\partial f/\partial n$ através da regra da cadeia, como

$$\frac{\partial f}{\partial n} = \frac{\partial f}{\partial \sigma_1} \frac{\partial \sigma_1}{\partial n} + \frac{\partial f}{\partial \sigma_2} \frac{\partial \sigma_2}{\partial n} \quad (4.76)$$

onde das derivadas de f vêm dadas pela soma das derivadas de f_g e f_s . Assim que

$$\frac{\partial f}{\partial \sigma_1} = \frac{\partial f_g}{\partial \sigma_1} + \frac{\partial f_s}{\partial \sigma_1} \quad (4.77)$$

Sendo as correspondentes derivadas dadas por

$$\frac{\partial f_g}{\partial \sigma_1} = 3a_1 \left(\frac{V^*}{Vl^3}\right) (\sigma_1 + \ln e_o)^2 + 6a_2 \left(\frac{V^*}{Vl^3}\right)^2 (\sigma_1 + \ln e_o)^5 + 9a_3 \left(\frac{V^*}{Vl^3}\right)^3 (\sigma_1 + \ln e_o)^8 \quad (4.78)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial \sigma_1} = 0 \quad (4.79)$$

De forma similar, temos que

$$\frac{\partial f}{\partial \sigma_2} = \frac{\partial f_g}{\partial \sigma_2} + \frac{\partial f_s}{\partial \sigma_2} \quad (4.80)$$

onde

$$\frac{\partial f_g}{\partial \sigma_2} = 0 \quad (4.81)$$

$$\frac{\partial f_s}{\partial \sigma_2} = 3e_o \sqrt{\sigma_2 e_o} \left\{ \left(l \left(\frac{V^*}{V} \right)^{-\frac{2}{3}} - 2 \left(\frac{V^*}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \right) \exp \left[-l \left(\frac{V^*}{V} \right)^{-\frac{1}{3}} \right] \right\}^{3/2} \quad (4.82)$$

Por fim, as duas derivadas restantes são obtidas derivando as equações (4.68) e (4.69)

$$\frac{\partial \sigma_1}{\partial n} = -\frac{1}{n} \quad (4.83)$$

$$\frac{\partial \sigma_2}{\partial n} = -\frac{1}{n^2 RT} \left(\frac{m}{l-m} \right) \frac{l}{\pi} e^l = -\frac{\sigma_2}{n} \quad (4.84)$$

O termo final da equação (4.59) está associado à contribuição dos produtos de detonação condensados ao potencial químico. Para sua determinação, assumindo a equação de estado (4.7) (Sanchidrián, 1986), partimos da seguinte relação termodinâmica, $A = E - TS$, que ao derivar chegamos

$$\frac{\partial A_{cond}}{\partial n_i} = \frac{\partial E_{cond}}{\partial n_i} - \frac{\partial}{\partial n_i} (TS_{cond}) \quad (4.85)$$

Onde $\mu_i = \partial A_{cond} / \partial n_i$ é o potencial químico da espécie i .

De Sanchidrián (1986), tomamos que a energia dos condensados pode ser expressa como

$$E_{cond} = \sum_{i=1}^{NG} n_i (H_i^o - P_o v_i^o) + \sum_{i=1}^{NG} n_i \left(\frac{3\alpha_{pi} T + T_0}{X_{ti}} (v_i - v_i^o) - \frac{P + P_0}{2} (v_i - v_i^o) \right) \quad (4.86)$$

que, derivando em relação às concentrações de equilíbrio dos produtos de reação, chegamos a

$$\frac{\partial E_{cond}}{\partial n_i} = H_i^o - P_o v_i^o + \frac{3\alpha_{pi} T + T_0}{X_{ti}} (v_i - v_i^o) - \frac{P + P_0}{2} (v_i - v_i^o) \quad (4.87)$$

Por outro lado, é necessário conhecer o valor atribuído a entropia S_{cond} . Assim que a seguinte expressão pode ser aplicada (Sanchidrián, 1986)

$$S_{cond} = \sum_{i=1}^{NG} n_i S_i^o + \sum_{i=1}^{NG} n_i \left(\frac{3\alpha_{pi}}{X_{ti}} (v_i - v_i^o) \right) \quad (4.88)$$

sendo sua respectivamente derivada, dada por

$$\frac{\partial S_{cond}}{\partial n_i} = S_i^o + \frac{3\alpha_{pi}}{X_{ti}} (v_i - v_i^o) \quad (4.89)$$

Finalmente, a equação necessária para calcular os potenciais químicos relativos aos produtos condensados é

$$\frac{\partial A_{cond}}{\partial n_i} = H_i^o - P_o v_i^o + \frac{3\alpha_{pi} T_0 - T}{X_{ti} 2} (v_i - v_i^o) - \frac{P + P_0}{2} (v_i - v_i^o) - T S_i^o \quad (4.90)$$

5 Validação e Discussão de Resultados

Um código termodinâmico de detonação denominado ATLAS-DET foi programado em MATLAB a fim de estudar as propriedades resultantes dos produtos de detonação de explosivos condensados. Baseado na teoria Chapman-Jouguet, o código ATLAS-DET incorpora tanto a equação de estado BKW como a JCZ, o que permite caracterizar o estado de detonação ideal mais provável de um dado explosivo. Esta descrição é uma etapa fundamental na caracterização de qualquer explosivo uma vez que quantifica importantes propriedades termodinâmicas de um dado material energético.

Portanto, a fim de validar a correta implementação deste código e das respectivas equações de estado, distintos explosivos foram selecionados, tais como, a Pentrita (PETN), Trilita (TNT), Nitroglicerina (NG), Hexógeno (RDX), ANFO e ANFO-Al. Esta seleção permite comparar materiais energéticos com distintos graus de idealidade (ou não-idealidade), moleculares e heterogêneos, e distintos balanços de oxigênio. Os resultados obtidos com o ATLAS-DET foram comparados com resultados provenientes de distintos códigos termodinâmicos, tais como o W-DETCOM, BKW, TIGER, AMRL, ETARC e CHEETAH, entre outros códigos. Os parâmetros mais importantes de um estado de detonação, tais como a pressão de detonação, temperatura, calor de detonação e explosão, expansão isentrópica e energia de expansão, entre outros, como composição de equilíbrio resultante no estado Chapman-Jouguet, foram avaliados.

5.1 Resultados para Altos Explosivos

Uma primeira validação do código ATLAS-DET foi realizada para um grupo de explosivos considerados ideais, também denominados de altos explosivos. Classificados como explosivos secundários, devido a que requerem uma iniciação mais intensa quando comparados com os explosivos primários, os explosivos selecionados são bastante usados na prática, seja do ponto de vista militar como também no âmbito civil. As características desses explosivos, tais como sua formulação química, energia de formação à 298 K e balanço de oxigênio são apresentadas na Tabela 4. Estes materiais energéticos – normalmente monomolecular – formam parte de um grupo de substâncias explosivas conhecidas como CHNO. Como se pode

observar, procurou-se incluir explosivos fortemente deficitários de oxigênio, uma vez que forma uma grande quantidade de carbono sólido entre os produtos de detonação (Lopez, 2003), como outros dois com um melhor balanço de oxigênio. Tais rangos de balanço de oxigênio, combinadas com distintas densidades, permitem uma boa avaliação do código ATLAS-DET para ambas equações de estado, BKW e JCZ.

Tabela 4. Formulações de Referência.

Explosivo		Fórmula Química	Energia de Formação à 298K	Balanço de Oxigênio
RDX	Hexógeno	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	417 kJ/kg	-21.608 %
PETN	Pentrita	C ₅ H ₈ N ₄ O ₁₂	-1590 kJ/kg	-10.122 %
TNT	Trilita	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	-185 kJ/kg	-73.962 %
NG	Nitroglicerina	C ₃ H ₅ N ₃ O ₉	-1547 kJ/kg	3.523 %

Primeiramente, comparou-se a performance do código ATLAS-DET com a equação de estado BKW-S com resultados publicados por distintos autores e códigos termodinâmicos, tais como o W-DETCOM (Lopez, 2003), CHEETAH (Hobbs & Baer, 1993), SDA (Borg, et al., 1995), BKW (Mader, 2008) e EXPLO5 (Sućeska, 2004), juntamente com resultados experimentais. O objetivo é assegurar a correta implementação da BKW EOS no código ATLAS-DET. Entretanto, as comparações com os códigos SDA, BKW e EXPLO5 se apresentam a título informativo, pois os mesmos utilizaram distintos jogos de parâmetros de ajuste para a BKW. Como consequência, a comparação do código ATLAS-DET, a título de implementação, se realizou somente contra os códigos W-DETCOM e CHEETAH.

Tabela 5. Resultados para RDX com BKW-EOS

Explosivo	ρ_o (g/cm ³)	CJ	EXP.	Códigos Termodinâmicos (BKW)					
				ATLAS-DET BKW-S	W-DETCOM BKW-S	CHEETAH BKW-S	SDA BKW*	BKW BKW*	EXPLO5 BKW-N
RDX	1,82	<i>P</i> (GPa)	-	33,6	35,1	36,1	-	-	-
		<i>D</i> (m/s)	-	9186	9591	8885	-	-	-
		<i>T</i> (K)	-	4232	4145	4323	-	-	-
	1,80	<i>P</i> (GPa)	34,1	32,7	-	33,4	34,5	34,7	34,5
		<i>D</i> (m/s)	8750	9103	-	8960	8711	8754	8920
		<i>T</i> (K)	-	4251	-	4140	2588	2587	4354
	1,00	<i>P</i> (GPa)	8,9	9,1	-	11,0	-	10,8	10,7
		<i>D</i> (m/s)	6100	5811	-	6210	-	6128	6310
		<i>T</i> (K)	4600	4632	-	4490	-	3600	4389

Como se pode apreciar nas tabelas 5-8, quando comparado aos demais códigos, os resultados obtidos neste trabalho foram bastante similares para todos os explosivos calculados. No caso do RDX, as variações com relação à pressão de detonação foram maiores quando comparado com o CHEETAH, obtendo uma diferença de -7,4% para uma densidade de 1,82 g/cm³. Para esta densidade, a diferença com o W-DETCOM foi menor, obtendo -4,4%. Já para densidade de 1,80 g/cm³, a

diferença observada foi de apenas -2,0%. Por outro lado, maiores variações foram observadas para o caso de 1,00 g/cm³, de -20,7%. Entretanto, o código ATLAS-DET foi o que mais se aproximou ao valor experimental da pressão de detonação a 1,00 g/cm³, apresentando uma diferença de 2,3%. As velocidades de detonação apresentaram melhores resultados, com variações entre -6,9% e -4,4% entre os códigos e densidades estudadas.

Tabela 6. Resultados para TNT com BKW-EOS

Explosivo	ρ_o (g/cm ³)	CJ	EXP.	Códigos Termodinâmicos (BKW)					
				ATLAS-DET BKW-S	W-DETCOM BKW-S	CHEETAH BKW-S	SDA BKW*	BKW BKW*	EXPLO5 BKW-N
TNT	1,64	P (GPa)	18,8	18,1	-	20,3	21,3	21,3	20,2
		D (m/s)	6932	7355	-	7190	7168	7197	7150
		T (K)	-	3724	-	3720	2825	2829	3744
	1,45	P (GPa)	14,4	13,6	-	15,3	-	-	-
		D (m/s)	6500	6577	-	6510	-	-	-
		T (K)	-	3813	-	-	-	-	-
	1,00	P (GPa)	6,7	5,9	-	7,7	-	-	7,2
		D (m/s)	5000	4823	-	5210	-	-	5220
		T (K)	3400	3930	-	3750	-	-	3550

Tabela 7. Resultados para PETN com BKW-EOS

Explosivo	ρ_o (g/cm ³)	CJ	EXP.	Códigos Termodinâmicos (BKW)					
				ATLAS-DET BKW-S	W-DETCOM BKW-S	CHEETAH BKW-S	SDA BKW*	BKW BKW*	EXPLO5 BKW-N
PETN	1,76	P (GPa)	33,7	31,1	31,2	31,2	-	31,8	31,1
		D (m/s)	8270	8846	8351	8670	-	8421	8660
		T (K)	-	4420	4387	4280	-	2833	4349
	1,67	P (GPa)	29,2	27,7	-	-	27,9	28,0	-
		D (m/s)	7957	8488	-	-	8024	8056	-
		T (K)	-	4486	-	-	3014	3018	-
	1,00	P (GPa)	6,70	9,01	-	10,0	9,78	10,1	-
		D (m/s)	5000	5767	-	5990	5929	5947	-
		T (K)	-	4821	-	4640	3958	3970	-
	0,50	P (GPa)	2,7	2,65	-	-	2,89	3,03	-
		D (m/s)	3711	4058	-	-	4308	4313	-
		T (K)	-	4960	-	-	4599	4493	-

Os valores obtidos para a TNT apresentaram valores sistematicamente mais baixos quando comparados com CHEETAH, onde as diferenças entre as pressões de detonação foram entre -12,6% e -12,1% para altas densidades, e 31% para a densidade de 1,0g/cm³. Entretanto, a diferença para a pressão de detonação experimental foi de apenas -4,0%. Por outro lado, os resultados obtidos com o ATLAS-

DET para BKW EOS foram similares aqueles obtidos com a JCZ EOS, como se poderá ver mais adiante. Quando comparadas as velocidades de detonação, se observa uma importante redução das diferenças entre os valores calculados, de 2,2% e 1,0% para as densidades de 1,65 g/cm³ e 1,45 g/cm³.

Os resultados obtidos para a PETN com distintas densidades são apresentados na Tabela 7. Para altas densidades, os resultados entre os códigos foram excelentes, com diferenças da pressão de detonação entre -0,2% e -0,3% quando comparados com os códigos W-DETCOM e CHEETAH a uma densidade de 1,76 g/cm³, respectivamente. Ainda que uma maior diferença tenha sido observada para a densidade de 1,00 g/cm³, com pressões -10,9% inferiores as calculadas com o CHEETAH, o resultado obtido com o ATLAS-DET foi o que melhor se aproximou aos valores experimentais.

Tabela 8. Resultados para NG com BKW-EOS

Explosivo	ρ_o (g/cm ³)	CJ	EXP.	Códigos Termodinâmicos (BKW)					
				ATLAS-DET	W-DETCOM	CHEETAH	SDA	BKW	EXPLO5
				BKW-S	BKW-S	BKW-S	BKW*	BKW*	BKW-N
NG	1,60	P (GPa)	25,3	24,9	-	25,0	-	24,6	23,8
		D (m/s)	7700	8140	-	8010	-	7700	7770
		T (K)	4260	4682	-	4550	-	3216	4596

As pressões resultantes para a NG (Tabela 8) apresentaram excelentes resultados. As diferenças entre o ATLAS-DET e o CHEETAH foram de apenas -0,3% enquanto que para a velocidade de detonação, foi de 1,6%.

Uma segunda análise foi realizada quanto a capacidade preditiva da equação de estado JCZ. A Tabela 9 apresenta os resultados comparativos com outras referências. Como se pode observar, existe uma considerável variação entre os diversos códigos e autores para a mesma equação de estado. Por exemplo, o rango de variação da pressão de detonação do RDX a uma densidade de 1,80 g/cm³ é de 12,7%, variando de 30,8 GPa à 34,7 GPa, enquanto que para o PETN a 1,77 g/cm³, a diferença é da ordem de 17,9%, variando de 28 GPa à 33 GPa. O erro obtido entre o código ATLAS-DET o valor experimental do RDX é de -1,2% enquanto para o PETN é de -7,6%. Por outro lado, a velocidade de detonação calculada para o RDX é ligeiramente superior a todos as demais referências, com um erro de 4,1% frente ao valor experimental, enquanto que para a PETN, se encontra muito mais próxima ao seu valor experimental, com um erro de 1,9%. No caso da NG, que apresenta um balanço de oxigênio positivo, a diferença entre a pressão de detonação calculada e experimental é de -6,4% enquanto a diferença na velocidade é de apenas -0,4%. A TNT, por outro lado, devido ao grande déficit de oxigênio, produz uma grande quantidade de carbono sólido. A diferença entre o valor experimental e calculado para a pressão é de -15,4% e -0,1%, para as densidades de 1,64 g/cm³ e 1,00 g/cm³, respectivamente. Análises similares podem ser realizadas para as demais densidades e explosivo. Entretanto, as diferenças entre as temperaturas, velocidades e pressões de detonação obtidas com o código ATLAS-DET variam dentro do rango de variação encontrados por outros autores e os valores experimentais. Ainda que não existam muito dados disponíveis quanto a temperatura de

detonação CJ experimental, os resultados obtidos neste trabalho apresentaram uma boa correlação com aqueles obtidos por outros códigos e autores.

Tabela 9: Resultados para JCZ-EOS

Explosivo	ρ_o (g/cm ³)	ATLAS-DET (JCZS)			Outros Códigos (JCZ)			Código	Ref.	
		<i>P</i> (GPa)	<i>D</i> (m/s)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>D</i> (m/s)	<i>T</i> (K)			
RDX	1,80	33,7	9109	4153						
		-1,2%	4,1%	-	34,1	8750	-	EXP.	1	
		8,4%	4,2%	0,2%	31,1	8741	4145	AMRL	2	
		-2,9%	3,7%	-	34,7	8780	-	CHEETAH	3	
		4,7%	3,4%	3,5%	32,2	8806	4012		4	
		-1,7%	3,4%	-	34,3	8813	-		5	
		9,4%	5,1%	-	30,8	8670	-		6	
	0,6%	1,9%	3,1%	33,5	8940	4028		7		
	1,00	10,6	6007	4510						
		19,1%	-1,5%	-2,0	8,9	6100	4600	EXP.	1	
		6,0%	-0,2%	3,9%	10,0	6020	4339	CHEETAH	3	
	PETN	1,77	30,5	8561	4416					
			-7,6%	1,9%	-	33,0	8405	-	EXP.	1
			8,5%	4,1%	-4,3%	28,1	8220	4615	AMRL	2
5,8%			4,3%	4,2%	28,8	8210	4237		8	
8,9%			4,4%	-	28,0	8200	-		6	
7,3%			3,4%	2,2%	28,4	8280	4319		7	
1,76			30,1	8518	4424					
		-10,7%	3,0%	-	33,71	8270	-	EXP.	1	
		2,4%	1,0%	-3,4%	29,4	8433	4580	ETARC	11	
1,60		1,7%	1,4%	-	29,6	8400	-	CHEETAH	3	
		24,8	7882	4521						
		-6,8%	1,7%	2,7%	26,6	7750	4400	EXP.	1	
1,00		5,9%	1,7%	3,3%	23,4	7750	4378	CHEETAH	3	
		8,9	5543	4719						
		33,1%	10,9%	-	6,7	5000	-	EXP.	1	
		7,5%	0,1%	-5,1%	8,3	5539	4974	ETARC	11	
		27,4%	9,5%	-	7,0	5060	-	CHEETAH	3	
0,2%		-3,6%	-	8,9	5750	-		6		

Cont.

Explosivo	ρ_o (g/cm ³)	ATLAS-DET (JCZS)			Outros Códigos (JCZ)			Código	Ref.
		<i>P</i> (GPa)	<i>D</i> (m/s)	<i>T</i> (K)	<i>P</i> (GPa)	<i>D</i> (m/s)	<i>T</i> (K)		
TNT	1,64	17,8	7114	3709					
		-15,4%	2,7%	-	21,0	6930	-	EXP.	1
		0,9%	4,8%	-2,4%	17,6	6786	3799	AMRL	2
		-8,9%	1,2%	-	19,5	7030	-	CHEETAH	3
		-4,0%	4,1%	5,2%	18,5	6833	3525	TIGER	12
		-1,9%	4,8%	5,9%	18,1	6790	3501		8
		-6,5%	2,9%	1,7%	19,0	6912	3647		9
		0,3%	2,9%	0,5%	17,7	6911	3692		10
	-5,5%	3,0%	-	18,8	6910	-		6	
	-4,0%	4,2%	0,3%	18,5	6830	3699		7	
	1,00	6,7	4980	3490					
		-0,1%	-0,4%	2,7%	6,7	5000	3400	EXP.	1
		-4,4%	-1,6%	7,9%	7,0	5060	3235	CHEETAH	3
	NG	1,60	23,7	7670	4665				
-6,4%			-0,4%	9,5%	25,3	7700	4260	EXP.	1
3,0%			-0,6%	-5,3%	23,0	7715	4927	AMRL	2
7,2%			0,4%	2,0%	22,1	7640	4575	CHEETAH	3
9,2%			1,8%	4,9%	21,7	7535	4445		9
2,1%		-0,3%	2,2%	23,2	7690	4563		7	
1,59		23,4	7627	4671					
		9,1%	1,7%	4,4%	21,4	7500	4476	TIGER	12

1 McGee, et al., 1998

2 Borg, et al., 1995

3 McGee, et al., 1998

4 Cowperthwaite, 1995

5 Chirat & Pittion-Rossillon, 1974

6 Hardesty & Kennedy, 1977

7 Hoseinian & Mazaheri, 2012

8 Finger, et al., 1976

9 Feng, et al., 1985

10 Sentman, et al., 1981

11 Chirat & Pittion-Rossillon, 1981

12 Persson, et al., 1994

Com o intuito de detalhar um pouco mais os resultados do código ATLAS-DET referente a PETN, se realizou uma comparação das pressões e velocidades de detonação Chapman-Jouguet para distintas densidades. Estes resultados são apresentados na Figura 5, onde se observa o comportamento das pressões e velocidades de detonação com a densidade da PETN obtidas com o ATLAS-DET usando ambas equações de estados, BKW e JCZS, juntamente com dados experimentais (Hornig, et al., 1970; Chirat & Pittion-Rossillon, 1981). Comparativamente, a curva $\rho_o - D_{CJ}$ obtida com a JCZS é muito mais precisa que a obtida com a BKWS, que por sua vez tende a sobrestimar a velocidade de detonação sistematicamente. Por outro

lado, as pressões de detonação estimadas por ambas equações de estado estão bem próximas aos valores experimentais no rango central de densidades enquanto ambas subestimam as pressões para densidades superiores a $1,50\text{g/cm}^3$. Outrossim, a BKWS tende a apresentar um melhor comportamento em rangos de baixas densidades, como mostra a curva $\rho_o - P_{CJ}$.

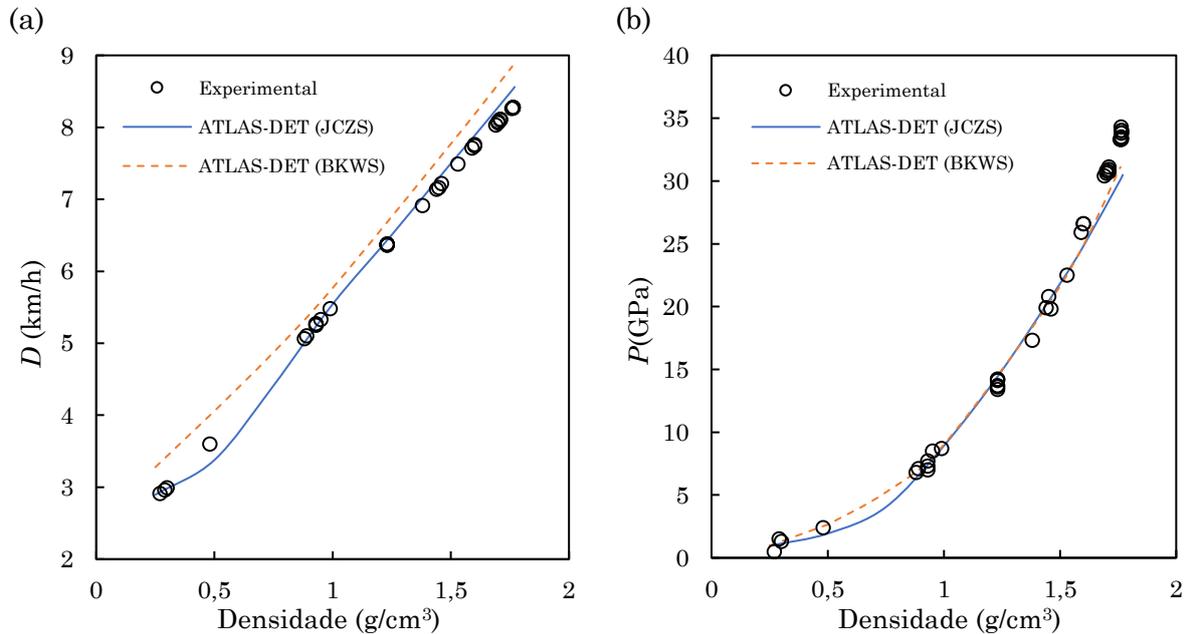


Figura 5: Velocidades (a) e Pressões (b) de detonação Chapman-Jouguet experimentais e calculadas (BKWS e JCZS) para a PETN com ATLAS-DET.

5.2 Resultados para Explosivos Heterogêneos

As formulações dos explosivos estudados são apresentadas na Tabela 10. Quatro formulações distintas para o ANFO foram consideradas. As três primeiras se referem a um ANFO puro com misturas de 94/6, 94,5/5,5 e 94,55/5,45 de nitrato de amônio e diesel, respectivamente. A última formulação estudada inclui 5% de alumínio na formulação do ANFO.

Tabela 10. Formulações de Referência.

Componente	ANFO ⁽¹⁾ (2)	ANFO ⁽³⁾	ANFO ⁽³⁾	ANFO-Al ⁽¹⁾
Alumínio				5 %
Gasóleo (diesel)	6 %	5,5 %	5,45 %	4 %
NH ₄ NO ₃	94 %	94,5 %	94,55 %	91 %
Balanco de Oxigênio	-2,09 %	-0,18 %	-0,07 %	-0,18 %

(1) Lopez (2003); (2) Sanchidrián et al. (2000); CEN (2005); (3) Persson et al. (1994)

5.2.1 Resultados ANFO e ANFO-Al

Uma primeira comparação foi realizada para um ANFO puro, com formulação de 94% de nitrato de amônio e 6% de diesel, em três densidades distintas, a saber,

800, 850 e 1000 kg/m³. Os resultados obtidos pelo código W-DETCOM (Lopez, 2003) e o presente trabalho podem ser apreciados na Tabela 11. Em geral, as diferenças dos parâmetros de detonação não superam 3,2%, o que indica que se conseguiu obter um mínimo da energia livre similar ao código W-DETCOM (Tabela 12). Por outro lado, as maiores diferenças foram observadas para o caso da densidade de 850 kg/m³, apresentando diferenças de 1,2%, -3,2% e 2,6% sobre a velocidade de detonação, pressão e temperatura, respectivamente. Ainda assim, constatou-se uma diferença de -1,1% e 1,2% no valor da pressão de detonação e temperatura para uma densidade de 800kg/m³, respectivamente, e de 1,7% na temperatura em uma densidade de 1000kg/m³. Em todos os demais parâmetros, as diferenças foram mínimas, inferiores a 1%. Estes resultados apontam que os parâmetros calculados neste trabalho para o ANFO puro neste rango de densidades foram satisfatórios. As diferenças, entretanto, podem estar atribuídas principalmente à composição de equilíbrio resultante do processo de minimização não-linear utilizada e funções termodinâmicas fundamentais usadas, que diferem daquelas usadas pelo W-DETCOM, já que este se baseia nas tabelas JANAF (Stull & Prophet, 1971).

Tabela 11. Resultados para ANFO puro de formulação 94%/6%.

Código	W-DET-COM	ATLAS-DET	W-DET-COM	ATLAS-DET	W-DET-COM	ATLAS-DET
Cálculo do Equilíbrio	Grad. Projetado	Ponto Interior	Grad. Projetado	Ponto Interior	Grad. Projetado	Ponto Interior
EOS	BKW-S	BKW-S	BKW-S	BKW-S	BKW-S	BKW-S
Densidade (kg/m ³)	800	800	850	850	1000	1000
D _{CJ} (m/s)	5141	5181	5326	5388	5995	6033
P _{CJ} (GPa)	5,74	5,68	6,62	6,42	9,00	8,99
T (K)	2960	2995	2919	2996	2924	2974
Volume de Gases (l/kg)	986,9	987,4	986,9	986,1	985,8	984,9
Q _d (kJ/kg)	3718	3710	3726	3732	3731	3747
Q _v (kJ/kg)	3836	3824	3849	3846	3844	3860
Produtos (mol/kg)						
CH ₄	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,001
CO	0,229	0,365	0,184	0,176	0,132	0,000
CO ₂	3,994	3,857	4,039	4,046	4,090	4,221
H	0,005	0,005	0,003	0,007	0,003	0,001
H ₂	1,070	0,969	1,073	1,071	1,095	1,174
H ₂ O	26,970	27,085	26,940	26,943	26,900	26,783
NH ₃	0,026	0,012	0,045	0,048	0,062	0,088
NO	0,015	0,018	0,010	0,013	0,008	0,001
NO ₂	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N ₂	11,720	11,728	11,720	11,712	11,710	11,698
N ₂ O	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OH	0,020	0,032	0,013	0,003	0,008	0,000
O ₂	0,004	0,007	0,002	0,000	0,002	0,000
C_S	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Moles Gases (mol/kg)	44,06	44,08	44,03	44,02	44,01	43,97

Tabela 12. Diferenças percentuais para ANFO puro.

Densidade (kg/m ³)	800	850	1000
D _{CJ} (m/s)	0,8%	1,2%	0,6%
P _{CJ} (GPa)	-1,1%	-3,2%	-0,1%
Temperatura (K)	1,2%	2,6%	1,7%
Volume de Gases (l/kg)	0,0%	-0,1%	-0,1%
Q _d (MJ/kg)	-0,2%	0,2%	0,4%
Q _v (MJ/kg)	-0,3%	-0,1%	0,4%

Tabela 13. Resultados para ANFO-Al de formulação 91%/4%/5%.

Código	W-DETCOM	W-DETCOM	Presente Trabalho
Cálculo do Equilíbrio	Grad. Projetado	Lagrange	Ponto Interior
EOS	BKW-S	BKW-S	BKW-S
Densidade (kg/m ³)	850	850	850
D _{CJ} (m/s)	5216	5215	5257
P _{CJ} (GPa)	6,424	6,545	6,258
T (K)	3358,7	3369,5	3435,8
Volume de Gases (l/kg)	901,53	901,77	901,48
Q _d (kJ/kg)	4500	4494	4494
Q _v (kJ/kg)	4653	4655	4707
Produtos (mol/kg)			
Al	0,00	-	2,88E-04
AlH	0,00	-	0,001
AlN	0,00	-	0,002
AlO	3,561E-08	3,697E-09	2,01E-04
Al ₂ O	0,00	-	0,001
Al ₂ O ₂	0,00	-	0,001
CH ₄	3,042E-07	1,007E-06	5,06E-05
CO	0,087	0,082	0,164
CO ₂	2,728	2,733	2,649
H	0,006	0,008	0,014
H ₂	0,434	0,457	0,381
H ₂ O	25,320	25,290	25,353
NH ₃	0,007	0,009	0,001
NO	0,131	0,133	0,116
NO ₂	9,876E-04	8,486E-04	0,002
N ₂	11,300	11,300	11,302
N ₂ O	2,054E-04	1,176E-04	0,006
OH	0,089	0,092	0,127
O ₂	0,123	0,132	0,133
C _S	0,000	-	0,002
AlN _S	-	-	2,40E-04
Al ₂ O ₃ _S	0,927	0,927	0,922
Moles Gases (mol/kg)	40,22	40,23	40,25

Igualmente, realizou-se uma comparação dos resultados obtidos neste trabalho para o caso do ANFO aluminizado, com uma formulação composta de 91%/4%/5% de nitrato de amônio, diesel e alumínio, respectivamente (Tabela 13). Aqui, compara-se com os resultados oriundos do código W-DETCOM (Lopez, 2003) para dois métodos de minimização da energia livre distintos, a saber, do gradiente projetado e dos multiplicadores de Lagrange. Em geral, observou-se uma boa relação com os parâmetros de detonação calculados neste trabalho e os principais produtos de detonação resultantes da minimização da energia livre.

Tabela 14. Diferenças percentuais para ANFO-Al

Cálculo do Equilíbrio	Grad.	Lagrange
	Projetado	
D (m/s)	0,8%	0,8%
P (GPa)	-2,6%	-4,4%
T (K)	2,2%	2,0%
Volume de Gases (l/kg)	0,0%	0,0%
Qd (MJ/kg)	-0,2%	0,0%
Qv (MJ/kg)	1,2%	1,1%

Um quadro com as diferenças comparativas para o caso do ANFO-Al pode ser apreciado na Tabela 14. Tanto a velocidade de detonação quanto a temperatura obtida foram ligeiramente superiores a ambos métodos de minimização do W-DETCOM, sendo 0,8% maior para a velocidade e 2,2% e 2,0% para a temperatura. Por outro lado, a pressão de detonação calculada foi inferior em -2,6% com relação ao método do gradiente projetado e -4,4% ao método dos multiplicadores de Lagrange. Tanto o volume de gases como o calor de detonação apresentaram diferenças inferiores a 0,2%. Entretanto, os valores relativos ao calor de explosão ficaram em 1,2% e 1,1% com relação aos métodos do gradiente projetado e multiplicadores de Lagrange, respectivamente.

5.2.2 Comparações com Códigos Usados na Europa

Um grande esforço foi realizado pelo Comitê Europeu de Normalização para harmonizar os métodos usados para a realização de testes aos explosivos civis vigentes na Europa (Sanchidrián et al., 2000; CEN, 2005). Uma das etapas realizadas foi a realização de um levantamento comparativo de alguns dos métodos de cálculos termodinâmicos em voga na Europa. Este trabalho, que incluiu países como Espanha, França, Alemanha e Holanda, teve o intuito de evidenciar as principais diferenças metodológicas e estabelecer a melhor estratégia para standardizar um método de cálculo comum. Em geral, as principais diferenças observadas incluem: distintos métodos de cálculo do equilíbrio químico, distintas equações de estado e diferentes fontes de dados termodinâmicos fundamentais. Um resumo dos resultados obtidos com códigos usados na Europa para um ANFO puro de formulação 94%/6% e o presente trabalho é apresentado na Tabela 15.

A fim de poder comparar os resultados de forma mais rigorosa, é necessário que se realize o cálculo do estado de detonação a volume constante ao invés do estado Chapman-Jouguet. Entretanto, a partir de um estado a volume constante, pode-se estimar algumas propriedades do estado CJ (Kamlet & Jacobs, 1968).

Tabela 15. Resultados para ANFO puro de formulação 94%/6%. Códigos usados na Europa ⁽¹⁾

Código	Espanha (W-Detcom)	Holanda (Cheetah)	Alemanha	França	Presente Trabalho
Cálculo do Equilíbrio	Minimização da Energia Livre	Balanco de Potencial Químicos	Constantes de Equilíbrio	Minimização do Potencial Químico	Ponto Interior
EOS	BKW-S	BKW-S	Gás Ideal	H9	BKW-S
Densidade (kg/m ³)	850	850	850	850	850
D _{CJ} (m/s)	5319 ⁽²⁾	5401 ⁽²⁾	5358 ⁽²⁾	5302 ⁽²⁾	5361 ⁽²⁾
P _{CJ} (GPa)	7,05 ⁽²⁾	7,27 ⁽²⁾	7,15 ⁽²⁾	7,00 ⁽²⁾	7,16 ⁽²⁾
Temperatura (K)	2557	2658	2784	2298	2651
Volume de Gases (l/kg)	981	980	986	983	987
Q _v (kJ/kg)	3749	3963	3839	3690	3842
Produtos (mol/kg)					
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO	0,23	0,25	0,50	0,52	0,36
CO ₂	4,05	4,03	3,80	3,76	3,86
H					0,00
H ₂	0,81	0,79	0,50	0,67	0,94
H ₂ O	26,91	26,92	27,20	27,18	27,15
NH ₃	0,04	0,03	0,30	0,02	0,00
NO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NO ₂					0,00
N ₂	11,72	11,72	11,70	11,73	11,74
N ₂ O					0,00
OH					0,00
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
C_S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Moles Gases (mol/kg)	43,76	43,74	44,0	43,88	44,06

(1) Cálculo termodinâmico a volume constante (CEN, 2005; Sanchidrián et al., 2000)

(2) Valor estimado com a fórmula de Kamlet & Jacobs (1968).

Ao comparar os resultados, pôde-se constatar que os obtidos neste trabalho são relativamente similares aos dos códigos usados na Europa, ainda que importantes diferenças sejam observadas (Tabela 15). Entretanto, vale salientar a existência de intrínsecas variações nos resultados apresentados pelos códigos usados na Europa entre si. Dentre eles, os códigos usados na Espanha e Holanda apresentam uma maior similitude na composição de equilíbrio, ainda que uma considerável diferença no calor de explosão seja observada.

As diferenças entre os resultados de um estado de detonação a volume constante realizado no presente trabalho e aqueles obtidos com os principais códigos termodinâmicos usados na Europa podem ser apreciados na Tabela 16. Diferenças significativas foram observadas quanto aos valores da temperatura: 15,4% com o código usado na França, que aliás apresentou as maiores diferenças em geral, e 3,7% e -4,8% entre os usados na Espanha e Alemanha, respectivamente. A melhor aproximação da temperatura se observou com o CHEETAH, usado na Holanda, com uma diferença de apenas -0,3%. As variações quando ao volume dos gases foi

mínima, menores que 1,0%. As velocidades de detonação estimadas pelas fórmulas de Kamlet & Jacobs (1968) apresentaram pouca variação, menores que 1,0%, com exceção da França, que obteve uma diferença de 1,1%. Quanto às pressões de detonação, as variações ficaram na ordem de 1,6%, -1,2% e 2,2% quando comparados com a Espanha, Holanda e França, tendo uma melhor aproximação com a Alemanha, onde se observou uma diferença de apenas 0,1%. Finalmente, quanto ao calor de explosão, talvez o parâmetro mais importante nos cálculos de estados de detonação à volume constante, foram observadas variações de 2,5% e -3,0% entre os códigos usados na Espanha e Holanda, respectivamente. A menor variação foi observada com o código usado na Alemanha, de 0,1%, e a maior com o código usado na França, de 4,1%.

Tabela 16. Diferenças percentuais com os códigos usados na Europa.

Código	Espanha	Holanda	Alemanha	França
D_{CJ} (m/s)	0,8%	-0,6%	0,1%	1,1%
P_{CJ} (GPa)	1,6%	-1,2%	0,1%	2,2%
Temperatura (K)	3,7%	-0,3%	-4,8%	15,4%
Volume de Gases (l/kg)	0,6%	0,7%	0,1%	0,4%
Q_v (MJ/kg)	2,5%	-3,0%	0,1%	4,1%

Portanto, pode-se intuir que as diferenças sejam consequência de distintos métodos de equilíbrio químico e equações de estado. Em geral, as espécies mais representativas da composição de equilíbrio apresentaram concentrações similares. Entretanto, a composição obtida com o ATLAS-DET apresentou concentrações de H_2 e CO bem distintas das demais, obviamente como resultado do cálculo do equilíbrio químico adotado. Tais concentrações podem ter contribuído para algumas das diferenças observadas com os métodos usados na Espanha e Holanda.

5.2.3 Comparação com os Códigos BKW e TIGER

Ainda sobre o ANFO, realizou-se uma comparação com os resultados obtidos neste trabalho com aqueles publicados por Persson et al. (1994). O ANFO em questão apresenta uma densidade de 900 kg/m^3 e uma formulação ligeiramente distinta daquela estudada na seção anterior, tais como 5,45/94,55 e 5,5/94,5 de diesel e nitrato de amônio, respectivamente. Apresentam-se, pois, os resultados obtidos com os códigos BKW (Mader, 1967, 1979, 1998, 2008) e TIGER (Cowperthwaite & Zwisler, 1973) juntamente com os do presente trabalho (Tabela 17).

Os resultados comparativos são apresentados na Tabela 18. Como se pode observar, as diferenças com o código BKW de Mader (1967, 1979, 1998, 2008), para uma formulação de 94,55/5,45, em relação a velocidade de detonação, é mínima, de 0,6%. Por outro lado, as diferenças na temperatura e pressão de detonação alcançam 31,3% e -3,6%, respectivamente. Tais diferenças podem ser o resultado de diferenças na composição de equilíbrio, método de cálculo do equilíbrio químico e o uso de um distinto jogo de constantes para a equação de estado BKW. A comparação com o código TIGER (Cowperthwaite & Zwisler, 1973) apresenta resultados melhores com relação a temperatura, volume de gases e calor de explosão, 6,3%, 0,0% e 0,7% respectivamente. Entretanto, as diferenças encontradas na velocidade e pressão de detonação alcançam 8,3% e 12,5%, respectivamente. Evidentemente,

essas diferenças estão relacionadas em grande parte com o tipo de equação de estado, uma vez que a JCZ3 (Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler) foi usada na simulação.

Tabela 17. Resultados para ANFO publicados por Persson et al. (1994).

Código	BKW	Presente Trabalho	TIGER	Presente Trabalho
Formulação	94,55/5,45	94,55/5,45	94,5/5,5	94,5/5,5
Balanco de Oxigênio	-0,070 %	-0,070 %	-0,254 %	-0,254 %
EOS	BKW	BKW-S	JCZ3	BKW-S
Densidade (kg/m ³)	900	900	900	900
D _{CJ} (m/s)	5531	5562	5156	5570
P _{CJ} (GPa)	7,4	7,13	6,40	7,15
Temperatura (K)	2286	3001	2856	3008
Volume de Gases (l/kg)	973	976,5	975	977
Q _v (kJ/kg)	3910	3848	3890	3864
Produtos (mol/kg)				
CH ₄		0,00		0,000
CO		0,02	0,07	0,001
CO ₂	3,82	3,82	3,81	3,870
H		0,00		0,000
H ₂		0,30	0,06	0,315
H ₂ O	27,77	27,50	27,72	27,480
NH ₃		0,00	0,02	0,007
NO		0,07	0,02	0,058
NO ₂		0,00		0,000
N ₂	11,81	11,77	11,73	11,771
N ₂ O		0,00		0,002
OH		0,02		0,055
O ₂	0	0,09	0	0,040
C_S	0	0,00	0	0,000
Moles Gas (mol/kg)	43,4	43,6	43,4	43,6

Tabela 18. Diferenças percentuais para ANFO com distintas formulações e equações de estado

Formulação	94,55/5,45	94,5/5,5
EOS	BKW	JCZ3
D _{CJ} (m/s)	0,6%	8,3%
P _{CJ} (GPa)	-3,6%	12,5%
Temperatura (K)	31,3%	6,3%
Volume de Gases (l/kg)	0,4%	0,0%
Q _v (MJ/kg)	-1,6%	0,7%

5.3 Isentrópicas de Expansão e Energia Efetiva

A energia desenvolvida pelos explosivos pode ser avaliada através do trabalho útil de expansão isentrópica (Persson et al., 1994; Sanchidrián, 1997; Lopez, 2003). Durante a expansão dos gases, o trabalho realizado sobre o maciço rochoso desde a detonação até o momento em que as fraturas pressurizadas pelos gases de detonação alcançam a face livre, ocorrendo, como consequência, o escape dos gases para atmosfera, determina a pressão de corte correspondente ao que se considera trabalho efetivo. Apesar da controvérsia sobre qual pressão de corte usar (Cunningham & Sarracino, 1990; Persson et al., 1994; Katsabanis & Workman, 1998; Spathis, 1999; Cunningham, 2002; Lopez, 2003; Sanchidrián & Lopez, 2006), Persson et al. (1994) sugerem, como referência para avaliar a performance do explosivo, as expansões de 10, 15 e 20 vezes o volume específico inicial do explosivo. Considera-se que estes valores, e o estado isentrópico correspondente, são capazes de representar a ação efetiva do explosivo em rochas duras, médias e brandas, respectivamente. Por outro lado, o valor da pressão de corte de 100 MPa, também é referenciado como padrão.

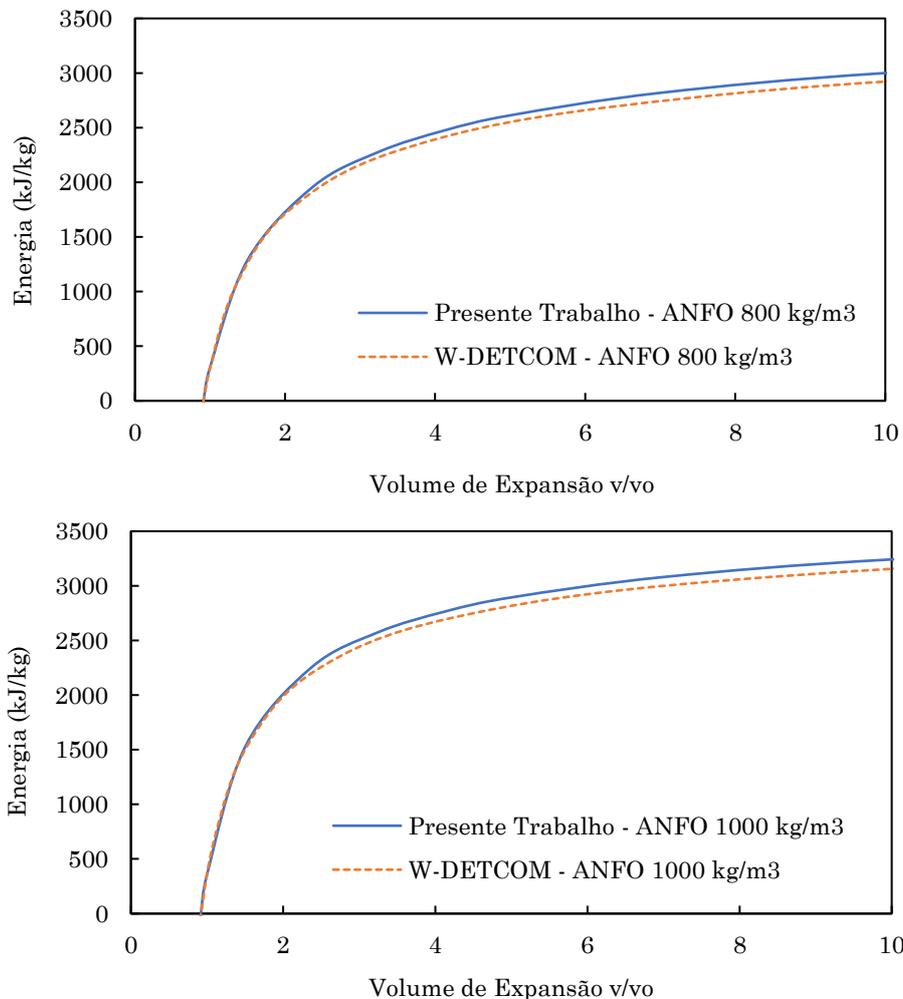


Figura 6: Comparação da Energia útil de expansão para ANFO com densidades de 800 e 1000 kg/m³ entre os códigos W-DETCOM (Lopez, 2003; Sanchidrián & Lopez, 2006) e o presente trabalho.

Neste sentido, realizaram-se os cálculos das expansões isentrópicas para o ANFO para duas distintas densidades, a saber, 800 kg/m^3 e 1000 kg/m^3 (Figura 6). Em geral, a energia efetiva calculada neste trabalho apresentou valores levemente superiores a partir de expansões ao redor de $v/v_0 = 2$. Especificamente, observou-se que as expansões de $v/v_0 = 10$ e 20 apresentaram uma diferença de 1,5% entre os valores de energia calculados para o caso do ANFO a uma densidade de 800 kg/m^3 .

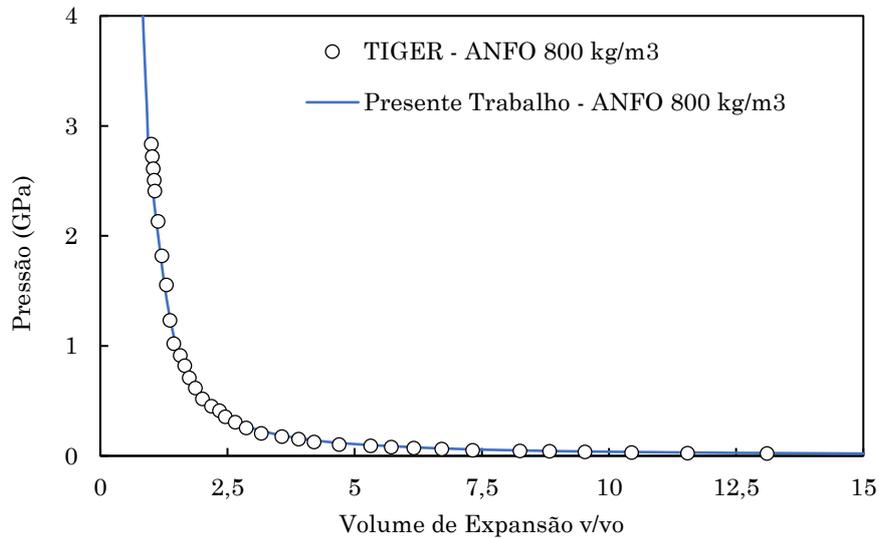


Figura 7: Isentrópicas de Pressão para ANFO com densidades de 800 kg/m^3 obtidos com código TIGER (Nie, 1998; Hustrulid, 1999) e o presente trabalho.

Nie (1998), em correspondência privada com Hustrulid (1999), apresentou os resultados da expansão isentrópica de um ANFO com densidade de 800 kg/m^3 obtidos com o código TIGER. As isentrópicas da pressão com relação à razão entre volume específico da expansão com o volume específico inicial do explosivo são apresentadas na Figura 7. Como se pode observar, os resultados obtidos no presente trabalho foram muito próximos aos apresentados por Nie (1998) com o código TIGER.

Parte II – Detonação Não-Ideal

Os códigos termodinâmicos de detonação ideal descrevem razoavelmente bem o comportamento de altos explosivos, ou seja, aqueles que apresentam comportamentos próximos ao ideal. Entretanto, ainda que importantes propriedades termodinâmicas são obtidas como resultado da aplicação desses códigos, o uso direto dessas ferramentas é insuficiente para obter uma caracterização realista do estado de detonação, tendo em vista que a grande maioria dos explosivos empregados na indústria mineira se compõem de explosivos não-ideais.

A incorporação dos efeitos multidimensionais da carga, cinéticas de reação, heterogeneidades, entre outros, são necessários para uma correta descrição de um explosivo não-ideal. Neste sentido, observam-se que explosivos heterogêneos normalmente apresentam uma taxa de reação finita, onde as perdas laterais de energia e momento – ao longo da expansão radial dos produtos de detonação – contribuem para retardar o tempo de reação e acentuar a curvatura da frente de choque da detonação, quando comparadas com explosivos ideais.

Um reflexo de tal comportamento se manifesta por meio da velocidade de detonação experimental, o qual se encontra sempre por baixo da velocidade de detonação ideal. Segundo Persson et al. (1994), em circunstâncias de não-idealidade, a velocidade de detonação poderá se aproximar, mas nunca excederá a velocidade de detonação ideal. Tanto é assim, que o grau de não-idealidade de um explosivo pode ser julgado pela diferença entre as velocidades de detonação experimental e ideal (Bilgin & Esen, 1999). Desse modo, existe uma patente necessidade por modelos não-ideais com o intuito de obter uma caracterização mais fiel do desempenho das detonações.

Portanto, a segunda parte desta tese versará sobre as detonações não-ideais, os principais modelos que os descrevem e o efeito do confinamento.

6 Modelos de Detonação Não-ideais

Uma breve revisão dos principais modelos de detonações não-ideais será apresentada neste capítulo. Tem-se como principal objetivo, pois, a construção de uma referência histórica tanto sobre a evolução dos fundamentos teóricos como sobre a capacidade preditiva dos modelos de detonações não-ideais estacionárias.

6.1 Modelo ZND: Zel'dovich, von Neumann e Doering

Um importante avanço no estudo das detonações veio à luz com os trabalhos realizados de forma independente por Zel'dovich (1940), von Neumann (1942) e Doering (1943), do qual nasceu a sigla ZND. Ainda que estritamente ideal e similar ao modelo CJ, o modelo ZND permite a resolução do problema considerando a existência de uma zona de reação química finita (Minchinton, 2015), sendo, pois, um dos precursores para todo um grupo de teorias sobre as detonações. Mas tarde, esta zona de reação foi chamada de Zona de Condução da Detonação – DDZ, do inglês *Detonation Driving Zone*. A estrutura da detonação descrita no modelo ZND assume que a detonação é uma onda de choque seguida de uma zona de reação finita, que por sua vez provê a energia necessária para auto-suportar a detonação.

O entendimento gráfico da estrutura de detonação do modelo ZND pode ser observado na Figura 8. A pressão na frente de choque se incrementa ao longo da Hugoniot não-reativa até que esta atinge o ponto onde a reta de Rayleigh intersecta a curva de Hugoniot. Este ponto é conhecido como o pico de von Neumann. Deste ponto, a pressão começa a atenuar ao longo da reta de Rayleigh até atingir o ponto Chapman-Jouguet, ou condição sônica, onde a velocidade de detonação se iguala a velocidade do som do meio. No modelo ZND, o ponto CJ descreve exatamente um estado de detonação ideal.

A estrutura espacial da DDZ pode ser estimada para o caso ideal e unidimensional, aquele onde o diâmetro da carga tende ao infinito, através do modelo ZND. Uma vez conhecida a taxa de reação de um determinado explosivo, a estrutura espacial da zona de reação no modelo ZND pode ser calculada da seguinte forma

$$\frac{d\lambda}{dn} = \int_0^\lambda \frac{u(\lambda)}{W(P(\lambda), \rho(\lambda), \lambda)} d\lambda \quad (6.1)$$

onde n é a distância desde a frente de choque; λ representa o progresso da reação química, sendo 1 para reação completa e 0 para não reagido; u é a velocidade de partícula e W é a taxa de reação química.

Por outro lado, é necessário conhecer a solução do problema ao longo do eixo da carga. Assim, tem-se que a descrição dos parâmetros de detonação ao longo do progresso da reação λ pode ser expressada através das seguintes relações (Stewart, 1993)

$$\rho = \rho_0 \frac{\gamma + 1}{\gamma - l} \tag{6.2}$$

$$u = -D_{CJ} \frac{\gamma - l}{\gamma + l} \tag{6.3}$$

$$P = \rho_0 D_{CJ}^2 \frac{1 + l}{\gamma + 1} \tag{6.4}$$

onde l é definida por $l = \sqrt{1 - \lambda}$. Note que quando a reação se completa, $\lambda = 1$, obtém-se que $l = 0$. Logo, as equações acima definidas tomam a forma das relações aplicadas ao cálculo do estado CJ ideal.

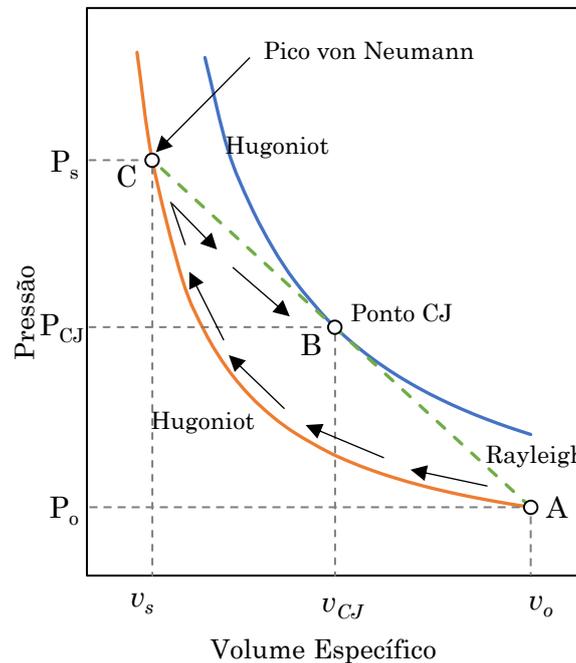


Figura 8: Esquema gráfico do comportamento da detonação no modelo ZND.

A decomposição dos explosivos civis durante o processo de detonação é bastante complexa. Normalmente, o processo de detonação envolve um grande número de espécies e reações intermediárias que ocorrem com cinéticas de reação distintas e específicas entre si (Byers Brown, 2002; Zhang, 2016). Uma solução usual para este problema é a consolidação de todas as cinéticas de reações em uma única e

mais simples lei, que engloba a totalidade dessas reações, controlada pela variável que descreve o progresso de reação λ . Como consequência, é comum a aplicação da taxa de reação definida pela seguinte equação (Byers Brown, 2002; Sharpe & Braithwaite, 2005)

$$W = \frac{1}{\tau} (1 - \lambda)^m \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^n \quad (6.5)$$

onde os parâmetros m , n e τ são ajustáveis sobre dados experimentais. A pressão de referência, P_{ref} , é assumida como de 1GPa.

6.1.1 Aplicação do modelo ZND para um ANFO 96/4

A fim de aplicar o modelo ZND, necessita-se conhecer os parâmetros que regem a cinética de reação do explosivo. Para este fim, assume-se os parâmetros $n = 1.5$, $m = 1$ e $\tau = 28 \mu\text{s}$, publicados por Sharpe & Braithwaite (2005). Assim, uma vez definida a forma e os parâmetros da taxa de reação química, realizou-se os cálculos correspondentes que definem a estrutura espacial da reação do ANFO com densidades de 800 kg/m^3 e 1000 kg/m^3 . Os demais parâmetros necessários para o cálculo podem ser coletados da Tabela 11.

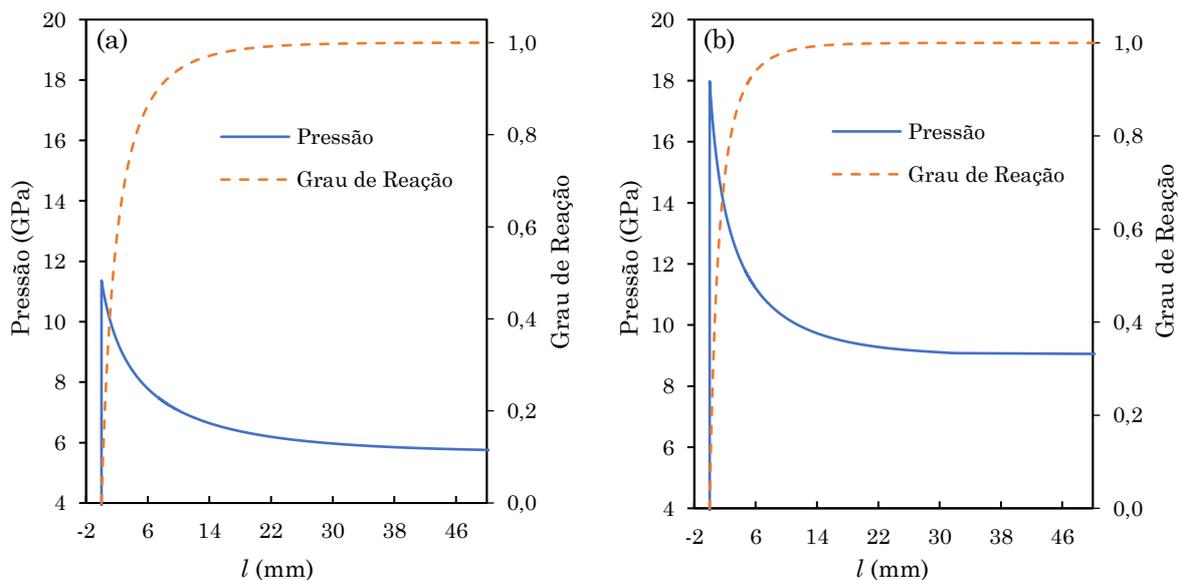


Figura 9: Representação da evolução da pressão (a) e grau de reação (b) dentro da zona de condução da detonação, segundo o modelo ZND para um ANFO com densidades de 800 kg/m^3 e 1000 kg/m^3 .

Os resultados do comportamento espacial da zona de condução da detonação, DDZ, podem ser apreciados na Figura 9 e na Tabela 19. A longitude da zona de reação l_{RS} , para uma reação completa, $\lambda = 1$, foi de 173 mm e 104 mm para os ANFOs com 800 e 1000 kg/m^3 , respectivamente. Similarmente, ao analisar a progressão da reação a 99%, obteve-se que as distâncias entre a frente de choque e este *locus* foi de 20,55 e 12,46 mm. Tais resultados concordam com observações experimentais no sentido de que maiores densidades permitem sustentar a detonação de

forma mais efetiva. Outra propriedade calculada é a pressão atuante no lócus de choque, conhecida como pico de von Neumann. Para um ANFO 800 kg/m³, essa pressão foi de 11,36 GPa. Já para um ANFO de 1000 kg/m³, a pressão foi de 17,98 GPa.

Tabela 19. Estrutura ZND para o ANFO

Explosivo	l_{RS}	$l_{RS\ 99\%}$	P_s	P_{CJ}
ANFO 800 kg/m ³	173 mm	20,55 mm	11,36 GPa	5,68 GPa
ANFO 1000 kg/m ³	104 mm	12,46 mm	17,98 GPa	8,99 GPa

6.2 Modelo Unidimensional de Reação Parcial

Baseando-se na teoria ZND, sigla oriunda dos nomes dos fundadores da teoria moderna da detonação: Zel'dovich, von Neuman e Doering (Fickett & Davis, 1979), o qual supõe que uma fração do explosivo λ reage na frente de detonação, contribuindo efetivamente a realização de trabalho, enquanto que uma fração $(1 - \lambda)$ o faz durante a fase de expansão, não contribuindo a realização de trabalho (Lopez, 2003), é possível incorporar condições de não-idealidade aos modelos termodinâmicos de detonação. O W-DETCOM está dotado de métodos de resolução que se baseiam em um suposto equilíbrio térmico ou equilíbrio dinâmico, já o TIGER-WIN, por exemplo, apresentam métodos de resolução baseados tanto no equilíbrio térmico como queimado superficial (Lopez, 2003).

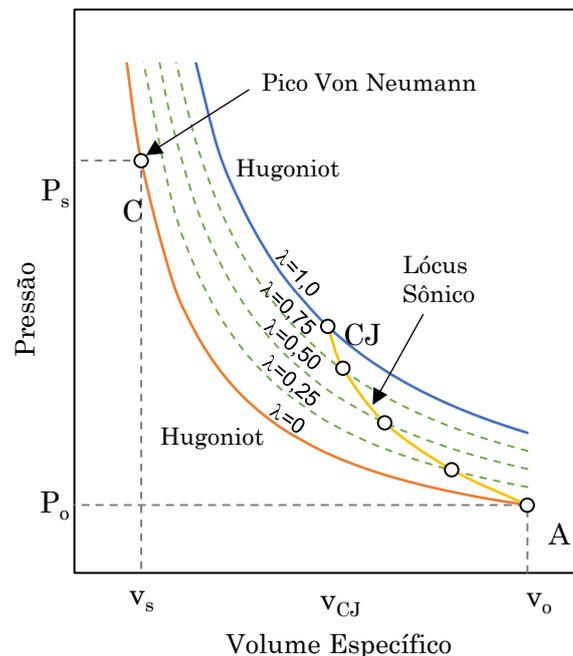


Figura 10: Representação dos distintos graus de detonação existentes entre o estado ideal ($\lambda = 1$) e o material não-reagido ($\lambda = 0$).

Ao tratar de incorporar critérios de não-idealidade através dos conceitos de reação parcial, incógnitas e equações adicionais são necessárias para descrever o

processo de detonação. Estas equações transformam o modelo de detonação ideal – descrito na primeira parte deste trabalho – em um modelo multifásico ao incorporar as condições de não-idealidade baseadas em produtos reagidos e não-reagidos (Lopez, 2003, Sanchidrián & Lopez, 2006).

Seguindo o exposto por Lopez (2003) e Sanchidrián & Lopez (2006), a ideia é buscar um estado de detonação Chapman-Jouguet CJ' com reação parcial para uma dada velocidade de detonação experimental. Assim que, tomando como partida a equação da energia

$$E - E_o = \frac{1}{2}(P - P_o)(v_o - v) \quad (6.6)$$

onde para um estado de choque com reação total ou completa se supõe $\lambda = 1$. Por outro lado, um choque não-reativo supõe que $\lambda = 0$. Para o caso do modelo de reação parcial, a energia se compõe de uma parte correspondente aos produtos reagidos e outra aos não reagidos, onde o comportamento do progresso da reação supõe $0 \leq \lambda \leq 1$.

Tendo em vista esta repartição de energia, pode-se escrever que a energia interna dos produtos reagidos e não reagidos se combinam através

$$E = \lambda E_p + (1 - \lambda)E_n \quad (6.7)$$

onde λ é a fração de explosivo reagido no processo de detonação, E_p é a energia interna dos produtos de detonação por unidade de massa, E_n é a energia interna dos produtos não reagidos por unidade de massa. Ao combinar ambas equações, se obtém

$$\lambda E_p + (1 - \lambda)E_n - E_o = \frac{1}{2}(P - P_o)(v_o - v) \quad (6.8)$$

onde a relação entre os volumes específicos se estabelece através

$$v = v_n(1 - \lambda) + v_p\lambda \quad (6.9)$$

onde os subíndices n e p se referem a “não reagidos” e “reagidos”, respectivamente.

Segundo Byers Brown & Braithwaite (1996), existem três tipos de suposições necessárias para relacionar ambas fases, chamadas de condições de interfase. A primeira trata de relacionar as fases em termos de um equilíbrio térmico. Este tipo de equilíbrio é considerado um caso extremo, uma vez que se assume que a taxa de condução de calor é infinita, conduzindo a que ambas fases estejam em equilíbrio térmico (Byers Brown & Braithwaite, 1996). O segundo tipo de equilíbrio é o dinâmico. Trata-se do critério de equilíbrio mais comumente usada. Assume-se, pois, que ambas fases estão em equilíbrio mecânico. Lopez (2003) e Sanchidrián & Lopez (2006) apresentam o modelo do equilíbrio dinâmico como solução para o modelo de reação parcial baseado em que os produtos reagidos e não-reagidos se movem com a mesma velocidade, onde só há energia cinética. O terceiro, e último tipo de equilíbrio, é o entrópico. Neste outro caso extremo, assume-se que não há condução de

calor entre os materiais não-reagidos e reagidos (Byers Brown & Braithwaite, 1996). Este tipo de equilíbrio é usado para estabelecer as expansões isentrópicas dos produtos de reação.

Lopez (2003) e Sanchidrián & Lopez (2006) desenvolvem um modelo de reação parcial baseado no equilíbrio dinâmico assumindo que a equação de estado Mie-Gruneisen possa representar os produtos não reagidos

$$P = P_{ref}(v_n) + \frac{\Gamma_n}{v_n} [E_n - E_{ref}(v_u)] \quad (6.10)$$

onde P_{ref} e E_{ref} são funções conhecidas e Γ_n é o coeficiente de Gruneisen. Tal como sugere Sanchidrián & Lopez (2006), o estado de choque dos produtos não-reagidos pode ser convenientemente representado pela equação de Hugoniot linear, onde se relacionam a velocidade do choque u_s em função da velocidade de partícula u

$$u_s = C_o + su \quad (6.11)$$

onde C_o e s são constantes ajustadas sobre dados experimentais. Quando combinadas com as relações de choque para escrever expressões para a pressão e energia interna, chega-se a

$$P_{ref} = \frac{C_o^2(v_o - v_n)^2}{[v_o - s(v_o - v_n)]^2} \quad (6.12)$$

$$E_{ref} = E_o + \frac{1}{2} \frac{C_o^2(v_o - v_n)^2}{[v_o - s(v_o - v_n)]^2} \quad (6.13)$$

Combinando as equações (6.11), (6.12), (6.10) e (6.6), considerando um choque forte $P \gg P_o$, se obtém a seguinte expressão

$$P = \frac{C_o^2(v_o - v_n)^2}{[v_o - s(v_o - v_n)]^2} \frac{1 - \frac{\Gamma_n}{2v_n}(v_o - v_n)}{1 - \frac{\Gamma_n}{2v_n}(v_o - v)} \quad (6.14)$$

onde a equação (6.14) se resolve numericamente em v_n .

As condições de equilíbrio dinâmico se combinam com os métodos de resolução descritos na primeira parte deste trabalho, dedicado as detonações ideais. A estratégia se baseia em encontrar o grau de reação para uma dada velocidade de detonação experimental, calculando o correspondente volume específico dos produtos não-reagidos v_n com a equação (6.14) em cada etapa interativa de cálculo. Como consequência, se obtém o volume específico dos produtos reagidos através da equação (6.9) em cada etapa do processo de cálculo. O processo se repete até conseguir a convergência da temperatura e do volume específico no estado CJ. No final do processo, os valores remanentes descrevem o estado de detonação parcial para uma dada velocidade de detonação.

6.2.1.1 Validação do Modelo de Reação Parcial

O código ATLAS-DET, tal como o W-DETCOM, incorpora o modelo de reação parcial em equilíbrio dinâmico. A validação do modelo de reação parcial introduzido no ATLAS-DET segue preceitos similares aos apresentados por Lopez (2003). Assim, tal como realizou Lopez (2003), comparar-se-á os resultados obtidos com o ATLAS-DET com os modelos de detonação parcial W-DETCOM (Sanchidrián & Lopez, 2006; Lopez, 2003), TIGER-WIN (BAI, 1996) e dados publicados por Mader (1998) para um ANFO com 94% de nitrato amônio e 6% de diesel, a uma densidade de 0,954 g/cm³.

Tabela 20. Resultados termodinâmicos dos estados de detonação provenientes de modelos de reação parcial.

ATLAS-DET			W-DETCOM			TIGER-WIN			MADER		
λ	D (m/s)	P (GPa)									
0,29	3200	2,46	0,30	3117	2,19	0,44	3400	2,19	0,44	3200	1,90
0,35	3500	2,94	0,45	3734	3,28	0,48	3687	2,64	0,48	3500	2,40
0,40	3700	3,28	0,55	4118	4,14	0,53	3953	3,12	0,53	3700	2,90
0,64	4600	5,08	0,70	4674	5,33	0,77	4974	5,66	0,77	4600	4,70
0,98	5715	7,83	0,96	5617	8,27	1,00	5613	8,17	1,00	5715	8,60

Os resultados são apresentados na Tabela 20. Por outro lado, a fim de observar a ordem de grandeza das diferenças encontradas entre os modelos de reação parcial, apresentam-se as matrizes de erros para os graus de reação de 0,45 e 0,70 na Tabela 21 e Tabela 22, respectivamente. Adicionalmente, apresentam-se os resultados das velocidades e pressões de detonação em relação ao progresso da reação na Figura 11.

Tabela 21. Matriz de erros para $\lambda = 0,45$

	ATLAS-DET	W-DETCOM	TIGER-WIN	MADER
ATLAS-DET	0,0%	-4,0%	-9,9%	-15,3%
W-DETCOM	4,1%	0,0%	-6,2%	-11,9%
TIGER-WIN	11,0%	6,6%	0,0%	-6,0%
MADER	18,1%	13,4%	6,4%	0,0%

Tabela 22. Matriz de erros para $\lambda = 0,70$

	ATLAS-DET	W-DETCOM	TIGER-WIN	MADER
ATLAS-DET	0,0%	-3,2%	-2,8%	-8,2%
W-DETCOM	3,3%	0,0%	0,3%	-5,2%
TIGER-WIN	2,9%	-0,3%	0,0%	-5,5%
MADER	8,9%	5,5%	5,8%	0,0%

Observa-se, pois, que à medida em que se incrementa o grau de reação, aproximando-se das condições de idealidade, o erro ou diferença entre modelos diminui consideravelmente. Como era de se esperar, as incertezas aumentam quando se distanciam das condições ideais de detonação. O código ATLAS-DET se comporta

de forma muito similar ao W-DETCOM, uma vez que se alimenta da mesma estratégia de cálculo. Para um grau de reação de 0,45, por exemplo, observam-se diferenças de -4,0%, -9,9% e -15,3% entre os resultados obtidos com ATLAS-DET, W-DETCOM, TIGER-WIN e Mader, respectivamente. Já para um grau de 0,70, as diferenças se reduzem para -3,2%, -2,8% e -8,2%, respectivamente.

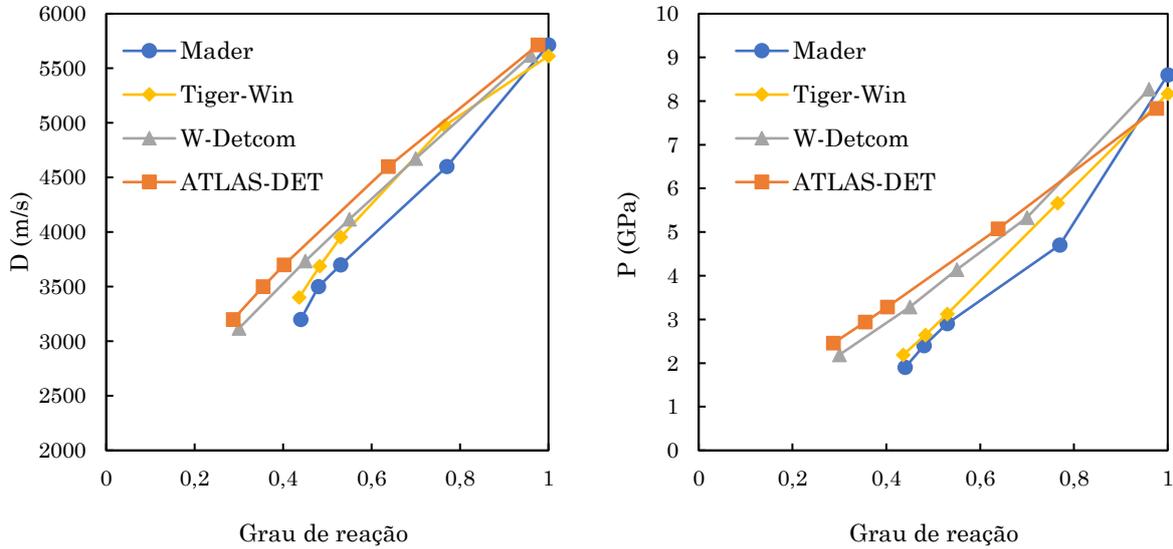


Figura 11: Velocidades e pressões de detonação em função do grau de reação para um ANFO 94/6 provenientes de distintos códigos termodinâmicos.

6.3 Teoria de Fluxos em Meios Reativos

As equações de Euler, combinadas a uma equação de estado e cinética de reação, governam o movimento de um fluido compressível. Ao admitir alguma compressibilidade, tais fluxos estão sujeitos a suportar ondas de choque. Tal como exposto no início deste trabalho, uma onda de choque consiste em uma mudança abrupta (Lagrangiana) nas densidades e velocidades do fluido (Hankin, 2001). No caso das detonações de cargas explosivas, as equações de Euler se acoplam a um estado relativo, uma vez que a onda de choque funciona como gatilho de início de uma reação termoquímica. Em base aos princípios de conservação de massa, momento e energia, acoplada com o estado temporal de reação do material quanto ao progresso da reação, as equações de fluxos reativos de Euler se definem como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (6.15)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u} + \nabla P = 0 \quad (6.16)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla E + P \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla v \right) = 0 \quad (6.17)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \lambda - W = 0 \quad (6.18)$$

onde \mathbf{u} é o vetor de velocidades, P é a pressão, v é o volume específico, E é a energia interna, ∇ é operador divergente e W é taxa de reação.

Estas equações se aplicam em qualquer parte do fluxo onde há variações suaves das variáveis de campo e suas primeiras derivadas espaciais (Stewart, 1993). Aplicam-se, pois, à onda de choque ou de detonação, seguidas por um estado de variação suave das variáveis termodinâmicas na zona de reação. As equações se completam uma vez que se define a equação de estado e a forma da taxa de reação (Sharpe & Braithwaite, 2005).

6.3.1 Perturbação Axial de Wood-Kirkwood

A estrutura da teoria de fluxo levemente divergente se baseia nos trabalhos apresentados inicialmente por Wood & Kirkwood (1954) e logo explorados em mais profundidade por Fickett & Davis (1979). Nesta teoria, assume-se que o explosivo é formado por um cilindro de longitude infinita e diâmetro finito, onde o eixo axial se estrutura em um sistema de coordenadas x , sendo $x = 0$ na frente de choque, e r , representando a distância radial desde o eixo x . Uma vez que o operador da divergência é definido como $\nabla \equiv \partial/\partial r + \partial/\partial x$, as equações hidrodinâmicas de fluxos reativos de Euler para a conservação de massa, momento e energia (6.15), (6.16), (6.17) e (6.18), sobre um vetor velocidade $\mathbf{u} = (u, w)$, podem ser escritas como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \omega \frac{\partial \rho}{\partial r} + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial \omega}{\partial r} \right) + \rho \frac{\omega}{r} = 0 \quad (6.19)$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} + \omega \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (6.20)$$

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} + u \frac{\partial \omega}{\partial x} + \omega \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial P}{\partial r} = 0 \quad (6.21)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + u \frac{\partial E}{\partial x} + \omega \frac{\partial E}{\partial r} + P \left(\frac{\partial v}{\partial t} + u \frac{\partial v}{\partial x} + \omega \frac{\partial v}{\partial r} \right) = 0 \quad (6.22)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + u \frac{\partial \lambda}{\partial x} + \omega \frac{\partial \lambda}{\partial r} = W \quad (6.23)$$

onde u e ω são as velocidades ao longo e perpendicular ao eixo, respectivamente; P , ρ , v e E são a pressão, densidade, volume específico e energia interna, respectivamente. A taxa química é denotada por W e λ representa o progresso da reação ($\lambda = 1$ para reação completa).

Quando aplicamos às equações de fluxos reativos as condições necessárias para ter-se fluxos estacionários, as derivadas parciais em relação ao tempo se anulam. Logo, o sistema de equações toma a forma

$$u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \omega \frac{\partial \rho}{\partial r} + \rho \left(\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial \omega}{\partial r} \right) + \rho \frac{\omega}{r} = 0 \quad (6.24)$$

$$u \frac{\partial u}{\partial x} + \omega \frac{\partial u}{\partial r} + \frac{\partial P}{\partial x} = 0 \quad (6.25)$$

$$u \frac{\partial \omega}{\partial x} + \omega \frac{\partial \omega}{\partial r} + \frac{\partial P}{\partial r} = 0 \quad (6.26)$$

$$u \frac{\partial E}{\partial x} + \omega \frac{\partial E}{\partial r} + P \left(u \frac{\partial v}{\partial x} + \omega \frac{\partial v}{\partial r} \right) = 0 \quad (6.27)$$

$$u \frac{\partial \lambda}{\partial x} + \omega \frac{\partial \lambda}{\partial r} = W \quad (6.28)$$

A resolução direta desse sistema de equações diferenciais não é trivial. Neste estágio, não se conhece o termo divergente, ou seja, a derivada parcial da velocidade radial ω em relação à r , o que requer a presunção do seu comportamento. Neste sentido, quando particularizamos a solução ao longo do eixo da carga cilíndrica, por simetria, pode-se assumir que a velocidade radial ω desaparece, ainda que sus derivadas parciais continuam presentes. Assim, de acordo com esta simplificação, chega-se finalmente ao sistema de equações que compõe o problema do fluxo levemente divergente

$$u \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho \frac{\partial u}{\partial x} = -2\rho \frac{\partial \omega}{\partial r} \quad (6.29)$$

$$\frac{\partial P}{\partial x} + \rho u \frac{\partial u}{\partial x} = 0 \quad (6.30)$$

$$\frac{\partial P}{\partial r} = 0 \quad (6.31)$$

$$\frac{\partial E}{\partial x} + P \frac{\partial v}{\partial x} = 0 \quad (6.32)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial x} = \frac{W}{u} \quad (6.33)$$

As equações de fluxo podem ser integradas para se obter as equações de conservação em um sistema de quase-unidimensionalidade com a inclusão do termo da divergência $\omega_r = \partial \omega / \partial r$

$$u\rho - \rho_o D = -2\rho_o D I_2 \quad (6.34)$$

$$u^2\rho + P - (\rho_o D^2 + P_o) = -2\rho_o D^2 I_3 \quad (6.35)$$

$$H + \frac{1}{2}u^2 - \left(H_o + \frac{1}{2}D^2\right) = 0 \quad (6.36)$$

onde D representa a velocidade de fluxo, ou a velocidade de detonação. Os símbolos I_2 e I_3 denotam as seguintes integrais adimensionais

$$I_1 = \frac{1}{D} \int_0^x \omega_r(x') dx' \quad (6.37)$$

$$I_2 = \frac{1}{\rho_o D} \int_0^x \rho(x') \omega_r(x') dx' \quad (6.38)$$

$$I_3 = \frac{1}{\rho_o D^2} \int_0^x \rho(x') u(x') \omega_r(x') dx' \quad (6.39)$$

Fickett & Davis (1979) expõe que, através de algumas manipulações, tais equações podem ser escritas em função dos fatores de divergência como

$$E - \frac{1}{2}P(v_o - v) = D^2 \left[\left(1 - \frac{v}{v_o}\right) I_1 - 2 \frac{v}{v_o} I_2 \right] \quad (6.40)$$

Com o intuito de escrever as equações de forma dependente à razão de liberação de energia, voltamos à equação diferencial (6.32), tendo em conta a relação diferencial para a equação de estado $E(P, v, \lambda)$

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\partial E}{\partial P} \frac{\partial P}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial v} \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial \lambda} \frac{\partial \lambda}{\partial x} \quad (6.41)$$

chegando a seguinte equação

$$\frac{\partial P}{\partial x} = c^2 \frac{\partial \rho}{\partial x} + \rho c^2 \sigma \frac{\partial \lambda}{\partial x} \quad (6.42)$$

que é o ponto de partida para desenvolver o que se conhecerá como Equação Maestra. Onde a velocidade do som de congelamento c e o coeficiente de termicidade σ são definidas pelas equações (Fickett & Davis, 1979)

$$c^2 = v^2 \left(P + \frac{\partial E}{\partial v} \right) / \frac{\partial E}{\partial P} \quad (6.43)$$

$$\sigma = - \frac{1}{\rho c^2} \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} / \frac{\partial E}{\partial P} \right) \quad (6.44)$$

Assim, combinando as equações (6.42), (6.29) e (6.30), se obtém a seguinte equação diferencial para velocidade de partícula axial

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{\psi}{\eta} \quad (6.45)$$

onde os parâmetros adimensionais ψ e η são definidos por Wood & Kirkwood (1954) como

$$\psi = \sigma W - 2\omega_r \quad (6.46)$$

$$\eta = c^2 - u^2 \quad (6.47)$$

constituindo, pois, as equações onde se definem as condições generalizadas Chapman-Jouguet.

Tal como observaram Wood & Kirkwood (1954), uma vez que o fluxo que se propaga atrás do choque é subsônico, se observa que $\eta > 0$. Por outro lado, para um estado estacionário, deve haver uma expansão similar à Prandtl-Meyer atrás do choque, fazendo que o fluxo passe a um estado supersônico $\eta < 0$ em algum ponto atrás do choque. Neste sentido, espera-se que exista um ponto específico na zona estacionaria da detonação onde o fluxo se torna exatamente sônico $\eta = 0$, o que requer que o termo ψ seja também nulo neste mesmo ponto. Estas duas condições são conhecidas como as condições generalizadas Chapman-Jouguet. Por tanto, no ponto Chapman-Jouguet, ou lócus sônico, tem-se que a velocidade de partícula é igual a velocidade do som, $u = c$, e conseqüentemente, η se anula. A equação (6.45) sugere que ψ deve igualmente ser zero no ponto CJ, sendo conhecida como a segunda condição CJ, onde o fluxo passa ao regime supersônico além desse ponto.

6.3.2 Modelo Chan

O modelo proposto por Chan (1981) se desenvolve em base às equações de fluxos reativos apresentadas por Wood & Kirkwood (1954). Diferencia-se, pois, na aproximação unidimensional adotada no desenvolvimento das integrais definidas em (6.37), (6.38) e (6.39). Chan (1981) foi capaz de simplificar a integração das equações para o ponto Chapman-Jouguet em função da área transversal do tubo de fluxo A , definida como $A(x = 0) = 1$ na frente de choque, e $A(x > 0) > 1$ ao se incrementar a distância longitudinal x , para uma equação de estado politrópica.

Para tal tarefa, primeiro faz-se necessário expressar a divergência ω_r como uma função da distância x , onde que para pequenas distâncias radiais a partir o eixo, a velocidade radial pudesse ser expressada como $\omega = \omega_r r$ (Fickett & Davis, 1979). Assim que o movimento radial pode ser dado pela seguinte expressão

$$\frac{dr}{dt} = \omega = \omega_r r \quad (6.48)$$

onde r é a distância radial e ω_r a velocidade transversal ou a divergência.

A fim de avaliar as integrais (6.38) e (6.39), necessita-se expressar a divergência ω_r em função da distância x . Tendo em vista que tanto a distância quanto o

tempo estão relacionados ao longo do eixo por $dr = udt$, pode-se escrever que a divergência ω_r estaria relacionada com a área seccional relativa A através

$$\omega_r = \frac{u}{2} \frac{1}{A} \frac{dA}{dx} \quad (6.49)$$

onde u é a velocidade de partícula.

Ao substituir a equação (6.49) na integral (6.38), e integrando-a, Chan (1981) obteve a seguinte expressão para I_2

$$I_2 = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{A} \right) \quad (6.50)$$

Procedendo de forma similar, a integral I_3 é resolvida integrando por partes, assumindo que a variação de A é menor que $(\rho_o/\rho)A^3$. Logo, tem-se aproximadamente que

$$I_3 \cong \frac{1}{2} \frac{\rho_o}{\rho_s} A \left(1 - \frac{1}{A} \right) \quad (6.51)$$

onde ρ_s é a densidade do material na frente de choque e ρ_o a densidade do explosivo.

Portanto, uma vez selecionada a equação de estado politrópica, e aplicando as condições generalizadas Chapman-Jouguet, pode-se obter o seguinte jogo de equações que expressa as magnitudes dos parâmetros que caracterizam o estado CJ em função da área seccional relativa A

$$\left(\frac{u}{D} \right)_{CJ} = \frac{\gamma A}{\gamma + 1} \left[1 - \frac{\rho_o}{\rho_s} (A - 1) \right] \quad (6.52)$$

$$\left(\frac{\rho_o}{\rho} \right)_{CJ} = \frac{\gamma A^2}{\gamma + 1} \left[1 - \frac{\rho_o}{\rho_s} (A - 1) \right] \quad (6.53)$$

$$\left(\frac{P}{\rho_o D^2} \right)_{CJ} = \frac{1}{\gamma + 1} \left[1 - \frac{\rho_o}{\rho_s} (A - 1) \right] \quad (6.54)$$

$$\lambda_{CJ} = \left(\frac{D}{D_\infty} \right)^2 \left[\left(\frac{u}{D} \right)^2 (\gamma + 1)^2 - (\gamma^2 - 1) \right] \quad (6.55)$$

onde $D_\infty = \sqrt{2(\gamma^2 - 1)Q}$ correspondente à velocidade de detonação ideal. Como se pode observar, as equações (6.52), (6.53), (6.54) e (6.55) se reduzem à forma clássica unidimensional CJ quando $A = 1$, como esperado.

Assim, para uma dada velocidade de detonação experimental D , as equações (6.52), (6.53), (6.54) e (6.55) apresentam uma explícita relação entre λ_{CJ} e A_{CJ} . Entretanto, para resolver estas equações, necessita-se conhecer o valor de A no ponto CJ. Neste sentido, assumindo que a expansão do tubo de fluxo seja pequena, $(A - 1) < 1$, pode-se aproximar A por um cone regular (Kuznetsov, 1968) como

$$A = \left(1 + \frac{a}{d}x\right)^2$$

onde a é uma constante e d o diâmetro da carga. Expandindo o termo $(a/d)x$ em função do raio de curvatura da frente de choque, R , ao longo do eixo e do fluxo divergente ω_r , imediatamente atrás da frente de choque, pode-se proceder ao cálculo da área do tubo de fluxo (Leiper & Kirby, 1985) através

$$A = \left(1 + \frac{1}{R_s} \int_0^x \frac{D - u}{u} dx\right)^2 \quad (6.56)$$

onde x é o valor da longitude da zona de condução da detonação ao longo do eixo, $x = x_{CJ}$. Assim que, para uma dada velocidade de detonação D , tem-se a seguinte expressão empírica (Wood & Kirkwood, 1954; Esen, 2004; Kennedy, 1995)

$$x_{CJ} = \alpha d \left(1 - \frac{D}{D_{CJ}}\right) \left[C + \alpha \beta \left(1 - \frac{D}{D_{CJ}}\right)\right]^{-1} \quad (6.57)$$

onde $C = 3.5$. Uma vez estimada x_{CJ} , calcula-se o raio da curvatura da frente de choque através

$$R_s = \alpha(d - \beta x_{CJ}) \quad (6.58)$$

onde α e β são parâmetros obtidos por ajustes experimentais.

6.3.3 Modelo DeNE

O modelo DeNE (do inglês *Detonics of Non-ideal Explosives*) foi desenvolvido por Esen (2004) em base a bem estabelecida análise dos fluxos levemente divergentes propostas por Kirby & Leiper (1985). Assim sendo, fundamenta-se na associação de um termo ou parâmetro de divergência ao sistema de equações diferenciais de fluxos reativos de Euler, que por sua vez está associado à área central unitária de um tubo que representa o fluxo cilíndrico da carga explosiva. Para uma dada velocidade de detonação, o código DeNE resolve o problema de equações diferenciais no eixo axial da carga. Entretanto, a interdependência entre velocidade de detonação e diâmetro se realiza através de uma equação empírica, tomada sobre uma curva do efeito diâmetro não-confinada experimental. A relação com diâmetros confinados também se realiza através de equações empíricas.

As principais simplificações e suposições associadas à teoria dos fluxos levemente divergentes são (Esen, et al., 2005):

- (a) Estado de detonação estacionário;
- (b) Lagrangiano (perfil de choque instantâneo);
- (c) Sistema de coordenadas cilíndricas;
- (d) Teoria pseudo-unidimensional aplicada à área central do fluxo cilíndrico;
- (e) Velocidade radial no eixo é zero;
- (f) O termo da divergência é calculado de forma aproximada;

- (g) Assume-se uma relação empírica entre o raio de curvatura da frente de choque e a forma das isóbaras.

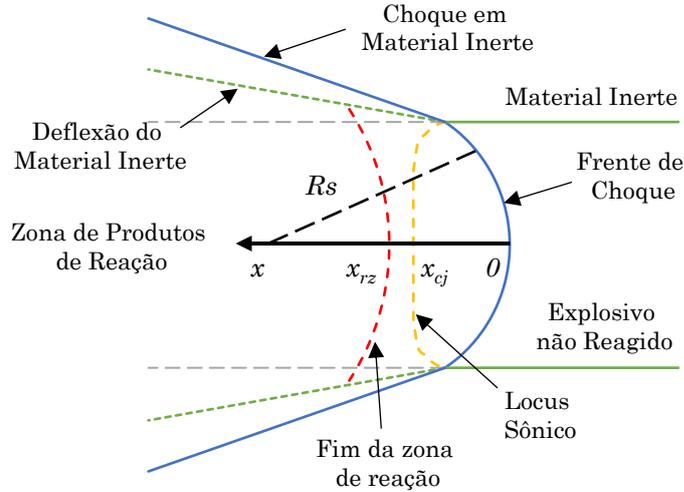


Figura 12: Representação idealizada do regime de detonação não-ideal segundo a teoria dos fluxos levemente divergentes.

A solução axial do problema dos fluxos levemente divergentes requer a solução de um sistema de equações diferenciais definidas por umas condições de contorno entre a frente de choque e o locus sônico. Esen (2004), seguindo os trabalhos de (Kirby & Leiper, 1985) e outros pesquisadores, propôs um modelo definido pelo seguinte conjunto de nove equações diferenciais ordinárias

$$\frac{du}{dt} = \frac{uc^2 \left(\sigma \frac{d\lambda}{dt} - 2\omega \right)}{c^2 - u^2} \quad (6.59)$$

$$\frac{dP}{dt} = -\rho u \frac{du}{dt} \quad (6.60)$$

$$\frac{dA}{dt} = 2A\omega \quad (6.61)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = W \quad (6.62)$$

$$\frac{d\omega}{dt} = -\frac{1}{R} \frac{du}{dt} \quad (6.63)$$

$$\frac{dE}{dt} = \frac{dP}{dt} \frac{\partial E}{\partial P} + \frac{dv}{dt} \frac{\partial E}{\partial v} + \frac{d\lambda}{dt} \frac{\partial E}{\partial \lambda} \quad (6.64)$$

$$\frac{dv}{dt} = \frac{v}{u} \left(\frac{du}{dt} + 2\omega u \right) \quad (6.65)$$

$$\frac{d\rho}{dt} = \frac{1}{uv} \left(\frac{du}{dt} + 2\omega u \right) \quad (6.66)$$

$$\frac{dx}{dt} = u \quad (6.67)$$

onde u é a velocidade de partícula; P é a pressão; v é o volume específico, sendo que $v = 1/\rho$, onde ρ é a densidade; t é o tempo; W é a taxa de reação; λ é o grau da reação; E é a energia específica, definida pela equação de estado elegida; ω é o termo da divergência; x é a distância da frente de choque ao longo do eixo da carga; A é a área seccional do tubo cilíndrico formado pelas linhas de fluxo, assumindo unitária da frente de choque; os termos da termicidade σ e velocidade do som c vem dadas por

$$\sigma = \frac{1}{\rho c^2} \left[- \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial \lambda} \right)_{P,v}}{\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{\lambda,v}} \right] \quad (6.68)$$

$$c^2 = v^2 \left[\frac{P + \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_{P,\lambda}}{\left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)_{\lambda,v}} \right] \quad (6.69)$$

e R é o raio de curvatura de uma isóbara a uma distância x da frente de choque, dada por

$$R = \frac{R_s^2 - xR_s + \frac{\zeta x^2}{2}}{R_s - \zeta x} \quad (6.70)$$

onde ζ é um parâmetro de curvatura; e R_s é o raio de curvatura da frente de choque.

A teoria dos fluxos levemente divergentes requer a existência de uma relação empírica para o raio de curvatura da frente de choque, R_s . A relação mais comum se estrutura em relação ao diâmetro da carga d e longitude da zona de condução da detonação x_{CJ} , através da seguinte relação

$$R_s = \alpha(d - \beta x_{CJ}) \quad (6.71)$$

onde α e β são parâmetros de ajuste empíricos, assumindo os valores 3,75 e 6,33, respectivamente. Esta relação empírica permite relacionar a solução axial do problema com a dimensão radial, permitindo estimar o diâmetro de carga (velocidade de detonação) para uma dada velocidade de detonação (diâmetro de carga).

Em seu modelo, Esen (2004) utiliza uma taxa de reação dependente da pressão, de forma similar à proposta por Howard et al. (1998)

$$W = k(1 - \lambda) \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^2 \quad (6.72)$$

onde k é a constante da taxa de reação. A pressão de referência P_{ref} vem estabelecida em 1GPa. Ainda que esta forma para taxa de reação é bem estendida na modelização de modelos de detonação não-ideais, Esen (2004) limita os expoentes do grau de reação e da pressão em 1 e 2, respectivamente.

6.3.4 Modelo Q1D – Quase Unidimensional

Sharpe & Braithwaite (2005), baseando-se na teoria *Detonation Shock Dynamics*, DSD, estudaram detonações não-ideais estacionárias de explosivos cilíndricos através de simulações numéricas diretas (DNS) e observaram que a solução axial do problema depende, de forma paramétrica, da velocidade de detonação e do raio de curvatura da frente de choque, sugerindo que esta dependência é governada por uma relação $D_n - \kappa$, onde κ é a curvatura.

Na teoria DSD, portanto, assume-se a existência de uma relação do tipo (Stewart, 1993)

$$D_n = D_{CJ} - \alpha(\kappa) \quad (6.73)$$

onde D_n é a velocidade de detonação normal à superfície que compõe a frente de choque; D_{CJ} é a velocidade de detonação ideal; e $\alpha(\kappa)$ é uma função da curvatura κ , que é determinada em função das propriedades do material explosivo.

A aproximação do problema para as condições de quase uni-dimensionalidade Q1D assume que as propriedades do sistema variam lentamente ao longo da direção ξ . Como consequência, as derivadas parciais que dependem de ξ podem ser desprezadas na formulação do problema, simplificando o sistema de equações diferenciais. Sendo verdadeira tal premissa, Sharpe & Braithwaite (2005) concluem que as variáveis do problema passam a depender de forma paramétrica de ξ , através das variáveis $\kappa(\xi)$ e $D_n(\xi)$.

Logo, Sharpe & Braithwaite (2005) propõem um sistema de equações diferenciais ordinárias

$$\frac{du_n}{dn} = \frac{Q(\gamma - 1)W + \kappa^* c^2 (u_n + D_n)}{c^2 - u_n^2} \quad (6.74)$$

$$\frac{d\rho}{dn} = \frac{-Q(\gamma - 1)\rho \frac{W}{u_n} + \kappa^* \rho u_n (u_n + D_n)}{c^2 - u_n^2} \quad (6.75)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} = \frac{W}{u_n} \quad (6.76)$$

onde $\kappa^* = \kappa(1 + n\kappa)^{-1}$.

A equação de estado considerada no desenvolvimento das equações Q1D é a pseudo-politrópica, definida pela equação (4.3), com o coeficiente adiabático quadrático γ^* , o qual deve ser ajustado sobre a isentrópica do estado ideal de

detonação, com o objetivo de incorporar um comportamento mais amplo do sistema na EOS selecionada.

A pressão pode ser calculada – assumindo um choque do tipo forte –, através da seguinte equação

$$P = \rho \left(\frac{\gamma^* - 1}{\gamma^*} \right) \left(\frac{D_n^2 - u_n^2}{2} + Q\lambda \right) \quad (6.77)$$

enquanto que a velocidade do som pode ser expressa como

$$c^2 = P \left[\frac{\gamma^*}{\rho} + \frac{1}{\gamma^* - 1} \left(\gamma_1 \frac{1}{\rho_o} + 2\gamma_2 \frac{\rho}{\rho_o^2} \right) \right] \quad (6.78)$$

A taxa de reação é definida como

$$W = \frac{1}{\tau} (1 - \lambda)^m \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^n \quad (6.79)$$

onde os parâmetros n , m e τ são obtidos através de ajustes experimentais. Parker & Cunningham (Sharpe & Braithwaite, 2005) tomam o valor de $n = 3/2$, $m = 1$ e $\tau = 28 \mu\text{s}$ para o ANFO.

O problema se resume a resolução de um conjunto de três equações diferenciais ordinárias, nas variáveis ρ , u_n e λ . As condições iniciais de contorno se estabelecem tomando as condições de choque, onde $\lambda = 0$. A condição CJ, por sua vez, se determina quando o fluxo se torna sônico, ou seja, quando $u_n = c$, simultaneamente com o zeramento da termicidade. Por outro lado, ao realizar a solução obtida no eixo, a raio axial de curvatura R_s se relaciona com a curvatura κ através da seguinte relação $R_s = 2/\kappa$ (Sharpe & Braithwaite, 2005; Sharpe, 2000; Stewart & Yao, 1998).

Uma abordagem mais detalhada do modelo Q1D (Sharpe & Braithwaite, 2005), incluindo sua fundamentação teórica e matemática, se apresentará no Capítulo 8, durante o desenvolvimento do modelo Q1D EA.

6.3.5 Teoria da Máxima Entropia Efetiva

Uma elegante teoria baseada na máxima entropia efetiva gerada na zona de condução da detonação (DDZ) foi proposta por Byers Brown (1998). O argumento se baseia em solucionar o problema através da maximização da entropia efetiva gerada entre a frente de choque e o lócus sônico usando uma *ansatz* sujeita à parâmetros variacionais, ao invés de tentar resolver o sistema de equações diferenciais diretamente. Em física, química e matemática, uma *ansatz* é um palpite que se verifica posteriormente por seus resultados em termos de condições de contorno.

Em base aos trabalhos de Byers Brown (2002) para um problema de choque curvo bidimensional, Watt et al. (2009) usaram uma *ansatz* para a velocidade de partícula normal da seguinte forma

$$u_{anz} = u_F + u_1(1 - \sqrt{1 - \lambda}) + u_2\lambda \quad (6.80)$$

onde u_1 e u_2 são parâmetros variacionais, que apresentam diferentes valores na normal de cada ponto ao longo da frente de choque; λ é o progresso da reação ($\lambda = 1$ para reação completa); u_F é a velocidade normal na frente de choque, que para o caso de uma equação de estado politrópica vem dada por

$$u_F = -\left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1}\right) D_n \quad (6.81)$$

onde γ é o coeficiente politrópico.

Ao assumir uma função de forma elíptica para a conformação da frente de choque analítica, tem-se que

$$y_F(x) = a \left(1 - \left(\frac{x}{b}\right)^2\right)^{1/2} - a \quad (6.82)$$

onde a e b são parâmetros de forma do choque elíptico, obtidos através do processo de maximização da entropia de reação efetiva.

Uma vantagem de dispor de uma descrição analítica para a frente de choque é a possibilidade de conhecer precisamente o valor da curvatura κ e o ângulo normal de choque ϕ para cada ponto ao longo da frente de choque x . Assim, na parede da carga, $x = R$, é possível obter o ângulo de deflexão para o caso de cargas não confinadas através

$$\phi(R) = -\tan^{-1}(y'_F(R)) = \phi_{borda} \quad (6.83)$$

onde R é o raio da carga.

A velocidade de partícula no ponto sônico pode ser calculada tendo em conta a condição generalizada Chapman-Jouguet, que para a equação maestra, escrita em coordenadas atadas ao choque (ver seção 8.2.2), pode ser

$$\frac{du_n}{d\lambda} = \frac{\varphi}{u_n^2 - c^2} \frac{u_n}{W} \quad (6.84)$$

que, ao impor as condições de contorno

$$\left(\frac{du_n}{d\lambda}\right)_F = \left(\frac{du_{anz}}{d\lambda}\right)_F \quad (6.85)$$

$$(u_{anz})_{CJ} = -c_{CJ} \quad \varphi_{CJ} = 0 \quad (6.86)$$

onde c_{CJ} é a velocidade do som no plano CJ. As demais equações que compõem o problema vêm dadas por

$$\varphi_{CJ} = Q(\gamma - 1)W - \kappa c^2(u_n + D_n) = 0 \quad (6.87)$$

onde $D_n = D_0 \cos \phi$, sendo D_0 a velocidade de detonação estacionária, e W é a taxa de reação. A derivada da velocidade de partícula u_{anz} , sujeita aos parâmetros variacionais, em relação a λ vem dada por

$$\frac{du_{anz}}{d\lambda} = \frac{u_1}{2\sqrt{1-\lambda}} + u_2 \quad (6.88)$$

A velocidade sônica c pode ser escrita em função de u_n e λ através da seguinte equação

$$c^2 = (\gamma - 1) \left(\frac{D_n^2 - u_n^2}{2} + Q\lambda \right) \quad (6.89)$$

A contribuição da entropia, no limite curvo débil, entre a frente de choque e o ponto sônico ao longo de qualquer normal ao choque pode ser calculada como

$$\Delta S(x) = Q\gamma \int_0^{\lambda_{CJ}} \frac{1}{c^2} d\lambda \quad (6.90)$$

Logo, ao adicionar a contribuição de toda a entropia gerada na zona de condução da detonação

$$\Delta S_{total} = \frac{1}{R} \int_0^R \Delta S(x) dx \quad (6.91)$$

onde ΔS_{total} é a máxima entropia efetiva de reação.

Por tanto, a solução do problema consiste em variar os parâmetros u_1 e u_2 , ademais de λ , para encontrar a velocidade de partícula u_{anz} que satisfaz as condições generalizadas Chapman-Jouguet ao longo de cada normal para uma dada velocidade de detonação D_0 . Solucionando essas equações ao longo da normal, em cada ponto que compõe a frente choque, o valor de λ_{CJ} no lócus sônico, onde $u_n^2 + u_t^2 = c^2$ pode ser determinado, sendo $u_t = D_0 \sin \phi$ o componente tangencial na frente de choque. Assim, faz-se variar a forma da frente de choque, em um processo iterativo, até que ΔS_{total} seja máxima para uma dada condição na fronteira da carga explosiva.

6.3.6 Modelo SSA para cargas cilíndricas

Nos últimos anos, um modelo de detonação não-ideal estacionário baseado na solução das equações de fluxo reativos sobre aproximações por linhas de fluxos retilíneas foi proposto (Watt et al., 2012; Cartwright, 2016; Croft, 2017). Dada essa relativa novidade, o modelo SSA (do inglês, *Straight Streamline Approximation*) dispõe de uma escassa literatura específica (Croft, 2017). Este modelo nasceu na Inglaterra como resultado de investigações derivadas da teoria de máxima entropia efetiva e outras relacionadas com a modelagem de detonações não-ideais estáveis (Watt et al., 2012; Watt et al., 2009; Byers Brown, 2002). Quando se trata de estudar a bidimensionalidade das detonações não-ideais estacionárias, onde a velocidade de detonação se afasta bastante (~50%) do valor ideal CJ, os modelos tradicionais baseados na DSD, por exemplo, não são capazes de fornecer resultados

representativos da detonação devido aos efeitos significativos que a componente transversal causa ao problema. Por outro lado, as soluções numéricas diretas (DNS) requerem tempo e recurso computacional em ordens de magnitudes superiores ao aceitável para sua aplicação na indústria.

O modelo assume que as equações de fluxo reativos de Euler são mais tratáveis quando escritas em um sistema de coordenadas baseado em linhas de fluxos (Watt et al., 2012; Byers Brown, 2002). Assim que uma vez que se conheça a forma das linhas de fluxo, o problema se reduz a um sistema de equações diferenciais ordinárias definidas ao longo da linha de fluxo onde as fronteiras são definidas pela frente do choque e as condições generalizadas do lócus sônico. Uma simplificação considerável do problema acontece ao assumir que as linhas de fluxos são curvas retilíneas que deflexionam pela passagem da onda de choque, derivando no modelo definido por Watt et al. (2012) como aproximações por linhas de fluxo retilíneas (SSA). O modelo SSA será usado neste trabalho para comparar os resultados obtidos com o modelo Q1D EA – desenvolvido nesta tese –, em distintas configurações, incluindo equações de estado, parâmetros da taxa de reação, densidades de explosivos, velocidades de detonações, entre outros.

6.3.6.1 Equações de fluxos reativos do modelo SSA

As derivações detalhadas das equações inerentes ao modelo SSA podem ser encontradas nos trabalhos de Watt et al. (2012), Cartwright (2016) e Croft (2017). Esta seção limita-se a reproduzir as principais equações, especializadas ao caso de cargas cilíndricas, mantendo-se, ademais, as notações originais do modelo. Neste sentido, em um sistema de coordenadas cilíndricas, r representa a distância radial desde o centro da carga cilíndrica enquanto z representa a distância ao longo ou paralela ao eixo. Assim, $r = 0$ corresponde ao eixo da carga enquanto na borda da carga, $r = R$. Neste caso, a função das linhas de fluxo ψ deve satisfazer as seguintes relações

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial z}\right)_r = r\rho u \quad (6.92)$$

$$\left(\frac{\partial\psi}{\partial r}\right)_z = -r\rho v \quad (6.93)$$

onde u e v são as componentes radial e axial da velocidade do fluido, respectivamente. Onde a deflexão da linha de fluxo se obtém diretamente da razão entre as equações (6.92) e (6.93)

$$\left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_\psi = \frac{u}{v} \quad (6.94)$$

implicando que a direção do fluxo é tangente ao fluxo de velocidades.

As equações derivadas a partir das equações de fluxo reativos de Euler, em um sistema de coordenadas baseadas nas linhas de fluxos, específicas para uma geometria de cargas cilíndricas, são dadas por Cartwright (2016) e Croft (2017) para a densidade e pressão como

$$\left(\frac{\partial \rho}{\partial z}\right)_\psi = \rho^2 v r \left(\frac{\partial^2 r}{\partial \psi \partial z}\right) - \frac{\rho}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_\psi - \frac{\rho}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_\psi \quad (6.95)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial z}\right)_\psi = -\rho v \left[1 + \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_\psi^2\right] \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_\psi - \rho v^2 \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_\psi \left(\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}\right)_\psi \quad (6.96)$$

onde a equação maestra, acoplada com a taxa de reação, vem dada por:

$$\begin{aligned} \left[v^2 \left(1 + \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_\psi^2\right) - c^2 \right] \left(\frac{\partial v}{\partial z}\right)_\psi \\ = c^2 v \left[\frac{1}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_\psi - \rho v r \left(\frac{\partial^2 r}{\partial \psi \partial z}\right) \right] - v^3 \left(\frac{\partial r}{\partial z}\right)_\psi \left(\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}\right)_\psi \\ + \frac{v}{\rho} \frac{\partial E}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)^{-1} \left(\frac{\partial \lambda}{\partial z}\right)_\psi \end{aligned} \quad (6.97)$$

$$\left(\frac{\partial \lambda}{\partial z}\right)_\psi = \frac{W}{v} \quad (6.98)$$

A fim de solucionar o sistema de equações diferenciais desenvolvido, necessita-se obter as derivadas parciais $\partial r/\partial z$, $\partial^2 r/\partial z^2$ e $\partial^2 r/\partial \psi \partial z$, ademais de definir a equação de estado que descreverá as propriedades termodinâmicas do problema.

Portanto, partindo do fato de que a função que define as linhas de fluxo pode ser obtida ao integrar a equação (6.93), podemos obter que

$$\psi = \frac{1}{2} r_f^2 \rho_o D_o \quad (6.99)$$

Sabendo que as linhas de fluxo intersectam a frente de choque no ponto (r_f, z_f) , e derivando a equação (6.99) em relação à ψ , a forma das linhas de fluxo pode ser estabelecida como

$$r = r_f + F(\psi)(z - z_f) \quad (6.100)$$

onde $F(\psi) = \partial r/\partial \psi$. Uma vez que as linhas de fluxos são assumidas ser curvas retilíneas, se obtém diretamente da equação (6.100) que

$$\left(\frac{\partial^2 r}{\partial z^2}\right)_\psi = 0 \quad (6.101)$$

Uma vez definida a função das linhas de fluxo, pode-se calcular os valores das derivadas parciais necessárias para calcular as equações de fluxo. Neste sentido, ao derivar a equação (6.100) em relação à forma de linha de fluxo ψ , e parametrizando o choque como $z_f = z_f(r_f)$, tem-se que

$$\left(\frac{\partial r}{\partial \psi}\right)_z = \frac{dr_f}{d\psi} + \frac{dF}{d\psi} (z - z_f) - F(\psi) z_f' \frac{dr_f}{d\psi} \quad (6.102)$$

onde $z'_f = \partial z_f / \partial r_f$.

Através de sucessivas substituições, algumas manipulações algébricas e derivando a equação (6.99) em favor de $\partial r_f / \partial \psi$, pode-se escrever a equação (6.102) em função do ângulo z'_f e curvatura z''_f da frente de choque, como

$$\left(\frac{\partial r}{\partial \psi}\right)_z = \frac{1}{\rho_o D_o r_f} \left[1 + \frac{dF}{dz'_f} z''_f (z - z_f) - F(\psi) z'_f \right] \quad (6.103)$$

Seguindo a que

$$\left(\frac{\partial^2 r}{\partial \psi \partial z}\right) = \frac{dF}{d\psi} = \left(\frac{1}{\rho_o D_o r_f}\right) \frac{dF}{dz'_f} z''_f \quad (6.104)$$

onde dF/dz'_f deve ser determinada de acordo com as relações de choque.

Como observado por Cartwright (2016), uma vez que as equações se parametrizam em função da frente de choque, através de z'_f e z''_f , o ângulo da frente de choque z'_f é conhecido, restando por conhecer apenas a curvatura do choque, z''_f . O método de resolução do sistema de equações diferenciais ao longo de cada linha de fluxo se baseia no método do disparo. Uma vez que a posição (z_f, r_f) com o qual a linha de fluxo cruza a frente de choque é conhecida, se soluciona o problema de contorno entre as condições de choque oblíquo e a condição generalizada Chapman-Jouguet para uma dada velocidade de detonação D_o . Com esta solução, se procede ao cálculo da linha de fluxo imediatamente ao lado, ao variar a posição r_f , tendo em conta a solução e derivadas do choque z_f da solução anterior. A resolução procede para cada linha de fluxo até o momento que se cumpre as condições de contorno na interface entre explosivo e material confinante (ou ar, em caso de detonações não confinadas). Estas condições de contorno se baseiam no ângulo de deflexão das linhas de fluxo, baseadas nas análises de choque polarizado, como será apresentado no capítulo 7.

6.3.6.2 Validação do modelo SSA

A implementação do modelo SSA foi realizada no entorno MATLAB. Com objetivo de comprovar sua correta implementação numérica, comparará-se com os resultados de referência publicados por Watt et al. (2012) para detonações não-confinadas. Para solucionar as equações de fluxo, necessita-se definir uma equação de estado e estabelecer as relações necessárias de choque e demais equações. Neste sentido, seguindo a Watt et al. (2012), Cartwright (2016) e Croft (2017), a equação politrópica definida na seção 4.1 será usada

$$E = \frac{P}{(\gamma - 1)\rho} - Q\lambda \quad (6.105)$$

onde Q é o calor de explosão e γ o coeficiente politrópico, assumido constante $\gamma = 3$. Por outro lado, a forma da taxa de reação vem dada por

$$W = \frac{1}{\tau} (1 - \lambda)^m \left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^n \quad (6.106)$$

onde τ , n e m são os parâmetros ou constantes de reação; a pressão de referência é $P_{ref} = 1$.

As constantes de reação foram as mesmas usadas por Watt et al. (2012), onde m foi fixada em 1/2 para todas as simulações, enquanto n assume 0, 1.0, 1.7 e 2.0. Os valores correspondentes de τ são apresentados da na Tabela 23.

Tabela 23. Parâmetros da taxa de reação (Croft, 2017)

n	0	1	1.7	2
$1/\tau$	0.31434	0.680991	1.17138	1.47839

Inicialmente, como o desenvolvimento dos cálculos apresentados por Watt et al. (2012) não estão direcionados a um explosivo em concreto, as variáveis são normalizadas da seguinte forma

$$D_o = \frac{\tilde{D}_o}{D_{CJ}} \quad \rho = \frac{\tilde{\rho}}{\rho_o}$$

onde a tilde \sim significa quantidades dimensionais.

Ademais, assumindo o critério limite de choque forte, o calor de explosão Q pode ser simplificada à seguinte expressão

$$Q = \frac{1}{2(\gamma^2 - 1)} \quad (6.107)$$

As relações de choque oblíquo podem ser determinadas analiticamente para a equação de estado politrópica. Uma vez que as relações de choque são estabelecidas, seguindo a estratégia definida na seção 2.3, a variação de suas magnitudes ao longo do choque pode ser parametrizada através do ângulo que a normal faz com a direção vertical. Escrevendo-as em função da primeira derivada da frente de choque z'_f , tem-se

$$P_f = \frac{2\rho_o D_o^2}{(\gamma + 1)} \left[\frac{1}{1 + (z'_f)^2} \right] \quad (6.108)$$

$$u_f = -\frac{2D_o}{(\gamma + 1)} \left[\frac{z'_f}{1 + (z'_f)^2} \right] \quad (6.109)$$

$$v_f = -\frac{D_o}{(\gamma + 1)} \left[\frac{\gamma - 1 + (\gamma + 1)(z'_f)^2}{1 + (z'_f)^2} \right] \quad (6.110)$$

estabelecendo um jogo de equações para a pressão e velocidades longitudinais e radiais ao longo de toda frente de choque.

A definição do jogo de velocidades longitudinais e radiais ao longo do choque permite obter a expressão de $F(\psi)$ de forma imediata. Logo, tem-se que

$$F = \frac{u_f}{v_f} = \frac{2z'_f}{\gamma - 1 + (\gamma + 1)(z'_f)^2} \quad (6.111)$$

o que leva a obter

$$\frac{dF}{dz'_f} = 2 \frac{\gamma - 1 - (\gamma + 1)(z'_f)^2}{[\gamma - 1 + (\gamma + 1)(z'_f)^2]^2} \quad (6.112)$$

necessárias para completar os dados necessários para integrar o jogo de equações diferenciais que definem o fluxo reativo.

Adicionalmente, o cálculo da pressão e velocidade do som ao longo de cada linha de fluxo pode ser obtido através

$$P = -\frac{(\gamma - 1)}{2\gamma vr} \left(\frac{\partial r}{\partial \psi} \right)_z^{-1} \left[D_o^2 - \left(1 + \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)_\psi^2 \right) v^2 + 2Q\lambda \right] \quad (6.113)$$

$$c^2 = \frac{(\gamma - 1)}{2} \left[D_o^2 - \left(1 + \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)_\psi^2 \right) v^2 + 2Q\lambda \right] \quad (6.114)$$

onde ambos parâmetros estão relacionados com a linha de fluxo através das derivadas $\partial r/\partial \psi$ e $\partial r/\partial z$.

Uma vez estabelecida as equações necessárias para resolver o sistema de equações diferenciais ao longo de cada linha de fluxo, é possível encontrar uma relação entre uma dada velocidade de detonação e o seu correspondente diâmetro de carga. O método de resolução, pois, se baseia em encontrar o diâmetro correspondente a uma velocidade de detonação aplicando as condições de contorno sônico na borda da carga, dadas pelas análises de choque polarizado, como

$$z'_f = -\left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)^{1/2} \quad (6.115)$$

Em outras palavras, integra-se o sistema de equações a partir do eixo da carga $r = 0$ ao longo do choque até que se cumpra a condição sônica na borda do explosivo. Neste ponto, tem-se que $R = r_f$.

Uma vez que a função que descreve a forma da onda de choque é desconhecida, se adota uma construção da frente de choque em base a sua série de Taylor (Cartwright, 2016), com o ânimo de obter a solução numérica de sua forma. Como a forma da frente de choque é diferenciável em torno ao número real que corresponde ao incremento da direção radial Δr_f , pode-se escrever uma série do tipo

$$z_f^{n+1} = z_f^n + \frac{dz_f^n}{dr_f} \Delta r_f + \frac{1}{2} \frac{d^2 z_f^n}{dr_f^2} \Delta r_f^2 \quad (6.116)$$

onde as derivadas de z_f são conhecidas em cada etapa de cálculo sobre cada uma das linhas de fluxo, considerando que

$$\frac{dz_f^n}{dr_f} = \frac{dz_f^n}{dr_f} + \frac{d^2z_f^n}{dr_f^2} \Delta r_f \quad (6.117)$$

$$r_f^{n+1} = r_f^n + \Delta r_f \quad (6.118)$$

onde, como já exposto, a curvatura z_f'' correspondente ao ponto onde a linha de fluxo intersecta a frente de choque é parte da solução do sistema de equações diferenciais que definem o estado do fluxo reativo.

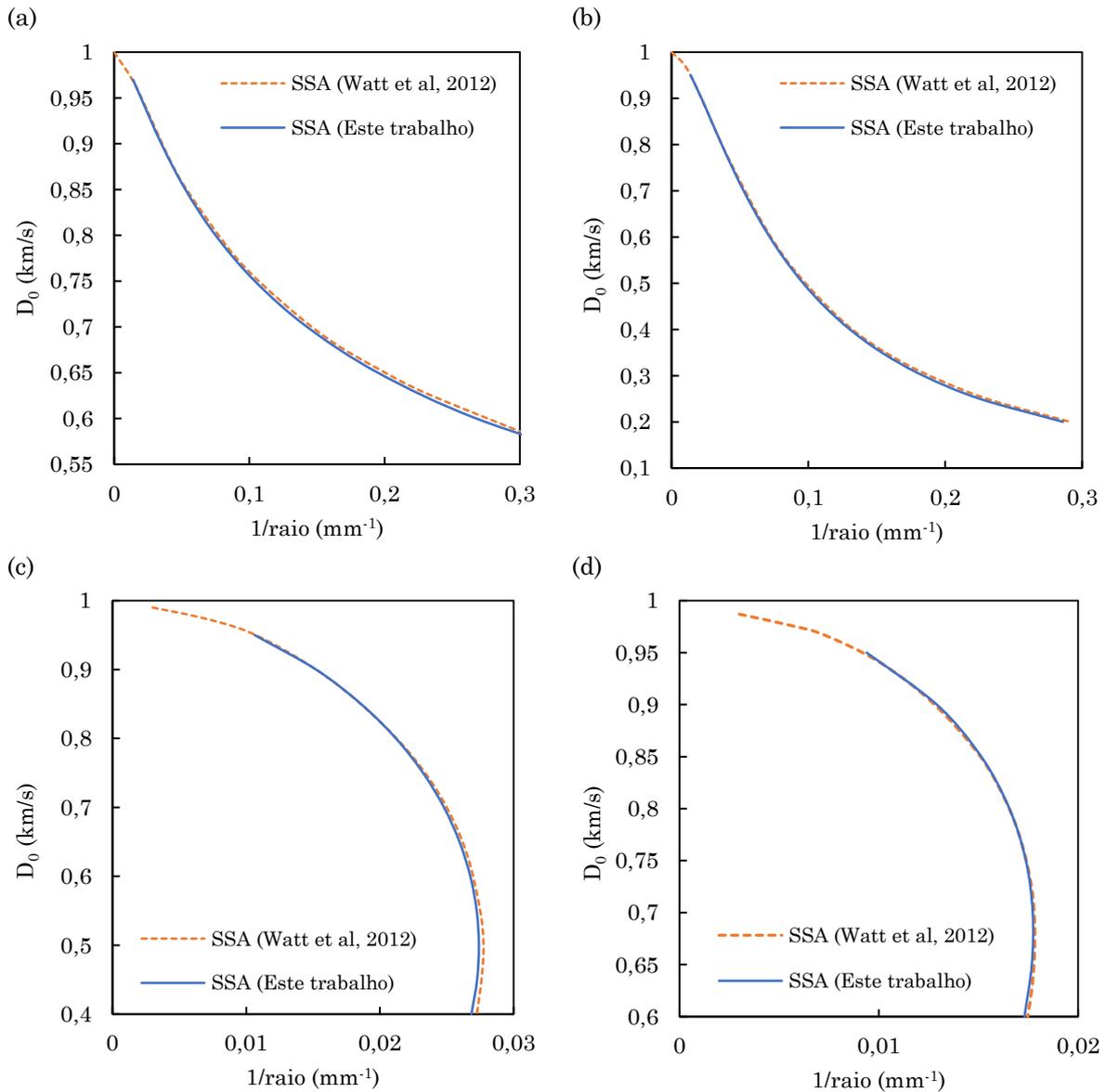


Figura 13: Curvas “efeito-diâmetro” para geometria cilíndrica para $m = 1/2$ e (a) $n = 0$, (b) $n = 1.0$, (c) $n = 1.7$ e (d) $n = 2.0$.

Como se pode apreciar na Figura 13, os resultados obtidos neste trabalho para as distintas combinações de parâmetros da taxa de reação são consistentes com os publicados por Watt et al. (2012). As pequenas diferenças observadas estão

provavelmente relacionadas aos distintos métodos numéricos utilizados na resolução das equações diferenciais, tolerâncias adotadas e passo numérico aplicado. Por outro lado, dificuldades similares aos encontrados por Cartwright (2016) e Croft (2017) também foram observados no presente trabalho. As equações SSA, específicas para o caso de geometria cilíndrica, apresentam uma singularidade quando $r = 0$ – solução axial –, devido a presença de um fator $1/r$. Esta característica requer um tratamento especial, tal como propôs Cartwright (2016) para algum dos fatores

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{1}{r} \left(\frac{\partial r}{\partial z} \right)_\psi = \left(\frac{\partial^2 r}{\partial \psi \partial z} \right) \left(\frac{\partial r}{\partial \psi} \right)_z^{-1} \quad (6.119)$$

Entretanto, Croft (2017) conclui que um maior esforço deve ser dedicado em torno de uma melhora da solução axial.

Outra característica observada se vincula ao passo Δr_f mínimo necessário para obter uma consistente convergência do raio da carga explosiva. Para um dado diâmetro, intervalos pequenos de Δr_f correspondem a uma grande quantidade de linhas de fluxo, acarretando um aumento considerável no tempo de resolução do problema. Por outro lado, valores demasiado grandes, não são capazes de capturar os diâmetros correspondentes ao problema de forma apropriada. Em suma, a eleição de Δr_f deve considerar uma eficiente convergência e uma aceitável performance numérica quanto ao tempo de resolução do problema. Com o fim de ilustrar o efeito da eleição do passo Δr_f , e conseqüentemente do número de linhas de fluxo resultantes, se compara a estrutura da zona de condução da detonação DDZ para três passos distintos. Os resultados podem ser apreciados na Figura 14. Este parâmetro deve ser escolhido buscando a máxima eficiência computacional em termos de convergência e custo computacional.

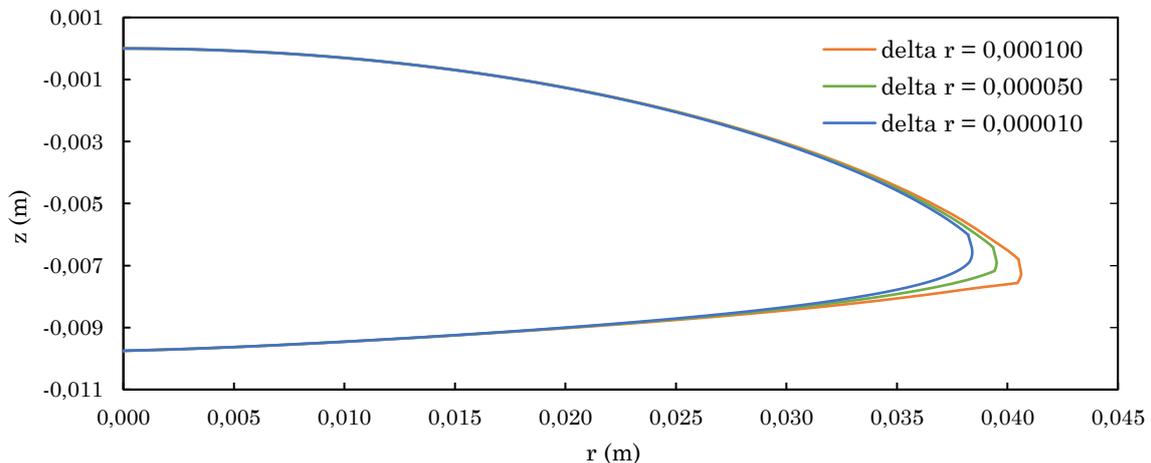


Figura 14: Efeito da eleição do passo Δr_f na convergência na definição do diâmetro da carga e conseqüentemente na forma da DDZ.

6.4 Simulação Numérica Direta (DNS)

Simulações numéricas diretas se referem àquelas soluções exatas e completas do problema de fluidos dinâmicos com reação, imposto pelo conjunto de equações diferenciais de Euler. Estas soluções são de grande valor uma vez que representam

um *benchmark* para comparar modelos aproximados do problema, como aquelas do fluxo levemente divergentes ou SSA. Assim, grande parte das validações impostas ao modelo desenvolvido nesta tese (Q1D EA) se realizarão contra soluções numéricas diretas resultantes de distintos explosivos, publicados por distintos autores/investigadores.

Tal como exposto por Croft (2017), a solução do problema requer a consideração de vários fatores, tais como a escala da simulação (diâmetro e longitude da carga) e a fineza da malha numérica aplicada na zona de condução da detonação, entre outros. Basicamente, quando se propõe simular o efeito-diâmetro de um determinado explosivo, o domínio numérico deve ser extenso o suficiente para capturar tanto a borda da carga como o estado estacionário da detonação, ou seja, deve-se permitir que a solução se desenvolva até que a velocidade de detonação se estacione. Por outro lado, a malha numérica aplicada na zona de condução deve ser a mais fina possível, para permitir uma mais precisa captura das propriedades físicas do problema. Como consequência destas necessidades, se encontra o inevitável aumento da demanda computacional para a resolução do problema, tornando-o, na maioria dos casos, uma ferramenta mais acadêmica que prática. É considerado um método de “solução exata”, provendo informações de grande valor comparativo para soluções ou análises mais aproximadas do problema (Braithwaite et al., 2010).

Distintas estratégias foram desenvolvidas nos últimos anos com o fim de obter soluções numéricas eficientes. Muitas delas se detêm em refinar a malha numérica de forma adaptativa na zona de condução da detonação – região de interesse – e manter malhas grandes em regiões onde a solução apresentam suaves variações. Este tipo de tratamento permite aumentar consideravelmente a eficiência computacional do problema sem penalizar a qualidade da solução. Uma das formas de traçar ou capturar a zona de condução da detonação se baseia no cálculo dos gradientes das variáveis de fluxo do problema a fim de identificar aquelas que sofrem mudanças mais rapidamente que outras. A longitude da carga deve ser estabelecida de tal forma que a propagação da onda de choque, e conseqüentemente as propriedades da zona de condução da detonação, se tornem independentes do tempo, ou seja, que se obtenham seu estado estacionário (Sharpe & Braithwaite, 2005).

7 Efeito do Confinamento

O principal propósito de uma detonação em desmonte de rochas é prover a energia necessária para dirigir os processos de fragmentação e movimentação da pilha de escombros de forma segura, eficiente e econômica. Esses processos são intrincados e envolve complexas interações entre a estrutura da detonação e o meio confinante. Quantificar esses efeitos é uma tarefa complexa, uma vez que se trata de um fenômeno acoplado onde tanto o explosivo como o material confinante exercem uma influência na resposta dinâmica um do outro. Neste sentido, o perfil de pressões geradas durante a detonação de um explosivo causa o movimento lateral do material confinante, fazendo-o se comportar como um fluido na região imediatamente próxima ao explosivo, e eventualmente sua falha. Por outro lado, as propriedades do confinamento exercido sobre a carga explosiva durante o processo de detonação desenvolvem um papel fundamental na conformação da estrutura da zona de condução da detonação. Em moldes mais simplificados, a incorporação do efeito do confinamento exercido por materiais rochosos requer informações constitutivas sobre o material, tais como os parâmetros da Hugoniot e propriedades elásticas da rocha, e geometria do problema.

Neste capítulo, portanto, revisar-se-á os principais conceitos que envolvem os tipos ou classificações de interações entre explosivo e o material confinante assim como a descrição dos métodos analíticos e empíricos que descrevem seus comportamentos, e que são frequentemente usados no modelamento não-ideal de detonações confinadas.

7.1 Classificação ou Graus de Confinamento

A classificação dos principais tipos de interações entre explosivos e materiais de confinamento estão extensamente debatidos na comunidade científica (Aslam & Bdzil, 2002; Sharpe & Bdzil, 2006; Sharpe, et al., 2009; Short & Quirk, 2018; Croft, 2017; Esen, et al., 2005; Souers, et al., 2004). Em geral, o grau de confinamento se determina em relação às propriedades do explosivo e meio confinante, normalmente associados ao grau de impedância entre ambos materiais.

No presente trabalho, adota-se a classificação relativa à razão entre as velocidades de detonação do explosivo e acústica do material confinante, D/C_o , uma vez

que importantes propriedades do fenômeno se derivam como consequência do acoplamento entre ambos materiais. Segundo este critério, quando a razão $D/C_o > 1$, tem-se a clássica situação onde a onda de choque no explosivo deriva uma onda de choque oblíqua no material confinante, resultando em um fluxo supersônico no explosivo e subsônico no material inerte. Por outro lado, quando a velocidade acústica do material confinante é superior à velocidade de detonação, $D/C_o < 1$, aquela se propaga através do material confinante à frente do choque no explosivo, pre-comprimindo uma porção do explosivo intacto imediatamente a frente da onda de detonação. Neste caso, não há formação de onda de choque no material confinante, o que caracteriza um estado de fluxo supersônico no material inerte. O caso transônico, onde a velocidade acústica do material confinante é similar ao da detonação, $D/C_o \approx 1$, requer soluções não-estacionárias devido à complexidade e não-linearidade do fenômeno acoplado. Entretanto, investigações mostram que à medida que a velocidade de detonação se aproxima da velocidade acústica do inerte, se incrementa o efeito do confinamento na detonação ao perceber um decremento no ângulo de deflexão entra ambos materiais (Sharpe & Bdzil, 2006).

Outras caracterizações podem ser aplicadas, tais como as propostas por Sharpe, et al. (2009) ou Croft (2017). O primeiro se baseia inteiramente nas interações dos diagramas de choque polarizados resultantes do explosivo e material inerte. Destas relações, resultam dois grandes grupos com dois subgrupos cada um. O primeiro grupo inclui aquelas situações em que a intercessão entre os diagramas ocorre na região subsônica do explosivo, podendo, entretanto, gerar um fluxo supersônico ou subsônico no material inerte. Por outro lado, o segundo grupo reúne aquelas situações em que a intercessão entre os diagramas ocorre na região supersônica do explosivo ou quando não há interseção. Em função destas relações, Croft (2017) sumariza estas interações em termos de confinamento forte, rígido, não-estacionário, finito (material confinante de espessura finita) e frágil ou não-confinado.

7.2 Análise de Choque Polarizado

Uma das estratégias mais comuns – pelo menos como uma primeira aproximação – no estudo das interações entre o explosivo e o material confinante se baseia na teoria do choque polarizado. Trata-se, pois, de relacionar a pressão gerada pela passagem do choque com o ângulo de deflexão sofrido pela interface entre ambos materiais, parametrizada pelo ângulo do choque. Normalmente se apresenta em forma de um diagrama gráfico, onde se apresentam os estados de choque polarizado entre os materiais envolvidos no estudo, como exemplificado na Figura 15. Esta análise está baseada na solução de ondas bidimensionais estacionárias admitidas na vizinhança do ponto de interseção comum entre ambos materiais (Bdzil & Stewart, 2012). Assume, portanto, que tanto o choque como a linha de fluxo são localmente lineares na região próxima a interseção de ambos (Short & Quirk, 2018). Assim, pois, uma vez definida a equação de estado, se permite estruturar uma série de equações capazes de descrever o comportamento de um choque oblíquo na interface entre dois materiais.

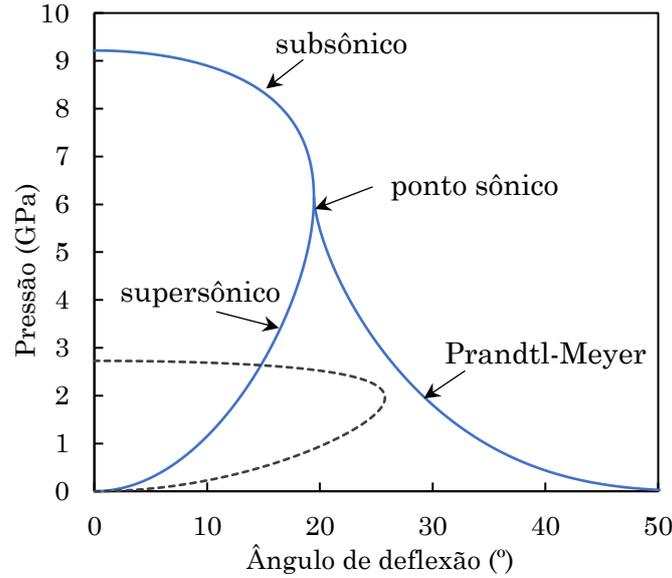


Figura 15: Exemplo de um diagrama de choque polarizado. A linha contínua representa o explosivo enquanto a linha tracejada, o material inerte.

Em um choque oblíquo, com ângulo ω entre a direção normal da frente de choque e a interface do material não-perturbado, o fluxo imediatamente posterior ao choque, para uma velocidade de detonação D_o , é descrita pelo seguinte jogo de equações

$$u_n = D_o \sin(\omega) \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right) \quad (7.1)$$

$$P = \rho_o D_o^2 \sin^2(\omega) \left(1 - \frac{\rho_o}{\rho}\right) \quad (7.2)$$

$$E - E_o + \frac{1}{2}P \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_o}\right) = 0 \quad (7.3)$$

onde u_n é a velocidade do fluxo normal ao choque e E é a energia definida pela equação de estado elegida para descrever o explosivo ou material confinante. Logo, ao considerar o caráter oblíquo da incidência da frente de choque, as velocidades nas direções u e v podem ser calculadas através

$$u = u_n \sin(\omega), \quad v = u_n \cos(\omega) \quad (7.4)$$

onde u_n é a velocidade de partícula normal.

Logo, uma vez conhecida a velocidade de fase D_o e as correspondentes velocidades nas direções u e v , pode-se estimar o ângulo de deflexão através

$$\tan(\theta) = \frac{v}{D_o - u} \quad (7.5)$$

onde θ é o ângulo de deflexão. Ao substituir os valores de u e v pelas equações (7.1), tem-se

$$\theta = \tan^{-1} \frac{u_n \cos(\omega)}{D_o - u_n \sin(\omega)} \quad (7.6)$$

onde a forma de u_n é dependente da equação de estado adotada.

No caso de um explosivo, a equação de estado deve ser capaz de descrever suas propriedades termodinâmicas de mais interesse. Dada sua simplicidade algébrica, a EOS mais comumente usada é politrópica não-reativa (uma vez que não há reação na frente de choque, tem-se que $\lambda = 0$). Ainda que outras equações de estado possam ser usadas, neste trabalho se adota a EOS politrópica e politrópica quadrática. Logo, a equação (4.1) pode ser escrita como

$$E = \frac{P}{(\gamma - 1)\rho} \quad (7.7)$$

onde ρ é a densidade, γ é o coeficiente politrópico ou a expansão quadrática, e P a pressão.

Ao substituir u_n pela equação (7.1), usando a relação entre coeficiente politrópico e volumes específicos, se obtém facilmente a seguinte equação para o ângulo de deflexão

$$\theta = \tan^{-1} \frac{2 \cos(\omega) \sin(\omega)}{\gamma + 1 - 2 \sin^2(\omega)} \quad (7.8)$$

que em conjunto com a equação (7.2) permite obter o diagrama de choque polarizado do explosivo.

Quando a interação ocorre com materiais inertes de baixa impedância, uma onda de rarefação é refletida justo atrás da onda de choque (Bdzil & Stewart, 2012). Nestas situações, a possível solução se encontra ao assumir a existência de ondas de rarefação em abanico, conhecidas como Prandtl-Meyer (PM). Neste caso, assumindo que o choque é reto, a taxa de reação é congelada e a dependência do tempo suprimida (Bdzil & Stewart, 2012), pode-se obter um jogo de equações para determinar a expansão Prandtl-Meyer. Assim, para a EOS politrópica, tem-se

$$U_r = -D_o \cos \left(- \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)^{1/2} \phi + K_1 \right) \quad (7.9)$$

$$U_\phi = -D_o \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)^{1/2} \sin \left(- \left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} \right)^{1/2} \phi + K_1 \right) \quad (7.10)$$

onde U_r e U_ϕ são velocidades em coordenadas polares. Logo, o ângulo de deflexão vem dado por

$$\theta_M = \tan^{-1} \frac{\left(\sin(\omega) \frac{2D_{CJ}}{\gamma+1} - D_o \right) U_r - \cos(\omega) \frac{2D_{CJ}}{\gamma+1} U_\phi}{\cos(\omega) \frac{2D_{CJ}}{\gamma+1} U_r + \left(\sin(\omega) \frac{2D_{CJ}}{\gamma+1} - D_o \right) U_\phi} \quad (7.11)$$

onde $D_o = D_{CJ} / \sin(\omega)$ e

$$K_1 = \left(\frac{\gamma-1}{\gamma+1} \right)^{1/2} \phi + \arcsin \left[\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)^{1/2} \frac{c_1}{D_o} \right] \quad (7.12)$$

onde c_1 é a velocidade sônica do material. Detalhes das derivações destas equações podem ser consultadas em Bdzil & Stewart (2012).

Uma vez que a expansão Prandtl-Meyer é isentrópica, pode-se assumir que a variação da pressão ao longo da onda de rarefação é dada por

$$P_{PM} = P_1 \left(\frac{U_\phi^2}{c_1^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} \quad (7.13)$$

onde normalmente P_1 é a pressão no lócus sônico.

Por outro lado, a EOS Mie-Gruneisen – combinada com a equação de Hugoniot linear $u_s = C_o + s u_n$, onde se relacionam a velocidade do choque u_s em função da velocidade de partícula u_n –, é normalmente usada para descrever o comportamento dinâmico do material inerte. Assim, a energia interna vem dada por

$$E(P, \rho) = E_{ref}(\rho) + \frac{1}{\rho \Gamma_n} [P - P_{ref}(\rho)] \quad (7.14)$$

onde P_{ref} e E_{ref} são funções de referência conhecidas, Γ_n é o coeficiente de Gruneisen, C_o é a velocidade do som na pressão ambiente e s é a inclinação da curva du_s/du_n .

Logo, tendo em conta a Hugoniot linear, as seguintes expressões podem ser derivadas para a pressão P_{in} e ângulo de deflexão θ_{in} do material inerte, ao combinar as equações (7.1), (7.2) e (7.6) com a equação de Hugoniot linear

$$P_{in} = \rho_{in} D_o \sin(\omega) \frac{1}{s} (u_s - C_o) \quad (7.15)$$

$$\theta_{in} = \tan^{-1} \frac{\cos(\omega) \frac{1}{s} (u_s - C_o)}{D_o - \sin(\omega) \frac{1}{s} (u_s - C_o)} \quad (7.16)$$

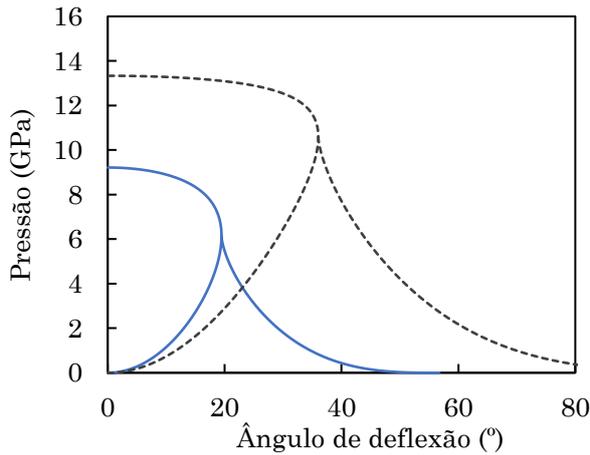
onde o subíndice *in* se refere ao material inerte.

Assim, o diagrama de choque polarizado pode ser construído ao representar de forma gráfica a variação P e θ em função de ω , onde $0 \leq \omega \leq 90^\circ$. As possíveis interseções (pontos comuns) entre os diagramas representam as possíveis soluções do problema entre o explosivo e o material inerte, no que se refere às pressões e deflexões da interface entre os materiais.

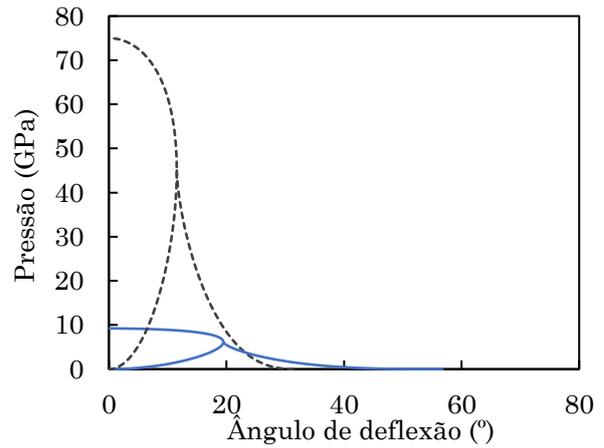
A Figura 16 apresenta algumas das possíveis interações entre explosivo e material inerte. Neste exemplo, assume-se um explosivo com velocidade $D_o = 4800$ m/s e $\gamma = 3$ e se estuda suas possíveis interações com distintos tipos de materiais confinantes. O primeiro caso, ilustrando as situações de confinamento débil e forte, se representa nas figuras (a) e (b). No caso do confinamento débil, se observa que a única intersecção entre o diagrama do explosivo e material inerte ocorre durante a expansão Prandtl-Meyer do explosivo. Por outro lado, o caso de confinamento forte indica que a intersecção ocorre no rango subsônico do explosivo, caracterizando o caso mais típico de confinamento. Um segundo grupo de situações – onde se obtêm múltiplos pontos de intersecção – se apresentam através das figuras (c) e (d). A figura (c) representa o caso com duas intersecções; uma no rango subsônico do explosivo e outra durante sua expansão Prandtl-Meyer. Neste caso, a solução mais provável do problema acoplado ocorre no rango subsônico do explosivo. Por outro lado, a figura (d) apresenta o caso com três pontos de intersecção. Nesta situação, a solução mais provável ocorre na intersecção do rango supersônico do explosivo, acompanhado por duas possíveis – mas não prováveis – soluções durante a expansão Prandtl-Meyer do explosivo. Estas duas soluções intersectam os rangos supersônicos e subsônicos do material inerte. O último caso, representado pelas figuras (e) e (f) apresentam situações de intersecção supersônica no explosivo e aquelas sem solução aparente. O segundo caso apresenta uma solução quando a expansão Prandtl-Meyer no material confinante intersecta o rango supersônico do explosivo. Entretanto, esta solução não é trivial e requer um estudo mais aprofundado, não sendo possível determinar a solução através do método de choque polarizado.

Esta técnica é comumente usada para determinar as condições de contorno na borda de uma carga explosiva. Um dos interesses em conhecer o comportamento dinâmico na interface entre os materiais, para umas dadas condições iniciais de cálculo, é a capacidade de calcular o diâmetro da carga. Neste sentido, uma vez que a forma da frente de choque se supõe conhecida – e por suposto, os ângulos de choque normais e as deflexões sofridas por cada linha de fluxo ao longo do choque –, poder-se-ia encontrar o raio da carga correspondente a uma dada velocidade de detonação ao conhecer a posição correspondente à deflexão calculada pelos diagramas de choque polarizado. Esta é a estratégia usada em outros modelos não-ideais tais como Q1D DSD (Braithwaite & Sharpe, 2013) e SSA (Watt, et al., 2012; Cartwright, 2016; Croft, 2017), por exemplo.

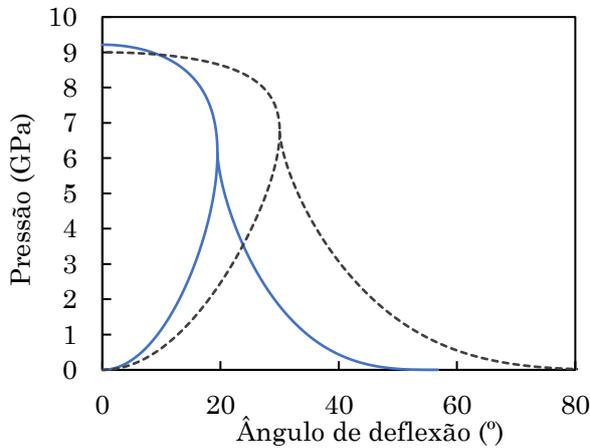
Ao contrário das detonações não-confinadas, em que a deflexão na borda do explosivo é exatamente sônica, as detonações confinadas apresentam deflexões consideravelmente menores devido ao efeito confinante do material inerte. Para os casos de forte confinamento, o ponto que define o estado de deflexão entre a frente de choque da detonação e o material confinante se define como a intercessão entre a região subsônica do explosivo com a supersônica do material confinante (Croft, 2017). Assim, para uma dada forma da frente de choque confinada, pode-se encontrar a posição r correspondente à distância radial onde o ângulo de deflexão sofrida pelas linhas de fluxo em um determinado ponto da frente de choque é exatamente igual ao ângulo de deflexão obtida pela a análise de choque polarizado.



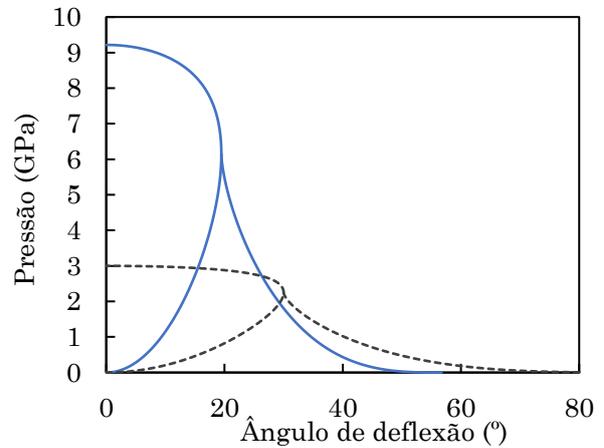
(a) Confinamento débil. A intersecção ocorre somente na expansão Prandtl-Meyer do explosivo.



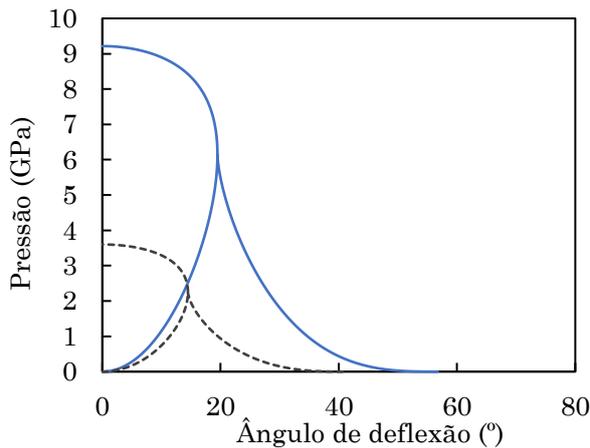
(b) Confinamento forte. A intersecção mais provável ocorre no rango subsônico do explosivo.



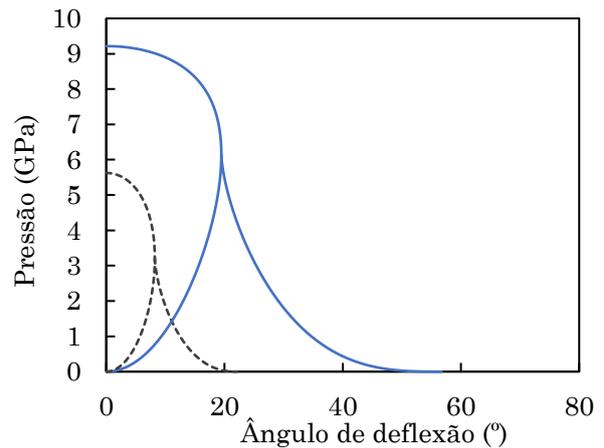
(c) Existência de duas intersecções. O mais provável ocorre no rango subsônico do explosivo.



(d) Existência de três intersecções. O mais provável ocorre no rango supersônico do explosivo.



(e) A intersecção ocorre no rango supersônico do explosivo.



(f) Aparente inexistência de intersecções. Único ponto ocorre entre a expansão Prandtl-Meyer do material inerte.

Figura 16: Distintos comportamentos entre explosivo e material inerte segundo o modelo de choque polarizado.

7.3 Efeito do confinamento

Entretanto, à falta de uma solução analítica para descrever o efeito do confinamento no raio de curvatura da frente de detonação (Esen, 2008), Braithwaite (2003) propõe a seguinte relação

$$\frac{R_{sc}}{R_{su}} = 1 + \frac{\rho_r C_p}{\rho_o D_c} \quad (7.17)$$

onde R_{sc} e R_{su} são os raios de curvatura de uma detonação confinada e não-confinada, respectivamente; C_p e D_c são as velocidades sísmica da rocha e de detonação confinada do explosivo, respectivamente; ρ_r e ρ_o são as densidades da rocha e explosivo, respetivamente.

Por outro lado, sabe-se que a espessura do material confinante é igualmente importante sobre a conformação do raio de curvatura e conseqüente impacto na velocidade de detonação. Assim, propõe-se uma ampliação da expressão proposta por Braithwaite ao incluir a espessura δ do material confinante ao explosivo. Logo, a forma geral seria dada por

$$\frac{R_{sc}}{R_{su}} = 1 + \frac{\rho_r C_p}{\rho_o D_c} f(\delta) \quad (7.18)$$

onde os limites de tal equação deve corresponder ao comportamento esperado quando a espessura do material inerte confinante é zero, onde $R_{sc}/R_{su} = 1$ e quando esse é suficientemente grande em relação às dimensões da carga, assumindo a forma proposta por Braithwaite, $R_{sc}/R_{su} = 1 + (\rho_r C_p)/(\rho_o D_c)$. Por outro lado, existe uma espessura mínima δ_{ct} , chamada de espessura crítica, a partir do qual não se observa uma maior influência da espessura do material confinante. Tal espessura é definida como a metade da longitude entre a frente de choque e o lócus sônico, ou seja, longitude da zona de reação x_{CJ} (Sellers, 2007).

Esen (2004, 2008), por sua vez, adota uma estratégia baseada em um ajuste estatístico do efeito do confinamento para determinar a velocidade de detonação confinada em seu modelo não-ideal de detonação, DeNE. Dentro do marco de um projeto de estudo e desenvolvimento de explosivos e técnicas de desmonte realizados na Turquia por Bilgin & Esen (1999), uma grande quantidade de medidas experimentais de velocidades de detonação confinadas e não-confinadas foram realizadas. Em base a este estudo, Esen (2008) desenvolveu um modelo empírico que relacionasse propriedades elásticas do material confinante e características não-confinadas da detonação, para um mesmo diâmetro, descrito como

$$\frac{D_c}{D_u} = 1 + \left(\frac{D_{CJ} - D_u}{D_{CJ}} \right) \left(\frac{M}{1 + aM^b} \right) \quad (7.19)$$

sendo

$$M = \frac{\rho_r C_p}{\rho_o D_u} \quad (7.20)$$

onde a e b são constantes, assumindo os valores de 4,563 e 0,688 (Esen, 2008); D_c , D_u e D_{CJ} são as velocidades de detonação confinadas, não-confinadas e ideal, respectivamente; ρ_r e ρ_o são as densidades da rocha e explosivo; e C_p é a velocidade da Onda-P da rocha intacta.

Para aplicar este modelo, é necessário conhecer a velocidade de detonação não-confinada para um dado diâmetro. Esta informação pode ser obtida através de ensaios experimentais ou estimado através de cálculos não-ideais de detonação. A velocidade de detonação ideal é normalmente calculada através de códigos termodinâmicos, tais como o W-DETCOM (Sanchidrián, 1986; Sanchidrián & López, 1992) ou ATLAS-DET. Assim, uma vez que se conhece a velocidade de detonação não-confinada, é possível obter a velocidade de detonação confinada correspondente ao diâmetro em questão, submetido a um grau de confinamento M . Como esperado, para o caso não-confinado $M = 0$ e, conseqüentemente, $D_c = D_u$. Note que a velocidade de detonação experimental nunca poderá ser superior a velocidade de detonação ideal.

7.4 Interação Explosivo-Rocha

A detonação de uma carga explosiva proporciona, em um intervalo muito curto de tempo, a liberação de uma grande quantidade de energia; uma poderosa onda de choque compressiva é transmitida ao maciço rochoso circundante seguida por uma expansão de gases tremendamente violenta. Ainda que grande parte da energia desprendida na detonação se perde em trabalho não-efetivo, a parcela efetiva resultante – estimada por Hagan (1979) como um 15% da energia total gerada no desmonte – se concentra na ação conjunta de duas fases distintas: (i) fase dinâmica, dominada pela ação das ondas de choque; e (ii) fase semi-estática, dominada pela ação dos gases da expansão gasosa no maciço rochoso (Langefors, 1963; Dinis da Gama, 1971; Coaters, et al., 1973; Rolim, 2006).

Durante a fase dinâmica, as altas pressões geradas durante a detonação da coluna de explosivo são transmitidas à rocha através das ondas de choque. Estas ondas se propagam radialmente pelo maciço rochoso através de pulsos de compressão concêntricos, que se atenuam à medida que se afastam do centro de carga; eventualmente atingem a face-livre, planos de fratura ou meios com propriedades elásticas distintas, em que as impedâncias características de cada meio determinam o regime de transmissão e reflexão das ondas de choque. O grau da energia transmitida à rocha é dominado pelas relações de impedância entre os meios explosivo e rochoso.

Após a passagem das ondas de choque, o estado dinâmico em que a rocha foi submetida recobra seu estado quase-estático; ou seja, as propriedades estáticas do maciço começam a se manifestar de maneira mais efetiva devido ao surgimento de um campo semi-estático de tensões correspondente às pressões dos gases nas paredes do furo (Whittaker et. al, 1992). Como antes da detonação o material explosivo se encontra confinado em um volume limitado pelo furo, a rápida expansão dos gases de detonação – a volumes muito superiores ao seu confinamento –, propicia sua violenta infiltração através das fraturas, em ação de cunha, separando o maciço rochoso em diversos fragmentos ou blocos de rocha. Em consequência, devido ao sistema termodinamicamente instável provocado, o equilíbrio da

sobrecarga energética presente no interior das fraturas direciona os gases à direção de menor resistência, normalmente à atmosfera.

7.5 Modelo de Repartição de Energia

Um modelo de repartição de energia pode ser estabelecido ao representar a expansão isentrópica em termos da pressão e volume específico, ao superpor as interações explosivo-rocha descritas por Lownds (1986, 1991) e Udy & Lownds (1990). Tal modelo assume que a rocha se comporta de forma elástica e que a detonação na rocha é um fenômeno adiabático. Este modelo é normalmente representado em forma de um diagrama onde se permite comparar a performance de diferentes explosivos em diferentes condições de confinamento e materiais rochosos.

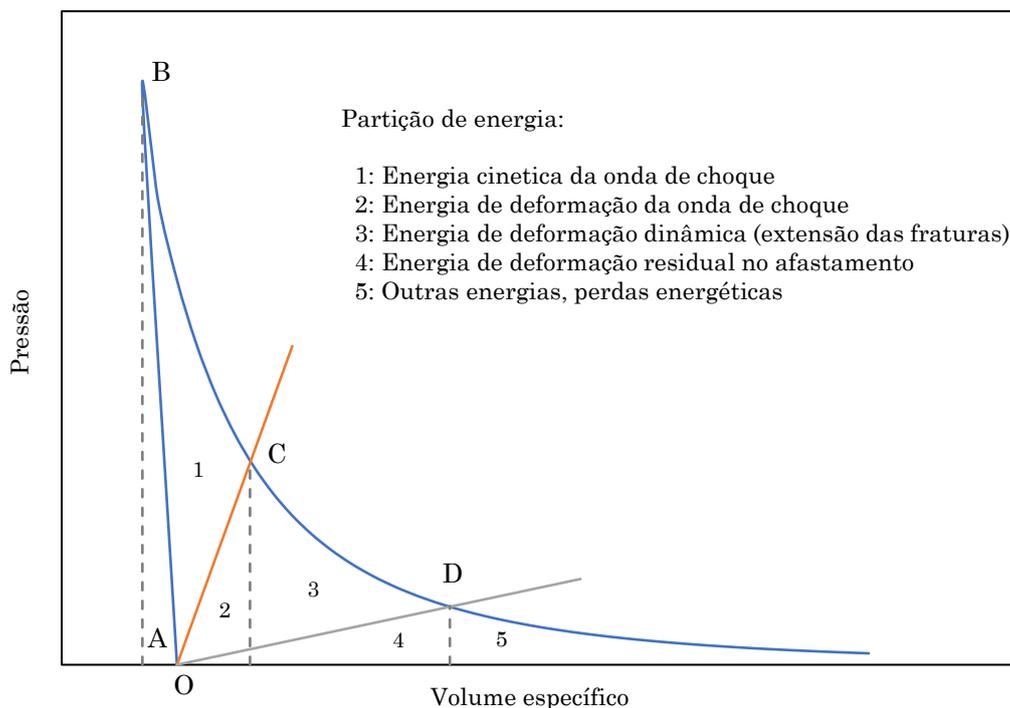


Figura 17: Partição de energia em desmonte de rochas com explosivos (baseado em Udy & Lownds, 1990; Mortazavi, 1999)

O diagrama de repartição de energia de Lownds proporciona um entendimento simplificado, mas ao mesmo tempo poderoso sobre os fenômenos dinâmicos e semi-estáticos que caracterizam a detonação de uma carga explosiva em meios rochosos. O início do processo de detonação, ou da fase dinâmica, se origina no ponto A, com a frente de detonação propagando-se através da coluna do explosivo. No ponto B, a coluna de explosivo está completamente reagida, atingindo o estado de detonação estacionário do explosivo. Os produtos de reação gerados como resultado da detonação, majoritariamente gasosos, atuam nas paredes do furo à altíssimas temperaturas e pressões. Assim, um campo de tensões compressivas é gerado no meio circundante, originando a propagação de ondas de tensões através do meio rochoso. A porção da energia gerada até este estágio é consumida na geração das zonas triturada e fraturada, e também na reflexão de ondas em distintos meios,

planos de fratura ou faces livres. Durante a ação dinâmica produzida pelas ondas de choque, as propriedades da rocha mudam localmente resultando no aumento do volume do furo, definido pelo ponto C. Segundo Ugy & Lownds (1990), o maciço rochoso se encontra em um estado de equilíbrio com as tensões induzidas pela ação das ondas de choque. No ponto C, o furo se encontra expandido e após a zona triturada, ainda que o material esteja intacto, está sob altas tensões internas.

Explorando a geometria cilíndrica do fenômeno, pode-se relacionar a pressão interna P necessária para deformar o raio R a um valor de ΔR em furo cilíndrico através da seguinte expressão (Timoshenko & Goodier, 1951)

$$P = \frac{E_r}{(1 + \nu_r)} \frac{\Delta R}{R} \quad (7.21)$$

onde E_r é o módulo de elasticidade e ν_r é o coeficiente de Poisson do material inerte. Esta equação permite estabelecer uma relação de proporção entre a pressão e a capacidade de deformação elástica.

A capacidade de deformação elástica sofrida pelo material inerte, quando submetida a uma pressão P , permite estimar a expansão das paredes do furo devido à ação dos gases atuantes em seu interior, deformando suas paredes enquanto a pressão se atenua. No momento em que os gases em expansão se equilibram com o estado de deformação do furo, se atinge uma condição de equilíbrio conhecido como “furo em equilíbrio” (Hustrulid, 1999). Assim, o aumento volumétrico sofrido pelo furo pode ser estimado a partir da seguinte equação

$$V_{eq} = \pi R^2 \left[1 + P_{eq} \left(\frac{1 + \nu_r}{E_r} \right) \right]^2 Lc \quad (7.22)$$

onde V_{eq} é o volume de equilíbrio; R o raio do furo; P_{eq} é a pressão de equilíbrio; Lc é a longitude de carga. Por sua vez, a pressão de equilíbrio é calculada em conjunto com as curvas isentrópicas de pressão, durante o processo de expansão adiabática dos gases. Muitas vezes, essa pressão de equilíbrio é chamada de pressão de furo, estimada de forma aproximada como a metade da pressão de detonação do explosivo.

Após o ponto C, a energia associada aos produtos de detonação está totalmente mobilizada e a rocha não resiste ao intenso processo de fragmentação induzido. Segundo Lownds (1991), o material na frente do furo só começa a se mover quando as fraturas originadas no furo alcançam a face livre, ou depois que os gases pressurizam as fraturas criadas na fase dinâmica ou aquelas fraturas naturais pré-existentes e estas alcançam a face livre, ou ambos fenômenos. Os processos de fragmentação e expansão que ocorrem entre os pontos C e D estão associadas à fase semi-estática, onde ocorre o processo de pressurização dos gases e a liberação da energia de deformação armazenada no maciço pelas ondas de tensões e gases. As ações dinâmicas induzidas pelas ondas de choque são responsáveis por acionar uma sequência de complexos mecanismos de fraturamento ao redor do furo. Devido às altas pressões e temperaturas geradas pela detonação, uma porção do material confinante se vê subitamente em um estado de tensões superiores à sua resistência à compressão, iniciando o processo de fraturamento da rocha.

O ponto D representa a pressão atuante no momento do escape das pressões para a atmosfera. Neste ponto, a rocha está com sua capacidade de armazenar energia muito deteriorada devido ao seu processo de fragmentação. As pressões exercidas pelos gases em expansão deformam a massa de material confinante, gerando um campo de tensões compressivas que depende tanto do módulo volumétrico K_B como da pressão P , tal que

$$K_B = -V \frac{\partial P}{\partial V} \quad (7.23)$$

onde V é o volume. Assim, o volume ocupado pelos gases em expansão dentro da rede de fraturamento pode ser determinado pela seguinte equação

$$V_{cr} = V_R \left(1 - \frac{P_{cr}}{K_B} \right) \quad (7.24)$$

onde V_{cr} volume ocupado pelos gases nas fraturas, P_{cr} é a pressão atuante nas fraturas, V_R é o volume de rocha submetido aos esforços compressivos. Portanto, ao assumir que a rocha se comporta como um material elástico isotrópico, o módulo volumétrico pode ser estimado como

$$K_B = \frac{E_r}{3(1 - 2\nu_r)}$$

que combinada com a equação (7.24), permite escrever que

$$V_{cr} = V_R \left[1 - 3 \left(\frac{1 - 2\nu_r}{E_r} \right) P_{cr} \right] \quad (7.25)$$

Uma vez que ocorre uma redução das pressões no interior do furo, este começa a retornar ao seu volume original (Hustrulid, 1999). Assim, o volume total ocupado pelos gases até a iminência do movimento do material, pode ser estimada como

$$V_{esc} = V_{eq} + V_{cr} \quad (7.26)$$

onde V_{esc} é o volume ocupado pelos gases de detonação até o momento de escape à atmosfera ou estado de equilíbrio mecânico-elástico com a rocha. As pressões atuantes, tal como no caso da pressão de equilíbrio, são calculadas em conjunto com as curvas isentrópicas de pressão, durante a expansão adiabática dos gases. Esta pressão é conhecida como pressão de corte.

A pressão de corte está associada com a capacidade que um determinado explosivo tem de gerar trabalho efetivo quando submetido a umas determinadas condições de confinamento. Considerando a imensa variabilidade que pode significar a combinação entre distintos tipos de explosivos e condições de confinamento, tem-se adotado o valor de 100MPa como referência, ainda que também se

consideram as expansões de $10v_0$ e $20v_0$ (Persson, et al., 1994; Lopez, 2003). Entretanto, o método baseado no conceito de repartição de energia de Lownds permite levar em consideração uma grande parte dos aspectos que influenciam o fenômeno. Como se pode apreciar na Tabela 24, as pressões de corte podem ser bastante distintas dependendo do tipo de confinamento imposto ao explosivo.

Tabela 24. Pressões de corte para distintos tipos de rocha (Lownds, 1984; Hustrulid, 1999)

Tipo de Rocha	Módulo de Young (GPa)	Pressão de Corte (MPa)
Muito branda	5	40
Branda	15	73
Média	50	140
Dura	140	240

A partir do ponto D, a energia restante se manifesta em forma de movimento, calor, ruído, ventilação de gases e projeções dos materiais detonados. Esse último grupo, pois, representa a porção de energia não-efetiva, devido a sua incapacidade de realizar trabalho.

O modelo de partição de energia proposto por Ugy & Lownds (1990), permite agrupar a energia liberada durante o processo de detonação e expansão isentrópica dos gases em dois tipos principais, a energia de choque e energia de gás – ou *heave*, movimento ou arremesso (Sheahan & Minchinton, 1988). A energia de choque total se define como a soma das regiões cinéticas e de deformação, identificados como 1 e 2, na Figura 17. Nesta mesma figura, define-se como energia de gás a soma das regiões 3 e 4, ou seja, a porção de energia que atua durante a expansão dos produtos da detonação no interior da rede de fraturas do maciço rochoso. Esse mecanismo de partição energética, ainda que simplificado, permite explicar fenômenos de grande importância prática. Ao aplicar, por exemplo, um mesmo tipo de explosivo em detonações de rochas brandas e duras, percebe-se que a primeira se expande de forma mais rápida que a segunda, o que indica que rochas brandas consomem uma maior porção da energia em forma de choque, remanescendo uma menor quantidade de energia em forma de gás. Este fenômeno explica, por exemplo, o porquê que o ANFO normalmente obtém melhores resultados que a dinamite em rochas muito brandas.

Parte III - Desenvolvimento do modelo Q1D EA

8 Modelo Q1D EA

O complexo mecanismo que envolve a liberação de energia durante a detonação de explosivos heterogêneos, como aqueles baseados em nitrato de amônio, tem sido objeto de intensa investigação nos últimos anos. Um dos principais campos de interesse no estudo dos desmontes de rochas com explosivos envolve a necessidade de prover um termo de informação fiável sobre a fenomenologia energética associada ao processo de detonação e sua aplicação em modelos de simulação de desmonte de rochas. Neste sentido, a otimização das operações unitárias mineiras através da otimização energética, o qual é fortemente influenciada por um eficiente desmonte de rochas, é fundamental para uma exploração mineral sustentável de longo prazo. Portanto, a caracterização não-ideal do processo de detonação se torna essencial para entender a fonte energética de todas as fenomenologias associadas aos desmontes de rochas com explosivos.

A maioria dos modelos aplicados à modelagem das detonações não-ideais se baseiam nas equações de Euler com reação, quanto à conservação de massa, momento e energia. Em análises multidimensionais, enquanto os modelos baseados na teoria DSD funcionam bem para detonações levemente curvadas ou fortemente confinadas (Sharpe & Braithwaite, 2005; Watt et al., 2012), os modelos baseados na DSD não são capazes de representar, de forma eficiente, detonações altamente não-ideais. Neste último campo, o modelo SSA introduziu uma importante melhora quanto à capacidade preditiva de modelos altamente não-ideais, onde a velocidade de detonação pode chegar a ser tão baixa quanto 50% da D_{CJ} – sendo D_{CJ} a velocidade de detonação ideal. A descrição estrutural da zona de condução da detonação (DDZ) alça um grande interesse para o entendimento bidimensional da detonação. Uma consequência direta deste conhecimento é a possibilidade de descrever o “efeito-diâmetro” de um dado explosivo, ou seja, a curva que realizam as velocidades de detonação e seus respectivos diâmetros. Neste campo, o modelo SSA vem representando uma interessante alternativa devido a sua boa capacidade preditiva e relativo baixo custo computacional. Entretanto, ainda que quanto ao diâmetro da carga, o modelo SSA é bastante satisfatório, este tende a prever longitudes da zona de condição da detonação inferiores às comparadas com soluções exatas oriundas

da aplicação da DNS e, em consequência, uma descrição menor do locus sônico (Watt et al., 2012; Cartwright, 2016; Croft, 2017).

Sob esta conjectura, um modelo aproximado de engenharia para descrever as detonações não-ideais estacionárias será desenvolvido. O argumento básico reside na existência de uma coerência espacial entre a solução axial e as condições de contorno na borda da carga não-confinada. O modelo combina a solução axial resultante do modelo Q1D proposto por Sharpe & Braithwaite (2005) com suposições quanto às funções de forma da frente de choque e o locus sônico. A estrutura espacial da zona de condução da detonação (DDZ) pode ser definida como a região compreendida entre os lócus de choque e sônico. A Figura 18 representa a estrutura conceitual de uma detonação estacionária bidimensional. Em explosivos não ideais, a DDZ pode ser da ordem de vários centímetros em longitude (Braithwaite et al., 2010). Como algumas das principais propriedades da detonação podem ser relacionadas com esta região, a descrição de ambos lócus – choque e sônico – se torna crucial para um entendimento bidimensional do estado de detonação de um explosivo.

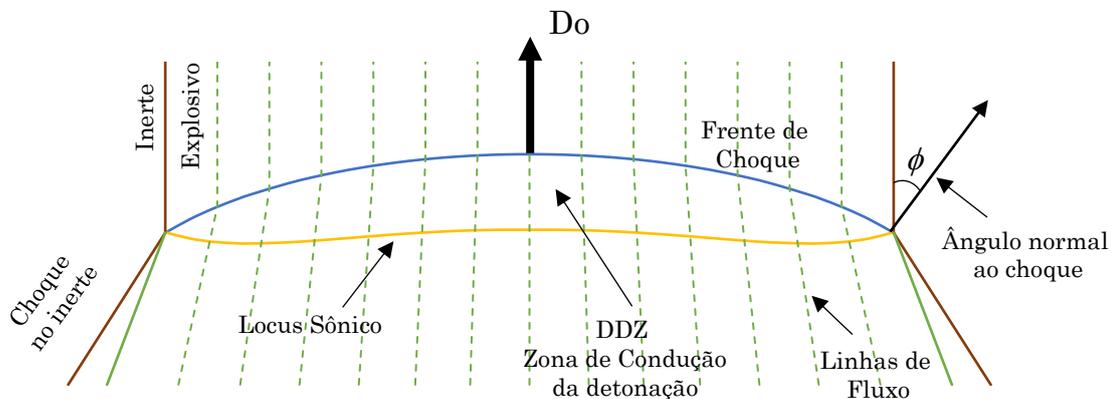


Figura 18: Estrutura conceitual de uma detonação estacionária bidimensional.

As fenomenologias envolvidas nos desmontes de rocha são complexas. As interações entre o explosivo e o material inerte confinante – normalmente rocha – ainda é uma questão de intensa pesquisa e discussão, especialmente nos casos onde a velocidade sísmica da rocha é superior a velocidade de detonação do explosivo (Sharpe et al., 2009; Sharpe & Braithwaite, 2005; Braithwaite et al., 2010; Sellers, 2007; Braithwaite & Sharpe, 2013; Esen, 2008; Sellers et al., 2012).

8.1 Construção do modelo

No caso de detonações altamente não-ideais, soluções numéricas diretas (DNS) indicam que a frente de choque pode ser bem ajustada por um arco elíptico (Sharpe & Braithwaite, 2005; Kennedy, 1998). Neste mesmo sentido, Watt et al. (2009), ao estudar a aplicação da teoria da máxima entropia efetiva na construção da DDZ, também obtiveram melhores resultados quando a frente de choque foi assumida ser um elipsoide. Estas evidências sugerem que um arco elipsoidal é perfeitamente capaz de representar a frente de choque, ainda que se observem que para

velocidades de detonação próximas à ideal, a frente de choque melhor se ajuste a um arco circular (Sharpe & Braithwaite, 2005; Cunningham, et al., 2006). Portanto, um arco de elipse da seguinte forma

$$\frac{z_f^2 + \alpha^2}{\alpha^2} + \frac{r^2}{\beta^2} = 1 \quad (8.1)$$

pode ser usada para representar a forma da frente de choque da detonação. Onde z e r são as direções axiais e radiais, respectivamente. A origem do sistema de coordenadas adotado se localiza na posição axial da frente de choque, onde $r = 0$ e $z = 0$. α e β são os semieixos menor e maior da elipse. O presente modelo adota os semieixos da elipse como os parâmetros de forma do choque.

A aplicação de uma função elíptica para descrever a frente de choque deriva a possibilidade de obter, para um dado jogo de parâmetros de forma, o gradiente z'_f e a curvatura κ para qualquer ponto ao longo da frente de choque z_f . Uma vez conhecido o gradiente em um determinado ponto, pode-se calcular o respectivo ângulo ϕ que a velocidade de detonação normal forma com a direção vertical. Tal informação é fundamental para estabelecer as condições de contorno da carga explosiva. O gradiente do choque pode ser calculado ao derivar a equação (8.1) em relação a r , o qual se obtém

$$z'_f = -\frac{\alpha r}{\beta^2} \left(1 - \frac{r^2}{\beta^2}\right)^{-1/2} \quad (8.2)$$

onde $z'_f = dz/dr$. Quando $r = R$, sendo R o raio da carga explosiva, a equação (8.2) provê o gradiente – e o respectivo ângulo ϕ – na borda da carga explosiva.

No caso de detonações não-confinadas, encontramos que as condições de contorno na borda da carga, $r = R$, requerem que a deflexão na interface explosivo/inerte seja exatamente sônica. De acordo com as análises de choque polarizado, a condição sônica equivale dizer que a equação (8.2) deve ser igual a

$$z'_f(R) = -\left(\frac{\gamma - 1}{\gamma + 1}\right)^{1/2} \quad (8.3)$$

Portanto, o ângulo ϕ_{edge} em que a pressão ou velocidade de detonação normal faz com a direção z na borda da carga pode ser calculado por

$$\phi(R) = \phi_{edge} = -\tan^{-1}\left(z'_f(R)\right) \quad (8.4)$$

Ao definir a frente de choque através de uma função contínua, podemos calcular a curvatura em qualquer ponto ao longo do choque, o que permite estabelecer umas relações diretas entre os parâmetros de forma do choque α e β com distintas propriedades geométricas do problema. A função que define a frente de choque z_f pode ser derivada duas vezes para obter uma expressão relacionada com a curvatura ao longo do choque

$$z''_f = -\frac{\alpha}{\beta^2} \left(1 - \frac{r^2}{\beta^2}\right)^{-3/2} \quad (8.5)$$

que, no eixo da carga, $r = 0$, se reduz a

$$z_f''(r = 0) = -\frac{\alpha}{\beta^2} \quad (8.6)$$

A equação (8.6) permite estabelecer uma relação entre os parâmetros de forma da frente de choque e a curvatura axial. Uma vez que, para uma dada velocidade de detonação, a curvatura axial é parte fundamental da solução do modelo Q1D, os parâmetros de forma α e β , necessários para construir a estrutura espacial da DDZ, podem ser escritos um em função do outro. Quer dizer, a equação (8.6) permite vincular as proporções entre ambos parâmetros em função da curvatura axial. Entretanto, uma segunda condição é necessária para estender o modelo Q1D para duas dimensões, tal como se desenvolverá nas seguintes seções.

8.2 Solução Axial – Q1D

A solução axial da detonação não-ideal estacionária é requerida como parte fundamental da construção do modelo Q1D EA. Ainda que qualquer modelo poderia ser usado para tal fim, como o modelo de fluxo levemente divergente (Kirby & Leiper, 1985), o modelo Q1D proposto por Sharpe & Braithwaite (2005) é preferido neste trabalho devido as consideráveis melhoras frente a outros modelos de solução axial. Uma vantagem muito clara do modelo Q1D frente a outros, como os modelos derivados de fluxos levemente divergentes, é a substituição do termo divergente – fundamentalmente desconhecido, o que requer definições alternativas – pela curvatura axial. O modelo Q1D vem demonstrando excelentes resultados quanto à solução axial de detonações altamente não-ideais confinadas e não-confinadas.

8.2.1 Fundamentação do modelo

O modelo Q1D se estrutura em base a teoria conhecida por *Detonation Shock Dynamics*, DSD, nome dado a um conjunto de teorias multidimensionais que descrevem a dinâmica de detonações próximas ao estado Chapman-Jouguet (Stewart, 1993), oriunda dos trabalhos de Bdzil (1981). A teoria se baseia nas relações entre $D_n - \kappa$ onde D_n é a velocidade de detonação normal ao choque e κ a correspondente curvatura. De forma similar a muitas outras teorias, sua formulação matemática se desenvolve através das equações de fluxos reativos de Euler definidos como

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \cdot \rho + \rho \nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (8.7)$$

$$\rho \frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \cdot \mathbf{u} + \nabla P = 0 \quad (8.8)$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla E + P \left(\frac{\partial v}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla v \right) = 0 \quad (8.9)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial t} + \mathbf{u} \cdot \nabla \lambda - W = 0 \quad (8.10)$$

onde \mathbf{u} é o vetor de velocidades, P é a pressão, v é o volume específico, E é a energia interna, ∇ é operador divergente e W é taxa de reação. As equações se completam uma vez que se define a equação de estado e a forma da taxa de reação (Sharpe & Braithwaite, 2005).

Trata-se, pois, de particularizar as equações que governam o modelamento de fluxos reativos compressivos a um sistema de coordenadas intrínsecas ao choque, de forma que se possa encontrar soluções ao longo das direções normais à frente de choque. Quando especializada à posição axial da carga cilíndrica, as velocidades e correspondentes derivadas em relação às direções transversais às normais se desprezam – devido a que estas derivadas variam muito lentamente no eixo. Por outro lado, ao considerar o sistema estacionário, as derivadas em relação ao tempo se eliminam e se obtém, finalmente, as equações que constituem o modelo Q1D.

8.2.2 Coordenadas intrínsecas ao longo do choque

A mudança de variável torna-se necessária para descrever o comportamento do fenômeno dinâmico ao longo da direção normal em qualquer ponto da frente de choque, constituindo-se a base da teoria DSD. Assim, deve-se transformar a equação de fluxo reativo de Euler do sistema de coordenadas cartesianas (x, y, t) para um sistema de coordenadas atada ao choque (n, ξ, t) . As formulações reproduzidas nesta seção se baseiam nos trabalhos de Stewart (1993), Yao & Stewart (1996) e Sharpe & Braithwaite (2005).

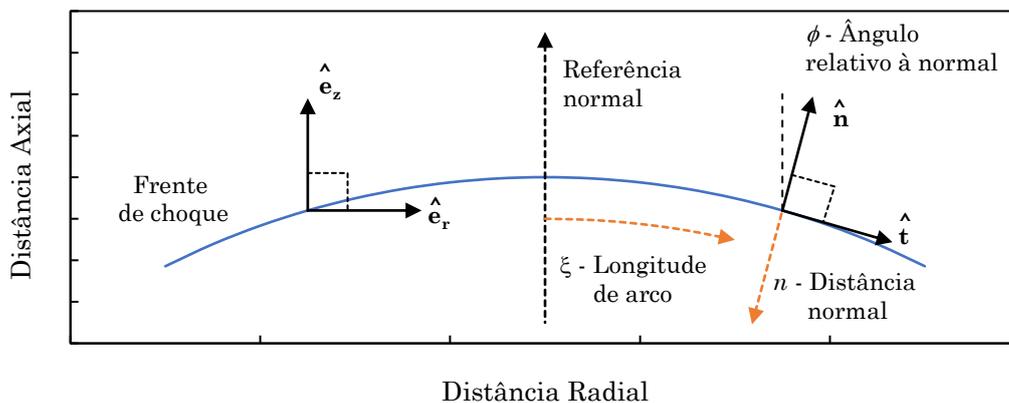


Figura 19: Sistema de coordenadas angulares ao longo da longitude de arco.

A estrutura da superfície da onda de choque pode ser bem representada no sistema de coordenadas de laboratório (x, y, t) , onde $\psi(x, y, t) = 0$. Sendo, pois, a direção normal, escolhida ser positiva em direção ao explosivo não reagido, pode ser diretamente obtida tendo em conta que $\hat{\mathbf{n}} = \nabla\psi/|\nabla\psi|$. Assumindo o sistema de coordenadas de laboratório cilíndricas (r, z, t) , e parametrizando a superfície do choque com uma função $r = r_s(\xi, t)$, as coordenadas de Bertrand podem ser relacionadas através da seguinte mudança de variável

$$r = r_s(\xi, t) + n\hat{n}(\xi, t) \quad (8.11)$$

onde n e ξ são as distâncias ao longo da direção normal à onda de choque e ao longo da longitude de arco, como representado na Figura 19. Dada esta configuração, o vetor unitário tangencial ao longo do arco pode ser definido como $\hat{t} = \partial r_s / \partial \xi$.

Por outro lado, a fim de obter um mapa único sobre a descrição do comportamento do fenômeno ao longo do choque, se define a longitude de arco ξ de tal forma que, em cada ponto, o ângulo normal $\phi(\xi, t)$ ao choque descreve a orientação das direções normais de um choque bidimensional. Esta definição permite escrever os vetores unitários normais \hat{n} e tangenciais \hat{t} , inerentes ao sistema atado ao choque, em função dos vetores unitários \hat{e}_r, \hat{e}_z , nas direções r e z do sistema de coordenadas cilíndricas, como

$$\hat{n} = \sin(\phi) \hat{e}_r + \cos(\phi) \hat{e}_z \quad (8.12)$$

$$\hat{t} = \cos(\phi) \hat{e}_r - \sin(\phi) \hat{e}_z$$

onde a derivada do ângulo ϕ com respeito a longitude de arco ξ define a curvatura $\kappa = \partial \phi / \partial \xi$.

As fórmulas de Frenet (Stewart, 1993) aplicadas a este sistema de coordenadas relacionam as derivadas dos vetores unitários ao longo das direções das coordenadas e reflete o fato que o sistema de coordenadas atada ao choque é localmente ortogonal, e está alinhado ao longo das linhas das curvaturas principais normais.

$$\frac{\partial \hat{t}}{\partial \xi} = -\kappa \hat{n} \quad (8.13)$$

$$\frac{\partial \hat{n}}{\partial \xi} = \kappa \hat{t}$$

Em particular, deve-se encontrar os operadores de divergência no sistema de coordenadas atada ao choque. Para tal tarefa, parte-se da definição de ∇

$$\nabla \equiv \hat{e}_r \frac{\partial}{\partial r} + \hat{e}_z \frac{\partial}{\partial z} \quad (8.14)$$

onde, através da regra da cadeia, temos as formas das suas derivadas parciais

$$\frac{\partial}{\partial r} = \frac{\partial \xi}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial n}{\partial r} \frac{\partial}{\partial n} \quad (8.15)$$

$$\frac{\partial}{\partial z} = \frac{\partial \xi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial n}{\partial z} \frac{\partial}{\partial n} \quad (8.16)$$

Ao diferenciar a equação (8.11), que define a transformação de coordenadas, com respeito a r e z

$$r\hat{\mathbf{e}}_r + z\hat{\mathbf{e}}_z = r_s(\xi, t) + n\hat{\mathbf{n}}(\xi, t) \quad (8.17)$$

e usando a definição do vetor unitário $\hat{\mathbf{t}}$ e as fórmulas de Frenet, se obtém as seguintes expressões entre os vetores unitários de ambos sistemas de coordenadas

$$\hat{\mathbf{e}}_r = \hat{\mathbf{t}} \frac{\partial \xi}{\partial r} + \frac{\partial n}{\partial r} \hat{\mathbf{n}} + n\kappa \frac{\partial \xi}{\partial r} \hat{\mathbf{t}} \quad (8.18)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_z = \hat{\mathbf{t}} \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial n}{\partial z} \hat{\mathbf{n}} + n\kappa \frac{\partial \xi}{\partial z} \hat{\mathbf{t}} \quad (8.19)$$

Logo, ao realizar o produto vetorial das fórmulas (8.18) e (8.19) com os vetores unitários $\hat{\mathbf{n}}$ e $\hat{\mathbf{t}}$, se obtém que

$$\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{n}} = \frac{\partial n}{\partial r}, \quad \hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{t}} = (1 + n\kappa) \frac{\partial \xi}{\partial r} \quad (8.20)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_z \cdot \hat{\mathbf{n}} = \frac{\partial n}{\partial z}, \quad \hat{\mathbf{e}}_z \cdot \hat{\mathbf{t}} = (1 + n\kappa) \frac{\partial \xi}{\partial z}$$

o que permite escrever os vetores unitários do sistema de coordenadas cilíndricas em termos dos componentes do sistema de coordenadas atada ao choque como

$$\hat{\mathbf{e}}_r = (\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{n}})\hat{\mathbf{n}} + (\hat{\mathbf{e}}_r \cdot \hat{\mathbf{t}})\hat{\mathbf{t}} \quad (8.21)$$

$$\hat{\mathbf{e}}_z = (\hat{\mathbf{e}}_z \cdot \hat{\mathbf{n}})\hat{\mathbf{n}} + (\hat{\mathbf{e}}_z \cdot \hat{\mathbf{t}})\hat{\mathbf{t}}$$

Logo, o operador da divergência ∇ pode ser calculado ao combinar as equações (8.14), (8.15), (8.16) e (8.21)

$$\nabla \equiv \hat{\mathbf{e}}_r \left(\frac{\partial \xi}{\partial r} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial n}{\partial r} \frac{\partial}{\partial n} \right) + \hat{\mathbf{e}}_z \left(\frac{\partial \xi}{\partial z} \frac{\partial}{\partial \xi} + \frac{\partial n}{\partial z} \frac{\partial}{\partial n} \right) \quad (8.22)$$

Ao multiplicar a equação (8.22) e usar as propriedades dos vetores unitários $|\hat{\mathbf{t}}| = |\hat{\mathbf{n}}| = 1$ e $\hat{\mathbf{t}} \cdot \hat{\mathbf{n}} = 0$, e usando o fato de que $\partial \hat{\mathbf{t}} / \partial n = 0$, logo se obtém

$$\nabla = \hat{\mathbf{t}} \frac{1}{1 + n\kappa} \frac{\partial}{\partial \xi} + \hat{\mathbf{n}} \frac{\partial}{\partial n} \quad (8.23)$$

Finalmente, usando a definição da velocidade em coordenadas atada ao choque $\mathbf{U} = U_n \hat{\mathbf{n}} + u_\xi \hat{\mathbf{t}}$, as divergências $\nabla \cdot \mathbf{U}$ e $\mathbf{U} \cdot \nabla$ podem ser obtidas, respectivamente

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = \frac{\partial U_n}{\partial n} + \frac{1}{1 + n\kappa} \left(\frac{\partial u_\xi}{\partial \xi} + \kappa U_n \right) - \kappa u_\xi \quad (8.24)$$

$$\mathbf{U} \cdot \nabla = U_n \frac{\partial}{\partial n} + \frac{u_\xi}{1 + n\kappa} \frac{\partial}{\partial \xi}$$

Por outro lado, dado o estado estacionário em que se baseia o estudo, todas as derivadas em relação ao tempo se anulam, $\partial/\partial t = 0$. Sabendo, ademais, que a velocidade normal relativa pode ser escrita como $u_n = U_n - D_n$, o sistema de equações diferenciais em coordenadas atadas ao choque pode ser obtido. Assim, o jogo de equações que governam o fenômeno de fluxo reativo são

$$\frac{\partial(\rho u_n)}{\partial n} + \frac{\kappa}{1 + n\kappa} \rho(u_n + D_n) = \kappa \rho u_\xi - \frac{1}{1 + n\kappa} \frac{\partial(\rho u_\xi)}{\partial \xi} \quad (8.25)$$

$$\frac{\partial u_n}{\partial n} \rho u_n + \frac{\partial P}{\partial n} = \frac{\kappa}{1 + n\kappa} u_\xi^2 \rho - \frac{u_\xi}{1 + n\kappa} \frac{\partial(u_n + D_n)}{\partial \xi} \rho \quad (8.26)$$

$$0 = \frac{\partial u_\xi}{\partial n} \rho u_n + \frac{u_\xi}{1 + n\kappa} \frac{\partial u_\xi}{\partial \xi} \rho - \frac{\kappa}{1 + n\kappa} u_\xi (u_n + D_n) \rho + \frac{1}{1 + n\kappa} \frac{\partial P}{\partial \xi} \quad (8.27)$$

$$\frac{\partial E}{\partial n} u_n - \frac{\partial \rho}{\partial n} \frac{P}{\rho^2} u_n = - \frac{u_\xi}{1 + n\kappa} \frac{\partial E}{\partial \xi} - \frac{u_\xi}{1 + n\kappa} \frac{\partial \rho}{\partial \xi} \frac{P}{\rho^2} \quad (8.28)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} u_n - W = - \frac{u_\xi}{1 + n\kappa} \frac{\partial \lambda}{\partial \xi} \quad (8.29)$$

onde as expressões à direita agrupam todos os parâmetros associados à transversalidade do sistema, ou seja, aquelas dependentes ξ .

A aproximação quase-unidimensional Q1D assume que as variáveis ao longo da longitude de arco ξ variam muito lentamente. Assim que as quantidades ao lado direito das igualdades das expressões acima – e toda a equação (8.27) – que contêm termos envolvendo derivadas parciais com respeito a ξ ou u_ξ , assumem valores nulos (Sharpe & Braithwaite, 2005; Stewart, 1993; Yao & Stewart, 1996), resultando no seguinte sistema de equações diferenciais parciais

$$\frac{\partial}{\partial n} (\rho u_n) + \frac{\kappa}{1 + n\kappa} \rho (u_n + D_n) = 0 \quad (8.30)$$

$$\frac{\partial u_n}{\partial n} u_n + \frac{1}{\rho} \frac{\partial P}{\partial n} = 0 \quad (8.31)$$

$$\frac{\partial E}{\partial n} - \frac{P}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial n} = 0 \quad (8.32)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} - \frac{W}{u_n} = 0 \quad (8.33)$$

onde $\kappa(\xi)$ é a curvatura do choque e $D_n(\xi)$ é a componente normal da velocidade do choque, no ponto definido pela longitude de arco ξ . u_n é a componente da velocidade do material na direção n . As equações acima representam as condições de conservação de massa, momento normal, momento ao longo do arco, de energia e taxa de reação, respectivamente.

8.2.3 Derivação do Sistema de Equações Diferenciais Ordinárias

A fim de solucionar o sistema de equações diferenciais apresentados na seção anterior, faz-se necessário desenvolver uma série de relações adicionais para permitir um tratamento matemático mais maleável do problema. Para tal fim, partindo da equação da energia (8.32), definida como

$$\frac{\partial E}{\partial n} - \frac{P}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial n} = 0$$

e expandindo a derivada parcial da energia $\partial E/\partial n$ através da regra da cadeia, pode-se escrever

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \rho}\right) \frac{\partial \rho}{\partial n} + \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right) \frac{\partial P}{\partial n} + \left(\frac{\partial E}{\partial \lambda}\right) \frac{\partial \lambda}{\partial n} - \frac{P}{\rho^2} \frac{\partial \rho}{\partial n} = 0 \quad (8.34)$$

que ao dividir ambos lados da equação por $\partial E/\partial P$, chega-se a

$$-\left[\frac{P}{\rho^2} - \frac{\partial E}{\partial \rho}\right] \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)^{-1} \frac{\partial \rho}{\partial n} + \frac{\partial P}{\partial n} + \frac{\partial E}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)^{-1} \frac{\partial \lambda}{\partial n} = 0 \quad (8.35)$$

Uma vez obtida esta relação, observa-se que o termo que multiplica a derivada $\partial \rho/\partial n$ coincide com a definição do quadrado da velocidade do som de esfriamento c , definida como

$$c^2 = \left[\frac{P}{\rho^2} - \frac{\partial E}{\partial \rho}\right] \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)^{-1} \quad (8.36)$$

De igual forma, o termo que multiplica a derivada $\partial \lambda/\partial n$, descreve o coeficiente de termicidade

$$\sigma = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial E}{\partial P}\right)^{-1} \quad (8.37)$$

que representa a transformação da energia, obtida pela quebra das ligações químicas e da mudança do número de partículas ou tamanho das moléculas pela reação química, em energia de calor e movimento (Fickett & Davis, 1979). Logo, pode-se escrever a equação (8.35) em função do coeficiente de termicidade e velocidade do som de esfriamento, como

$$-c^2 \frac{\partial \rho}{\partial n} + \frac{\partial P}{\partial n} + \sigma \frac{\partial \lambda}{\partial n} = 0 \quad (8.38)$$

Em seguida, através de sucessivas substituições das expressões (8.30) e (8.31) na equação (8.38), é possível escrever

$$-c^2 \left[-\frac{\kappa\rho}{1+n\kappa} \left(\frac{u_n + D_n}{u_n} \right) - \frac{\partial u_n}{\partial n} \frac{\rho}{u_n} \right] - \rho u_n \frac{\partial u_n}{\partial n} + \sigma \frac{\partial \lambda}{\partial n} = 0 \quad (8.39)$$

Finalmente, reordenando os termos da equação (8.39) para isolar a derivada da velocidade de partícula normal $\partial u_n / \partial n$, obtém-se a equação maestra

$$\frac{\partial u_n}{\partial n} (c^2 - u_n^2) = - \left[\frac{\kappa}{1+n\kappa} c^2 (u_n + D_n) + \sigma \frac{u_n}{\rho} \frac{\partial \lambda}{\partial n} \right] \quad (8.40)$$

onde $u_n \partial \lambda / \partial n = W$ representa a taxa de reação, como definido pela equação (8.33). Logo, a forma geral da equação maestra vem dada por

$$\frac{\partial u_n}{\partial n} = \frac{\psi}{\eta} = - \frac{\frac{\sigma}{\rho} W + \frac{\kappa}{1+n\kappa} c^2 (u_n + D_n)}{c^2 - u_n^2} \quad (8.41)$$

onde η e ψ constituem as condições generalizadas Chapman-Jouguet, quando se anulam simultaneamente.

As demais equações diferenciais das ρ , P , E e λ podem ser reescritas em função da derivada $\partial u_n / \partial n$ para obter

$$\frac{\partial \rho}{\partial n} = - \frac{\rho}{u_n} \frac{\partial u_n}{\partial n} \quad (8.42)$$

$$\frac{\partial P}{\partial n} = -\rho u_n \frac{\partial u_n}{\partial n} \quad (8.43)$$

$$\frac{\partial E}{\partial n} = \frac{P}{\rho u_n} \frac{\partial u_n}{\partial n} \quad (8.44)$$

$$\frac{\partial \lambda}{\partial n} = \frac{W}{u_n} \quad (8.45)$$

As equações (8.41), (8.42), (8.43), (8.44) e (8.45) podem ser integradas para obter uma descrição completa do fluxo resultante para uma dada velocidade de detonação ou curvatura. As condições de contorno incluem as relações de choque e a condição sônica no plano CJ. A técnica de solução deste sistema de equações será discutida mais adiante.

Por outro lado, uma vez definida a equação diferencial maestra, necessita-se definir a forma da equação de estado elegida para descrever as propriedades termodinâmicas da detonação. A equação de estado politrópica com o coeficiente adiabático quadrático, como definida na seção 4.1, é escolhida para representar as propriedades termodinâmicas da detonação

$$E = \frac{P}{\rho} \frac{1}{(\gamma^* - 1)} - \lambda Q \quad (8.46)$$

onde Q é o calor de explosão e γ^* o coeficiente politrópico quadrático, dada por

$$\gamma^* = \gamma_o + \gamma_1 \frac{\rho}{\rho_o} + \gamma_2 \left(\frac{\rho}{\rho_o} \right)^2 \quad (8.47)$$

onde ρ é a densidade, sendo ρ_o a densidade inicial do explosivo.

Portanto, as quantidades termodinâmicas necessárias para complementar o jogo de equações diferenciais parciais são o coeficiente de termicidade e velocidade do som. Logo, a partir de suas definições termodinâmicas, chegamos a um coeficiente de termicidade descrito por

$$\sigma = \frac{\partial E}{\partial \lambda} \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)^{-1} = -Q(\gamma^* - 1) \quad (8.48)$$

e uma velocidade do som de esfriamento

$$c^2 = \left[\frac{P}{\rho^2} - \frac{\partial E}{\partial \rho} \right] \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right)^{-1} = P \left[\frac{\gamma^*}{\rho} + \frac{1}{\gamma^* - 1} \left(\gamma_1 \frac{1}{\rho_o} + 2\gamma_2 \frac{\rho}{\rho_o^2} \right) \right] \quad (8.49)$$

onde $\rho = 1/v$.

Finalmente, segundo Sharpe & Braithwaite (2005), como as propriedades em função da longitude de arco ξ variam muito lentamente, conclui-se que as variáveis do problema passam a depender de forma paramétrica de ξ , através de $\kappa(\xi)$ e $D_n(\xi)$. Logo, combinando a equação (8.48) com as equações (8.41), (8.42), (8.43), (8.44) e (8.45), pode-se obter um jogo de equações diferenciais ordinárias do tipo

$$\frac{du_n}{dn} = \left(\frac{1}{c^2 - u_n^2} \right) \left[Q(\gamma^* - 1)W - \left(\frac{\kappa}{1 + n\kappa} \right) c^2(u_n + D_n) \right] \quad (8.50)$$

$$\frac{d\rho}{dn} = \left(\frac{1}{c^2 - u_n^2} \right) \left[-Q(\gamma^* - 1)W \frac{\rho}{u_n} + \left(\frac{\kappa}{1 + n\kappa} \right) \rho u_n(u_n + D_n) \right] \quad (8.51)$$

$$\frac{dP}{dn} = - \left(\frac{\rho u_n}{c^2 - u_n^2} \right) \left[Q(\gamma^* - 1)W - \left(\frac{\kappa}{1 + n\kappa} \right) c^2(u_n + D_n) \right] \quad (8.52)$$

$$\frac{dE}{dn} = \frac{P}{\rho u_n} \left(\frac{1}{c^2 - u_n^2} \right) \left[Q(\gamma^* - 1)W - \left(\frac{\kappa}{1 + n\kappa} \right) c^2(u_n + D_n) \right] \quad (8.53)$$

$$\frac{d\lambda}{dn} = \frac{W}{u_n} \quad (8.54)$$

Dependendo da forma da taxa de reação W aplicada, o número mínimo de equações diferenciais necessárias para solucionar o problema se reduz. O modelo adota uma forma para taxa de reação que engloba todas as cinéticas de reações em uma única lei, definida como (Sharpe & Braithwaite, 2005)

$$W = \frac{1}{\tau} (1 - \lambda)^m \left(\frac{P}{P_{ref}} \right)^n \quad (8.55)$$

onde os parâmetros m , n e τ são os coeficientes de reação e P_{ref} , a pressão de referência, assumida como de 1GPa. Ao depender da pressão, e conseqüentemente da densidade ou volume específico, se pode eliminar do sistema a equação da energia (8.53). Opcionalmente, ademais, se pode prescindir da equação da pressão (8.52), ao assumir a aproximação de choque forte, em favor da seguinte equação

$$P = \frac{(\gamma^* - 1)\rho}{\gamma^*} \left[\frac{D_n^2 - u_n^2}{2} + Q\lambda \right] \quad (8.56)$$

Portanto, o número mínimo de equações que compõem o sistema são três, (8.50), (8.51) e (8.54). O método de solução mais comum para este sistema de equações diferenciais ordinárias é o método do disparo, frequentemente utilizado para solucionar problemas de contorno e valores próprios. As condições de contorno consistem, por um lado, que o sistema esteja submetido às relações de choque, que conformam a frente de detonação ($\lambda = 0$) e, por outro, que cumpra as condições generalizadas do estado Chapman-Jouguet.

8.2.4 Método do Disparo – Estratégia de Resolução Numérica

O sistema de equações diferenciais ordinárias desenvolvido na seção anterior conforma um problema de contorno e valores próprios (*eigenvalue*). Ou seja, para uma dada velocidade de detonação (curvatura), existe apenas uma única curvatura (velocidade de detonação) como solução. Wood e Kirkwood (1954) foram os primeiros a analisar o caráter não-linear que define a relação entre a curvatura κ e a velocidade de detonação normal, D_n . Por um lado, as condições de contorno requerem que se cumpram as relações de choque na frente de detonação e as condições generalizadas do estado Chapman-Jouguet, no ponto sônico próxima ao final da zona de reação (Yao & Stewart, 1996).

A primeira condição de contorno se estabelece através das relações de choque na frente de detonação. Partindo da equação (2.11)

$$\frac{1}{2} D_n^2 \left[\left(\frac{v_s}{v_o} \right)^2 - 1 \right] + P_s v_s + E(P, v, \lambda) = 0$$

onde λ representa o progresso da reação ($\lambda = 1$ para reação completa), se permite conhecer o volume específico v (ou a densidade $\rho = 1/v$) para uma dada velocidade de detonação D_n . Recorrendo as relações de choque (2.2), (2.3) e (2.4), o seguinte sistema de equações, para a EOS pseudo-politrópica, pode ser estabelecido

$$\begin{cases} \frac{1}{2} D_n^2 \left[\left(\frac{v_s}{v_o} \right)^2 - 1 \right] + P_s v_s \left[1 + \frac{1}{(\gamma^* - 1)} \right] = 0 \\ P_s = \frac{D_n^2}{v_o} \left(1 - \frac{v_s}{v_o} \right) \\ \gamma^* = \gamma_o + \gamma_1 \frac{v_s}{v_o} + \gamma_2 \left(\frac{v_s}{v_o} \right)^2 \end{cases} \quad (8.57)$$

onde $\lambda = 0$, uma vez que não há reação ao longo da frente de choque. Este sistema de equação se resolve numericamente em v_s , P_s e γ^* , para uma dada velocidade de detonação D_n . Todas as demais variáveis relacionadas ao estado de choque podem ser calculadas por substituições sucessivas nas equações de Rayleigh e conservação de massa (Stewart & Yao, 1998). Para a velocidade de partícula, tem-se que

$$u_s = -D_n \left(\frac{v_s}{v_o} \right) \quad (8.58)$$

completando o conjunto de parâmetros u_s , v_s e P_s necessários para conformar as condições de contorno na frente de choque.

A segunda condição de contorno se estrutura em base aos trabalhos de Wood & Kirkwood (1954), conhecidas como as condições generalizadas Chapman-Jouguet. Esta condição, quando aplicadas às equações de fluxos reativos de Euler, apresentam uma singularidade quando $\eta = 0$. Partindo da equação Maestra

$$\frac{\partial u_n}{\partial n} = \frac{\psi}{\eta}$$

se observa que o fluxo se torna sônico quando $c^2 = u_n^2$. Este comportamento requer, por outro lado, que η se anule exatamente ao mesmo tempo que a termicidade ψ . A combinação de ambas condições define as condições generalizadas Chapman-Jouguet. Logo, as seguintes relações

$$\begin{aligned} \eta = c^2 - u_n^2 &= 0 \\ \psi = \frac{\sigma}{\rho} W + \frac{\kappa}{1 + n\kappa} c^2 (u_n + D_n) &= 0 \end{aligned} \quad (8.59)$$

são conhecidas como as condições generalizadas Chapman-Jouguet.

Como resultado desses critérios, se obtém duas condições algébricas que constitui a segunda condição de contorno necessária para solucionar o sistema de equações diferenciais. A integral deve começar na frente de choque, onde $\lambda = 0$, e para uma curvatura positiva, deve passar por um ponto singular que corresponde a condição onde o fluxo se torna sônico, $\eta = 0$. A solução não-singular para este problema de contorno requer que tanto o parâmetro sônico η como a termicidade ψ se anulem simultaneamente.

Uma vez especificada a equação de estado e a expressão para a taxa de reação, apenas duas outras variáveis são indeterminadas: a velocidade de detonação

e a curvatura. Para uma dada velocidade de detonação, D_n , o sistema de equações diferenciais forma um problema de valor próprio em relação à curvatura κ , estando sujeitas às condições de contorno descritas acima. A estratégia de resolução numérica é o método do disparo (Sharpe & Braithwaite, 2005; Stewart & Yao, 1998; Sharpe, 2000). Assim que para uma dada velocidade de detonação, o procedimento consiste em realizar um primeiro palpite sobre a curvatura e logo integrar o sistema de equações a partir das condições de contorno na frente de choque até que uma das condições generalizadas Chapman-Jouguet sejam satisfeitas. As diferenças remanescentes encontradas em η ou ψ são usadas para alterar o valor da curvatura e, com este novo valor, integrar novamente as equações de fluxo. Um método iterativo não-linear é normalmente aplicado, como o método da bissecção ou Newton-Raphson, para inteirar o valor curvatura até que se cumpra a condição generalizada Chapman-Jouguet ou que a diferença entre dois valores consecutivos da curvatura seja menor que uma pré-determinada precisão.

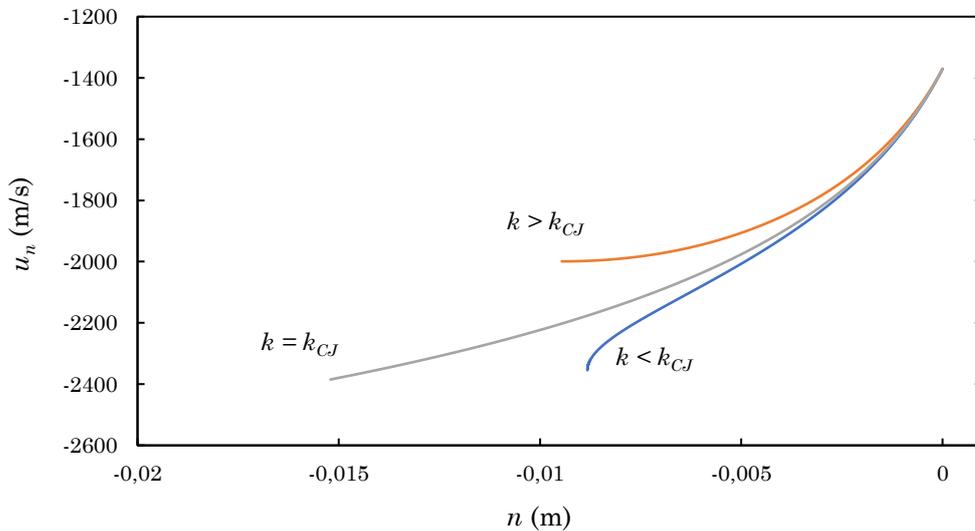


Figura 20: Comportamento das soluções durante o processo iterativo do método do disparo.

Durante o processo iterativo, se o valor da curvatura κ é a correta, então, após a integração, o valor de u_n deve coincidir com c no plano Chapman-Jouguet. Por outro lado, se a curvatura é bem menor, então o valor de $u_n < u_n^{CJ}$ no plano CJ, enquanto que se a curvatura é maior, $u_n > u_n^{CJ}$. Este comportamento, representado na Figura 20, permite obter o valor da curvatura em qualquer grau de precisão preestabelecido. Como resultado, ademais, se obtém toda a estrutura da solução axial.

8.3 Aproximação da dimensão radial da carga

A determinação da solução bidimensional da detonação se condiciona intrinsecamente à função de forma elipsoidal da frente de choque. Existe, portanto, uma relação entre os parâmetros de forma da frente de choque, a solução axial e a dimensão da carga explosiva. Assim, uma vez calculada a solução axial correspondente a uma dada velocidade de detonação, a primeira condição de contorno se estabelece

através de uma relação entre a curvatura axial e os parâmetros de forma α e β da frente de choque, tal que

$$\beta = \left(\frac{2\alpha}{\kappa_{axis}} \right)^{1/2} \quad (8.60)$$

onde κ_{axis} é a curvatura axial cilíndrica obtida como parte da solução axial do problema. Esta relação é uma condição necessária para uma correta dependência entre os parâmetros de forma e a curvatura axial.

Por outro lado, a condição de contorno na borda da carga explosiva se complementa em termos do ângulo de choque, onde o fluxo posterior ao choque deve ser exatamente sônico para o caso de detonações não-confinadas (Cartwright, 2016). Tal relação vem dada pela equação (8.3). Entretanto, para uma dada solução axial, inúmeras soluções que cumprem esta condição sônica podem ser encontradas, originando uma infinidade de diferentes raios de carga. Portanto, uma condição adicional relacionando o raio do explosivo em termos dos parâmetros de forma do choque deve ser estabelecida.

Desta forma, para um dado jogo de parâmetros de forma, se espera encontrar uma dimensão radial de carga R , necessariamente menor ou igual que o semieixo maior da elipse $R_{max} = \beta$. Esta proporção pode ser representada por uma simples relação do tipo

$$\frac{R}{R_{max}} = f_n \quad (8.61)$$

onde f_n é uma expressão relacionada ao grau de não-idealidade do explosivo. Igualmente à outras relações de proporção de não-idealidade, como D_o/D_{CJ} ou λ , R/R_{max} também deve apresentar um comportamento similar. De tal premissa, se especula que f_n deve ser uma função proporcional a

$$f_n \sim f \left(\lambda_{CJ}, \frac{D_o}{D_{CJ}}, \frac{P}{P_{ref}}, \dots \right)$$

Por outro lado, no caso limite quando a velocidade de detonação se aproxima da ideal e, conseqüentemente, o progresso da reação se aproxima a $\lambda = 1$, a função f_n deve tender a 1. É conveniente, ademais, que λ se comporte com a mesma cinética que na equação da taxa de reação (6.79), ou seja, $(1 - \lambda)^m$. Portanto, se define a função dimensional do raio do explosivo como

$$f_n = 1 - f_a \sqrt{(1 - \lambda_{CJ})^m \frac{D_o}{D_{CJ}}} \quad (8.62)$$

onde λ_{CJ} representa o progresso da reação no eixo; m é um dos parâmetros da taxa de reação; D_o , D_{CJ} são as velocidades de detonação estacionária e ideal; f_a é uma função dependente da pressão e do coeficiente adiabático, definida como

$$f_a = \frac{1}{\gamma} \left[1 + \left(\frac{P}{\rho_o D_o^2} \right)^{\frac{1}{m}} \right] \quad (8.63)$$

onde o coeficiente adiabático γ vem dado por $\gamma = c^2\rho/P$ e a pressão de referência, $P_{ref} = \rho_o D_o^2$; P é a pressão axial no lócus sônico.

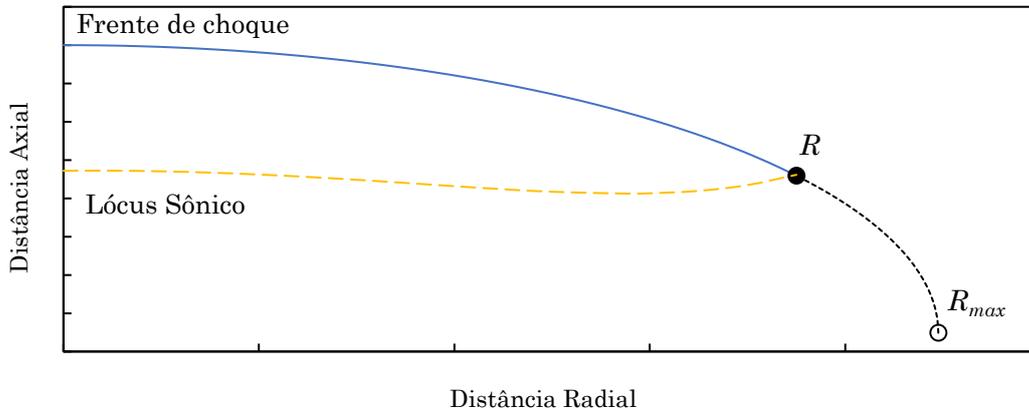


Figura 21: Estrutura elipsoidal da frente de choque não-confinada em conjunto com o lócus sônico. Observa-se a proporção entre o raio R e o raio máximo, R_{max} .

Assim sendo, tanto o raio da carga R quanto a velocidade de detonação estacionária D_o podem ser relacionadas com os parâmetros de forma da frente de choque ao combinar as equações (8.61), (8.62) e (8.63)

$$R = R_{max} \left[1 - f_a \sqrt{(1 - \lambda_{CJ})^m \frac{D_o}{D_{CJ}}} \right] \quad (8.64)$$

A partir da equação (8.64), pode-se observar que a dimensão radial da carga R aumenta quando D_o e λ_{CJ} aumentam. No caso limite de uma detonação ideal, $\lambda \rightarrow 1$ e $D_o \rightarrow D_{CJ}$, tem-se que $R \rightarrow R_{max}$. Este comportamento está alinhado com as observações de Sharpe & Braithwaite (2005) relativas a que quando a velocidade de detonação se incrementa, a frente de choque sempre se torna mais plana no eixo.

Portanto, o procedimento de cálculo consiste em determinar a dimensão radial (ou diâmetro) correspondente a uma dada velocidade de detonação não confinada e um jogo de parâmetros da taxa de reação. Primeiramente se obtém a solução axial através do modelo Q1D (Sharpe & Braithwaite, 2005), com o qual se permite conhecer toda a estrutura da solução ao longo da linha de fluxo axial ($r = 0$). Entre outras informações, a solução axial permite relacionar os parâmetros de forma da frente de choque α e β com a curvatura axial κ_{axis} através da equação (8.60). Uma vez que $R_{max} = \beta$, o raio da carga R também se pode escrever em função dos parâmetros de forma. Logo, o modelo proposto Q1D EA requer calcular o parâmetro de forma do choque α (uma vez que β pode ser escrito em função de α e R , em função de β), de tal forma que o ângulo de choque na borda da carga R seja exatamente sônica, como definida na equação (8.3).

8.4 Efeito do Confinamento

Alguns modelos bidimensionais de detonação não-ideal, como o DSD ou SSA, combinam as deflexões das linhas de fluxo ao longo da frente de choque com as análises de choque polarizados para calcular o diâmetro da carga correspondente a uma dada velocidade de detonação. Entretanto, estes modelos não são capazes de encontrar soluções satisfatórias para casos complexos de acople “explosivo-inerte”, onde, por exemplo, a velocidade acústica do material inerte é superior ao da detonação. Ainda que para condições de forte confinamento estes modelos conseguem produzir soluções coerentes com observações numéricas e experimentais – quanto aos raios e velocidades de detonação confinadas –, normalmente a forma da frente de choque diferem consideravelmente. Estas diferenças podem ser explicadas, em parte, devido às limitações intrínsecas ou simplificações adotadas no desenvolvimento do modelo matemático.

Sharpe & Braithwaite (2005) observaram que as velocidades de detonação e o correspondente raio de curvatura oriundas das soluções axiais de detonações estacionárias não-ideais confinadas e não-confinadas se acomodam perfeitamente em uma única curva. Este comportamento é apresentado em detalhe na seção 9.1.1. Observa-se, pois, a existência de uma solução axial não-confinada equivalente para toda solução axial de uma detonação confinada. Utilizando esta premissa, dada uma velocidade de detonação, se procede a encontrar a solução não-confinada equivalente através do método exposto na seção anterior e, como resultado, os parâmetros de forma da frente de choque e o diâmetro da carga não-confinada equivalente, entre outros parâmetros como a pressão de detonação, velocidade de partícula e volume específico, entre outros. Uma vez conhecida a solução axial do problema, se estima o efeito do confinamento através das propriedades do material confinante, em referência aos parâmetros da detonação.

A estratégia adotada no presente trabalho se baseia nas ideias propostas inicialmente por Eyring et al. (1949) e continuadas por Souers et al. (2004). Eyring et al. (1949) foi um dos pioneiros no estudo do efeito do confinamento nas detonações de cargas cilíndricas, propondo, entre outras coisas, a representação da velocidade de detonação estacionária em função do inverso do raio da carga cilíndrica. Bem como afirmam Souers et al. (2004), este tipo de descrição gráfica se tornou padrão na representação do “efeito-diâmetro”, uma vez que permite incluir a velocidade de detonação ideal na origem do eixo da abcissa, $1/R_\infty \rightarrow 0$. Souers et al. (2004) justificam o uso dos modelos baseados no inverso do raio através do comportamento energético da detonação. Segundo sua teoria (Zeldovich & Kompaneets, 1960; Zeldovich & Raizer, 1967), no estado de detonação Chapman-Jouguet, uma parte da energia, E_c , desenvolvida sob a isentrópica P-V é usada para comprimir a porção sólida do explosivo, gerando uma energia cinética devido à massa em movimento. A outra porção restante da energia presente na expansão isentrópica, mais a energia química do material, E_o , seria a responsável pelo suporte à velocidade da onda de choque do explosivo. Logo, a energia de detonação – obtida como a soma de ambas energias – tende a aumentar à medida que o raio da carga explosiva aumenta assintoticamente a um valor máximo, quando o progresso da reação λ se aproxima à sua completção ($\lambda \rightarrow 1$). Devido à esta perda lateral de energia, uma série de relações proporcionais ao progresso da reação λ podem ser estabelecidas entre os distintos parâmetros da detonação (Price & Ghee, 2009), tal que

$$\lambda \approx \frac{E_o}{E_{CJ}} \approx \frac{P}{P_{CJ}} \approx \left(\frac{D_o}{D_{CJ}} \right)^2 \quad (8.65)$$

onde E_{CJ} , P_{CJ} e D_{CJ} são a energia total, pressão de detonação ideal e velocidade de detonação ideal associados a um raio infinito (ou oriundo de cálculos termodinâmicos) enquanto E_o , P e D_o são a energia, pressão e velocidade de detonação resultantes de um raio R . Como resultado, uma relação de proporcionalidade entre estas propriedades e os correspondentes raios pode ser estabelecida

$$\left(\frac{E_o}{E_{CJ}} \right)^{1/2} = \frac{D_o}{D_{CJ}} = \frac{R - R_e}{R} \quad (8.66)$$

A variável R_e , presente na equação (8.66), representa, ou pelo menos tenta quantificar, a perda lateral de energia devido à geometria cilíndrica da carga. Segundo (Souers, et al., 2004), tal termo se relaciona com a longitude da zona de condução da detonação e o movimento das paredes do material confinante. A equação (8.66) é capaz de representar o efeito-diâmetro de forma eficiente, tanto para detonações não-confinadas como confinadas. Reescrevendo-a em sua forma mais usual, obtemos

$$\frac{D_o}{D_{CJ}} = 1 - \frac{R_e}{R} \quad (8.67)$$

sendo R o raio da carga correspondente à D_o .

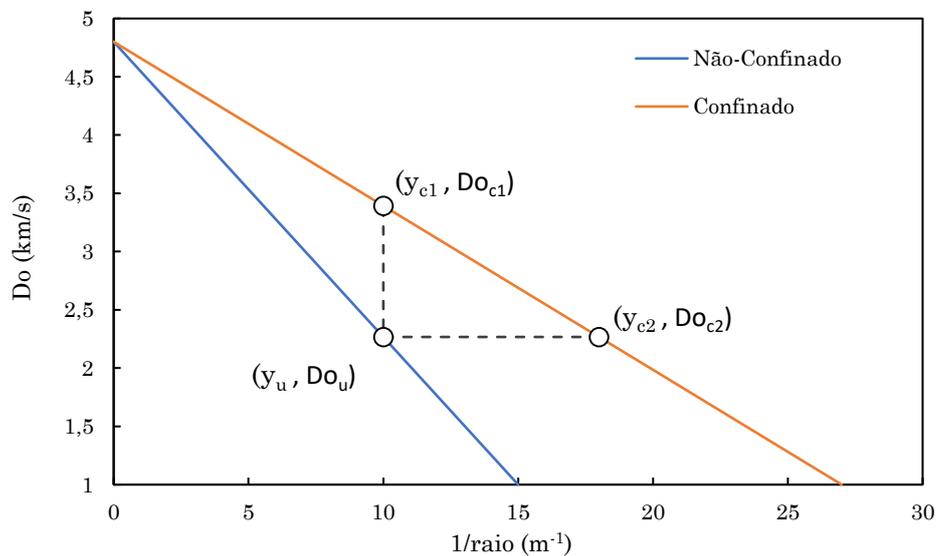


Figura 22: Esquema geométrico do efeito confinante, evidenciando as relações de raios e velocidades constantes (Souers, et al., 2004).

Uma simples análise do comportamento resultante das curvas de detonações não-confinadas e confinadas revela que para um dado diâmetro, o aumento do confinamento tende a aumentar a velocidade de detonação quando comparado com o

mesmo diâmetro não-confinado. De forma similar, para uma dada velocidade de detonação, o aumento do confinamento tende a permitir o auto-suporte da detonação em diâmetro de carga inferiores ao seu equivalente não-confinado. Em outras palavras, uma vez conhecidas as curvas não-confinadas e confinadas, se permite realizar uma comparação do efeito confinante através da ótica do diâmetro constante ou velocidade constante. A Figura 22 representa curvas esquemáticas e as relações geométricas consequentes.

No presente trabalho, a curva não-confinada é obtida diretamente através do método descrito na seção anterior. Por outro lado, como também observado, a solução axial estacionaria resultante de uma determinada velocidade de detonação comparte as mesmas propriedades axiais da mesma velocidade de detonação confinada. Este comportamento sugere que a análise mais natural no método desenvolvido neste trabalho se realize em base a velocidade constante. Assim, para o caso de velocidade constante, $D_o = D_{o(u)} = D_{o(c)}$, a equação (8.67) se aplicaria para ambas situações, confinada e não-confinada, tal que

$$D_o = D_{CJ} \left(1 - \frac{R_{e(u)}}{R_u} \right) = D_{CJ} \left(1 - \frac{R_{e(c)}}{R_c} \right) \quad (8.68)$$

onde R_u e R_c é o raio não-confinado e confinado, respectivamente; os sub-índices u e c correspondem às condições não-confinadas e confinadas. Esta relação resulta rapidamente em que

$$\frac{R_{e(u)}}{R_{e(c)}} = \frac{R_u}{R_c} \quad (8.69)$$

que, ao escrever os raios em sua forma inversa, chamando-as de y , podemos

$$\frac{R_{e(u)}}{R_{e(c)}} = \frac{y_c}{y_u} \geq 1 \quad (8.70)$$

Evidentemente, entre um estado não-confinado e confinado, diferentes comportamentos para R_e são esperados. Portanto, uma vez que se conheça o estado de detonação não-confinado, o estado confinado equivalente dependeria diretamente do efeito confinante exercido pelo material inerte circundante, que seria o mesmo que

$$y_c = \frac{R_{e(u)}}{R_{e(c)}} y_u \quad (8.71)$$

Espera-se que o comportamento do fator de confinamento $f_c = R_{e(u)}/R_{e(c)}$ seja proporcional tanto às propriedades constitutivas do material (propriedades elásticas, equações de choque de Hugoniot, etc.) quanto à espessura do material circundante. No caso de detonações de cargas explosivas em desmontes de rocha, esse confinamento é considerado infinito, devido ao volume de rocha envolvido. Com o intuito de incluir o efeito do confinamento no ajuste da curvatura axial das detonações, tanto Esen (2008) como Cunningham et al. (2006), trataram de

relacionar propriedades relativas entre os materiais envolvidos. Esen (2008), à falta de uma solução analítica para descrever o efeito do confinamento, aplicou uma aproximação proposta por Braithwaite (2003) para ajustar o raio de curvatura axial através da relação de impedâncias entre o explosivo e material inerte

$$\frac{R_{sc}}{R_{su}} = 1 + \frac{\rho_r C_p}{\rho_o D_c} \quad (8.72)$$

onde R_{sc} e R_{su} são os raios de curvatura axial confinada e não-confinada, respectivamente; C_p é a velocidade sísmica da rocha; D_c é a velocidade de detonação confinada do explosivo; ρ_r e ρ_o são as densidades da rocha e explosivo, respectivamente.

Assim, dada a característica acoplada do fenômeno, procurou-se estabelecer uma expressão adimensional simples que relacionasse tanto as propriedades elásticas do material inerte como as propriedades de detonação, de tal modo que

$$\frac{R_{e(u)}}{R_{e(c)}} = \frac{R_u}{R_c} \sim f_c(D_o, \rho_o, C_c, \rho_c, \dots)$$

Assumindo que existe uma proporcionalidade entre as propriedades dos materiais envolvidos e a relação entre os diâmetros das cargas confinadas e não-confinadas, combinam-se as equações (8.71) e (8.72), incluindo um expoente relacionado com a relação de velocidades acústicas e de detonação, de tal modo que

$$f_c = \left[1 + \frac{\rho_c C_c}{\rho_o D_o} \right]^{\frac{C_c}{D_o}} \quad (8.73)$$

onde ρ_c e C_c são a densidade e velocidade acústica do material confinante; ρ_o e D_o são a densidade e velocidade de detonação estacionária do explosivo. Esta equação responde ao caso de confinamento de espessura infinita. Entretanto, sabe-se que a espessura do material confinante é igualmente importante para a conformação da detonação. Assim, com o intuito de modelar este efeito, propõe-se a inclusão de um fator de espessura f_e relativa ao material confinante ao explosivo. No presente trabalho, este fator é definido como uma distribuição acumulada de Weibull

$$f_e = 1 - \exp\left(-\frac{\delta}{\delta_c}\right) \quad (8.74)$$

onde δ é a espessura do material confinante e δ_c é a espessura crítica, a partir do qual não se observa uma maior influência da espessura do material confinante. O comportamento limite do fator de espessura deve necessariamente cumprir as condições de contorno do problema, ou seja, para o caso de uma espessura desprezível $\delta \rightarrow 0$ e confinamento infinito, $\delta \rightarrow \infty$. Assim que os limites correspondentes são

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} \left(1 - \exp\left(-\frac{\delta}{\delta_c}\right) \right) = 0$$

$$\lim_{\delta \rightarrow \infty} \left(1 - \exp\left(-\frac{\delta}{\delta_c}\right) \right) = 1$$

O que confirma um correto comportamento limite.

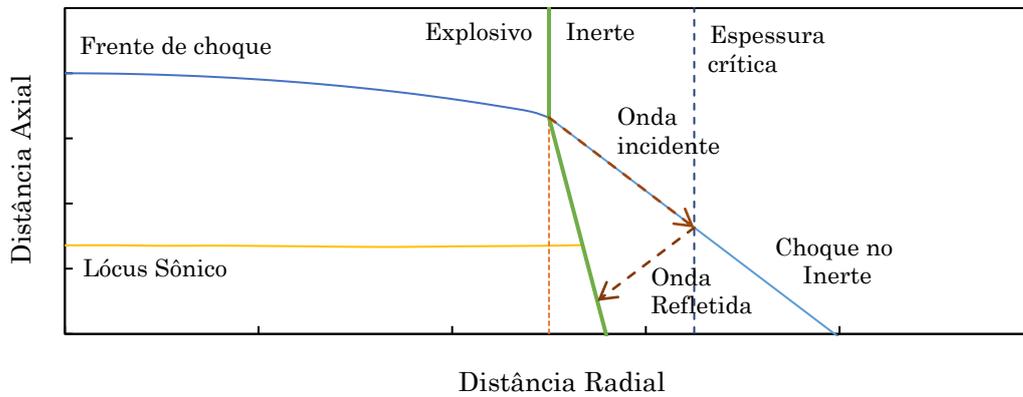


Figura 23: Representação simplificada do confinamento subsônico, $D_o > C_c$, baseado em Sellers (2007).

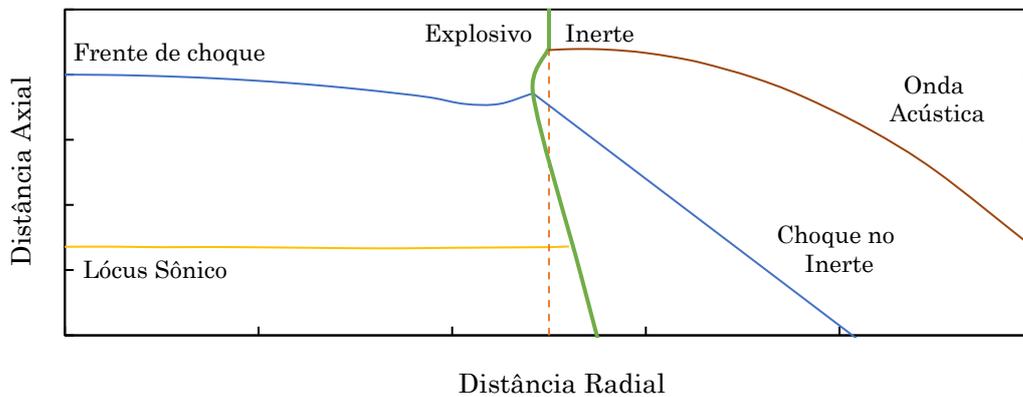


Figura 24: Representação simplificada do confinamento supersônico, $D_o < C_c$, baseado em Sellers (2007).

Uma vez estruturada o fator de espessura, necessita-se estimar a espessura crítica δ_c . Tal espessura é definida por Sellers (2007) como a metade da longitude entre a frente de choque e o lócus sônico. Entretanto, o presente trabalho adota um tratamento similar ao de Souers et al. (2004) e Knepper et al. (2012), onde se consideram o tempo de propagação das ondas incidentes e refletidas dentro do material inerte (Figura 23). Ao assumir que o tempo necessário para que a onda induzida ao material inerte atravesse a interface explosivo/inerte e retorne justo ao final da DDZ venha dado por aproximadamente por

$$t_c = \frac{2\delta_c}{U_s} \approx \frac{3/2\delta_c}{C_c} = \frac{n_{CJ}}{D_o} \quad (8.75)$$

onde t_c é o tempo de propagação crítica e U_s a velocidade do choque no material inerte. Aqui se assume que o cálculo pode ser aproximado pela velocidade acústica C_c do material confinante, compensada por uma redução artificial de 1/4 da espessura devido a deflexão da interface explosivo-inerte. Logo, a espessura crítica δ_c do material confinante se obtém diretamente como

$$\delta_c = n_{cJ} \left(\frac{2C_c}{3D_o} \right) \quad (8.76)$$

onde n_{cJ} é a longitude da zona de condução da detonação. Portanto, a forma do fator de confinamento f_c – resultado da combinação das equações (8.73) e (8.74) –, vem dada por

$$f_c = \left\{ 1 + \frac{\rho_c C_c}{\rho_o D_o} \left[1 - \exp \left(- \frac{\delta}{\delta_c} \right) \right] \right\}^{\frac{C_c}{D_o}} \quad (8.77)$$

onde δ_c é o resultado da equação (8.76).

O fator de confinamento (8.77) incorpora importantes parâmetros que afetam as feições da detonação confinada. Sellers (2007) observou a importância dos parâmetros elásticos do material confinante e seu efeito na velocidade de detonação confinada. Outra importante feição se refere ao comportamento do fator de confinamento nos contornos do problema. Como esperado, quando a espessura do material inerte confinante é zero, o fator de confinamento se comporta como uma detonação não-confinada, ou seja, $f_c = 1$. Por outro lado, quando a espessura é suficientemente grande em relação à espessura crítica, a equação se reduz à condição de confinamento infinito, definida pela equação (8.73).

Entretanto, diferentes comportamentos ocorrem em função das propriedades dos materiais envolvidos. Neste sentido, entre os diversos efeitos que o material confinante exerce ao estado de detonação, estão os casos de acople subsônico $D_o/C_c > 1$ e supersônico, $D_o/C_c < 1$. O primeiro caso, representado na Figura 23, englobam as condições mais conhecidas quanto ao estudo e modelagem das detonações estacionárias confinadas (Sharpe, et al., 2009; Aslam & Bdzil, 2002; Short & Quirk, 2018). Neste tipo de interação, a solução de acoplamento se encontra na porção superior no diagrama de choque polarizado, a altas pressões, onde a detonação induz uma onda de choque oblíquo no material inerte. Por outro lado, quando a velocidade acústica C_c do material inerte é superior a velocidade de detonação do explosivo, D_o , como representado na Figura 24, a onda acústica propaga-se mais rapidamente que o próprio choque, deformando o material confinante imediatamente à frente da onda de choque, comprimindo uma porção do material não-reativo do explosivo. Na realidade, esse fenômeno é bastante complexo, e envolve comportamentos que se encontram atualmente em estudo (Sellers, 2007; Sharpe et al., 2009; Schoch et al., 2013; Croft, 2017, Short & Quirk, 2018).

Para o caso supersônico, Schoch et al. (2013) observaram que o aumento da energia transportada através do material inerte afrente da frente de detonação permite o auto-suporte de menores velocidades de detonação em pequenos diâmetros. Este efeito é notável nas curvas do efeito-diâmetro quando comparados com os casos subsônicos. Sharpe & Bdzil (2006) desenvolveram uma teoria para o fluxo estacionário ao longo da interface explosivo/inerte, onde tanto a espessura confinante relativa à longitude da DDZ quanto a magnitude da diferença entre a velocidade de detonação e velocidade acústica do material inerte contribuem de forma fundamental ao comportamento resultante do fenômeno. Uma conclusão latente desta teoria foi a observação que o aumento da magnitude do ângulo de deflexão

do inerte à frente da onda de choque da detonação é proporcional à espessura do material inerte e a diferença entre C_c e D_o (Short & Quirk, 2018).

O presente modelo, Q1D EA, incorpora o comportamento da espessura do material confinante em função da dimensão da DDZ, estando em linha com as observações de Sharpe & Bdzil (2006). Por outro lado, ao assumir a existência do efeito compressivo no explosivo não-reagido à frente da onda de choque, espera-se encontrar um aumento instantâneo artificial da impedância do explosivo, proporcional tanto à razão entre as velocidades acústicas e de detonação como suas diferenças. Assim, chamando $z_e = \rho_o D_o$, simplifica-se o problema do acople supersônico assumindo a deformação relativa sofrida pelo material inerte, comprimindo o explosivo a frente do choque, através

$$z_e^* = \begin{cases} z_e \left(\frac{C_c}{D_o} \right)^{\frac{3}{2} + \frac{D_o}{C_c}} \left(1 + \frac{C_c - D_o}{D_{CJ}} \right)^{\frac{D_o}{D_{CJ}}} & \text{se } (D_o/C_c) < 1 \\ z_e & \text{se } (D_o/C_c) \geq 1 \end{cases} \quad (8.78)$$

onde z_e^* é a impedância artificial do explosivo não-reagido devido à compressão sofrida pelo mesmo imediatamente afrente da onda de choque. A correção da impedância do explosivo é introduzida no fator de confinamento (8.77) de acordo com os casos subsônico e supersônico. Portanto, as variáveis mais significativas, de acordo com Sharpe & Bdzil (2006), estão presentes no modelo proposto.

Finalmente, o raio confinado R_c , ou equivalentemente o seu inverso y_c , podem ser calculados ao combinar as equações (8.71), (8.76), (8.77) e (8.78). A equação resultante vem dada por

$$y_c = y_u \left\{ 1 + \frac{\rho_c C_c}{z_e^*} \left[1 - \exp \left(- \frac{\delta}{\delta_c} \right) \right] \right\}^{\frac{C_c}{D_o}} \quad (8.79)$$

8.5 Estimação do Locus Sônico

Simulações numéricas diretas (DNS) demonstram que a forma do locus sônico difere consideravelmente quando comparadas aos resultados obtidos a partir de detonações confinadas e não-confinadas (Sharpe & Braithwaite, 2005). Para o caso não-confinado, sua forma é complexa, envolvendo distintos comportamentos dependendo do diâmetro da carga, curvatura da frente de choque e longitude da zona de condução da detonação (DDZ). Diferentes mínimos relativos podem ser observados em função de como se combinam estes distintos elementos geométricos. Por outro lado, para o caso confinado, o comportamento do locus sônico parece ser mais simples, com o mínimo relativo localizado no eixo da carga, coincidindo com a longitude da DDZ, e curvando-se levemente em direção à frente de choque.

A estratégia adotada neste trabalho consiste em descrever o locus sônico em função da solução axial, forma da frente de choque, grau de confinamento e uma função que relaciona as diferenças relativas entre a frente de choque e o locus sônico. A reação termoquímica se inicia imediatamente ao passo da onda de choque,

definindo assim o lócus onde ($\lambda = 0$). A reação progride ao longo da zona de reação de acordo com a taxa de reação, permitindo uma perfilagem entre o choque e o lócus sônico. De fato, ao analisar como o progresso da reação se distribui espacialmente ao longo da estrutura da detonação, observa-se a existência de um aproximado paralelismo entre a frente de choque e o progresso da reação. Entretanto, o lócus sônico tende a se aproximar à frente de detonação à medida em que ambos lócus se aproximam da interface entre o explosivo e material inerte (ou ar, em caso de detonações não confinadas).

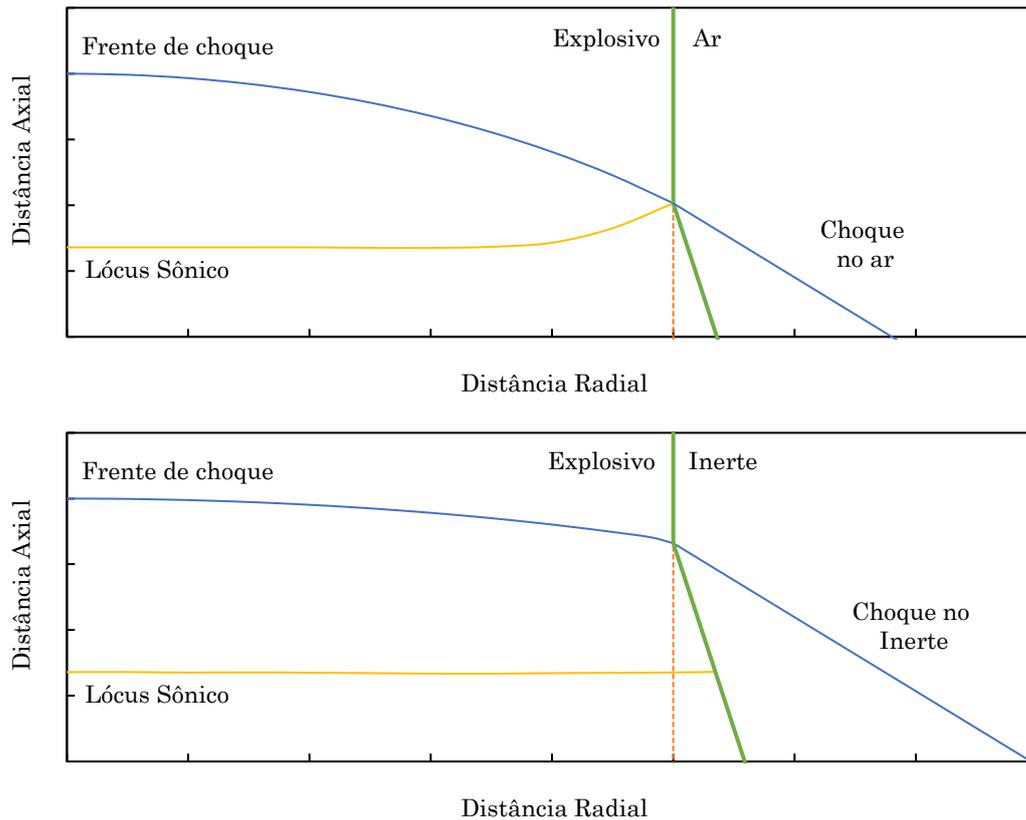


Figura 25: Representações típicas dos lócus sônicos para: (a) carga não-confinada; e (b) carga confinada.

A fim de estimar os limites espaciais da DDZ, uma função de forma para o lócus sônico z_{CJ} deve ser definida em base as propriedades principais do problema. Neste sentido, a função de forma deve levar em conta o raio da carga, longitude da zona de condução da detonação, grau de confinamento e sua espessura, entre outros. Logo, a seguinte expressão é proposta

$$z_{CJ}(r) = n_{CJ} + \frac{z_f(r)}{f_c} - f_r(r) \tag{8.80}$$

onde z_f é a função de forma da frente de choque, n_{CJ} é a longitude axial da DDZ, f_c é a função de confinamento, dada pela equação (8.77), e f_r é uma função que relaciona as diferenças relativas entre os lócus sônico e o choque ao longo da direção radial, r .

Para o caso das detonações não-confinadas, a função f_r deve cumprir com duas condições fundamentais: a primeira, que no eixo, a função f_r deve permitir que $z_{CJ}(r = 0) = n_{CJ}$, uma vez que $f_c = 1$ e $z_f(r) = 0$. A segunda, que na borda do explosivo não-confinado, a função f_r permita que $z_{CJ}(r = R) = z_f(r)$, uma vez que $f_r(r) = n_{CJ}$. Por outro lado, para o caso das detonações confinadas, Sharpe & Braithwaite (2005) observaram que o mínimo relativo do lócus sônico se encontra em geral no eixo da carga. Uma das possíveis razões se deve ao efeito exercido pelo confinamento à quantidade de energia necessária para a detonação auto-suportar-se em um determinado diâmetro. O modelo proposto tenta incorporar este efeito através do fator de confinamento ($f_c \geq 1$).

Assim, tanto as propriedades constitutivas do material como sua espessura são incorporados. Logo, a seguinte expressão é definida para o caso não-confinado

$$f_r(r) = a \left\{ f_c^{bf_z} \left[1 - \exp\left(\frac{r}{f_z |z_f(R)|}\right) \right] \left[1 - \exp\left(\frac{R}{f_z |z_f(R)|}\right) \right]^{-1} \right\}^{bf_z} \quad (8.81)$$

onde R é o raio não-confinado (ou não-confinado equivalente, para o caso de detonações confinadas); a e b são parâmetros de forma. A escolha desses parâmetros é de fundamental importância para o controle da forma do lócus sônico. Neste trabalho, o valor de a se assume ser uma constante, $a = n_{CJ}$, e b vem dado por

$$b = \frac{\beta}{2\alpha} f_n \quad (8.82)$$

onde f_n é uma expressão que incorpora o grau de não-idealidade da detonação dada pela equação (8.62) e f_z , um fator que relaciona a posição n_{CJ} no eixo ($r = 0$) com a posição z_f na posição do raio não-confinado (ou não-confinado equivalente) da carga explosiva ($r = R$). Quando a posição do lócus sônico está localizada em um menor mínimo em comparação à borda da carga não-confinada, ou seja, $n_{CJ} < z_f(R)$, o valor f_z de assume

$$f_z = \left| \frac{n_{CJ}}{z_f(R)} \right| \quad (8.83)$$

Caso contrário, $f_z = 1$.

8.6 Expansão Isentrópica

A modelagem da expansão dos gases de reação adotada para o modelo Q1D EA é a mesma escolhida por Esen (2004, 2005, 2008) para o código DeNE.

A partir da primeira lei da termodinâmica, obtém-se que a variação de energia interna dE é igual ao calor Q trocado com o meio menos o trabalho PdV realizado pelo gás, tal que

$$dE = Q - PdV \quad (8.84)$$

que, ao assumir que o sistema se encontra termicamente isolado, tem-se $Q = 0$. Ademais, uma vez que a variação de energia interna pode ser representada como

a capacidade calorífica à volume constante pela variação de temperatura, $dE = C_V dT$, pode-se escrever a equação (8.84) como

$$dT = -\frac{P}{C_V} dV \quad (8.85)$$

onde C_V é a capacidade calorífica à volume constante e dT é a variação infinitesimal de temperatura.

Por outro lado, dado que $d(PV) = PdV + VdP = nRdT$, onde n é o número de mols e R a constante universal dos gases, tem-se, ao combinar com a equação (8.85), a seguinte relação

$$\frac{dP}{P} = -nR \frac{dV}{V} \quad (8.86)$$

onde $nR = (C_P/C_V)$, sendo C_P a capacidade calorífica à pressão constante. Assumindo que $\gamma = (C_P/C_V)$, tem-se que

$$\frac{dP}{P} = -\gamma \frac{dV}{V} \quad (8.87)$$

onde γ é o coeficiente politrópico gama.

Ao integrar ambos lados equação (8.87), e extrair o exponencial, pode-se chegar a relação adiabática $P_1 V_1^\gamma = P_2 V_2^\gamma$. Finalmente, assumindo que a expansão adiabática ocorre a partir do estado CJ, v_{CJ} , até um volume arbitrário v , tem-se a atenuação politrópica (Zukas & Walters, 1998; Fickett & Davis, 2000)

$$P = P_{CJ} \left(\frac{v_{CJ}}{v} \right)^{\gamma_{CJ}^*} \quad (8.88)$$

onde o subíndice CJ se refere aos valores do estado de detonação presentes no lócus sônico.

Tal como definido na seção 3.2.1, o trabalho realizado durante a expansão isentrópica dos gases de detonação se obtém através da integração da pressão em relação ao volume específico desde o lócus sônico a um volume arbitrário v , menos a energia de compressão do estado inicial ao ponto CJ, tal que

$$W_E = -E_c + \int_{v_{CJ}}^v P dv \quad (8.89)$$

onde E_c é a energia de compressão, calculada através

$$E_c = \frac{1}{2} P_{CJ} (v_{CJ} - v) \quad (8.90)$$

Logo, realizando a integração da equação (8.88) presente na equação (8.89), se obtém a seguinte equação para o trabalho de expansão isentrópica

$$W_E = -E_c + \frac{P_{CJ}v_{CJ}}{\gamma_{CJ}^* - 1} \left[1 - \left(\frac{v_{CJ}}{v} \right)^{\gamma_{CJ}^* - 1} \right] \quad (8.91)$$

onde v é o volume específico final da integração.

No caso da energia efetiva E_{ef} , v corresponde ao volume associado à pressão de corte ou alívio P_a , calculada de acordo com a secção 7.5 ou fixada à 100 MPa. Por outro lado, a energia de choque é definida, em base à Udy & Lownds (1990) e Sanchidrián (1997), como o trabalho realizado entre o ponto CJ e o volume de equilíbrio do furo menos a energia de compressão, tal que

$$E_S = -E_c + \frac{P_{CJ}v_{CJ}}{\gamma_{CJ}^* - 1} \left[1 - \left(\frac{v_{CJ}}{V_{eq}} \right)^{\gamma_{CJ}^* - 1} \right] \quad (8.92)$$

onde V_{eq} é o volume de equilíbrio do furo, calculada através da equação (7.22).

Por outro lado, a energia de movimento, gás ou *heave* vem definida como sendo a energia desenvolvida pelo explosivo entre o volume de equilíbrio V_{eq} até o momento do escape dos gases de detonação V_{esc} para atmosfera

$$E_H = \frac{P_{CJ}v_{CJ}}{\gamma_{CJ}^* - 1} \left[\left(\frac{v_{CJ}}{V_{eq}} \right)^{\gamma_{CJ}^* - 1} - \left(\frac{v_{CJ}}{V_{esc}} \right)^{\gamma_{CJ}^* - 1} \right] \quad (8.93)$$

onde V_{esc} é calculada através da equação (7.26).

Portanto, como se pode comprovar, a energia efetiva E_{ef} vem ser a soma da energia de choque e *heave*, tal que

$$E_{ef} = E_S + E_H = -E_c + \frac{P_{CJ}v_{CJ}}{\gamma_{CJ}^* - 1} \left[1 - \left(\frac{v_{CJ}}{V_{esc}} \right)^{\gamma_{CJ}^* - 1} \right] \quad (8.94)$$

Parte IV – Resultados e Validação

9 Resultados

Este capítulo dedicar-se-á a uma completa verificação e análise do modelo de detonação não-ideal proposto, o modelo Q1D EA. Para tanto, estrutura-se um sistemático processo de comparação entre os resultados obtidos neste trabalho com aqueles procedentes de ensaios experimentais, simulações numéricas diretas, como também de outros modelos de detonação não-ideais atualmente em uso. Neste sentido, distintos tipos de explosivos, diâmetros de carga e condições de confinamento serão considerados. No transcurso desta análise, espera-se explorar as capacidades preditivas do modelo Q1D EA no campo das fenomenologias associadas ao desmonte de rochas com explosivos.

Em uma primeira parte, valorar-se-á a correta implementação do modelo uniaxial Q1D em vista aos dados de referência disponíveis no trabalho original de Sharpe & Braithwaite (2005). Em seguida, a extensão multidimensional proposta nesta tese será contrastada com resultados numéricos diretos e sofisticados modelos multidimensionais como o SSA. O objetivo desta primeira fase de validação é a certificação da correta desenvoltura do modelo Q1D EA. Numa segunda fase, examinar-se-á a capacidade de calibração dos parâmetros que compõem a expressão da taxa de reação através do modelo Q1D EA em base a uma série de dados experimentais de detonações não-confinadas de diferentes explosivos. O processo de calibração será recorrente aos distintos explosivos usados ao longo deste capítulo, uma vez que é imperativo obter uma correta descrição da cinética de reação durante o processo de detonação. Finalmente, estudar-se-á a aplicabilidade do modelo Q1D EA em detonações confinadas em distintos materiais. Nesta linha, comparações entre os resultados obtidos com modelo Q1D EA e aqueles provenientes de simulações numéricas diretas, modelos de detonação não-ideais, assim como dados experimentais, serão analisados com o intuito de estender ao máximo a aplicabilidade do modelo no campo dos desmontes de rochas com explosivos.

9.1 Validação do Modelo Q1D EA

Nesta secção, o modelo Q1D EA é validado com inúmeros modelos de detonações não-ideais, tais como o DNS (*Direct Numerical Simulation*), SSA (*Straight Streamline Approximation*) e Q1D DSD (*Detonation Shock Dynamics*) publicados por

Sharpe & Braithwaite (2005), Watt et al. (2012) e Cartwright (2016). Nesta primeira etapa de validação, o modelo Q1D EA é calculado para os mesmos dados oriundos da detonação de um ANFO não-confinado (Sharpe & Braithwaite, 2005), onde por um lado se verifica a implementação da solução axial Q1D e, por outro, sua ampliação ao caso bidimensional. Uma segunda etapa consiste na verificação das soluções bidimensionais para distintos parâmetros e cinéticas de reação apresentadas por Watt et al. (2012) como resultado do modelo SSA em detonações não confinadas adimensionais.

Para o caso do ANFO, a equação de estado considerada é a pseudo-politrópica definida pela equação (4.3), que por conveniência, é reproduzida a seguir

$$E = \frac{P}{(\gamma^* - 1)\rho} - Q\lambda \quad \gamma^* = \gamma_0 + \gamma_1 \frac{\rho}{\rho_0} + \gamma_2 \left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)^2$$

onde $\rho_0 = 800 \text{ kg/m}^3$, $Q = 3822 \text{ kJ/kg}$, $\gamma_0 = 1.3333$, $\gamma_1 = 0.36264$ e $\gamma_2 = 0.076288$. A taxa de reação adotada vem dada pela equação (6.79)

$$W = \frac{1}{\tau} (1 - \lambda)^m \left(\frac{P}{P_{ref}}\right)^n$$

onde $P_{ref} = 1 \text{ GPa}$ e os parâmetros n , m e τ são $n = 1.5$, $m = 1$ e $\tau = 28 \text{ } \mu\text{s}$ (Sharpe & Braithwaite, 2005).

Por outro lado, para os casos de detonações não-ideais não-confinadas e adimensionais, uma simples equação de estado politrópica, tal como definida pela equação (4.1), com o coeficiente politrópico constante $\gamma^* = \gamma = 3$ e parâmetros da taxa de reação $m = 0.5$ e $n = 0, 1, 1.7$ e 2.0 . Ademais, por se tratar de um problema adimensional, tem-se que $D_{CJ} = 1$ e $\rho_0 = 1$. Ver a secção 6.3.6.2 para mais detalhes.

9.1.1 Solução Axial Q1D

A descrição das propriedades que caracterizam o estado de detonação não-ideal mais provável de um explosivo requer a resolução de um jogo de equações diferenciais ordinárias, definidas pelas equações (8.50)-(8.54), que descrevem o fluxo reativo ao longo do eixo da carga explosiva. Trata-se, pois, de um problema conhecido como *eigenvalue* ou de autovalor, onde, para uma dada velocidade de detonação D , existe uma única curvatura κ como solução, ou vice-versa (ver secção 8.2.4 para mais detalhes sobre o método de resolução adotado).

Uma vez que o modelo axial de detonação não-ideal adotado neste trabalho é o Q1D (Sharpe & Braithwaite, 2005), a primeira etapa de validação consiste na verificação da própria solução axial. Para tal processo, toma-se como referência os resultados publicados por Sharpe & Braithwaite (2005), o qual descreve a solução axial completa para um ANFO com 100mm de diâmetro, detonando a uma velocidade de 3,13 km/s ($0,652D_{CJ}$) e $\rho_0 = 800 \text{ kg/m}^3$. A solução do problema permite a obtenção dos perfis da pressão, progresso da reação, entre outros parâmetros como velocidade de partículas e energia, ao longo do eixo central da carga, z . Na Figura 26, por exemplo, é possível verificar que os resultados obtidos através do código implementado neste trabalho estão corretos, dada sua ótima correlação com os resultados apresentados por Sharpe & Braithwaite (2005).

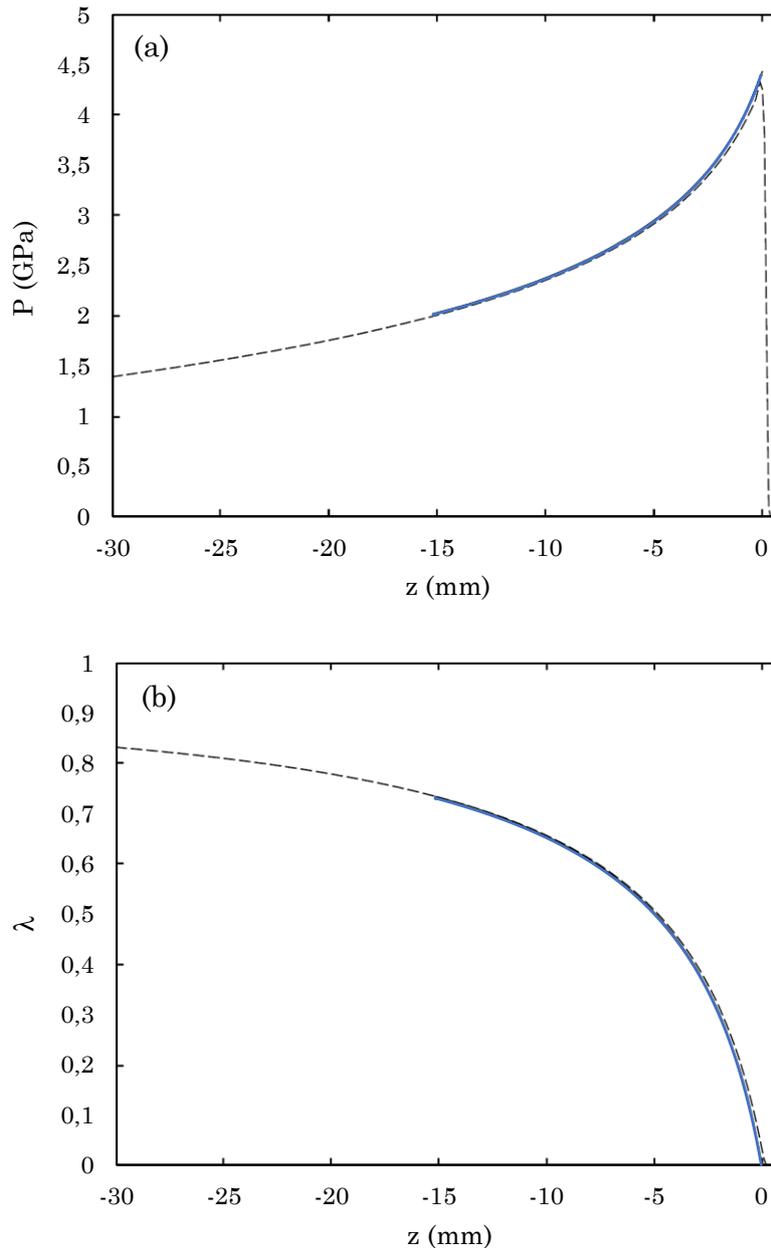


Figura 26: Perfis axiais: (a) pressão e (b) progresso da reação ($\lambda = 0$, não reagido e $\lambda = 1$, completamente reagido) em função da distância da frente de choque. Linha azul, resultante do modelo Q1D implementado neste trabalho; linha negra tracejada, resultante da DNS (Sharpe & Braithwaite, 2005).

Adicionalmente, a fim de verificar a aplicabilidade do modelo para outras configurações, calculam-se os estados de detonação resultantes para outras velocidades de detonação com $\rho_o = 800 \text{ kg/m}^3$. Como resultado, compõe-se todo um espectro de resultados relacionando as velocidades de detonação D e seu correspondente raio axial de curvatura R_{su} , uma vez que o raio axial de curvatura pode ser relacionado com a curvatura κ através $R_{su} = 2/\kappa$. Ao comparar-se com os resultados obtidos por Sharpe & Braithwaite (2005), representados na Figura 27, verifica-se mais uma vez a correta implementação do modelo Q1D. A Tabela 25 apresenta

os resultados referentes aos lócus sônicos correspondentes a várias velocidades de detonação. Pode-se observar que, à medida que a velocidade de detonação experimental D se aproxima da velocidade de detonação ideal D_{CJ} , o progresso da reação λ se aproxima a 1, como esperado.

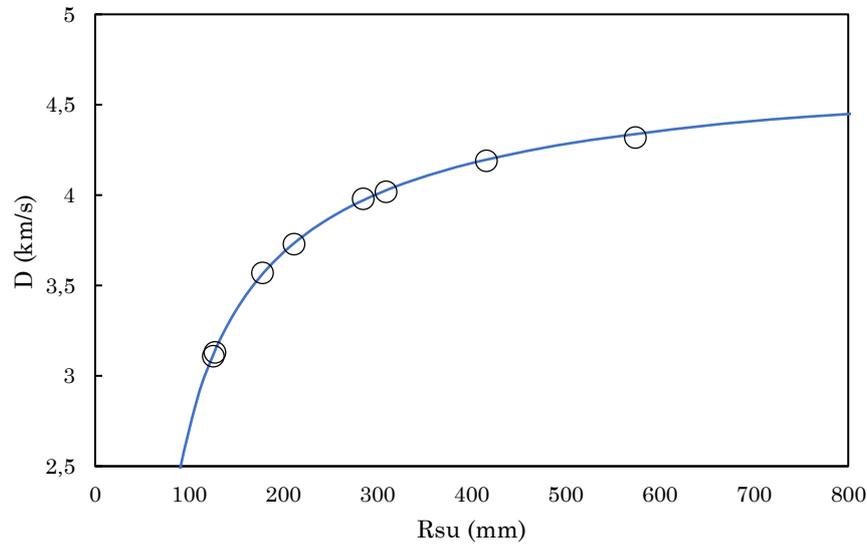


Figura 27: Campo de soluções axiais entre as velocidades de detonação versus raio de curvatura axial do choque. Os círculos são pontos oriundos de DNS (Sharpe & Braithwaite, 2005), e a linha sólida, resultados do modelo Q1D implementado neste trabalho.

Tabela 25. Lócus sônicos resultantes para diversas velocidades de detonação de um ANFO com $\rho_o = 800 \text{ kg/m}^3$.

D (km/h)	P (GPa)	λ	z (mm)	Rsu (mm)
1920	0,74	0,38	-14,25	73,7
2400	1,17	0,53	-14,52	86,8
2880	1,70	0,67	-14,90	108,8
3120	2,00	0,73	-15,17	125,7
3240	2,16	0,76	-15,34	136,5
3360	2,33	0,79	-15,53	149,3
3480	2,51	0,81	-15,76	164,9
3600	2,69	0,84	-16,04	184,1
3720	2,88	0,86	-16,37	208,2
3840	3,07	0,88	-16,77	239,2
3960	3,27	0,90	-17,28	280,2
4080	3,48	0,92	-17,92	336,9
4200	3,70	0,94	-18,75	419,2
4320	3,92	0,95	-19,86	548,5
4440	4,15	0,97	-21,46	775,9
4560	4,39	0,98	-23,98	1265,1

9.1.2 Solução bidimensional

Outro importante aspecto do modelo é a verificação da sua capacidade em representar as geometrias envolvidas na descrição dos lócus sônico e de choque. Sharpe & Braithwaite (2005) apresentaram as formas geométricas provenientes de simulações numéricas diretas (DNS) de alta-resolução resultantes de um ANFO não-confinado para três diferentes diâmetros, 100mm, 150mm e 200mm. Estas geometrias são usadas como referência para comparar as formas geométricas resultantes da aplicação do modelo Q1D EA e sua capacidade de representar a zona de condução da detonação (DDZ).

Primeiramente, realizaram-se os cálculos referentes ao caso do ANFO com diâmetro de 100mm e velocidade de detonação de 3,13 km/s ($0,652D_{CJ}$) e $\rho_o = 800$ kg/m³. A Figura 28 mostra os resultados da construção geométrica da DDZ em comparação com o cálculo da DNS de Sharpe e Braithwaite (2005). Uma inspeção cuidadosa da borda da carga mostra que o Q1D EA superestimou ligeiramente o raio do explosivo (50 mm no DNS e 51,2 mm no Q1D EA). No entanto, Sharpe & Braithwaite (2005) observaram que o lócus sônico resultante de suas simulações cruzou a interface explosivo/inerte ligeiramente abaixo da frente de choque, induzindo a um fluxo pós-choque ligeiramente subsônico no explosivo. Esse detalhe sugere que, no caso de haver um fluxo pós-choque subsônico exato no explosivo, o raio do explosivo deveria ser um pouco maior que 50 mm e, assim, estaria mais próximo dos resultados obtidos com o modelo Q1D EA.

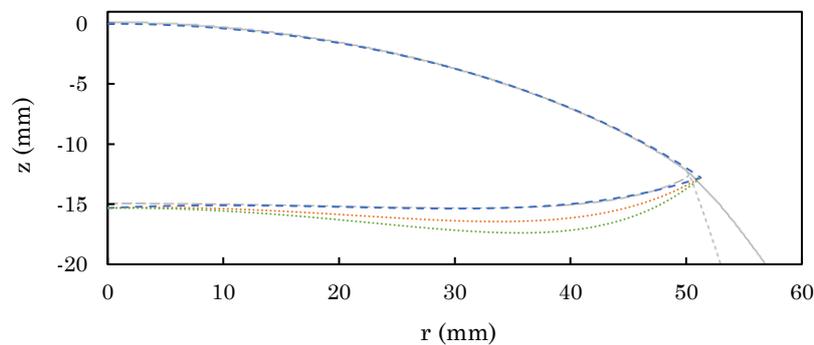


Figura 28: Lócus sônico e frente de choque para um ANFO (100mm e $\rho_o = 800$ kg/m³). Linhas cinzas (DNS, Sharpe & Braithwaite, 2005); Linhas tracejadas azuis (Q1D EA) com lócus sônico para $b = 0.7913$; linhas pontilhadas: laranja representa o lócus sônico para $b = 1.0$; e verde, o lócus sônico, para $b = 1.2$.

Uma excelente concordância é observada tanto para as frentes de choque quanto para predições dos raios dos explosivos, em todos os três diâmetros (Figura 28 e Figura 29). No entanto, algumas diferenças quanto à predição do lócus sônico são evidentes. Estudando primeiramente o caso do diâmetro de 100mm, três possíveis lócus sônicos são apresentados. Obviamente, o valor de $b = 0.7913$, o qual foi estimado pela equação (6.81), parece ser a que melhor representa o resultado da DNS. Os outros valores $b = 1.0$ e 1.2 são apresentados com o intuito de ilustrar o comportamento matemático da equação (6.82). Em todas as simulações, o valor de

a é assumido constante e definida como o comprimento axial da DDZ. Por outro lado, a predição da longitude da zona de reação axial de Q1D é ligeiramente superior que a simulada pelo DNS e, portanto, a posição do lócus sônico no eixo da carga também é um pouco maior que o DNS.

A Figura 29 apresenta os lócus sônico e de choque para os diâmetros de 150mm e 200mm, com velocidades de detonação de 3,73 km/s ($0,778D_{CJ}$) e 4,02 km/s ($0,837D_{CJ}$) respectivamente, em comparação com os resultados apresentados por Sharpe & Braithwaite (2005). O comportamento do lócus sônico na borda da carga explosiva parece ser qualitativamente bom. Entretanto, algumas discrepâncias começam a surgir na região média à medida que o raio da carga se incrementa. Este comportamento é uma consequência de assumir um valor constante para a . Portanto, um potencial ponto de melhora do modelo seria permitir a variação do valor de a em função da posição r .

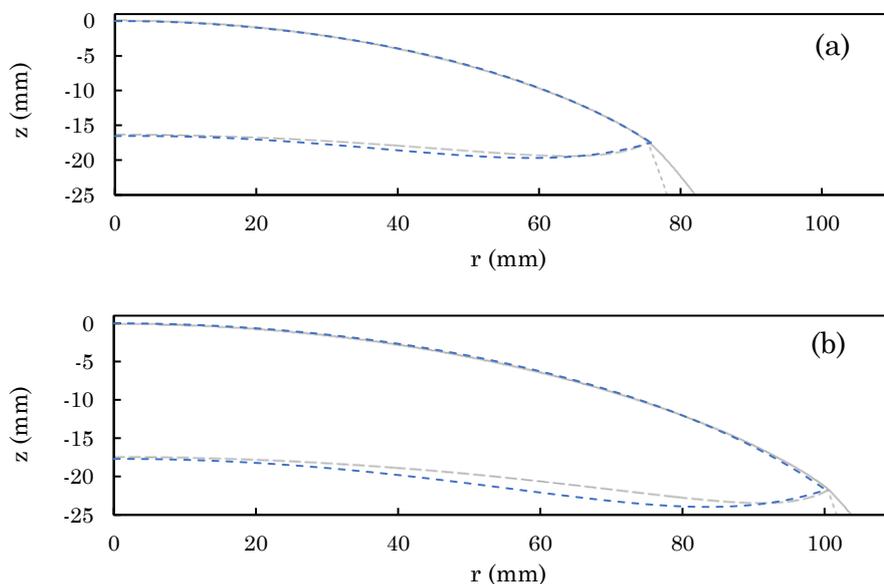


Figura 29: Lócus sônico e frente de choque para um ANFO com $\rho_o = 800 \text{ kg/m}^3$ e (a) 150mm a (b) 200mm. Linhas cinzas representam os resultados da DNS (Sharpe & Braithwaite, 2005); linhas tracejadas azuis representam os resultados do modelo Q1D EA.

Ainda seguindo os resultados de Sharpe & Braithwaite (2005), representam-se os lócus sônico e de choque para os diâmetros de 100mm, 150mm e 200mm com a origem do sistema de coordenadas alocada no ponto de interseção do choque na borda da carga (Figura 30). Sharpe & Braithwaite (2005) notaram que toda a estrutura dos lócus suficientemente próximas à borda da carga não são sensíveis ao diâmetro do explosivo. O modelo proposto nesta tese (Q1D EA) de fato alcançou um comportamento similar na borda da carga explosiva.

O próximo aspecto a ser analisado é a capacidade de representar o efeito-diâmetro do explosivo. No caso do ANFO estudado nesta primeira etapa, a Figura 31 mostra que a curva do efeito-diâmetro calculada com o modelo proposto Q1D EA é bastante similar ao obtido com o modelo SSA (Cartwright, 2016), estando ainda levemente mais próximo dos resultados da DNS (Sharpe & Braithwaite, 2005; Cartwright, 2016) para maiores diâmetros. Entretanto, de forma similar ao modelo

SSA, o modelo proposto aparentemente subestima o efeito-diâmetro na região dominada por pequenos diâmetros ($<100\text{mm}$), uma vez que o resultado da DNS apresentado por Cartwright (2016) nessa região possa ser resultado de uma resolução numérica inferior àquela usada por Sharpe & Braithwaite, 2005.

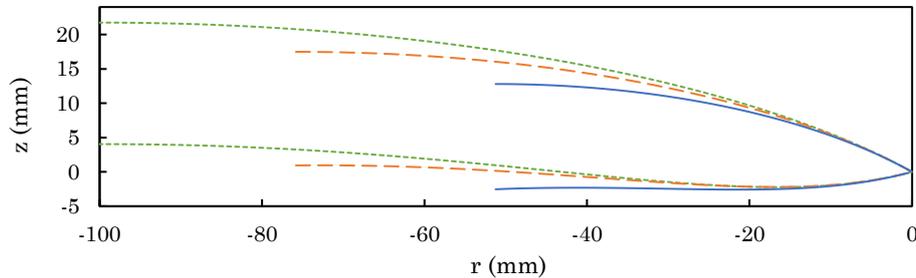


Figura 30: Locus sônico e frente de choque para um ANFO com $\rho_o = 800 \text{ kg/m}^3$ e: 100mm e $b = 0.7913$ (linha contínua azul), 150mm e $b = 1.011$ (linha tracejada laranja) e 200mm e $b = 1.1797$ (linha pontilhada verde) calculadas com o modelo Q1D EA. A origem do sistema de coordenadas foi alocada na borda da carga explosiva, de forma similar a apresentada por Sharpe & Braithwaite (2005).

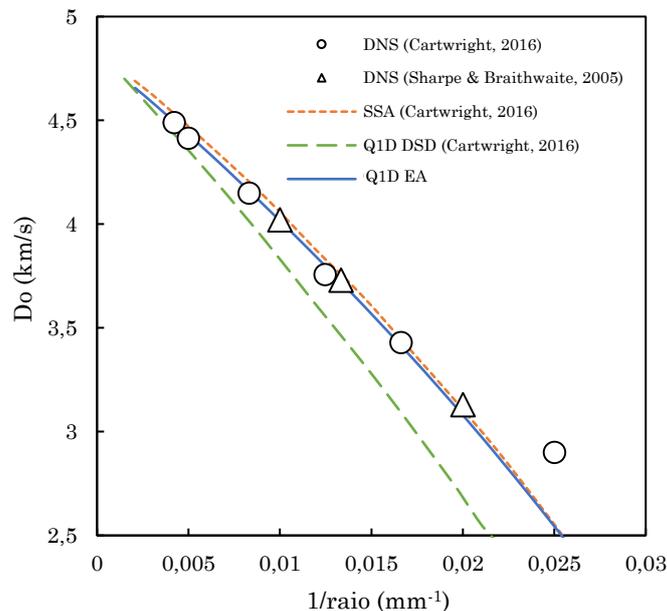


Figura 31: Curva do efeito-diâmetro do ANFO (Sharpe & Braithwaite, 2005; Cartwright, 2016). A velocidade de detonação ideal CJ é 4800 m/s. A linha contínua azul (Q1D EA), linha pontilhada laranja (SSA), linha tracejada verde (Q1D DSD) e círculos e triângulos (DNS).

Com o fim de expandir a validação do modelo para várias configurações e cinéticas de reação distintas, aplica-se a equação de estado politrópica com $\gamma = 3$ em detonações genéricas não-confinadas e adimensionais, tal como descrito na

secção 6.3.6.2. Os cálculos foram realizados para $m = 0.5$ e vários valores de n (ver Tabela 23), e comparados com os resultados publicados por Watt et al. (2012). Como se pode apreciar nas Figura 32(a) e Figura 32(b), as predições das curvas do efeito-diâmetro para $n = 0$ e $n = 1$ concordam muito bem com os cálculos realizados com o DNS. Este é um ótimo sinal, já que os casos mais graves de detonações não-ideais dependem pouco do seu estado (Watt, et al., 2012). Em comparação com o modelo SSA, o modelo Q1D EA parece melhorar a curva do efeito-diâmetro para diâmetros maiores, enquanto é praticamente equivalente para os menores para $n = 0$ e ligeiramente maiores para $n = 1$.

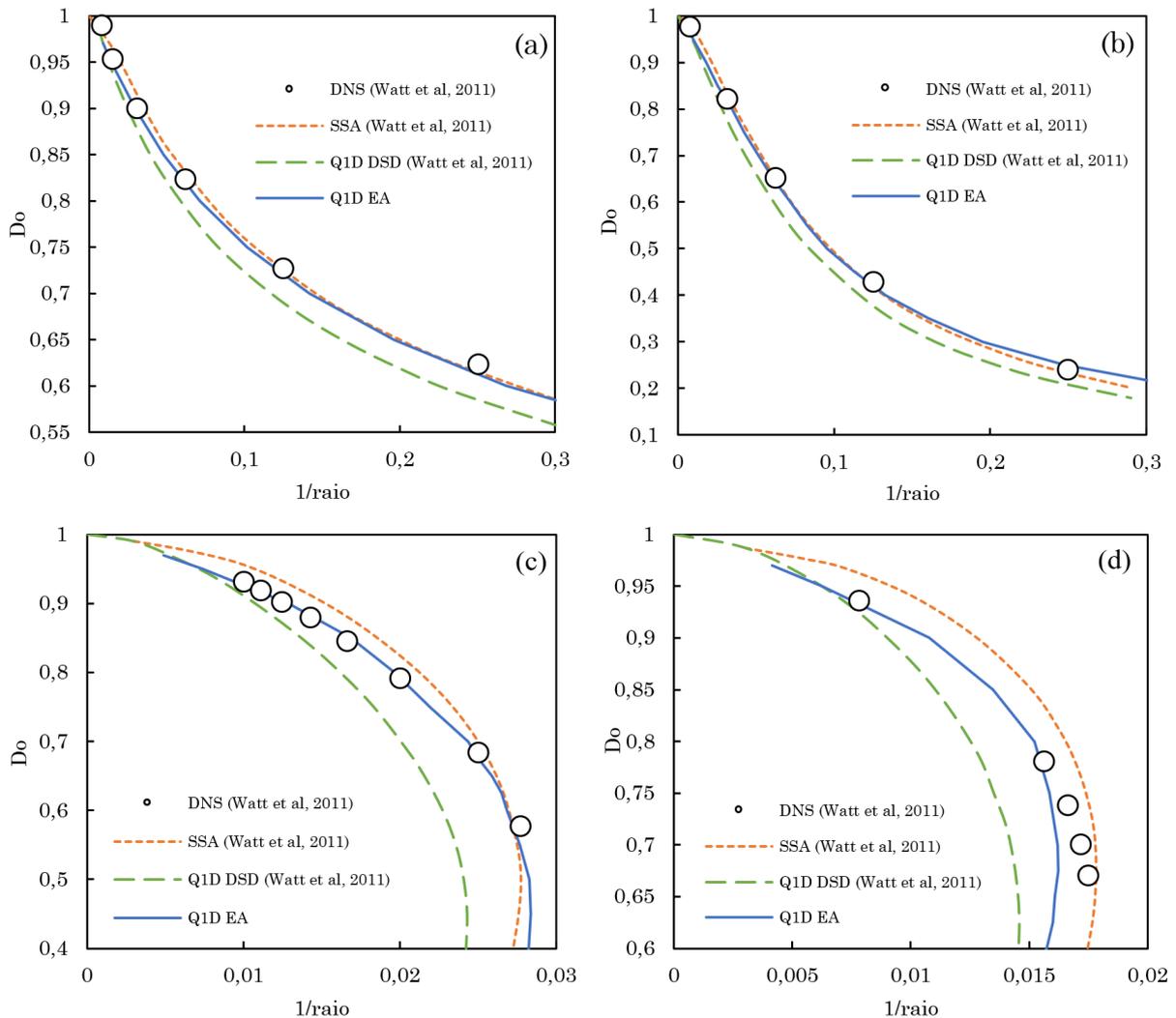


Figura 32: Curvas do efeito-diâmetro para cargas de geometria cilíndricas. Linha contínua azul (Q1D EA), linhas pontilhadas laranjas (SSA), linha tracejadas verdes (Q1D DSD) e círculos (DNS).

Analisando os resultados para valores mais altos de n , o modelo Q1D EA apresenta melhorias notáveis sobre os modelos Q1D DSD e SSA, especialmente para o caso de $n = 1.7$, como pode ser visto na Figura 32(c). Excelentes predições puderam ser alcançadas para todos os diâmetros, grandes e pequenos. Neste caso, o diâmetro crítico previsto pelo modelo Q1D EA é um pouco menor do que o previsto

pelo modelo SSA de Watt et al. (2012), embora a curva obtida com DNS pareça prever o diâmetro crítico ainda menor. No entanto, para o caso de $n = 2$, o modelo Q1D EA prevê bem os diâmetros compreendidos na região média-grande enquanto superestima o diâmetro crítico, quando comparado com os resultados obtidos através da DNS (Watt, et al., 2012). Neste caso, o modelo SSA prevê melhor o diâmetro crítico em comparação com o Q1D EA. Por outro lado, as dimensões de diâmetros de maior interesse são os médios-grandes, devido à sua aplicação prática em operações de mineração, ainda que os diâmetros críticos representem um ramo de estudo de interesse. Supreendentemente, o modelo Q1D EA alcançou interessantes resultados em previsões de diâmetros médios-grandes, não apenas para $n = 2$, mas em todos os outros cenários.

9.2 Calibração dos parâmetros da cinética de reação

Durante o desenvolvimento do modelo Q1D EA, verificou-se interessantes propriedades preditivas quanto a sua capacidade de representar as curvas do efeito-diâmetro de explosivos não-ideais não confinados. Uma vez que o modelo proposto está acoplado ao modelo Q1D (Sharpe & Braithwaite, 2005), quanto a determinação da solução axial, é possível calibrar os parâmetros da taxa de reação a partir de um conjunto de dados experimentais que relacionem as velocidades de detonações e seus correspondentes diâmetros não confinados. Esse processo de calibração é possível devido à capacidade de estender a solução axial Q1D a um estado multidimensional, introduzida neste trabalho. Como para um dado problema, o modelo Q1D EA requer a solução do sistema de equações diferenciais ordinárias uma única vez, o tempo de computação necessário para realizar os cálculos durante o processo de ajuste experimental é extremamente atrativo.

A estratégia de ajuste experimental se baseia na minimização dos resíduos resultantes dos quadrados das diferenças entre os inversos dos diâmetros experimentais e calculados. O processo de ajuste se inicia considerando um jogo inicial de parâmetros de reação (n, m e τ), o qual permite gerar uma curva do efeito-diâmetro inicial. Conseqüentemente, os resíduos gerados entre os valores experimentais e calculados podem ser determinados. Logo, a soma de todos os quadrados dos resíduos é minimizada ao variar os valores de n, m e τ em um processo de otimização não-linear.

9.2.1 Ajuste Experimental para um ANFO

A capacidade de ajuste experimental do modelo Q1D EA é ilustrada primeiramente para um conjunto de dados experimentais publicados por Kirby et al. (2014) referentes a um ANFO não confinado com densidade de 800 kg/m^3 . Realizou-se, pois, o ajuste dos parâmetros da taxa de reação n, m e τ , presentes na equação (6.79), de tal forma que o resíduo fosse mínimo. A velocidade de detonação ideal é tomada como aquela apresentada por Sharpe & Braithwaite (2005), ou seja, $D_{CJ} = 4800 \text{ m/s}$. Os demais parâmetros, como o calor de explosão e os coeficientes que constituem a função do gama-quadrático são também tomadas de Sharpe & Braithwaite (2005).

Os valores de n, m e τ resultantes do processo de minimização são apresentados na Tabela 26 em conjunto com os valores usados por Sharpe & Braithwaite

(2005) em suas simulações numéricas diretas de alta-resolução. Ao analisar os resultados, observa-se que o valor de m se incrementou em comparação com Sharpe & Braithwaite (2005). Ademais, nota-se que uma dependência de estado mais fraca foi necessária para ajustar experimentalmente o modelo, uma vez $n = 1,78$ foi obtido. Cowperthwaite (1994) foi quem primeiramente observou que quando $n \geq 1.5$ sempre há um ponto de inflexão da curva do efeito-diâmetro (Watt et al., 2012; Cartwright, 2016). A Figura 33 apresenta a curva do efeito-diâmetro resultante do modelo Q1D EA juntamente com os dados experimentais (Kirby et al., 2014). Como se pode observar, o modelo é capaz de representar de forma fidedigna o comportamento experimental. A presença do ponto de inflexão é evidente, permitindo determinar um diâmetro crítico de 78,8 mm, o qual é, para fins práticos, idêntico ao diâmetro mínimo de 79 mm medido experimentalmente. Nota-se, ademais, que à medida que os diâmetros aumentam, as velocidades de detonação se aproximam da velocidade de detonação ideal, tal como esperado.

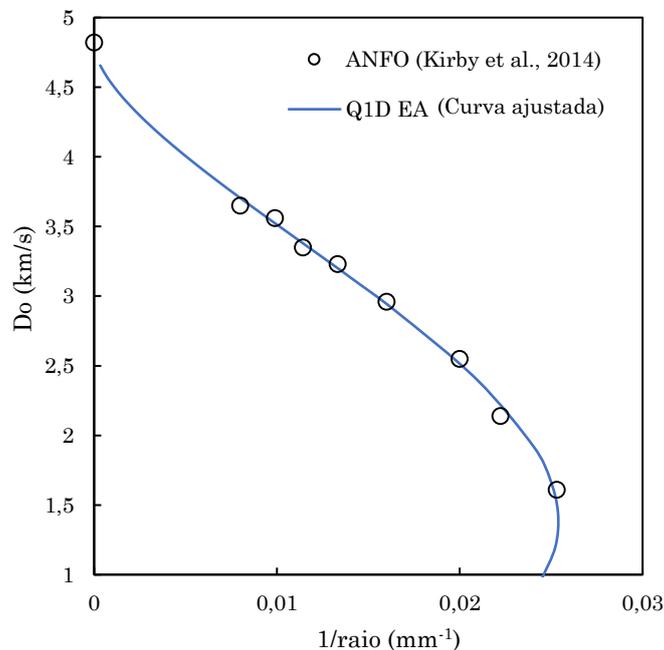


Figura 33: Curva ajustada do efeito-diâmetro resultante dos dados experimentais do ANFO (Kirby et al., 2014). A velocidade de detonação CJ é $D_{CJ} = 4800$ m/s. Linha contínua azul (Q1D EA) e círculos (valores experimentais).

Tabela 26. Parâmetros de Reação para o ANFO

Explosivo	ANFO (Kirby et al., 2014)	ANFO (Sharpe & Braithwaite, 2005)
Densidade inicial	800 kg/m ³	800 kg/m ³
D_{CJ} ideal	4800 m/s	4800 m/s
m	2,19	1,00
n	1,78	1,50
τ	2,82(-05)	2,80(-05)

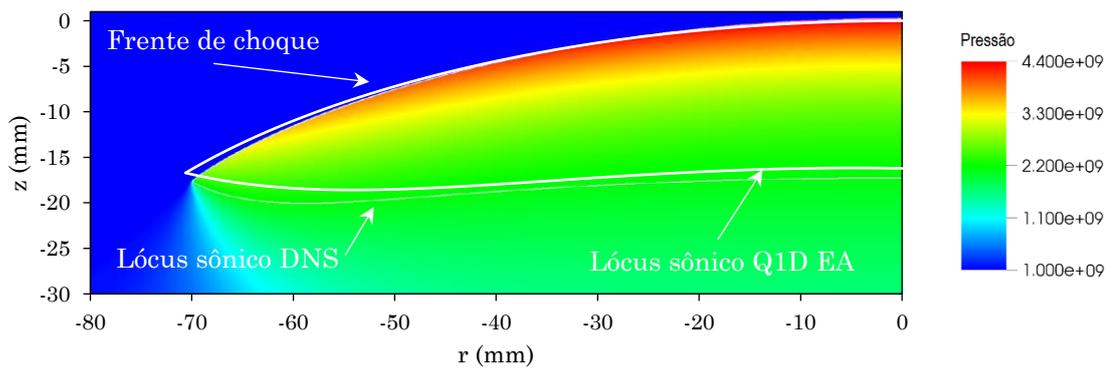


Figura 34: Superposição dos contornos da DDZ resultante do modelo Q1D EA (linhas contínuas brancas) sobre a simulação numérica direta (DNS) apresentada por Croft (2017). Resultados para ANFO com $D = 3120$ m/s.

A estrutura espacial da DDZ resultante do modelo Q1D EA para o ANFO detonando a 3120m/s pode ser apreciada na Figura 34. O resultado se apresenta superposta aos resultados provenientes de sua equivalente simulação numérica direta, obtida de Croft (2017). Para esta velocidade de detonação, a DNS prediz um diâmetro de 140mm, enquanto o modelo Q1D EA, 141mm, ou seja, uma diferença de apenas 0,71%. Estas pequenas diferenças, incluindo forma e dimensões dos lócus sônico e de choque, podem ser explicadas ao considerar a aplicação de distintas equações de estado, taxas de reação e, por suposto, limitações do modelo Q1D EA. Entretanto, os resultados apresentam uma excelente capacidade preditiva, reproduzindo as dimensões da estrutura da zona de reação do explosivo de forma satisfatória.

9.2.2 ANFO confinado em concreto e aço

A capacidade de ajuste experimental do modelo Q1D EA foi ilustrada para o caso do ANFO (Kirby et al., 2014) não-confinado. O ajuste experimental sobre os dados de detonações não-confinadas é uma etapa necessária para uma correta calibração dos parâmetros que compõem a cinética de reação do explosivo. Uma vez calibrada, o modelo é capaz de reproduzir os estados de detonações em uma ampla gama de diâmetros não-confinados. Entretanto, um maior interesse reside na modelização de cargas explosivos confinadas, tais como as que se encontram em desmonte de rochas por explosivos. Assim, inferir o efeito do material confinante no desempenho de um determinado explosivo permite estabelecer um critério de quantificação do seu estado de detonação correspondente.

Tabela 27. Propriedades dos materiais confinantes (Schoch et al., 2013; Croft, 2017).

Parâmetros	Densidade	Velocidade Sísmica
Concreto	2340 kg/m ³	2235 m/s
Aço	7840 kg/m ³	3670 m/s

A aplicação do modelo Q1D EA para as condições de confinamento é estudada primeiramente para os casos do confinamento do ANFO em concreto e aço. As propriedades dos materiais são apresentadas na Tabela 27. As curvas confinadas usadas como referência nesta comparativa são oriundas de simulações numéricas diretas (DNS) obtidas de Croft (2017), que por sua vez faz referência à Schoch (2012).

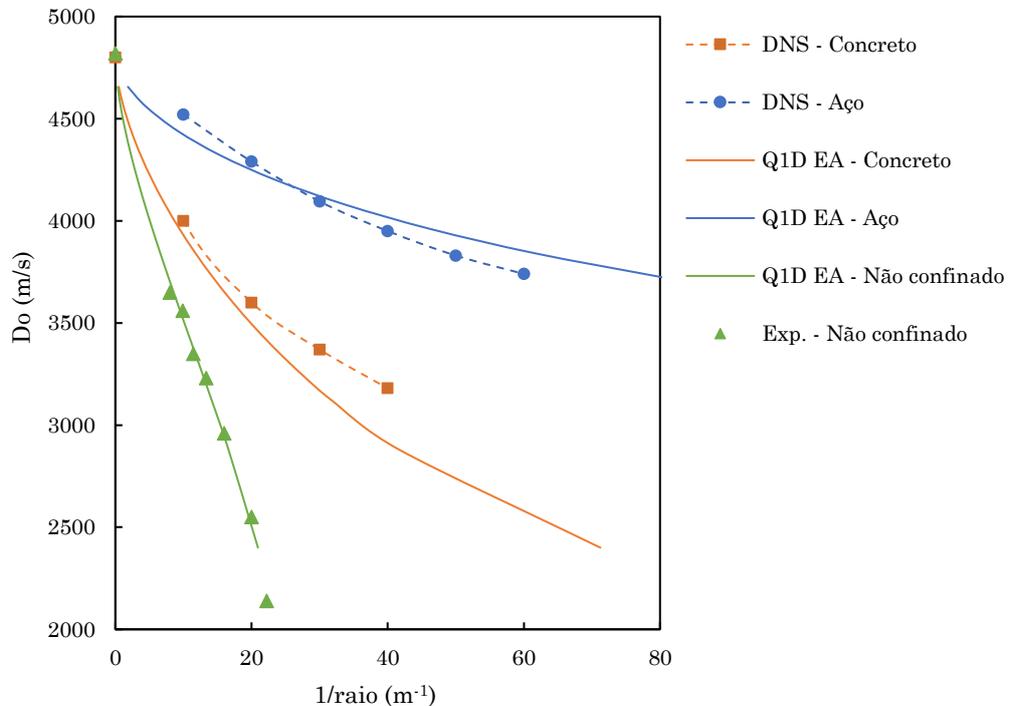


Figura 35: Curvas do efeito-diâmetro para ANFO não-confinadas e confinadas em concreto e aço. Triângulos são dados experimentais (Dremin, 1999). Linhas tracejadas com círculos e quadrados são resultados da simulação numérica direta, DNS (Schoch et al., 2013). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.

Como se pode observar na Figura 35, as curvas confinadas em concreto e aço representam as curvas numéricas de forma razoável. Para o ANFO confinado em concreto, o modelo Q1D EA é capaz de representar muito bem os resultados da DNS para grandes diâmetros, divergindo quanto ao rango de pequenos diâmetros. As diferenças observadas nas velocidades de detonação em pequenos diâmetros, como no caso de 50mm, chegam a 9,4%. O erro se reduz à medida em que se incrementa o diâmetro, chegando a apenas 3,3% em diâmetros de 100mm, muito utilizados em pedreiras e obras públicas. Para o caso do confinamento em aço, observa-se que as previsões do modelo Q1D EA subestimam as velocidades de detonações para grandes diâmetros e superestimam para pequenos. Entretanto, as diferenças entre os valores obtidos pela DNS e Q1D EA são pequenos, apresentando erros da ordem de 2,6% em diâmetros de 30-33mm e -1,8% em diâmetros de 200-215mm. Essas diferenças são aceitáveis ao considerar que o erro experimental dos ensaios de medida de velocidade de detonação, em condições reais de aplicação, pode estar na ordem de 7,2% (Esen, et al., 2005).

Uma das limitações reportadas por Croft (2017) quando da aplicação dos modelos baseados na SSA, combinadas com a teoria dos choques polarizados, é a incapacidade de representar o efeito da espessura do material confinante. Para ilustrar a capacidade do modelo Q1D EA em descrever o efeito da espessura do confinamento, utilizar-se-á as curvas resultantes das DNS apresentadas por Croft (2017), resultantes dos trabalhos de Schoch (2012). As curvas resultantes do ANFO confinado em aço, em espessuras de 5mm e 30mm, são apresentadas na Figura 36. Como se pode observar, os resultados para o caso de 5mm de confinamento são excelentes para todo o rango de diâmetros. Para o caso de 30mm, os resultados também são excelentes para uma grande gama de diâmetros, subestimando apenas uma fração das velocidades de detonação em grandes diâmetros. Um importante aspecto dos resultados obtidos para o confinamento de 5mm é o fato deste caracterizar uma condição onde a velocidade acústica do meio, 3670 m/s, é superior que a velocidade de detonação do explosivo em uma grande gama de diâmetros. Neste caso, não há formação de onda de choque no material confinante, o que caracteriza um estado de fluxo supersônico no material inerte.

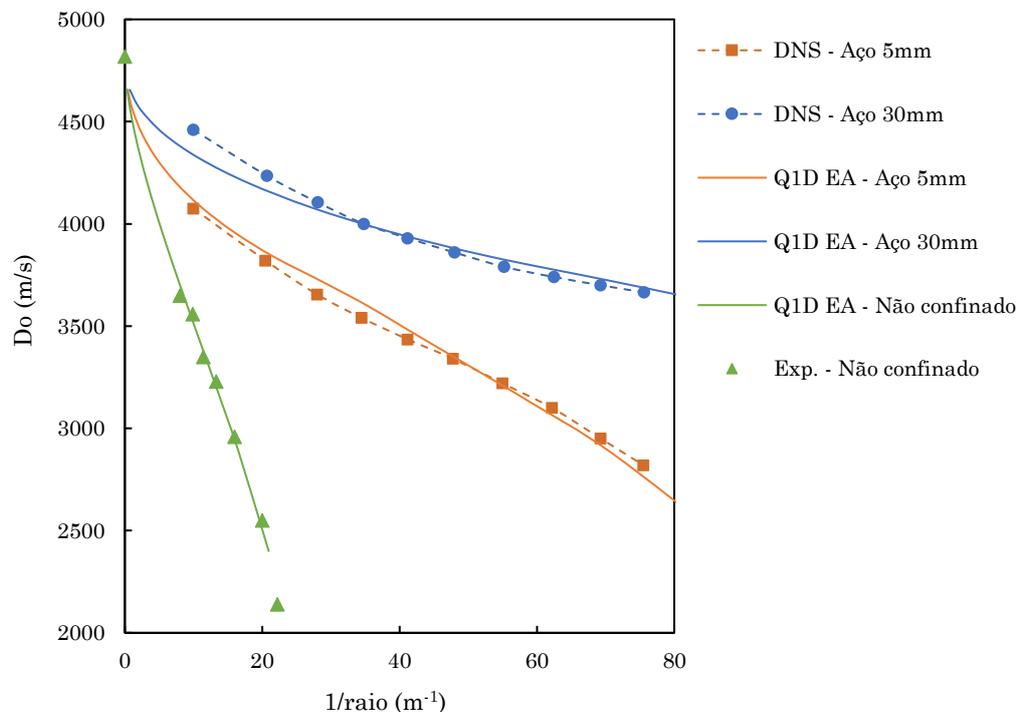


Figura 36: Curvas do efeito-diâmetro para ANFO não-confinadas e confinadas em aço com espessuras de 5mm e 30mm. Triângulos são dados experimentais (Dremin, 1999). Linhas tracejadas com círculos e quadrados são resultados da simulação numérica direta, DNS (Croft, 2017). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.

9.3 Emulsão em diversos graus de misturas

Uma completa modelização dos estados de detonação ideais e não-ideais de uma emulsão apresentada por Sujansky & Noy (2000) será realizada nesta secção. Partindo da composição química da emulsão explosiva – chamada neste trabalho de

EM03 –, realizar-se-á uma completa caracterização termodinâmica com o código ATLAS-DET, desenvolvido na primeira parte deste trabalho, com o intuito de conhecer a máxima performance teórica do explosivo estudado. Em seguida, em base aos dados experimentais das velocidades de detonações não-confinadas realizados por Sujansky & Noy (2000), o grau de não-idealidade da emulsão EM03 será investigada para distintas misturas explosivas através do modelo de detonação não ideal Q1D EA.

9.3.1 Emulsão EM03

Buscando um maior controle da repartição das energias de choque e movimento do material detonado, Sujansky & Noy (2000) desenvolveram uma emulsão explosiva que, quando detonada, produz um volume relativamente grande de gases provenientes dos produtos de detonação, independente da energia efetiva da composição explosiva, devido a adição de um agente químico especial (Sujansky & Noy, 2000).

Tabela 28. Formulação da Matrix de Emulsão EM03 (Sujansky & Noy, 2000)

Componente		Formulação Química	Composição
Solução Oxidante	Nitrato de Amônio	N2O3H4	73,80%
	Água	H2O1	18,40%
	Ácido Acético	C2H4O2	0,16%
	Carbonato Sódico	CNa2O3	0,04%
Combustível	Emulsificante	C8H10O3	1,85%
	Parafina	C18H38	5,75%
Balanco de Oxigênio			-8,60%

Tabela 29. Ensaios experimentais da Emulsão EM03 (Sujansky & Noy, 2000)

Emulsão/NSA	100/0	70/30	60/40	50/50	40/60
ρ_o (g/cm ³)	1,12	1,23	1,29	1,33	1,35
Diâmetros	Velocidade de detonação (km/h)				
28mm	4,95	<i>F</i>			
40mm	5,15	4,20	<i>F</i>	<i>F</i>	<i>F</i>
70mm	5,40	4,80	4,60	3,80	/
100mm	5,50	5,00	4,80	4,40	4,40
152mm	5,65	5,10	5,00	4,60	/
Diâmetros críticos	>28mm	>40mm	>50mm	>60mm	>120mm

F = falho de detonação

/ = não examinado

A formulação da matriz da emulsão é apresentada na Tabela 28, assim como o balanço de oxigênio correspondente. Esta emulsão foi misturada, em distintas proporções, com um agente especial (Nitrato de Sulfato de Amônio, NSA), com o intuito de incrementar a capacidade de gerar movimento em desmontes de rocha. Partindo de uma composição pura (100/0), fez-se misturas com proporções entre

EM03 e NSA de 70/30, 60/40, 50/50 e 40/60, respectivamente. Uma vez definidas as misturas, ensaios experimentais foram realizados com o intuito de caracterizar as velocidades de detonação não-confinadas (em cartolina) para um conjunto de distintos diâmetros, tais como apresentadas na Tabela 29. Igualmente, os ensaios realizados por Sujansky & Noy (2000) permitiram a identificação ou indícios sobre quais seriam os diâmetros críticos para cada tipo de mistura.

Tabela 30. Resultados termodinâmicos para Emulsão EM03

EOS	BKW-S		
Emulsão/NSA	100/0	70/30	50/50
Densidade (kg/m ³)	1120	1230	1330
D_{CJ} (m/s)	6124	6648	7037
P_{CJ} (GPa)	9,46	11,94	14,15
T (K)	2142	2272	2320
Volume de Gases (l/kg)	1013	985	961
Qd (kJ/kg)	2405	2586	2642
Qv (kJ/kg)	2523	2705	2758
Produtos (mol/kg)			
CH ₄	1,35000	0,01981	0,05375
CO	0,03363	0,01702	0,00029
COS	4,20E-18	3,33E-04	3,61E-05
CO ₂	3,70469	3,52461	2,49007
CS ₂	2,10E-18	5,15E-05	1,06E-06
H	2,19E-04	2,44E-04	2,54E-05
H ₂	0,05081	0,00756	0,00126
H ₂ O	30,84588	29,18653	28,13109
H ₂ S	7,34E-18	1,19052	1,09341
NH ₃	3,67E-08	1,05070	1,06826
NO	3,55E-05	3,19E-04	4,44E-04
NO ₂	1,92E-05	7,80E-06	6,13E-06
N ₂	9,21918	8,75543	8,78774
N ₂ O	1,03E-05	6,81E-06	5,19E-06
Na	6,19E-06	5,25E-06	3,56E-06
NaCN	1,95E-06	1,52E-06	1,23E-06
NaH	5,20E-06	1,40E-06	1,17E-06
NaO	1,57E-06	1,34E-06	1,02E-06
NaOH	0,00753	0,00527	0,00377
Na ₂	6,39E-07	5,70E-07	5,63E-07
OH	5,27E-04	5,49E-05	6,89E-04
O ₂	1,42E-04	6,25E-06	1,56E-04
SO ₂	4,08E-17	0,22279	1,26280
C	8,34E-07	5,43E-06	4,97E-06
Moles Gases (mol/kg)	45,2127	43,9813	42,8938

9.3.2 Caracterização Termodinâmica

Uma completa caracterização termodinâmica foi realizada para a emulsão EM03 pura, seguidas de duas das quatro misturas com Nitrato de Sulfato de Amônio ensaiadas por Sujansky & Noy (2000). Devido a sua representatividade comercial, as misturas 100/0, 70/30 e 50/50 foram selecionadas para este trabalho. As densidades das misturas seguem aquelas descritas nos ensaios experimentais de Sujansky & Noy (2000), a saber, 1120, 1230 e 1330 kg/m³, para as razões de 100/0, 70/30 e 50/50, respectivamente. Por outro lado, dada a indisponibilidade dos valores referentes à entalpia e energia de formação do NSA, foi-lhe atribuída as mesmas que o nitrato de amônio. Os resultados obtidos pelo código ATLAS-DET podem ser apreciados na Tabela 30. Em geral, percebe-se claramente como a adição do agente NSA, e o conseqüente aumento de densidade, alteram os estados de detonação resultantes e a formação dos produtos de detonação, assim como no aumento da energia disponível, entre outros. Esta caracterização termodinâmica permite a quantificação do máximo rendimento teórico dos explosivos estudados.

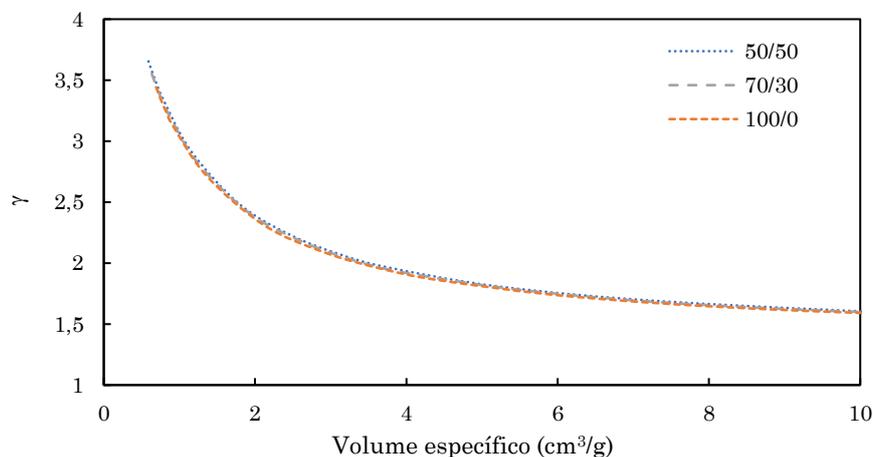


Figura 37: Isentrópicas do coeficiente gama da Emulsão EM03 e suas misturas com NSA, 70/30 e 50/50.

Tabela 31. Coeficientes do gama-quadrático para EM03 e suas misturas.

Mistura	γ_0	γ_1	γ_2
100/0	1,356586	0,745930	0,674208
70/30	1,405302	0,770296	0,705634
50/50	1,400475	0,750969	0,799671

Adicionalmente, as isentrópicas para cada uma das misturas foram calculadas. Como discutido na primeira parte deste trabalho, as isentrópicas assumem que a entropia gerada no estado de detonação CJ se mantém constante durante toda a expansão dos produtos de detonação. As curvas resultantes do código ATLAS-DET podem ser apreciadas na Figura 37, o que permite a constatação de que as isentrópicas são virtualmente similares. Assim, uma vez que o modelo Q1D EA utiliza a equação de estado pseudo-politrópica, torna-se necessário a realização do ajuste do gama-quadrático (4.4) a fim de obter os coeficientes γ_0 , γ_1 e γ_2 . Como

resultado do ajuste, os coeficientes necessários para representar o comportamento do coeficiente gama na equação são obtidos (Tabela 31).

9.3.3 Ajuste experimental: cinética de reação

O desempenho teórico máximo da emulsão EM03 e suas misturas tende a aumentar com a adição do agente NSA. Este comportamento foi constatado na caracterização termodinâmica das misturas 70/30 e 50/50. Entretanto, ainda que o desempenho teórico máximo destas sejam superiores que à emulsão pura, a adição de NSA induz a um aumento considerável no estado de não-idealidade do explosivo, afetando o desempenho quanto as velocidades de detonação e diâmetro crítico, uma vez que a alta heterogeneidade associada às mesmas – e seus componentes – afetam de forma significativa sua cinética de reação.

O comportamento não-ideal da EM03 e suas misturas pode ser perfeitamente observado através dos dados experimentais apresentados na Tabela 29 (Sujansky & Noy, 2000), e representados graficamente na Figura 38. A curva do efeito-diâmetro dos explosivos estudados permite a visualização dos efeitos multidimensionais e cinética de reação no processo de detonação não-confinada, incluindo a identificação dos diâmetros críticos do explosivo. Em base a estes dados, procedeu-se a realizar a calibrações dos parâmetros ou taxa de reações n , m e τ para a emulsão EM03 (100/0) e suas misturas (70/30 e 50/50), ajustando as curvas modeladas sobre os ensaios experimentais. Como resultado, obteve-se ajustes de grande representatividade, tendo os parâmetros n , m e τ apresentados na Tabela 32.

Tabela 32. Parâmetros de reação para EM03 e suas misturas

Explosivo	100/0	70/30	50/50
Densidade inicial	1120 kg/m ³	1230 kg/m ³	1330 kg/m ³
D _{CJ} ideal	6124 m/s	6648 m/s	7037 m/s
m	8,48	16,27	17,81
n	3,11	5,77	4,98
τ	5,01(-06)	2.45(-04)	2,54(-04)

Os parâmetros que compõem a expressão da taxa de reação W , resultantes do processo de calibração da cinética, confirmam a tendência quanto ao aumento da não-idealidade do explosivo devido à adição do agente NSA à emulsão EM03. Ainda que uma expressão para a taxa de reação mais complexa seja desejada, a presente formulação ainda é capaz de demonstrar como a constante τ aumenta à medida que a proporção de NSA aumenta. Uma vez que a taxa de reação descreve a velocidade da reação termoquímica, $W = d\lambda/dt$, a fórmula (6.79) indica que as velocidades de reação para as misturas 70/30 e 50/50 sejam inferiores à emulsão EM03 pura. Reações mais lentas, como as observadas para as misturas, sugerem que uma substancial quantidade de reações pode ocorrer durante o processo de expansão dos produtos de reação. Neste caso, com o intuito de uma mais fiel descrição do processo cinético da reação, uma mais detalhada expressão para a taxa de reação seria recomendada, tais como aquelas que consideram a presença de distintas fases (gases e condensados), pontos quentes, entre outros.

A Figura 38 apresenta as curvas resultantes do modelo Q1D EA para as três misturas explosivas estudadas (100/0, 70/30 e 50/50), juntamente com os resultados experimentais das velocidades de detonação não-confinadas apresentados por Sujansky & Noy (2000). Como se pode apreciar, o modelo Q1D EA se ajusta de forma muito satisfatória aos dados experimentais de todos os três explosivos. Um interessante resultado proveniente dessas simulações é a comprovação ou estimação dos diâmetros críticos associados a cada mistura explosiva. Para o caso da EM03 100/0, Sujansky & Noy (2000) apresentam um diâmetro crítico inferior a 28mm, mas não apresentaram evidências de detonações falidas em menores diâmetros. Na simulação realizada com o modelo Q1D EA, se obtém um diâmetro crítico muito pequeno, ao redor de 6,4mm. Provavelmente o modelo Q1D EA não seja capaz de capturar o diâmetro crítico real sem a inclusão de dados experimentais em menores diâmetros. Por outro lado, o resultado obtido para a mistura 70/30 identifica que o diâmetro crítico é inferior a 40mm e superior a 28mm, uma vez que os ensaios em diâmetros de 40mm detonaram de forma coerente e em 28mm, falharam. O modelo Q1D EA, para este caso, identifica o diâmetro crítico como em 36mm, em perfeita coerência com os dados experimentais. Já para o caso da mistura 50/50, os experimentos identificam detonações exitosas em diâmetros superiores a 70mm e falidas em diâmetros inferiores a 40mm. Sujansky & Noy (2000) identifica, por tanto, um diâmetro crítico ao redor de 60mm. Entretanto, o modelo Q1D EA identifica, em base aos dados disponíveis, um diâmetro crítico de 66mm aproximadamente.

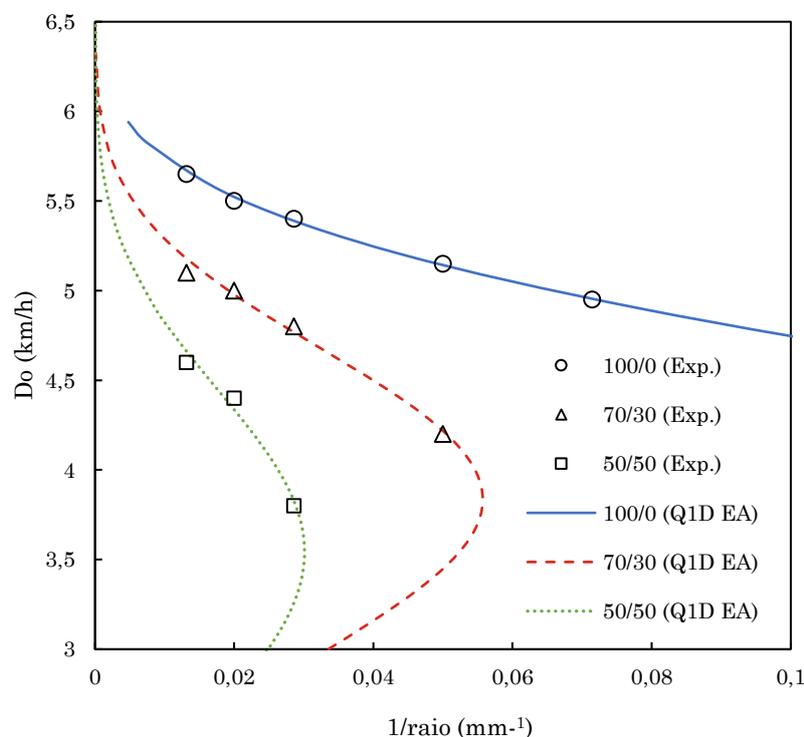


Figura 38: Curvas do efeito-diâmetro da emulsão EM03 100/0 e suas misturas 70/30 e 50/50. Pontos, triângulos e quadrados representam os valores experimentais; curvas contínuas, tracejadas e pontilhadas representam os resultados do modelo Q1D EA.

9.4 Aplicação do modelo Q1D EA para Emulsão EM120D

Existe uma extensa literatura dedicada à caracterização, tanto experimental como numérica, da emulsão EM120D (Schoch, et al., 2013; Croft, 2017; Wilkinson, et al., 2017; Dremin, 1999). Trata-se de uma emulsão tipicamente usada na indústria mineira, constituída principalmente de nitrato de amônio, água, combustível e emulsificante. A EM120D foi sensibilizada com microesferas a uma densidade média de $1200 \pm 10 \text{ kg/m}^3$ e estudada experimentalmente por Dremin (1999) através de detonações não-confinadas e confinadas em concreto e aço. A caracterização termodinâmica ideal foi realizada através do código IDEX (Schoch, et al., 2013; Wilkinson, et al., 2017; Croft, 2017), resultando em uma velocidade de detonação ideal de $D_{CJ} = 6389,5 \text{ m/s}$ e calor de explosão de $Q = 2446 \text{ kJ/kg}$. Por tanto, dada a completa disposição de dados experimentais e numéricos, investigar-se-á a capacidade do modelo Q1D EA em representar os estados de detonação não-confinados e confinados da EM120D.

9.4.1 Caracterização Experimental

Dremin (1999) realizou uma série de ensaios experimentais com o intuito de caracterizar a emulsão EM120D em distintas condições de confinamento. Dentre os ensaios realizados, incluem-se registros das velocidades de detonação não-confinadas (confinado em papel) e confinados em concreto e em aço, para distintos diâmetros de carga. Tal como descrito por Schoch et al. (2013), nove ensaios de detonação não-confinadas foram realizados, dos quais sete são apresentadas na Tabela 33. Os diâmetros testados variaram entre 27mm e 120mm. As cargas explosivas foram confinadas em papel com espessura de $1,1 \pm 0,1 \text{ mm}$, o que para efeitos práticos se considera um estado não confinado.

Tabela 33. Velocidades de detonação, D , da EM120D não-confinada para distintos raios, R .

	Não-confinado						
R (mm)	13,5	15	18	20	30	40	60
D (m/s)	4000	4207	4780	4920	5470	5690	5900

Tabela 34. Velocidades de detonação, D , da EM120D confinada em aço para distintos raios, R .

	Confinado em Aço					
R (mm)	7	10	15	21	27	37,5
D (m/s)	4900	5400	5800	5900	6000	6000

Tabela 35. Velocidades de detonação, D , da EM120D confinada em concreto para distintos raios, R .

	Confinado em Concreto				
R (mm)	13,5	15	20	39	60
D (m/s)	4800	5000	5300	5800	6000

Por outro lado, os ensaios confinados foram realizados com materiais de distintas propriedades, como o aço e o concreto. Para o caso do confinamento metálico, seis ensaios confinados em tubos de aço, com espessura de $4,0 \pm 0,3\text{mm}$, foram realizados. Os resultados são apresentados na Tabela 34. As propriedades de resistência do aço para pequenos diâmetros (7-10mm) foram ligeiramente inferiores em comparação com o aço usado para maiores diâmetros (14-75mm). Para o caso do confinamento em concreto, prepararam-se espécimes com espessura de $30 \pm 0,5\text{mm}$ e diâmetros internos variando entre 27mm e 120mm. Cinco diâmetros foram ensaiados, os quais são apresentados na Tabela 35.

Tabela 36. Curvatura da frente de choque, detonações não-confinadas EM120D (Schoch et al., 2013).

R (mm)	Distância do eixo da carga (mm)										
	5	7,5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
17,5	0,04	–	0,22	0,58	–	–	–	–	–	–	–
20	0,04	–	0,2	0,51	1	–	–	–	–	–	–
30	0	–	0,1	–	0,46	0,66	1,02	–	–	–	–
40	<0,01	–	0,06	0,14	0,24	0,38	0,58	0,81	1,08	–	–
60	<0,01	–	–	–	0,13	0,17	0,3	–	0,5	0,93	1,41
Tempos de chegada da frente de detonação (μs)											

Tabela 37. Curvatura da frente de choque, detonações confinadas em concreto EM120D (Schoch et al., 2013).

R (mm)	Distância do eixo da carga (mm)										
	5	7,5	10	15	20	25	30	35	40	50	60
13,5	0,04	0,12	0,28	–	–	–	–	–	–	–	–
15	0,04	0,17	0,29	0,29	0,6	–	–	–	–	–	–
20	0,03	–	0,14	0,35	0,75	–	–	–	–	–	–
39	<0,01	–	0,05	0,13	0,23	0,36	0,54	0,78	–	–	–
60	<0,01	–	–	–	0,1	0,17	0,26	–	0,42	0,8	1,38
Tempos de chegada da frente de detonação (μs)											

De forma complementar aos registros de velocidades de detonação, medições da curvatura da frente de choque foram realizadas para ambos os casos de detonações não-confinadas e confinadas. De acordo com Schoch et al. (2013), as medições provenientes das detonações confinadas em aço geraram frentes bastante planas, e não foram reportadas por Dremin (1999). Os registros da forma da frente de choque foram realizados com técnicas de fotografias de alta velocidade, os quais permitiram obter medições da curvatura da frente de choque em termos dos atrasos temporais ao longo da distância radial da carga. Os resultados suavizados são apresentados na Tabela 36 e Tabela 37, para as detonações não-confinadas e confinadas em concreto, respectivamente. As tabelas apresentam medidas dos tempos de chegada da frente de detonação correspondente a uma certa distância do eixo da carga

para vários diâmetros. Detalhes dos procedimentos experimentais podem ser encontrados em Dremin (1999) e Schoch et al. (2013).

9.4.2 Caracterização Termodinâmica

Wilkinson et al. (2017) apresentam uma completa descrição das propriedades termodinâmicas da EM120D, incluindo as curvas isentrópicas da pressão em função do volume específico. A caracterização do estado termodinâmico ideal é apresentada na Tabela 38, obtido através do código IDEX.

Tabela 38. Estado Termodinâmico Ideal – EM120D

v_{CJ} (m ³ /kg)	Q (kJ/kg)	P_{CJ} (GPa)	D_{CJ} (m/s)
1/1598,4	2446	12,00	6398,5

As isentrópicas são apresentadas por Wilkinson et al. (2017) em forma de funções contínuas, as quais foram ajustadas sobre as saídas do código IDEX. Um processo de ajuste especial foi realizado a fim de manter propriedades importantes quanto ao comportamento da isentrópica do coeficiente gama. Assim, a isentrópica da pressão P em função do volume específico v vem representada por

$$P(v) = av^b + c \exp(-dv) \quad (9.1)$$

onde a , b , c e d são coeficientes de ajuste.

Segundo Wilkinson et al. (2017), os valores dos coeficientes são $a = 17,47$, $b = -2,712$, $c = 2,109 \times 10^{11}$ e $d = 6571$. Por outro lado, a aplicação da equação de estado pseudo-politrópica com o coeficiente gama-quadrático – elegida para o modelo Q1D EA – requer o conhecimento da isentrópica do coeficiente gama. Logo, a derivada da pressão em relação ao volume específico $\gamma(v) = \partial P / \partial v$ permite obter a seguinte expressão para a isentrópica do coeficiente gama

$$\gamma(v) = \left. \frac{\partial P}{\partial v} \right|_{s,v=v_{CJ}} = abv^{b-1} - cd \exp(-dv) \quad (9.2)$$

o qual vem representada na Figura 39.

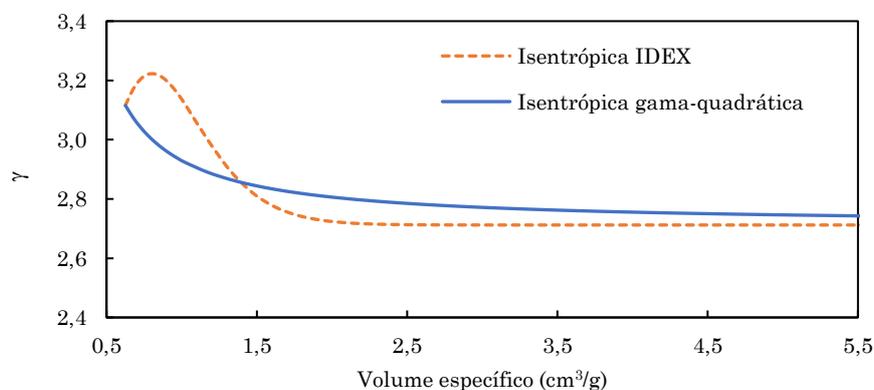


Figura 39: Isentrópicas do coeficiente gama resultante do código IDEX e ajustado para o gama-quadrático.

Por último, uma vez conhecida a isentrópica resultante do código IDEX, se procede ao ajuste da expressão do gama-quadrático (4.4) a fim de obter os coeficientes γ_0 , γ_1 e γ_2 . Após o processo de ajuste, obtém-se os coeficientes (Tabela 39) necessários para representar o comportamento do coeficiente gama na equação de estado pseudo-politrópica, o qual é apresentado na Figura 39.

Tabela 39. Coeficientes do gama-quadrático para EM120D

γ_0	γ_1	γ_2
2,71200	0,192295632	0,085736858

Portanto, todas as informações necessárias para a correta aplicação da equação de estado pseudo-politrópica com gama quadrático foram determinadas: $\rho_o = 1200 \text{ kg/m}^3$, $Q = 2446 \text{ kJ/kg}$, $\gamma_0 = 2.71200$, $\gamma_1 = 0.19230$ e $\gamma_2 = 0.085737$.

9.4.3 Calibração dos parâmetros da cinética de reação

O modelo Q1D EA requer a calibração dos parâmetros que compõem a expressão da cinética de reação n , m e τ . Tal como exposto na secção 9.2, o procedimento consiste no ajuste da curva do efeito-diâmetro gerada pelo modelo à um conjunto de dados experimentais, minimizando o resíduo formado pelos quadrados da diferença dos inversos dos diâmetros. Assim, em base às velocidades de detonação experimentais obtidas por Dremin (1999), disponíveis na Tabela 33, torna-se possível calibrar os parâmetros de reação para a emulsão EM120D.

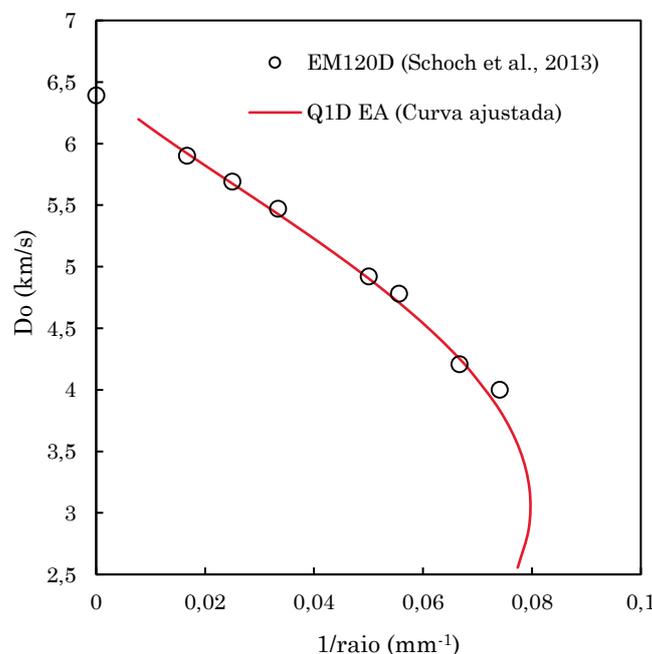


Figura 40: Curva ajustada do efeito-diâmetro resultante dos dados experimentais da emulsão EM120D (Schoch et al., 2013). A velocidade de detonação CJ é $D_{CJ} = 6398,5 \text{ m/s}$. Linha contínua vermelha (Q1D EA) e círculos (valores experimentais).

Tabela 40. Parâmetros de Reação para a emulsão EM120D ajustados através do modelo Q1D EA.

Explosivo	EM120D (Schoch et al., 2013)
Densidade inicial	1200 kg/m ³
D _{CJ} ideal	6398,5 m/s
m	1.67
n	2.06
τ	3.63(-05)

A Figura 40 apresenta os dados experimentais em conjunto com a curva resultante do modelo Q1D EA. Observa-se que o modelo Q1D EA se ajusta muito bem aos ensaios realizados por Dremin (1999). Por outro lado, a existência de um ponto de inflexão na curva do efeito-diâmetro sugere um diâmetro crítico de 25mm, associado a uma velocidade de detonação de 3195 m/s. Os parâmetros da cinética de reação resultantes do ajuste experimental são apresentados na Tabela 40. Portanto, uma vez calibrado, o modelo Q1D EA pode ser usado para prever o estado de detonação não-ideal para qualquer diâmetro não-confinado ou confinado.

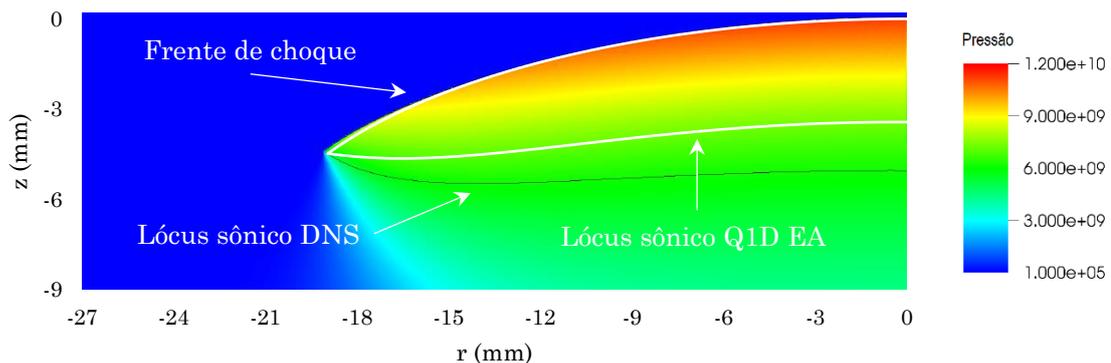


Figura 41: Superposição dos contornos da DDZ resultante do modelo Q1D EA (linhas contínuas brancas) sobre a simulação numérica direta (DNS) apresentada por Croft (2017). Resultados para EM120D com diâmetro de 38mm. DNS ($D = 4800$ m/s), Q1D EA ($D = 4810$ m/s).

Uma vez que a cinética de reação está calibrada, a curva do efeito-diâmetro da emulsão EM120D comprova a capacidade do modelo Q1D EA de representar as dimensões radiais das cargas para uma dada velocidade de detonação. Entretanto, um segundo exame deve ser realizado a fim de comprovar se, adicionalmente às dimensões radiais, a curvatura da frente de choque é coerente. Para tanto, toma-se como referência umas das simulações numéricas diretas apresentadas por Croft (2017) para EM120D com diâmetro de 38mm. Em sua tese, Croft (2017) aplica uma equação de estado multifásica combinadas a uma taxa de reação em duas etapas, similar às trabalhadas por Schoch et al. (2013), para desenvolver o modelo de detonação não-ideal por ela proposto. Logo, a DNS simulada resultou em uma velocidade estacionária de $D = 4800$ m/s. A fim de comprovar a curvatura da frente de choque gerada pelo modelo Q1D EA, calculou-se o estado de detonação resultante da EM120D não-confinada em 38mm, resultando em uma velocidade de detonação

de $D = 4810$ m/s. A diferença de 10 m/s, ou seja 0,2%, está perfeitamente compreendida entre os erros experimentais observados por Dremin (1999). A Figura 41 examina a estrutura da DDZ resultante do modelo Q1D superposta aos resultados da DNS de Croft (2017). Observa-se, pois, uma correspondência quase idêntica quanto à forma da frente de choque, apesar de um pequeno desvio ao aproximar da borda da carga. Por outro lado, a diferença observada no lócus sônico é o resultado das diferentes equações de estado e taxa de reação aplicadas. No caso do presente trabalho, aplica-se uma equação de estado unifásica e taxa de reação de apenas uma etapa, resultando em uma cinética de reação mais rápida, quando comparada com a modelização de Croft (2017) e Schoch et al. (2013).

O perfil da solução axial da pressão e progresso da reação para a EM120D não-confinada a um diâmetro de 38mm pode ser observado na Figura 42. Nestas circunstâncias, o modelo Q1D EA determina um estado de detonação de $P = 6,21$ GPa e $\lambda = 0,742$, a uma velocidade de detonação $D = 4810$ m/s.

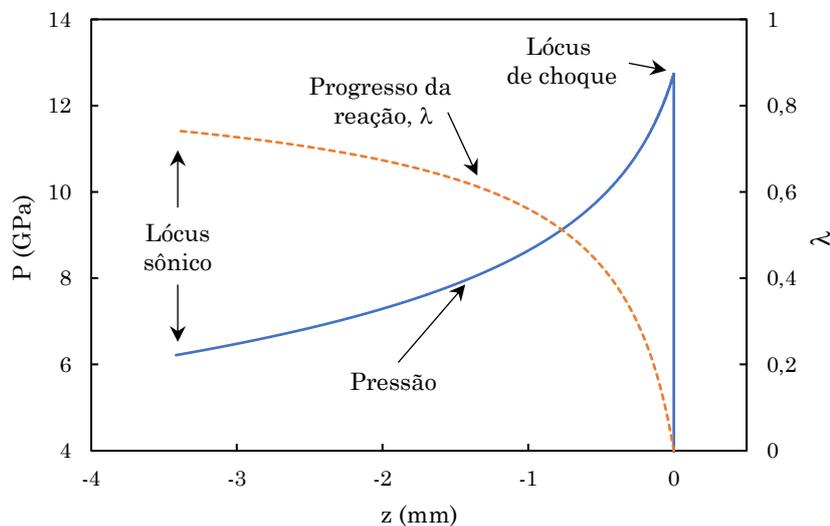


Figura 42: Solução axial da pressão e progresso da reação para EM120D, diâmetro 38mm e $D = 4810$ m/s.

Adicionalmente, dispõe-se das curvaturas experimentais da frente de choque não-confinados obtidos por Dremin (1999), apresentados na Tabela 36. Schoch et al. (2013) utilizaram os mesmos dados experimentais para comprovar os resultados de simulações numéricas diretas (DNS) proveniente de modelos multifásicos, obtendo resultados excelentes. Seguindo estes autores, apresenta-se os resultados das curvaturas obtidas com o modelo Q1D EA e compara-se com os resultados experimentais.

Os resultados das frentes de choque experimentais e modelados são apresentados na Figura 43, de tal forma que o eixo-x representa a distância radial, perpendicular à linha de fluxo central, e o eixo-y, paralela à linha de fluxo central, representa o atraso temporal que cada ponto da frente de choque realiza tendo como referência o centro ($t = 0$). Como se pode observar, a comparação entre as formas das frentes de choque não-confinadas obtidas com o modelo Q1D EA concordam muito bem com as curvaturas experimentais. Surpreendentemente, os resultados conseguidos com o modelo Q1D EA concordam de forma excelente com às curvaturas numéricas publicadas por Schoch et al. (2013). Este resultado põe de

manifesto a interessante capacidade preditiva do modelo desenvolvido neste trabalho ao considerar sua imensa simplicidade quando comparado com modelos de simulações numéricas diretas. A Tabela 41 apresenta algumas das soluções resultantes do modelo Q1D EA para distintos diâmetros.

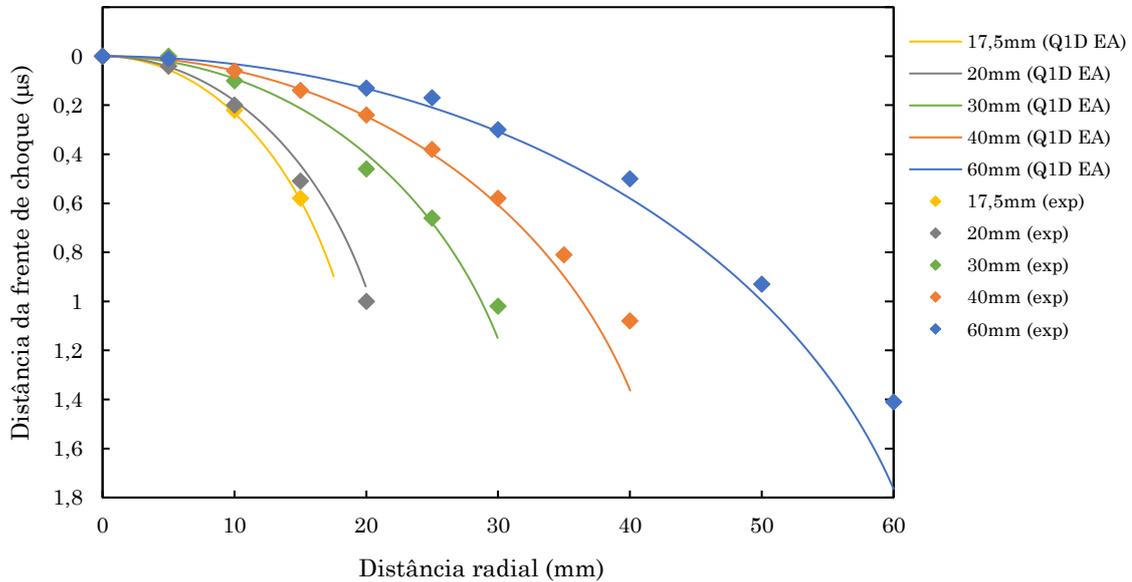


Figura 43: Comparação entre as curvaturas das frentes de choque experimentais (Dremin, 1999) e modeladas (Q1D EA) para distintos diâmetros não-confinados. EM120D.

Tabela 41. Resultados EM120D não-confinado – Q1D EA

d (mm)	D (m/s)	P (GPa)	λ	z (mm)	κ (m^{-1})
32	4473	5,34	0,68	-3,31	45,76
60	5431	7,99	0,84	-4,15	19,50
89	5751	9,00	0,89	-5,09	11,43
170	6070	10,07	0,94	-7,39	4,81
257	6198	10,52	0,96	-9,50	2,76

9.4.4 Detonações confinadas em concreto, aço e alumínio

Em uma segunda etapa de validação, o modelo Q1D EA foi aplicado para as mesmas condições de confinamento da emulsão EM120D em concreto, aço e alumínio. O intuito principal é estudar a capacidade do modelo de confinamento proposto neste trabalho frente aos resultados obtidos nos experimentos e soluções numéricas aportadas por Schoch et al. (2013) e Croft (2017). As propriedades consideradas para cada material confinante, necessárias para o modelo confinado, são obtidas das mesmas referências e apresentadas na Tabela 42. Os dados usados para o concreto e aço são as mesmas usadas nas simulações do ANFO confinado na seção 9.2.2.

Tabela 42. Propriedades dos materiais confinantes (Schoch et al., 2013; Croft, 2017).

Parâmetros	Densidade	Velocidade Sísmica
Concreto	2340 kg/m ³	2235 m/s
Aço	7840 kg/m ³	3670 m/s
Alumínio	2700 kg/m ³	6238 m/s

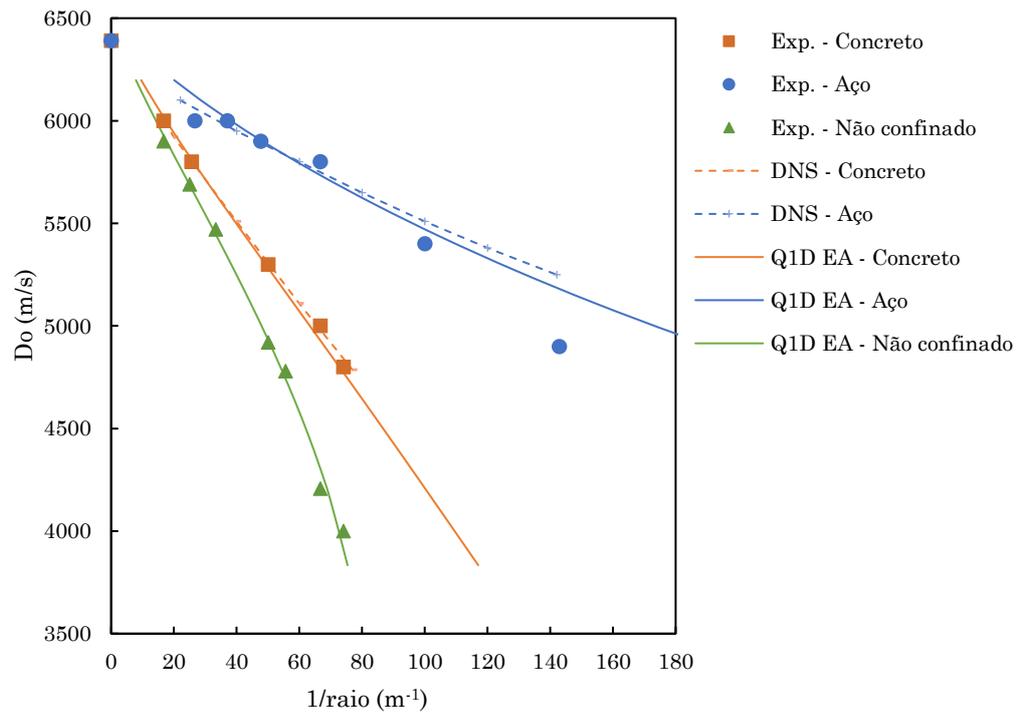


Figura 44: Curvas do efeito-diâmetro para EM120D não-confinadas e confinadas em concreto e aço. Pontos, triângulos e círculos são dados experimentais (Dremin, 1999). Linhas tracejadas são resultados de simulação numérica direta, DNS (Schoch et al., 2013). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.

As curvas do efeito-diâmetro para a emulsão EM120D confinadas em concreto e aço são apresentadas na Figura 44. Como se pode observar, o modelo Q1D é capaz de representar significativamente bem o comportamento multidimensional resultante das condições de confinamento. A capacidade preditiva para o caso do confinamento em concreto foi excelente em todo o rango de diâmetros disponíveis. O confinamento em aço também apresentou muito bons resultados, exceto para pequenos diâmetros. Ao comparar com os resultados da DNS publicados por Schoch et al. (2013), considerando um confinamento de espessura infinita, pode-se concluir – de forma similar a Schoch et al. – que as discrepâncias em pequenos diâmetros advém dos dois tipos de aços empregados por Dremin (1999) em seus ensaios, os quais apresentavam diferentes resistências últimas (Schoch et al., 2013). Ao considerar que as resistências do aço são as mesmas, se prediz umas condições de confinamento superiores no rango de pequenos diâmetros. Tendo em conta os

resultados numéricos de Schoch et al. (2013), pode-se concluir que o modelo Q1D EA representa de forma bastante digna as condições de confinamento impostas à detonação.

As frentes de choque para distintos diâmetros foram determinadas com o modelo Q1D EA e comparados com as curvaturas experimentais de Dremine (1999). Adicionalmente à curva do efeito-diâmetro, estes dados permitem conferir a forma da frente de choque, e seu comportamento ao longo da mesma. De forma similar ao analisado para o caso não-confinado, os resultados das curvaturas confinadas em concreto são apresentados na Figura 45, juntamente com os dados experimentais. Os resultados são excepcionalmente bons em maiores diâmetros, e regular em pequenos. Entretanto, dificuldades e flutuações experimentais em pequenos diâmetros foram reportadas (Schoch et al., 2013). Entretanto, ao comparar com os resultados obtidos por Schoch et al. (2013) em seu modelo numérico, observa-se a excelente coerência entre os resultados conseguidos com o modelo Q1D EA e aqueles provenientes da DNS.

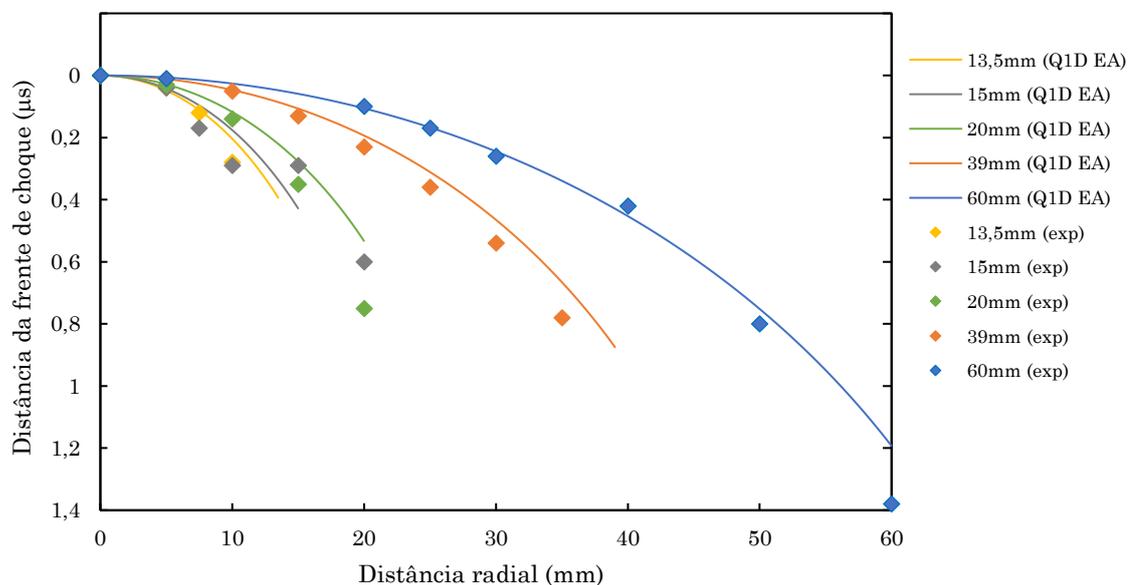


Figura 45: Comparação entre as curvaturas das frentes de choque experimentais (Dremine, 1999) e modeladas (Q1D EA) para distintos diâmetros confinados em concreto. EM120D.

As simulações para detonações confinadas em alumínio entram em um campo bem mais complexo do fenômeno, uma vez que a velocidade de detonação máxima ideal da EM120D é 6389,5m/s, quase a mesma velocidade acústica do alumínio, 6238 m/s. Isso significa que quase a totalidade das velocidades de detonação experimentais são inferiores a velocidade acústica do material confinante, configurando o típico caso de um confinamento supersônico, $D_o < C_c$. Neste contexto, o modelo Q1D EA assume a existência de um estado de pre-compressão do material não-reagido imediatamente à frente da onda de choque, o que gera um aumento artificial da impedância do meio. Um aspecto crítico do modelo, por outro lado, é a estimação da espessura crítica, ou seja, aquela em que já não se observa o efeito da espessura na auto-sustentação da detonação. Assim, ao aplicar o modelo Q1D EA

para um confinamento supersônico, observa-se uma boa aproximação para o rango de maiores diâmetros, para o caso da espessura de 3mm e confinamento infinito. As discrepâncias ocorrem de forma evidente para o rango de pequenos diâmetros, onde a velocidade de detonação é bastante inferior a velocidade acústica do alumínio. Entretanto, para o rango dos diâmetros de interesse na indústria mineira, o modelo parece ser comportar de forma bastante satisfatória.

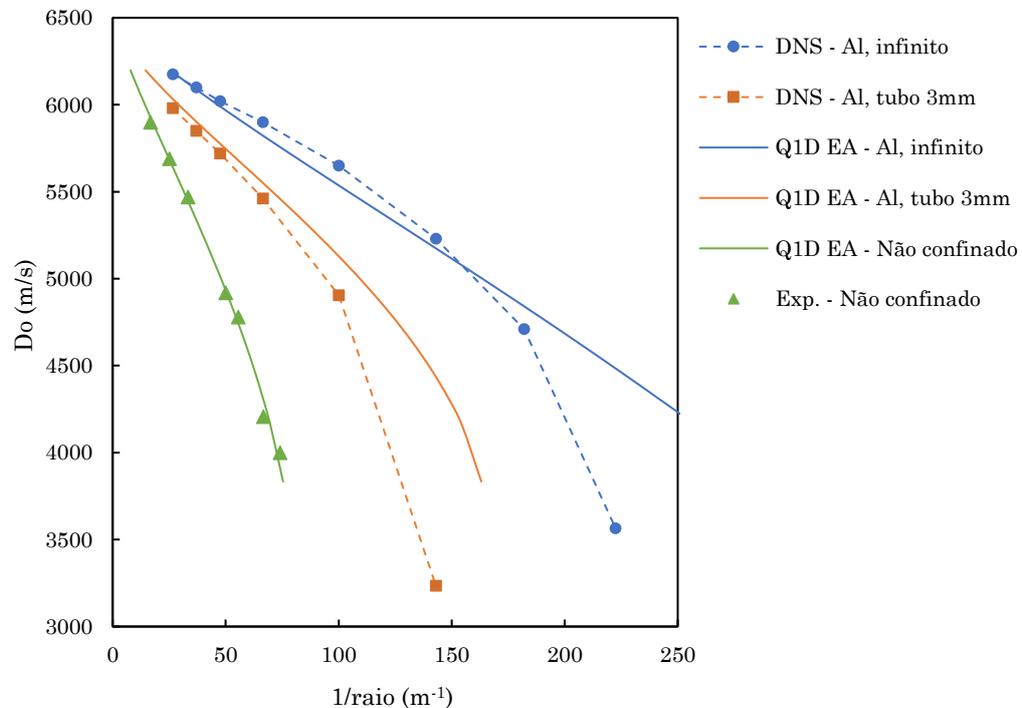


Figura 46: Curvas do efeito-diâmetro para EM120D não-confinada e confinada em alumínio com espessuras de 3mm e infinita. Triângulos dados experimentais (Dremin, 1999). Linhas tracejadas com quadrados e círculos são resultados de simulação numérica direta, DNS (Schoch et al., 2013). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.

9.5 Detonações confinadas em maciços rochosos

O desempenho das detonações em condições de confinamento, especialmente em maciços rochosos, é de extrema importância nos processos de melhora contínua e otimização energética dos processos mineiros. Neste sentido, a quantificação da capacidade energética em detonações confinadas revela-se como um dos mais relevantes atributos quanto ao papel dos explosivos no desmonte de rochas. Deste modo, torna-se interessante uma avaliação adicional do modelo Q1D EA para o caso das detonações não-ideais confinadas.

Assim, realizar-se-á uma análise comparativa dos resultados obtidos com o modelo Q1D EA com resultados experimentais e de outros modelos, como o DeNE e os JWL++ (Esen, et al., 2005), com o intuito de reforçar a capacidade do modelo proposto em condições de confinamento normalmente encontrados em desmontes

de rochas. Para tanto, se utilizará um ANFO ensaiado por Esen et al. (2005), e os mesmos tipos de confinamento (Kimberlita e Calcário). As propriedades termodinâmicas da formulação do ANFO – e que serão adotadas para o modelo Q1D EA – foram baseadas nas publicações de Sharpe & Braithwaite (2005). Já os parâmetros usados nos modelos DeNE e JWL++ são apresentados por Esen et al. (2005). Estas características foram calculadas com o código termodinâmico Vixen-I e CHEETA, respectivamente.

Tabela 43. Dados termodinâmicos e cinética de reação usadas no modelo Q1D EA

Parâmetros	ANFO
Densidade	800 kg/m ³
D_{CJ}	4800 m/s
Q	3,822 MJ/kg
γ_{CJ}	2,78
γ_0	1,3333
γ_1	0,36264
γ_2	0,076288
m	2.493(-05)
n	0.975
τ	0.578

As simulações realizadas por Esen et al. (2005) se centram em dois diâmetros de carga, a saber, 165mm e 250mm, com furos completamente acoplados ao meio confinante. Adicionalmente, este mesmo trabalho apresenta as curvas do efeito-diâmetro para o ANFO não-confinado e confinado em Kimberlita, como resultado da aplicação do código JWL++. O código JWL++ é um hidrocódigo desenvolvido por Souers et al. (2000) capaz de obter as propriedades dos fluxos reativos em todas as linhas de fluxo. Sua estrutura se fundamenta em um código bidimensional arbitrário Lagrangiano-Euleriano (Esen et al., 2005). Por outro lado, o código DeNE – o qual foi discutido na seção 6.3.3 –, fundamenta-se na solução axial do problema em base à teoria dos fluxos levemente divergentes. O modelo DeNE estima do diâmetro da carga em base a uma equação empírica, o que requer a existência de dados experimentais. Finalmente, as propriedades dos materiais confinantes são as mesmas usadas por Esen et al. (2005), e são apresentados na Tabela 44 para referência.

Tabela 44. Propriedades das rochas (Esen, et al., 2005)

Tipo de rocha	Densidade	Velocidade Acústica
Kimberlita	2264 kg/m ³	2521 m/s
Calcário	2679 kg/m ³	4563 m/s

O processo de calibração dos parâmetros da cinética de reação foi realizado sobre a curva não-confinada resultante do código JWL++. Assim, uma vez que os parâmetros da cinética de reação (n , m e τ) são calibrados, o modelo Q1D EA é capaz

de reproduzir a curva do efeito-diâmetro não confinada experimental, tal como apresentado na Figura 47. Neste mesmo gráfico, é possível conhecer as velocidades de detonação confinadas em Kimberlita e Calcário. De forma similar à realizada por Esen et al. (2005), uma série de situações cobrindo distintas combinações entre confinamento e diâmetros foram modeladas. Os resultados do modelo Q1D EA, assim como os resultados dos modelos DeNE e JWL++, tais como velocidade de detonação confinada, pressão de detonação, volume específico, progresso de reação e longitude da zona de reação, são apresentados na Tabela 45.

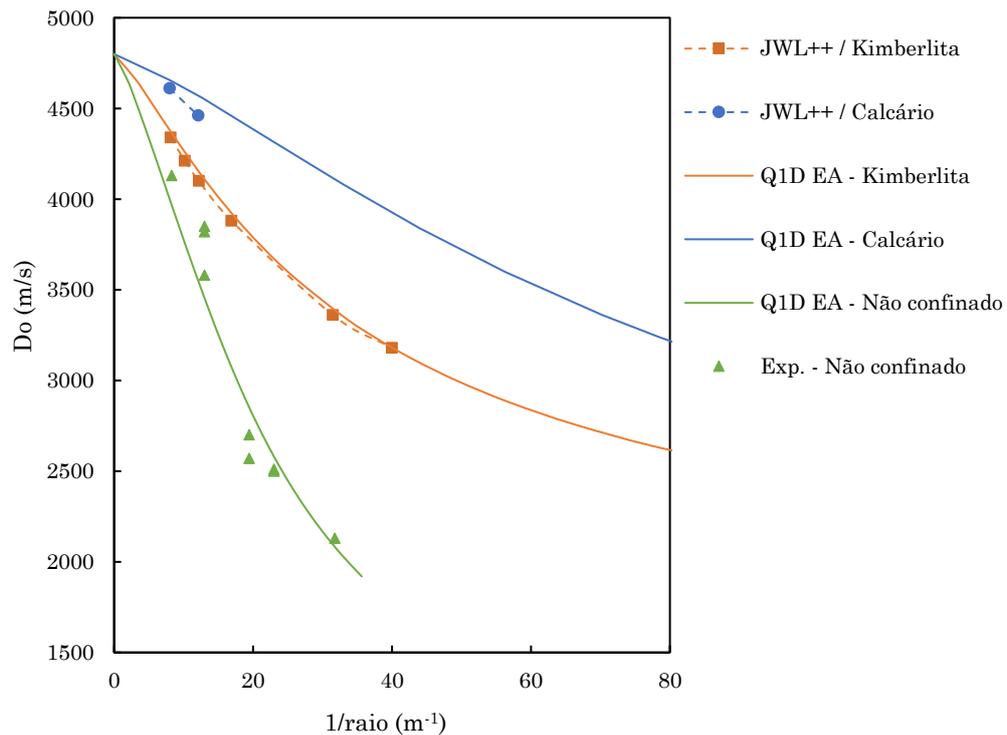


Figura 47: Curvas do efeito-diâmetro para ANFO não-confinado e confinada em Kimberlita e Calcário. Triângulos dados experimentais (Esen et al., 2005). Linhas tracejadas com quadrados e círculos são resultados de simulação numérica do código JWL++ (Esen et al., 2005). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.

Como se pode apreciar na Figura 47, os resultados das velocidades de detonação confinadas em Kimberlita do modelo Q1D EA foram excelentes quando comparados ao código JWL++. A Tabela 46 apresenta as diferenças percentuais entre os modelos comparados. Em geral, maiores diferenças foram observadas quando comparadas com o modelo DeNE, obtendo em Kimberlita 5,8 e 1,3% e 13,4 e 6,1% em Calcário, para os diâmetros de 165mm e 250mm respectivamente. Por outro lado, ao comparar as velocidades de detonação resultantes do JWL++ para os diâmetros de 165mm e 250mm em Kimberlita, as diferenças foram de apenas 0,1% e -0,2% respectivamente. Já para o calcário, o mesmo código apresenta variações de 2,5% e 1,0% nestes respectivos diâmetros. Estes resultados são importantes já que reforçam a ideia que, a pesar da relativa simplicidade do modelo Q1D EA confinado, é possível obter resultados muito próximos daqueles resultantes de códigos

mais complexos, baseados em métodos de simulação numérica direta (DNS). As diferenças observadas nos outros parâmetros são provavelmente resultantes das diferentes teorias fundamentais de cada modelo – e consequente limitações intrínsecas de cada um –, distintas equações de estado, a cinética de reação, entre outros.

Tabela 45. Resultados das simulações com Q1D EA, DeNE e JWL++

Explosivo	Rocha	d (mm)	Código	D (m/s)	P (GPa)	v (cm ³ /g)	λ	n (mm)
ANFO	Kimberlita	165	Q1D EA	4156	3,619	0,996	0,983	-24,9
			DeNE	3927	3,211	0,985	0,721	-80,8
			JWL++	4150	3,240	1,046	0,888	-28,2
		250	Q1D EA	4380	4,041	0,966	0,993	-25,1
			DeNE	4325	3,961	0,956	0,872	-46,3
			JWL++	4390	3,680	1,018	0,931	-31,5
	Calcário	165	Q1D EA	4570	4,416	0,943	0,998	-25,4
			DeNE	4030	3,407	0,983	0,787	-68,8
			JWL++	4460	3,830	1,002	0,920	-29,0
		250	Q1D EA	4656	4,590	0,934	0,999	-25,6
			DeNE	4390	4,091	0,949	0,884	-87,2
			JWL++	4610	4,130	0,990	0,956	-36,2

Tabela 46. Comparação dos resultados entre os códigos Q1D EA, DeNE e JWL++

Explosivo	Rocha	d (mm)	Código	Diferenças percentuais				
				D	P	v	λ	n
ANFO	Kimberlita	165	DeNE	5,8%	12,7%	1,1%	36,3%	-69,2%
			JWL++	0,1%	11,7%	-4,8%	10,7%	-11,7%
		250	DeNE	1,3%	2,0%	1,1%	13,8%	-45,8%
			JWL++	-0,2%	9,8%	-5,1%	6,6%	-20,4%
	Calcário	165	DeNE	13,4%	29,6%	-4,1%	26,8%	-63,1%
			JWL++	2,5%	15,3%	-5,9%	8,4%	-12,6%
		250	DeNE	6,1%	12,2%	-1,6%	13,0%	-70,7%
			JWL++	1,0%	11,1%	-5,7%	4,5%	-29,4%

Outro aspecto interessante apresentado por Esen et al. (2005) foi o efeito da espessura do confinamento na velocidade de detonação do explosivo. O modelo DeNE não é capaz de modelar tal comportamento, dadas suas limitações dimensionais. Por outro lado, o código JWL++, uma vez que permite caracterizar as condições multidimensionais do problema, admite o efeito da espessura como parte da solução do problema. O modelo Q1D EA incorpora o efeito da espessura do material confinante tendo em conta a longitude da zona de reação e as velocidades envolvidas no problema, ou seja, a velocidade de detonação e velocidade acústica do meio confinante. Dada esta característica, realizou-se uma comparação entre a variação de D frente à espessura δ do material circundante ao explosivo para os diâmetros de 64mm e 165mm, confinadas em Kimberlita e Calcário. Tal como pode ser apreciar na Figura 48, os resultados para o ANFO de 165mm confinado em Calcário foram excelentes. Entretanto, para esta mesma rocha, as simulações para 64mm apresentaram uma regular representatividade, ainda que segue a mesma tendência da JWL++. Já o caso do confinamento em Kimberlita, observou-se uma boa

correlação, ainda que as simulações numéricas apresentam um crescimento das velocidades em função da espessura mais rápidas.

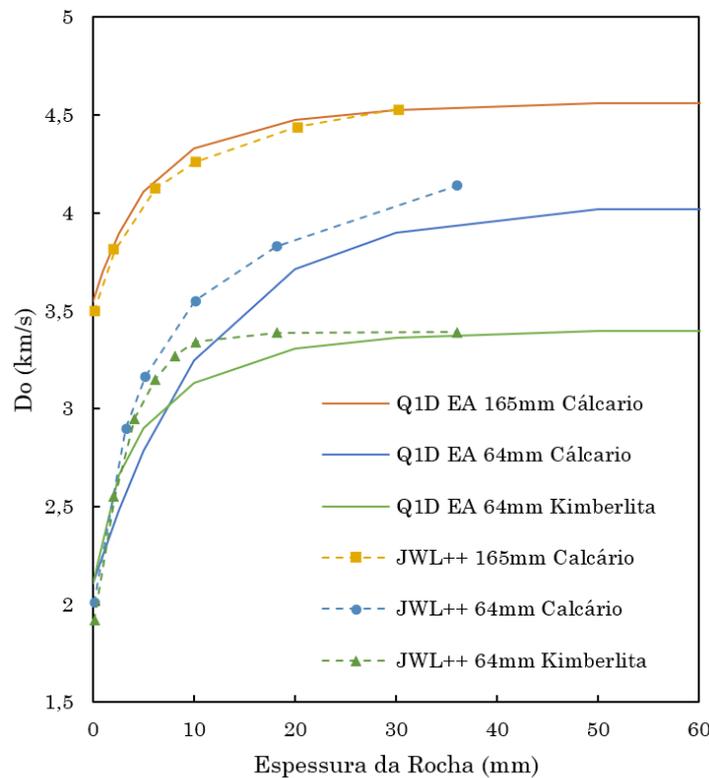


Figura 48: Efeito da espessura δ do meio confinante na velocidade de detonação para o ANFO. Linhas tracejadas com círculos, quadrados e triângulos são simulações numéricas diretas com JWL++ (Esen et al., 2005). Linhas contínuas são resultados do modelo Q1D EA.

Os casos de confinamento em rocha calcária considerados nestas simulações reproduzem a condição supersônica de confinamento, $D_o < C_c$, quando o diâmetro da carga é 64mm, e uma condição limiar entre o confinamento supersônico e sônico, $D_o \sim C_c$, para o caso do diâmetro de 165mm. Nestas condições, normalmente não se observam formação de ondas de choque na rocha, devido a que a velocidade de detonação é menor que a velocidade acústica do meio confinante. Tal como observado por Esen et al. (2005), as velocidades de detonação seguem uma tendência de aumento à medida que se aumenta a espessura do material confinante. Depois de um rápido aumento na velocidade de detonação, observada nos primeiros milímetros de espessura, a velocidade resultante parece continuar aumentando, mas de forma desacelerada até atingir o limite associado com a condição de espessura infinita, ou seja, aquela em que já não há alteração do estado de detonação resultante. O modelo Q1D EA reproduz este comportamento de forma satisfatória, cobrindo desde o estado não-confinado ao infinitamente confinado. Por outro lado, o caso do ANFO de 64mm condensado em Kimberlita, representa o caso clássico do confinamento subsônico, onde $D_o > C_c$. Neste cenário, observa-se um rápido aumento das velocidades de detonação à medida em que se aumenta a espessura,

atingindo o estado de confinamento infinito em pequenas espessuras de rocha. Este é o típico caso onde se geram ondas de choque no material confinante. Os resultados obtidos com código Q1D EA, quando comparados ao do JWLP++, foram satisfatórios, seguindo a tendência de atingir a velocidade de detonação em confinamento infinito em pequenas espessuras, ainda que de forma mais lenta.

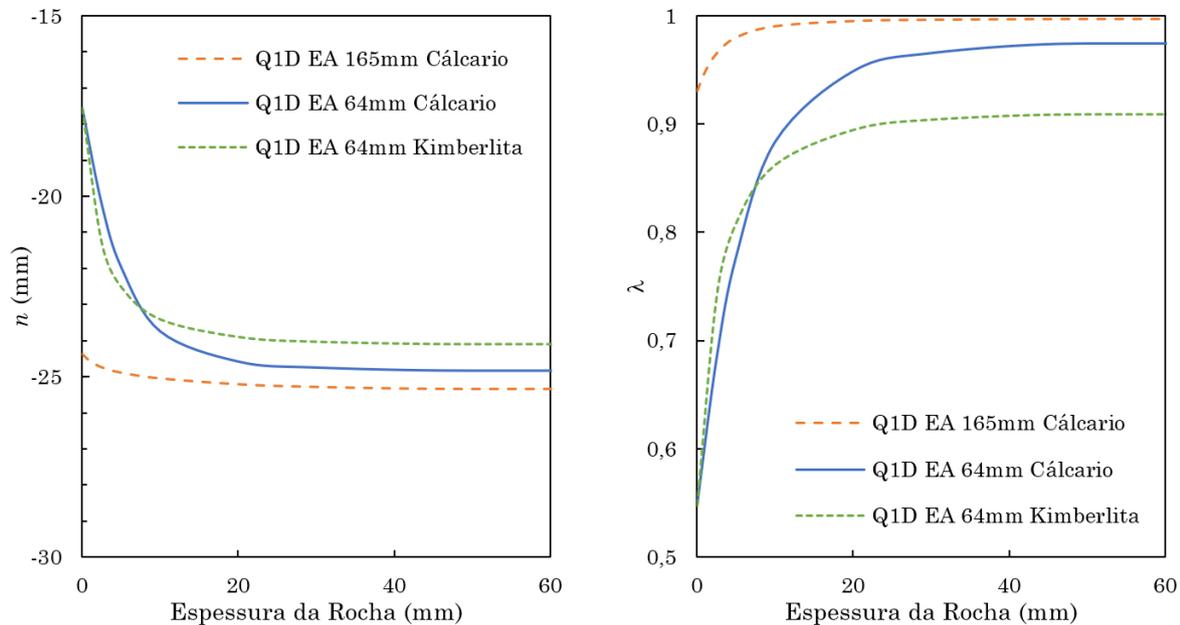


Figura 49: Efeito da espessura δ do meio confinante na longitude da zona de condução da reação axial, n , e progresso da reação, λ , resultantes do modelo Q1D EA para um ANFO confinado em Kimberlita e Calcário.

As simulações realizadas com o modelo Q1D EA em função da espessura do meio confinante δ permitiram observar interessantes aspectos associados à variação da longitude da zona de condução da reação, n , e o progresso da reação λ . Como apresentado na Figura 49, as detonações não-confinadas ($\delta = 0$) em pequenos diâmetros requerem a existência de uma menor zona de reação para auto-sustentar a detonação. Este comportamento é uma resposta à limitação espacial imposta pela dimensão radial da carga. À medida em que se reduz o diâmetro da carga, as dimensões da DDZ, necessárias para auto-sustentar a detonação, se tornam críticas. O extremo deste comportamento se encontra no diâmetro crítico, onde as dimensões da DDZ não são suficientes para compensar toda a perda lateral de energia imposta pelas dimensões radiais da carga. Para um mesmo diâmetro de carga, o modelo Q1D EA permite constatar que à medida em que se impõe um confinamento ao explosivo, as dimensões da DDZ tendem a aumentarem como resposta ao efeito de uma menor perda lateral de energia. Ao se aproximar das condições de confinamento infinito, já não se observam diferenças significativas sobre as dimensões necessárias da DDZ para auto-suportar a detonação. Ao analisar o efeito da DDZ resultante da detonação em um maior diâmetro, como o de 165mm, se observa uma menor variação da DDZ à medida em que aumenta a espessura do meio confinante devido a que as dimensões radiais das cargas são significativamente superiores as dimensões necessárias da DDZ para auto-suportar a detonação. Como se pode

constatar, o modelo Q1D EA permite obter uma satisfatória descrição destas fenomenologias associadas às detonações de cargas confinadas.

9.5.1 Modelo Q1D EA frente a dados experimentais de escala real

Em outro trabalho, Esen (2008) expõe os resultados obtidos com código DeNE para vários tipos de rochas e explosivos, comparando-os com medições experimentais de velocidade de detonação confinadas, com o intuito de validar seu modelo. Uma vez que a reprodução em escala real de agentes explosivos e suas condições de aplicação em desmonte de rocha, como diâmetros e confinamento, em laboratório são restritivas, as medições experimentais foram realizadas em furos de produção em desmontes de rochas. Ainda que existem distintos sistemas de medição, a grande maioria se baseia no registro dos sinais de voltagem DC (VDC) consumidos durante a queima dos cabos de registro, que vão alocados dentro do furo com explosivo, a uma frequência de amostragem bastante alta, chegando a 2MHz (2 milhões de pontos por segundo). Posteriormente, os sinais registrados são convertidos em velocidade de detonação. De acordo com Esen (2008), o erro médio nestes ensaios experimentais foi de 3,5%, apresentando uma variação entre 2,2% e 7,2%.

Considerando os mesmos diâmetros e densidades que Esen (2008), aplicou-se o modelo Q1D EA para estimar as velocidades de detonação confinadas correspondentes. Duas famílias de explosivos foram estudadas, o ANFO e algumas Emulsões misturadas (misturas entre Emulsão e ANFO). No presente trabalho, aplicou-se o ANFO de Kirby et al. (2014) e a mistura da EM03 70/30 (Sujansky & Noy, 2000) como dados de entrada ao modelo Q1D EA. Finalmente, as propriedades dos distintos maciços rochosos onde se realizaram os ensaios são apresentadas na Tabela 47 (Esen, 2008).

Tabela 47. Propriedades das rochas (Esen, 2008)

Tipo de rocha	Densidade	Velocidade Acústica	Módulo de Young	Coefficiente de Poisson
Brecha	2750 kg/m ³	6320 m/s	51,4 GPa	0,30
Arenito	2500 kg/m ³	4326 m/s	29,7 GPa	0,35
Material de recobrimento	1900 kg/m ³	2598 m/s	12,3 GPa	0,13
Minério de Cobre	2970 kg/m ³	5455 m/s	55,0 GPa	0,35
Kimberlita	2264 kg/m ³	2521 m/s	11,0 GPa	0,28
Kimberlita (TKB)	2520 kg/m ³	3945 m/s	25,0 GPa	0,35
Monzonita (Extensão Cadia)	2693 kg/m ³	5023 m/s	49,6 GPa	0,31
Monzonita (nível 610m)	2706 kg/m ³	4658 m/s	43,7 GPa	0,30
Rocha Vulcânica Fresca	2654 kg/m ³	4480 m/s	40,9 GPa	0,29
Pórfiro (Leste)	2520 kg/m ³	2430 m/s	11,3 GPa	0,29

Como se pode observar na Tabela 48, os resultados conseguidos com o modelo Q1D EA foram muito bons, apresentando erros consistentes com dos ensaios experimentais. O erro médio total do Q1D EA foi de 2,4% enquanto o DeNE foi de 3,8%, como apresentado na Tabela 49. Analisando por grupos de explosivos, as

simulações com DeNE para o ANFO apresentou um erro médio de 4,7%, enquanto o Q1D EA foi de 2,9%. Já para a Emulsão misturada, o erro foi de 3,3% e 2,0% respectivamente.

Tabela 48. Comparação de velocidades de detonação confinadas experimentais com os modelos Q1D EA e DeNE

Explosivo	Rocha	d (mm)	ρ (kg/m ³)	D (m/s)		
				Exp.	DeNE	Q1D EA
ANFO ⁽¹⁾⁽³⁾	Brecha	169	800	4,235	4,058	4,245
ANFO ⁽¹⁾⁽³⁾	Arenito	269	800	4,220	4,408	4,384
ANFO ⁽¹⁾⁽³⁾	Material de recobrimento	311	800	4,370	4,453	4,156
ANFO ⁽²⁾⁽³⁾	Minério de Cobre	165	800	4,380	4,024	4,269
Mistura 1 ⁽³⁾	Kimberlita	165	1050	5,079	5,210	4,959
Mistura 1 ⁽³⁾	Kimberlita (TKB)	165	1050	5,159	5,297	5,149
Mistura 2 ⁽³⁾	Monzonita (Extensão Cadia)	210	1120	5,728	5,774	5,489
Mistura 2 ⁽³⁾	Monzonita (nível 610m)	222	1120	5,460	5,805	5,471
Mistura 2 ⁽³⁾	Rocha Vulcânica Fresca	210	1120	5,479	5,765	5,433
Mistura 3 ⁽³⁾	Pórfiro (Leste)	311	1290	5,864	5,993	5,613

(1) (Sarma, 1998); (2) (Gill, 1995); (3) (Esen, 2008).

O modelo Q1D EA responde bem às sensibilidades impostas pelos distintos confinamentos à detonação. Esta sensibilidade permite obter uma boa capacidade preditiva dos estados de detonação correspondentes às condições reais de aplicação dos explosivos comerciais. Uma vez que os erros observados estão dentro das margens de erros experimentais, acredita-se que o modelo Q1D EA é perfeitamente adequado na aplicação prática em desmontes de rochas com explosivos.

Tabela 49. Comparação de velocidades de detonação confinadas experimentais com os modelos Q1D EA e DeNE

Explosivo	Rocha	<i>Erro %</i>		<i>Erro %</i>	
		DeNE	Erro médio	Q1D EA	Erro médio
ANFO ⁽¹⁾⁽³⁾	Brecha	-4,2%		0,2%	
ANFO ⁽¹⁾⁽³⁾	Arenito	4,5%		3,9%	
ANFO ⁽¹⁾⁽³⁾	Material de recobrimento	1,9%		-4,9%	
ANFO ⁽²⁾⁽³⁾	Minério de Cobre	-8,1%	4,7%	-2,5%	2,9%
Mistura 1 ⁽³⁾	Kimberlita	2,6%		-2,4%	
Mistura 1 ⁽³⁾	Kimberlita (TKB)	2,7%		-0,2%	
Mistura 2 ⁽³⁾	Monzonita (Extensão Cadia)	0,8%		-4,2%	
Mistura 2 ⁽³⁾	Monzonita (nível 610m)	6,3%		0,2%	
Mistura 2 ⁽³⁾	Rocha Vulcânica Fresca	5,2%		-0,8%	
Mistura 3 ⁽³⁾	Pórfiro (Leste)	2,2%	3,3%	-4,3%	2,0%
Erro médio total		3,8%		2,4%	

(1) (Sarma, 1998); (2) (Gill, 1995); (3) (Esen, 2008)

9.6 Comparação entre distintos códigos

Nesta secção, comparar-se-á os resultados provenientes de distintos códigos de detonação não-ideal. Para tal tarefa, toma-se o caso da emulsão EM03 100/0 não-confinada em cinco velocidades de detonação distintas. Os modelos comparados incluem o modelo de reação parcial implementado no código ATLAS-DET, o modelo de Chan, SSA e o Q1D EA. Os resultados obtidos para cada modelo são apresentados na Tabela 50.

Tabela 50. Resultados de distintos códigos de detonação não-ideal para EM03 100/0

D (km/s)	Código	P (GPa)	v (cm/g ³)	λ	ncJ (mm)
4,950	ATLAS-DET	6,18	0,692	0,70	-2,50
	Chan	6,01	0,742	0,68	-3,04
	SSA	4,93	0,741	0,51	-2,14
	Q1D EA	4,93	0,743	0,52	-2,52
5,150	ATLAS-DET	6,69	0,692	0,75	-3,28
	Chan	6,52	0,738	0,71	-4,34
	SSA	5,34	0,740	0,55	-3,31
	Q1D EA	5,34	0,742	0,56	-3,87
5,400	ATLAS-DET	7,35	0,692	0,81	-4,92
	Chan	7,18	0,734	0,76	-7,16
	SSA	5,87	0,739	0,60	-6,41
	Q1D EA	5,87	0,740	0,61	-7,42
5,500	ATLAS-DET	7,63	0,692	0,84	-6,46
	Chan	7,46	0,732	0,78	-9,28
	SSA	6,09	0,739	0,62	-8,71
	Q1D EA	6,09	0,740	0,62	-10,04
5,650	ATLAS-DET	8,05	0,692	0,88	-8,26
	Chan	7,89	0,729	0,80	-16,08
	SSA	6,43	0,738	0,65	-14,59
	Q1D EA	6,43	0,739	0,65	-16,70

Como se pode apreciar, os modelos SSA e Q1D EA apresentam soluções axiais muito similares. Este resultado é esperado, uma vez que as formulações do problema se baseiam em princípios similares. As maiores discrepâncias se encontram nos modelos de reação parcial e de Chan. O primeiro, ATLAS-DET com reação parcial, não leva explicitamente em conta aspectos relacionados às cinéticas de reação e perdas energéticas laterais, normalmente sobrestimando o comportamento esperado do explosivo. Já o modelo de Chan, por fundamentar-se em uma equação de estado politrópica, acaba por incorporar aspectos de idealidade comparadas ao modelo de reação parcial, ademais de estimar a solução axial em base ao aumento da área central do tubo.

Os modelos SSA e Q1D EA incorporam, como parte inerente da solução do problema, os diâmetros de carga. Ou seja, para uma dada velocidade de detonação (ou diâmetro), se permite calcular o diâmetro (ou velocidade de detonação)

correspondente. Isso é possível devido a capacidade multidimensional dos modelos. Entretanto, tanto para o ATLAS-DET quanto o Chan, a relação intrínseca entre velocidade de detonação e diâmetro não forma parte do modelo. Como resultado, estes modelos necessitam de relações empíricas entre os diâmetros e velocidades de detonação para completar a descrição do estado de detonação correspondente. Com este fim, estabeleceu-se um ajuste estatístico sobre os dados experimentais apresentados na Tabela 29 (Sujansky & Noy, 2000) para relacionar a velocidade de detonação ao diâmetro correspondente. Em ambos modelos, aplicou-se a equação (6.57) para estimar a longitude da zona de reação do explosivo.

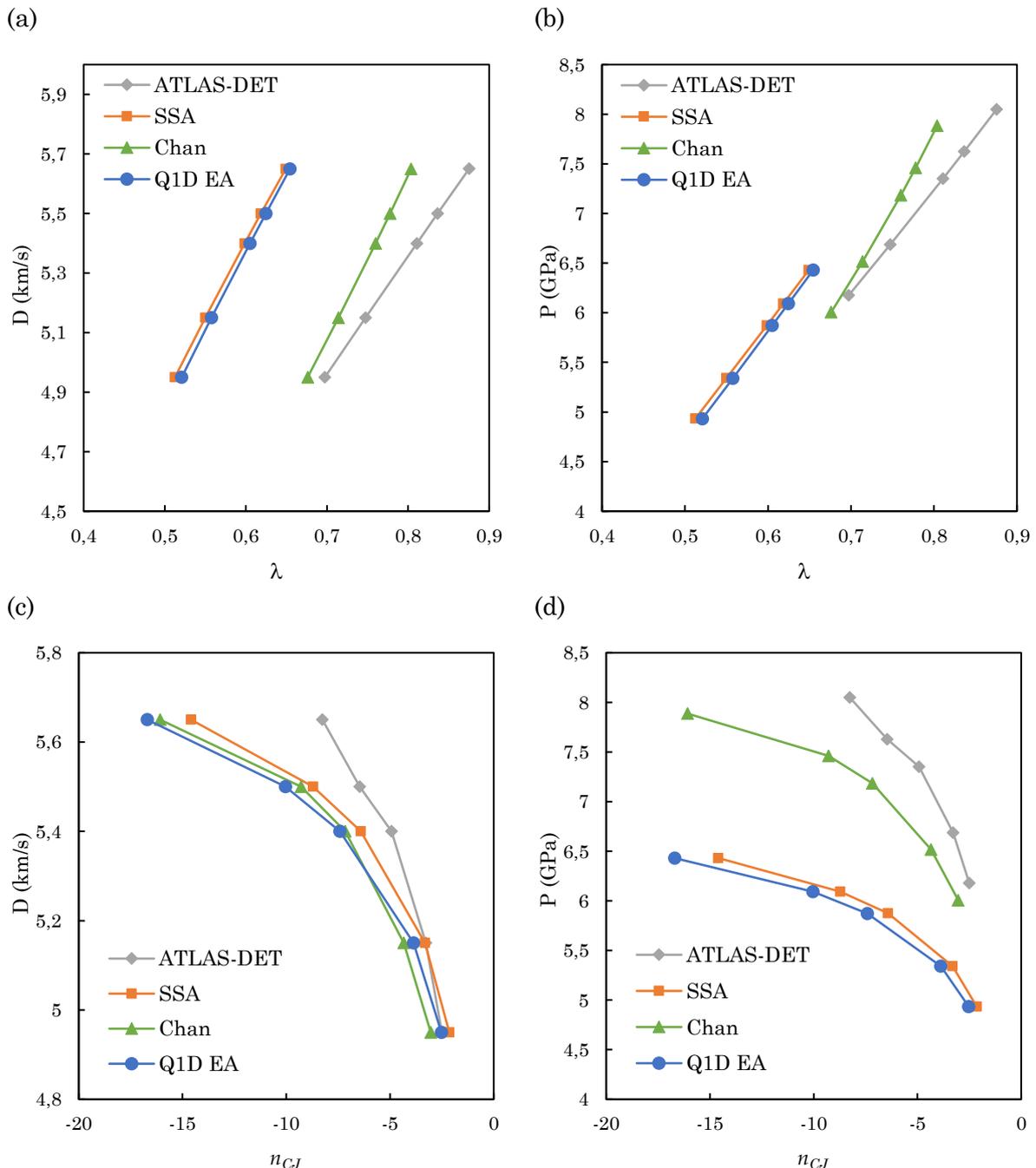


Figura 50: Relações λ entre n_{CJ} e com as respectivas velocidades e pressões de detonação.

Figura 50 apresenta os resultados comparativos entre as velocidades e pressões de detonação em relação com o progresso de reação e longitude da zona de reação. A representação gráfica dos resultados permite a percepção tanto das semelhanças como das diferenças entre os códigos estudados. As relações entre $\lambda - D$ e $\lambda - P$ são extremamente similares no caso dos modelos SSA e Q1D EA, (a) e (b). Por outro lado, notavelmente, quase todos eles, com a exceção do ATLAS-DET, conseguem representar satisfatoriamente a relação entre velocidade de detonação e longitude da zona de reação (c), o que não se repete para o caso das pressões (d), à exceção dos códigos SSA e Q1D EA, que se mantem em patamares muito próximos.

Portanto, estas comparativas permitem evidenciar as principais diferenças entre os distintos modelos de detonações não-ideais. Entre eles, os modelos que consideram aspectos multidimensionais do problema, como o SSA e Q1D EA, permitem obter melhores predições sobre os resultados esperados para um determinado estado de detonação, ou seja, a obtenção de uma mais confiável estimação das fontes de energias necessárias para obter determinados resultados em desmonte de rochas.

9.7 Cálculo da capacidade energética dos explosivos

A quantificação do espectro energético resultante das detonações de cargas explosivas em desmonte de rochas por explosivos é de fundamental importância na modelagem dos resultados esperados de uma detonação. Todas as fenomenologias provenientes da detonação – tais como a fragmentação do maciço rochoso, seu movimento, vibrações e onda-aérea, calor, luz, ruído, entre outros – são produto de como a energia liberada pelo explosivo, em condições específicas de aplicação e confinamento, se desenvolvem durante o processo de detonação.

Com o intuito de estudar a capacidade energética dos explosivos através do modelo Q1D EA, diferentes explosivos, aplicados em distintos diâmetros e condições de confinamento, são avaliados. O objetivo é observar a influência do confinamento no desenvolvimento energético dos explosivos em desmonte de rochas. Para este fim, avaliam-se os desempenhos do ANFO (Kirby et al., 2014) e da emulsão EM120D (Schoch, et al., 2013; Croft, 2017; Wilkinson, et al., 2017; Dremine, 1999) em três distintos diâmetros, 105mm, 152mm e 240mm, e condições de confinamento de rocha branda ($E_R = 12,3$ GPa), média ($E_R = 29,7$ GPa) e dura ($E_R = 105$ GPa). As propriedades dos maciços rochosos relevantes para o modelo Q1D EA são apresentados na Tabela 51.

Tabela 51. Propriedades das rochas

Tipo de rocha	Densidade	Velocidade Acústica	Módulo de Young	Coefficiente de Poisson
Material de recobrimento ⁽¹⁾	1900 kg/m ³	2598 m/s	12,3 GPa	0,13
Arenito ⁽¹⁾	2500 kg/m ³	4326 m/s	29,7 GPa	0,35
Taconita (baixa lei <25%) ⁽²⁾	3230 kg/m ³	5883 m/s	105,0 GPa	0,24

(1) (Esen, 2008); (2) (Sanchidrián & Muñiz, 2000)

Primeiramente, realizou-se o cálculo dos estados de detonação esperados para cada explosivo, diâmetro e confinamento (ver Tabela 52). Como esperado, a emulsão EM120D se perfila como um explosivo capaz de desenvolver velocidades e pressões de detonação superiores ao ANFO em todos os casos simulados. Devido ao fato de ter uma cinética de reação mais rápida, a EM120D desenvolve uma menor extensão da zona de reação quando comparada com o ANFO. Ademais, a EM120D reage quase em sua totalidade, apresentando reações entre 92% e 98%, enquanto o ANFO apresenta reações entre 72% e 91%. Estas diferenças de desempenho levam a importantes consequências quanto ao aspecto energético do processo de detonação.

Tabela 52. Estados de detonação para o ANFO e EM120D, condenados em distintos tipos de rocha. Modelo Q1D EA.

Rocha	d (mm)	Malha (m×m)	Explosivo	D (m/s)	P (GPa)	λ	n_{CJ} (mm)
Material de recobrimento $E_R = 12.3$ GPa	105	3.7x4.3	ANFO	3586	2.68	0.72	-20.7
			EM120D	5905	8.88	0.92	-6.8
	152	5.4x6.2	ANFO	3818	3.05	0.77	-25.2
			EM120D	6063	9.38	0.94	-8.4
	240	8.5x9.8	ANFO	4049	3.44	0.83	-33.1
			EM120D	6201	9.83	0.96	-11.0
Arenito $E_R = 29.7$ GPa	105	3.7x4.3	ANFO	4039	3.43	0.83	-32.7
			EM120D	6088	9.46	0.94	-8.78
	152	5.4x6.2	ANFO	4207	3.72	0.87	-42.9
			EM120D	6194	9.81	0.96	-10.86
	240	8.5x9.8	ANFO	4356	4.00	0.90	-59.9
			EM120D	6290	10.13	0.97	-14.24
Taconita $E_R = 105$ GPa	105	3.7x4.3	ANFO	4121	3.57	0.85	-37.0
			EM120D	6244	9.97	0.96	-12.36
	152	5.4x6.2	ANFO	4263	3.83	0.88	-48.0
			EM120D	6311	10.20	0.97	-15.34
	240	8.5x9.8	ANFO	4397	4.08	0.91	-67.1
			EM120D	6371	10.40	0.98	-20.11

Ao interpor os correspondentes confinamentos – tipo e volume de rocha – às expansões adiabáticas, tem-se a possibilidade de avaliar as pressões de corte ou de alívio correspondentes. Neste caso, as pressões de corte foram calculadas de acordo com a metodologia apresentada na secção 7.5. Como se pode observar na Tabela 53, as pressões resultantes são em geral menores para rochas mais brandas, aumentando à medida em que a rocha se torna mais resistente. Por outro lado, o ANFO apresenta maiores pressões de corte que a emulsão EM120D. Isso se deve à capacidade do ANFO em manter maiores pressões e temperatura a grandes

expansões volumétricas. A Figura 51 permite observar esse comportamento de forma mais clara. Devido a sua cinética de reação mais lenta, o ANFO entrega grande parte de sua energia tardiamente, em maiores expansões volumétricas dos gases de detonação, o que favorece a obtenção de resultados mais satisfatórios em maciço rochosos elásticos, muito fraturados ou com porosidades.

Tabela 53. Pressões de corte em função do explosivo, diâmetro e tipo de rocha.

Rocha	$d(\text{mm})$	ANFO		EM120D	
		P_a (MPa)	v/v_o	P_a (MPa)	v/v_o
Material de Recobrimento $E_R = 12.3$ GPa	105	23.0	9.63	14.8	6.23
	152	22.1	10.17	13.9	6.42
	240	19.5	11.20	11.8	6.82
Arenito $E_R = 29.7$ GPa	105	77.4	5.48	57.3	4.07
	152	73.9	5.75	53.8	4.18
	240	64.8	6.27	45.8	4.43
Taconita $E_R = 105$ GPa	105	124.2	4.34	98.8	3.45
	152	118.8	4.54	92.7	3.54
	240	104.1	4.94	78.8	3.74

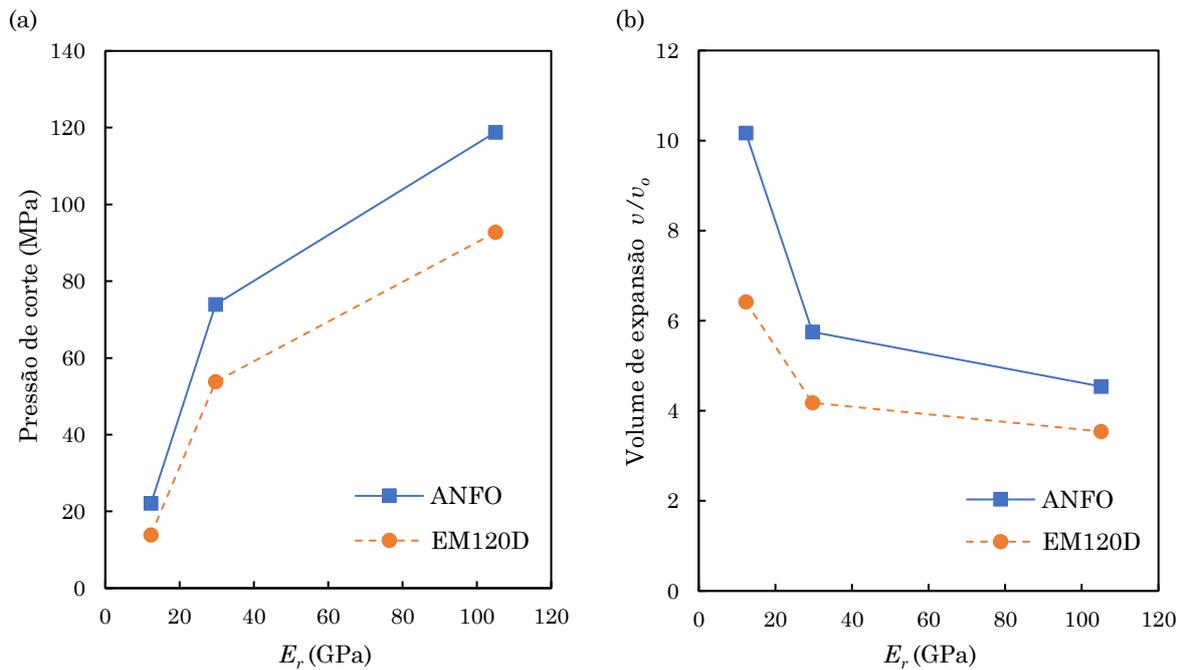


Figura 51: Comportamento da pressão de corte em função da dureza do material de confinamento para um diâmetro de 152mm.

Em geral, quando se trata de selecionar um determinado tipo de explosivo em função do tipo de maciço rochoso a se desmontar, tem-se em conta, entre outros fatores, as características geomecânicas da rocha. Quando estas se compõem de formações massivas e de alta resistência, com esgarço fraturamento natural, necessita-se de explosivos com um alto poder rompedor, ou seja, com uma alta energia

de choque. As ondas de choque transmitidas ao maciço permitem gerar uma rede de novas fraturas que, combinadas com a ação dos gases, resultarão na fragmentação final da rocha. Por outro lado, quando o maciço se apresenta em um estado de intenso fraturamento natural ou porosidade, busca-se a aplicação de explosivos com uma maior capacidade energética de movimento ou *heave*. Neste caso, as ondas de choque são fortemente atenuadas pelas fraturas e porosidades naturais do maciço, requerendo um explosivo que seja capaz de realizar trabalho à grandes expansões volumétricas dos gases de detonação.

Tabela 54. Energias de choque, movimento (*heave*), efetiva e total. $d = 240\text{mm}$.

Rocha	Explosivo	E_S	E_H	E_{ef}	Total, Q
Material de Recobrimento $E_R = 12.3 \text{ GPa}$	EM120	1270 kJ/kg	990 kJ/kg	2294 kJ/kg	2446 kJ/kg
	%	51.9%	40.5%	93.8%	100%
	ANFO	813 kJ/kg	1954 kJ/kg	3059 kJ/kg	3822 kJ/kg
	%	21.3%	51.1%	80.0%	100%
Arenito $E_R = 29.7 \text{ GPa}$	EM120	1068 kJ/kg	1183 kJ/kg	2338 kJ/kg	2446 kJ/kg
	%	43.7%	48.4%	95.6%	100%
	ANFO	726 kJ/kg	2109 kJ/kg	3371 kJ/kg	3822 kJ/kg
	%	19.0%	55.2%	88.2%	100%
Taconita $E_R = 105 \text{ GPa}$	EM120	700 kJ/kg	1553 kJ/kg	2252 kJ/kg	2446 kJ/kg
	%	28.6%	63.5%	92.1%	100%
	ANFO	467 kJ/kg	2268 kJ/kg	2736 kJ/kg	3822 kJ/kg
	%	12.2%	59.3%	71.6%	100%

A Tabela 54 apresenta as energias de choque E_S , movimento E_H , efetiva E_{ef} e total Q resultantes dos explosivos ANFO e EM120D para os três tipos de confinamento, a um diâmetro de 240mm. A energia total considerada é o calor de explosão Q obtido através de códigos termodinâmicos ideais. Por outro lado, a energia efetiva é aquela energia computada entre a pressão de detonação CJ até a pressão de corte ou alívio P_a menos a energia de compressão inicial do explosivo. Nesta metodologia, a somatória das energias de choque e movimento é igual a energia efetiva. Como se pode apreciar para o caso de uma rocha branda ($E_R = 12,3 \text{ GPa}$), a aplicação da emulsão EM120D desprende 1270 kJ/kg em forma de energia de choque enquanto o ANFO gera 813 kJ/kg, ou seja, aproximadamente um 56% a mais de energia. Essa quantidade de energia poderia representar um excesso de energia de choque, uma vez que a rocha não é massiva e resistente. Neste tipo de rocha, entretanto, busca-se a maximização da energia de movimento para vencer a deformação interposta pelo confinamento. Observa-se, pois, que a energia de movimento desprendida pelo ANFO é aproximadamente um 97% superior ao da EM120D. Isso indica que o ANFO é capaz de realizar um maior trabalho efetivo mesmo a grandes expansões volumétricas. Quanto à partição de energia, as energias de choque da emulsão EM120D e do ANFO representam 51,9% e 21,3% respectivamente; por sua vez, as energias de movimento representam 40,5% e 51,1%, respectivamente. Para o caso de uma rocha dura ($E_R = 105 \text{ GPa}$), a energia de choque é fundamental para obter um eficiente processo de fragmentação do maciço rochoso. A emulsão EM120D desenvolve aproximadamente 700 kJ/kg de energia de choque enquanto o ANFO atinge 467 kJ/kg. A diferença energética é de

aproximadamente 50% a mais de energia de choque. Do ponto de vista das pressões, aquelas desenvolvidas durante a detonação da emulsão EM120D são duas vezes mais altas que as conseguidas com o ANFO, permitindo conduzir um processo de fraturamento mais eficiente em rochas massivas e com escarças fraturas naturais. Obviamente, a eleição final do explosivo mais adequado à operação mineira deverá levar em consideração os custos econômicos envolvidos na operação, assim como a consequência econômica de uma fragmentação mais eficiente em mina.

Adicionalmente, a fim de melhor compreender como determinadas propriedades das detonações variam em função da dureza da rocha, realizaram-se uma série de simulações para distintas configurações de durezas e explosivos. Para tanto, fez-se variar os módulos de elasticidade E_r (5GPa – 155GPa), mantendo-se constantes a densidade $\rho_r = 2700 \text{ kg/m}^3$ e o coeficiente de Poisson $\nu_r = 0,25$. Ao assumir meios elásticos isotrópicos, pôde-se estimar as velocidades acústicas C_o do meio através da equação

$$C_o^2 = \frac{E_r(1 - \nu_r)}{\rho_r(1 + \nu_r)(1 - 2\nu_r)}$$

Para cada grau de confinamento estabelecido, simularam-se tanto o ANFO como a EM120D detonando em um diâmetro de 152mm, distribuídos em uma malha de perfuração de 5,4m por 6,2m.

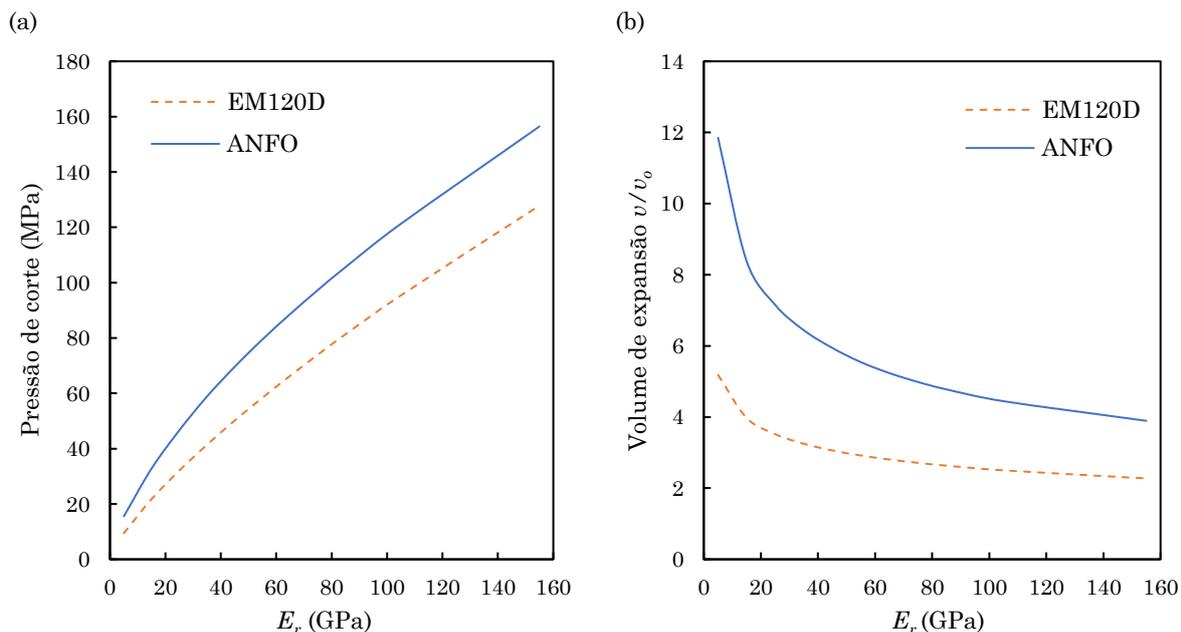


Figura 52: Comportamento da pressão de corte (a) e volume de expansão (b) em função da dureza do material de confinamento e tipo de explosivo.

A Figura 52 apresenta como a pressão de corte e o volume de expansão correspondente se comportam à medida em que a resistência da rocha aumenta. Embora as pressões resultantes do processo de expansão adiabática – quando estas chegam à face livre do afastamento – tendem a aumentar com a dureza do material confinante, a capacidade de expansão volumétrica se reduz significativamente. Tal como observado por Lownds (1991), o rango de materiais com durezas médias

apresenta uma pressão de corte que se corresponde aproximadamente ao convencionalmente aceitado, de 100 MPa.

Quanto à partição energética dos explosivos estudados (ver Figura 53), tal como esperado, observa-se que a emulsão EM120D é capaz de prover uma maior parcela de energia em forma de choque que o ANFO. Por outro lado, o ANFO supera a EM120D quando se trata de prover energia durante a expansão adiabática dos gases de detonação. Essa variabilidade, entretanto, permite constatar que a EM120D entrega uma energia efetiva mais constante ao longo de várias durezas, tanto em rochas de baixa como de alta resistência. O mesmo não se observa para o caso do ANFO, o qual apresenta um pico de energia efetiva na região de média-baixa dureza.

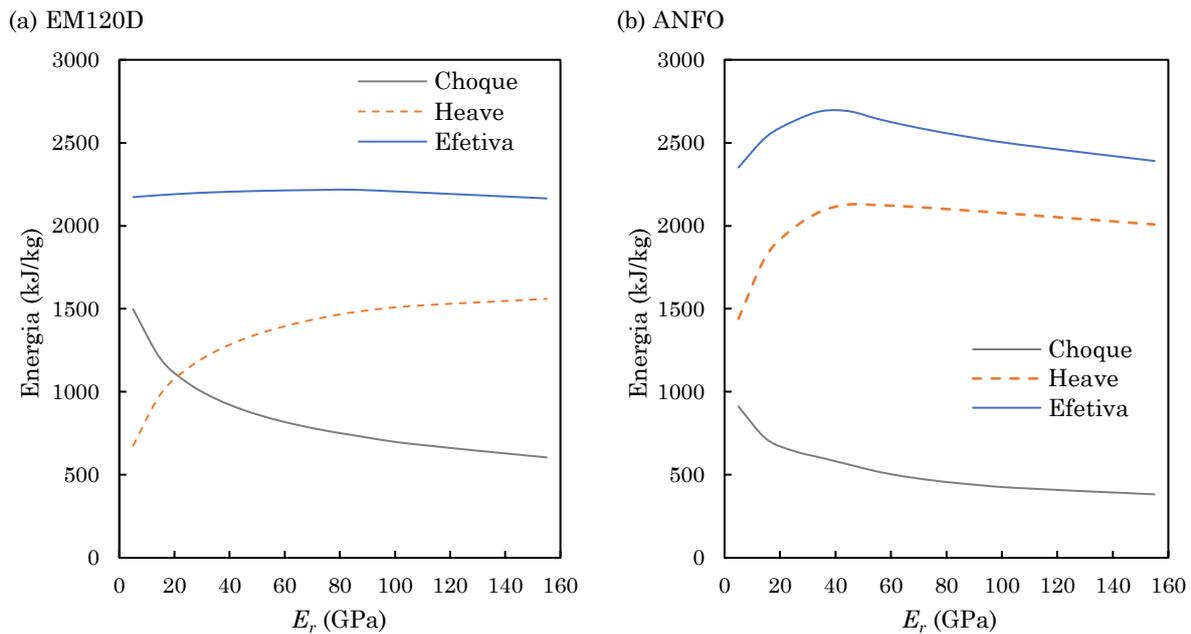


Figura 53: Estados energéticos correspondentes à EM120D (a) e ao ANFO (b) em função da dureza do material de confinamento.

O pico de energia efetiva do ANFO na região de média-baixa dureza levantou a suspeita de que o efeito supersônico ou subsônico das condições de acoplamento explosivo-rocha pudesse afetar a conformação das energias resultantes da detonação e processo de expansão adiabática. Logo, ao comparar a repartição de energias em função D/C_o , observou-se que o pico de energia efetiva (Figura 55) do ANFO corresponde justamente à região transônica de detonação, $D/C_o \sim 1$, ou seja, aquela em que a velocidade de detonação D e velocidade acústica do meio C_o são muito próximas. A EM120D também apresenta um pico de energia efetiva próximo ao estado transônico, embora com uma menor intensidade quando comparada ao ANFO, justificando a maior uniformidade de energia efetiva em várias condições de confinamento. Essas diferenças parecem se justificar majoritariamente em função da parcela de energia associada à expansão adiabática do gases de detonação, tal como se pode observar na Figura 54, uma vez que as energias de choque apresentam – para ambos explosivos – um comportamento crescente em função de D/C_o .

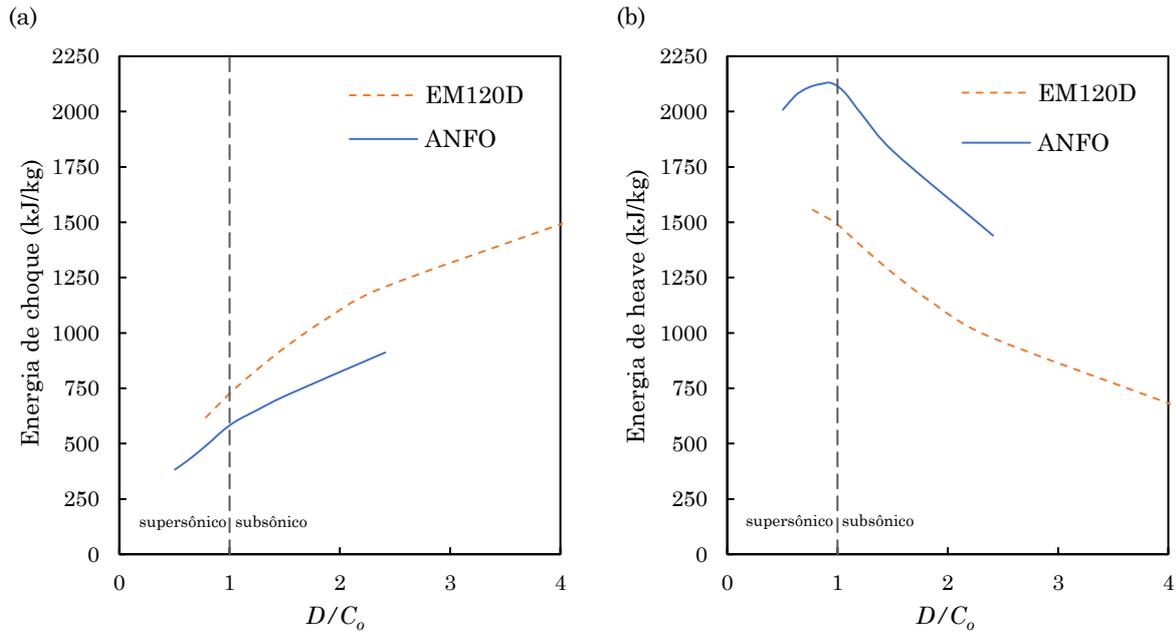


Figura 54: Variação da energia de choque (a) e *heave* (b) em função da razão entre a velocidade de detonação D e velocidade acústica C_0 do meio confinante.

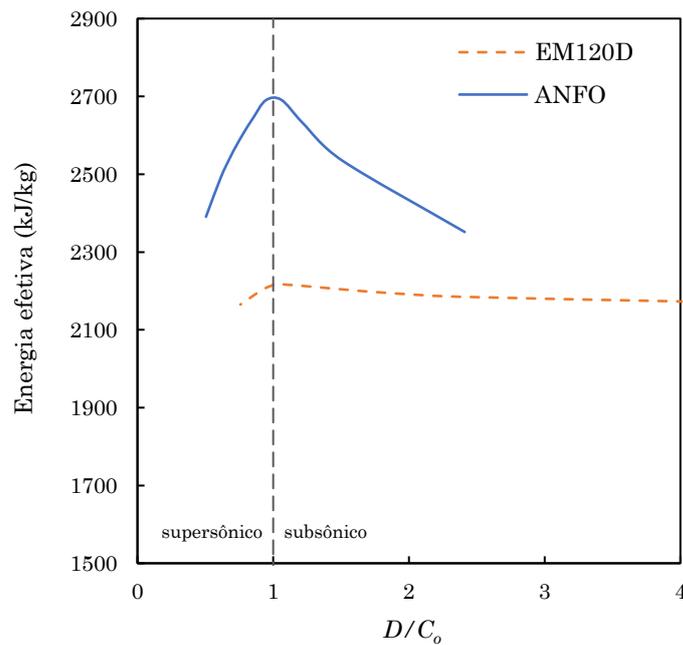


Figura 55: Energia efetiva resultantes do ANFO e EM120D em função da razão entre a velocidade de detonação D e velocidade acústica C_0 do meio confinante.

Parte V – Conclusões e Trabalhos Futuros

10 Conclusões

As diferentes características energéticas envolvidas no processo de detonação e expansão isentrópica de explosivos não-ideais, e sua interação com o meio circundante, apresentam profundas implicações nas fenomenologias associadas aos desmontes de rochas por explosivos. Uma vez que um dos requerimentos mais importantes na otimização dos processos mineiros, ou partes dos mesmos, é a habilidade de prever ou modelar os fenômenos envolvidos (Couceiro, et al., 2018), põe-se de manifesto a importância de se obter uma quantificação realista das propriedades resultantes do processo de detonação. Com este propósito, foram desenvolvidos e implementados uma série de modelos capazes de dimensionar o estado de detonação de um dado explosivo, abrangendo sua descrição termodinâmica ideal, através do código ATLAS-DET, e o seu estado de detonação não-ideal, através do modelo Q1D EA.

O código ATLAS-DET incorpora um método de cálculo termodinâmico ideal dos estados de detonação Chapman-Jouguet, especificamente para as equações de estado BKW e JCZ. Baseando-se nos trabalhos desenvolvidos por Mader (1967, 1979, 1998, 2008), Sanchidrián (1986), Lopez (2003) e Borg et al. (1995), o código ATLAS-DET logrou obter resultados satisfatórios na maioria dos exemplos analisados. Os resultados obtidos foram contrastados com resultados experimentais e oriundos de outros códigos termodinâmicos para um amplo rango de explosivos, incluindo altos explosivos (RDX, PETN, TNT, NG, entre outros) e aqueles de uso mais comum na indústria dos explosivos civis, como o ANFO e Emulsões. As expansões isentrópicas obtidas também concordaram de forma satisfatória com as apresentadas por outros códigos. Em geral, as pequenas diferenças observadas entre os parâmetros que descrevem o estado de detonação CJ, incluindo a composição de equilíbrio correspondente, foram provavelmente devidos às diferenças entre as origens das funções termodinâmicas fundamentais, estratégia de cálculo e o método de minimização não-linear adotado.

Por outro lado, os resultados ditos ideais apenas caracterizam o estado de desempenho máximo do explosivo, não correspondendo à realidade da maioria dos explosivos heterogêneos, normalmente empregados na indústria mineira. Assim, no campo das detonações não-ideais, o modelo Q1D EA desenvolveu-se ao combinar

a solução axial Q1D (Sharpe & Braithwaite, 2005) com uma função de forma elipsoidal da frente de choque. Esta extensão multidimensional permitiu, para uma dada cinética de reação, à associação das velocidades de detonação aos seus respectivos diâmetros de carga sem a necessidade de expressões empíricas. Como resultado, permitiu-se a obtenção de excelentes resultados quanto a descrição dos contornos da DDZ e sua consequente relação com as curvas do efeito-diâmetro dos explosivos.

O modelo Q1D EA foi validado e contrastado com dados experimentais e resultados de diversos modelos de detonação não-ideal, tais como o modelo multidimensional SSA (*straight streamline approach*), Q1D DSD (*detonation shock dynamics*), simulações numéricas diretas (DNS), DeNE (*detonics of non-ideal explosives*), entre outros. Dado seu surpreendente alcance multidimensional, associada a um atrativo custo computacional, o modelo Q1D EA apresentou uma ótima capacidade de calibração dos parâmetros que descrevem a cinética de reação do explosivo. Dado que para uma certa velocidade de detonação, o modelo Q1D EA necessita solucionar o sistema de equações diferenciais apenas uma única vez, o custo computacional durante o processo de ajuste não-linear, realizado sobre um jogo de dados experimentais não-confinados, se reduz consideravelmente. No caso do modelo SSA, por exemplo, para se obter uma boa convergência numérica, necessita-se o emprego de dezenas ou centenas de linhas de fluxo ao longo da dimensão radial da carga, o que quer dizer que a solução do sistema de equações diferenciais deve ser realizada em cada uma destas linhas de fluxo, aumentando consideravelmente o custo computacional, quando comparada ao modelo Q1D EA.

A extensão do modelo Q1D EA para os casos confinados também obteve satisfatórios resultados. Diferentemente de outros modelos, como o SSA ou o Q1D DSD, que se baseiam na teoria do choque polarizado para determinar as condições de contorno no limite da carga e material confinante, o modelo Q1D EA se baseia nas impedâncias entre os materiais envolvidos. Ademais de incorporar o efeito da espessura do material confinante, tem-se em conta efeitos associados ao tipo de acople, seja ele supersônico ou subsônico. No caso em que a velocidade acústica do material inerte é superior a velocidade de detonação do explosivo, o modelo Q1D EA assume um aumento artificial da impedância do material confinante imediatamente à frente da onda de choque. Ainda que simplista, o modelo de confinamento permitiu reproduzir satisfatoriamente o comportamento das velocidades de detonação em função da espessura do material confinante, assim como a reprodução dos lócus de choque, contrastadas com medições experimentais, de uma emulsão confinada em concreto.

O modelo Q1D EA foi aplicado para diversos explosivos e configurações de confinamento. Uma série de dados experimentais de velocidades de detonação medidas em furos confinados em maciços rochosos em escala real foram usados para contrastar a capacidade preditiva do modelo Q1D EA. Em geral, os resultados de todos os exemplos estudados demonstraram a ótima capacidade do modelo para modelar os estados de detonação não-ideais. Como consequência, a expansão isentrópica dos produtos de detonação, quando submetidos a um certo grau de confinamento, permitem a obtenção das propriedades energéticas do explosivo. Tanto as energias de choque como as energias de movimento, ou a energia efetiva, podem ser avaliadas.

As possíveis implicações fenomenológicas da repartição energética resultante do modelo foram discutidas. O potencial impacto no desempenho de explosivos como o ANFO ou a Emulsão foram apresentadas em casos de confinamento brando, médio ou forte. Como resultado, diversos comportamentos de cunho prático, normalmente observados em desmontes de rocha, puderam ser esclarecidos em base à repartição energética entre choque e movimento. Em geral, explosivos de baixa densidade permitem desenvolver maiores energias em grandes expansões volumétricas, ao contrário daqueles com alta densidade, que desenvolvem grandes porções de energia de choque, extremamente necessários para produzir uma rede de fraturamento em rochas de maior grau de resistência. Observou-se, ademais, que a energia efetiva desenvolvida é potencialmente máxima quando o acople entre explosivo-material confinante se aproxima do caso transônico. Aparentemente, explosivos de baixa densidade, como o ANFO, apresentam variações mais intensas nos valores da energia efetiva quando se aproximam ou se afastam do caso transônico. As variações em explosivos de alta densidade, por outro lado, são menos evidentes, derivando em um aporte energético mais constante.

Portanto, este trabalho aporta um atrativo modelo de detonação não-ideal, o Q1D EA, capaz de representar de forma satisfatória uma grande variedade de explosivos não-ideais em distintos tipos e configurações de confinamento. Ainda que sujeito a melhorias, acredita-se que o modelo Q1D EA responde satisfatoriamente, desde um ponto de vista prático, às duas perguntas realizadas na introdução desta tese: (1) sobre como o explosivo influi no confinamento; e (2) como o confinamento influi no explosivo.

11 Trabalhos futuros

O método de otimização empregado para o cálculo do equilíbrio químico no código ATLAS-DET mostrou-se especialmente sensível à solução inicial usada para iniciar a resolução do problema. Neste sentido, um estudo mais detalhado quanto a seleção da solução inicial do processo de cálculo deverá ser desenvolvida e estudada, com o fim de incrementar as chances de se conseguir um mínimo global da energia livre. Adicionalmente, pretende-se implementar equações de estado teoricamente mais robustas, como a WCA (Weeks-Chandler-Anderson), cuja fundamentação na estatística mecânica, baseadas em esferas pesadas ou variacionais, não necessitam de fatores ou parâmetros de ajuste empíricos, dependendo inteiramente dos potenciais intermoleculares dos produtos de detonação, permitindo obter resultados mais precisos nos cálculos termodinâmicos ideais.

Por outro lado, o modelo não-ideal de detonação desenvolvido neste trabalho, Q1D EA, o qual se baseia nas equações de fluxos reativos unidimensionais combinadas com uma função de choque elipsoidal, não esgota as fronteiras do campo de investigação. Como consequência, identificam-se futuras linhas de trabalho para o contínuo desenvolvimento do modelo Q1D EA. Inicialmente, existe o interesse em conhecer o comportamento do modelo para equações de estado e cinéticas de reações distintas daquelas usadas neste trabalho. Ainda assim, o modelo Q1D EA ainda não é capaz de determinar as propriedades dos fluxos reativos em qualquer

ponto da DDZ. O atual modelo, apenas descreve o fluxo ao longo do eixo da carga e ao longo da frente de choque. Entretanto, é perfeitamente possível estender o modelo Q1D EA a fim de determinar as propriedades ao longo da DDZ através das semelhanças espaciais do problema. Uma vez que se conhece a forma da DDZ, ademais das propriedades ao longo do choque, se buscaria solucionar um sistema de equações, definidas ao longo das direções normais ao longo da frente de choque, assumindo que as isolinhas de λ são aproximadamente paralelas a estas.

Outro campo de investigação futura se centra nas detonações confinadas. Ainda que o modelo é capaz de indicar importantes consequências energéticas em base à expansão das curvas de Taylor, um modelo de expansão isentrópica reativa, onde o coeficiente gama não se mantenha constante, aportaria uma descrição mais realista das curvas isentrópicas não-ideais. Ademais, melhoras quanto à função de espessura, principalmente nos casos de acople supersônico, são desejadas. Finalmente, o conceito da máxima energia efetiva, o qual indica que a capacidade de realizar trabalho é máxima quando o acople é transônico, merece um estudo mais aprofundado, uma vez que aponta, potencialmente, a um estado de acoplamento de máxima eficiência energética em desmontes de rocha.

Anexos

A. Método do Ponto Interior

Ante um problema de otimização não-linear com restrições do tipo

$$\min_x f(x) \text{ sujeito a } g(x) \leq 0 \text{ e } h(x) = 0 \quad (\text{A.1})$$

onde g e h são funções vetoriais que representam respectivamente todas as restrições de desigualdades e igualdades, a condição de otimalidade de primeira-ordem se vê baseada na condição de Karush-Kuhn-Tucker (KKT). As condições KKT são necessárias para que a solução de um problema de programação não-linear seja ótima, dado que ela deve satisfazer determinadas condições de regularidade.

O processo de minimização realizado com o método do ponto interior em problemas com restrições se resume a resolver uma sequência de aproximações de problemas de minimização. O algoritmo usado pela função *fmincon* de MATLAB é essencialmente um método de barreira, no qual os subproblemas são resolvidos de forma aproximada por interações sucessivas. Para cada parâmetro de barreira $\mu > 0$, o problema aproximado a ser minimizado é escrito da seguinte forma:

$$\min_{x,s} f_\mu(x,s) = \min_{x,s} f(x) - \mu \sum_i \ln(s_i) \quad (\text{A.2})$$

$$\begin{aligned} \text{sujeito a} \quad & h(x) = 0 \\ & g(x) + s = 0 \end{aligned}$$

A ideia fundamental do método é transformar o problema original em um problema aproximado mais simples de se resolver por se tratar de uma sequência de problemas com restrições de igualdade, ao invés de resolver um problema original com restrições de desigualdade. Assim, dada a construção do problema aproximado, deve existir tantas variáveis de folga s_i quanto restrições de desigualdades g . Por outro lado, devido a que tais variáveis de folga aparecem na forma de logaritmos, s_i devem ser positivas para que $\ln(s_i)$ sejam reais. Quando o parâmetro de barreira μ decresce a zero, o mínimo f_μ deve se aproximar do mínimo de f . Desta forma, o termo logaritmo adicionado funciona como uma espécie de barreira, sendo chamada, pois, de Função de Barreira.

A fim de resolver o problema em questão, estabelece-se critérios para definir um dos dois passos aplicáveis a cada interação. A primeira tentativa é o passo direto em (x,s) . Este passo tenta resolver as equações estabelecidas pelas condições KKT, através de uma aproximação linear. Se não houver sucesso, por exemplo quando a aproximação do problema não é localmente convexa próximo da interação atual, passa-se o Passo do Gradiente Conjugado, usando a região factível.

Uma função de mérito é estabelecida com o objetivo de forçar a solução a uma direção factível. Em cada interação, o algoritmo decresce a seguinte função

$$f_\mu(x, s) + v \left\| \begin{array}{c} h(x) \\ g(x) + s \end{array} \right\| \quad (\text{A.3})$$

O parâmetro v pode se incrementar com o número de interações. Tal função funciona como o parâmetro de avaliação do passo em análise. Se algum passo tentativo não decresce a função de mérito, o algoritmo rejeita tal passo e realiza um novo passo tentativo.

Como resultado da tentativa de resolução das condições KKT, que usam a função lagrangiano auxiliar:

$$L(x, \lambda) = f(x) + \sum \lambda_{g,i} g_i(x) + \sum \lambda_{h,i} h_i(x) \quad (\text{A.4})$$

onde λ é o vetor dos multiplicadores de Lagrange, que é a concatenização dos vetores λ_g e λ_h . Sua longitude é igual à número de restrições. Sendo as condições KKT:

$$\nabla_x L(x, \lambda) = 0 \quad (\text{A.5})$$

$$\lambda_{g,i} g_i(x) = 0 \quad \forall i,$$

Sujeita a

$$\begin{cases} g(x) \leq 0 \\ h(x) = 0 \\ \lambda_{g,i} \geq 0 \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Usando o método de Lagrangiano linearizado, a seguinte equação para o passo direto (Δx , Δs) é estabelecida:

$$\begin{bmatrix} H & 0 & J_h^T & J_g^T \\ 0 & S\Lambda & 0 & -S \\ J_h & 0 & I & 0 \\ J_g & -S & 0 & I \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \Delta x \\ \Delta s \\ -\Delta y \\ -\Delta \lambda \end{bmatrix} = - \begin{bmatrix} \nabla f - J_h^T y - J_g^T \lambda \\ S\lambda - \mu e \\ h \\ g + s \end{bmatrix}$$

onde J_g e J_h são os Jacobianos da restrições g e h , respectivamente; S é a $\text{diag}(s)$; Λ é o $\text{diag}(\lambda)$; λ é o vetor multiplicador de Lagrange com as restrições de g ; y é o vetor multiplicador de Lagrange com as restrições de h ; e é um vetor unitário, conformado de 1, com o mesmo tamanho de g ; H é o Hessiano do Lagrangiano de f_μ :

$$H = \nabla^2 f(x) + \sum_i \lambda_i \nabla^2 g_i(x) + \sum_j \lambda_j \nabla^2 h_j(x) \quad (\text{A.7})$$

A resolução em (Δx , Δs) se realiza através do método de fatoração LDL. Um dos resultados dessa fatoração é a determinação se o Hessiano projetado é definida positiva ou não; em caso negativo, o algoritmo segue com o passo do gradiente conjugado. Neste caso, ajustar-se-á ambos x e s , mantendo as variáveis de folga s positivas. A aproximação consiste, então, em minimizar a aproximação quadrática do

problema aproximado na região de soluções viáveis, sujeitas a restrições linearizadas.

Especificamente, denota-se R como o raio da região de soluções viáveis, deixando as outras variáveis definidas como no passo direto. Logo, o processo de cálculo consiste em obter os multiplicadores de Lagrange através da resolução das equações KKT

$$\nabla_x L = \nabla_x f(x) + \sum_i \lambda_i \nabla g_i(x) + \sum_j y_j \nabla h_j(x) = 0 \quad (\text{A.8})$$

no sentido dos mínimos quadrados, sujeito a que Λ seja positiva. Assim, se tomará um passo $(\Delta x, \Delta s)$ para resolver

$$\min_{\Delta x, \Delta s} \nabla f^T \Delta x + \frac{1}{2} \Delta x^T \nabla_{xx}^2 L \Delta x + \mu e^T S^{-1} \Delta s + \frac{1}{2} \Delta s^T S^{-1} \Lambda \Delta s \quad (\text{A.9})$$

sujeita às restrições linearizadas

$$g(x) + J_g \Delta x + \Delta s = 0$$

$$h(x) + J_h \Delta x = 0$$

Aqui, $S^{-1}\Lambda$ é uma matriz $m \times m$ diagonal definida positiva que representa tanto a Hessiana do Lagrangiano com respeito a s quanto uma aproximação dela. A escolha de forma desta matriz é de extrema importância, uma vez que ela determina se as interações terão características do tipo *primal* ou *primal-dual*. No presente trabalho, a forma da matriz adotada é $S^{-1}\Lambda$, sendo, pois, do tipo *primal-dual*.

B. Cálculo da Energia Interna

Os desenvolvimentos derivados nesta sessão se baseiam nos trabalhos de Sanchidrián (1986), que por sua vez se baseou em material desenvolvido por Aguilar (trabalho não publicado sobre cálculos termodinâmicos).

Em uma combinação gasosa, tendo em conta a primeira e segunda lei da termodinâmica, temos a seguinte relação:

$$TdS = dE + Pdv \quad (\text{B.10})$$

Por um lado, podemos expandir esta equação ao escrever a energia interna, E , em função de v e T : $E = E(v, T)$, que ao diferenciar, chegamos

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT \quad (\text{B.11})$$

outrossim, derivando (B.10) a temperatura constante, podemos escrever que

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_v + P \quad (\text{B.12})$$

Trabalhando as equações (B.11) e (B.12), e tendo em conta que, por definição, a derivada da energia interna em relação ao volume específico ou molar é igual ao calor específico ou molar a volume constante, $(\partial E/\partial v)_v = c_v$, podemos escrever que

$$dE = \left[T \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - P \right] dv + c_v dT \quad (\text{B.13})$$

Segundo as fórmulas de Maxwell, a derivada da entropia em relação ao volume a temperatura constante é equivalente a derivada da pressão em relação à temperatura a volume constante. Assim que:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v \quad (\text{B.14})$$

Por tanto

$$dE = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv + c_v dT \quad (\text{B.15})$$

Durante o cálculo termodinâmico de um explosivo, será necessário expressar a energia interna em função da temperatura. Logo, fazendo $dT = 0$

$$dE = \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_v - P \right] dv \quad (\text{B.16})$$

A estratégia usada para realizar a integral da equação (B.15) se baseia em integrar desde um estado em que a energia interna seja igual a energia interna do gás considerado ideal, v^* , e outro estado qualquer

$$E - E^* = \int_{v^*}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (\text{B.17})$$

Temos, ademais, que no estado $*$, onde o gás se comporta de forma ideal, $v^* \rightarrow \infty$, logo temos que $E^* = E^o$

$$E = E^o + \int_{\infty}^v \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P \right] dv \quad (\text{B.18})$$

A detonação de um explosivo gera uma grande quantidade de distintos produtos de detonação, majoritariamente gasosos (com alguns produtos condensados). Dada tal condição físico-química, se necessita expandir a equação da energia para uma combinação de produtos. Assim, se a mistura contém n_i moles de cada produto gasoso, podemos escrever que

$$E^o = \sum_{i=1}^{Ng} n_i E_i^o = \sum_{i=1}^{Ng} n_i \left(H_i^o - \frac{P_i v}{n_i} \right) = \sum_{i=1}^{Ng} n_i (H_i^o - RT) \quad (\text{B.19})$$

onde Ng é o número de produtos gasosos, n_i é a composição de equilíbrio dos produtos de detonação referente ao produto i ; E_i^o , H_i^o e P_i são a energia interna, entalpia e pressão do produto i ; R é constante universal dos gases ideais; e T é a temperatura. Logo, a energia interna é, realizando uma mudança de variável do volume específico v para volume molar v_g , a seguinte

$$v_g = \frac{v}{n_g} \quad (\text{B.20})$$

Logo, chegamos a

$$E = \sum_{i=1}^{Ng} n_i H_i^o - n_g RT + n_g \int_{\infty}^{v_g} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_g} - P \right] dv_g \quad (\text{B.21})$$

A expressão definida pela integral será dependente da equação de estado aplicada ao processo de cálculo termodinâmico. Em efeito, tal termo é chamado de *termo de imperfeição*:

$$E_{imp} = n_g \int_{\infty}^{v_g} \left[T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_{v_g} - P \right] dv_g \quad (\text{B.22})$$

Bibliografía

- Aguilar, F., 1976. "*Los Explosivos y sus Aplicaciones*". Tomo I. Servicio de Publicaciones de la J.E.N. Madrid. 566 págs.
- Arvanitidis, I., Nyber, U. & Ouchterlony, F., 2004. "*The diameter effect on detonation properties of Cylinder Test experiments with Emulsion 638*". SveBeFo Report 66, SveBeDo, ISSN 1104-1773, Stockholm.
- Aslam, T. & Bdzil, J., 2002. "*Numerical and theoretical investigations on detonation-inert confinement interactions*". Proc. 12th Int. Symp. Detonation, 483-488 San Diego, CA, August 2002.
- BAI, 1996. "*TIGERWIN, Tiger for Windows Version 4.0. Instalation & User's Guide*". Blasting Analysis International, Inc, Allentown, Pennsylvania, USA.
- Bdzil, J. B., 1981. "*Steady-state two-dimensional detonation*". J. Fluid Mech. 108, 195–226.
- Bdzil, J. B. & Stewart, D. S., 2012. "*Theory of Detonation Shock Dynamics*". Shock-Wave Science and Technology Reference Library, Vol. 6. Detonation Dynamics. Chapter 7. F. Zhang (Ed.).
- Berthelot, M. & Vieille, P., 1881. "*On the velocity of detonation of explosives processes in gases*". C.R. Hebd. Sceances Acad. Sci. 93:18-21.
- Berthelot, M. & Vieille, P., 1882. "*On Explosives Waves*". C.R. Hebd. Sceances Acad. Sci. 94:129-152, 94:882.
- Bilgin, H. A. & Esen, S., 1999. "*Assessment of ideality of some commercial explosives*". 25th Conference on Explosives & Blasting Technique, Nashville, Tennessee, USA, 35–44.
- Bonnie J., M. & Sanford, G., 1992. "*Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic Functions*". NASA RP-1271.
- Borg, R. A. J., Kemister, G. & Jones, D. A., 1995. "*Chemical Equilibrium Calculations for Detonation Products*". Department of Defence. DSTO. Aeronautical and Maritime Research Laboratory. AUS.
- Braithwaite, M., 2003. "*Comunicação pessoal com Sedat Esen*". Ver referência: Esen (2008).
- Braithwaite, M., 2013. "*Ideal detonation reaction concepts for blasting engineers*". 10th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting (FRAG-BLAST 10). Performance of Explosives and New Developments. India.

- Braithwaite, M., Byers Brown, W. & Minchinton, A., 1996. "*The use of ideal detonation computer codes in blast modelling*". In: FRAGBLAST 5. Rock Fragmentation by Blasting. ed. Mohanty. ISBN 90 5410 824.
- Braithwaite, M., Farran, T., Gladwell, I., Lynch, P. M., Minchinton, A., Parker, I. B. & Thomas, R. M., 1990. "*A detonation problem posed as a differential/algebraic boundary value problem*". Math. Engng. Ind. 3(1), 45–57.
- Braithwaite, M. & Sharpe, G. J., 2013. "Non-Ideal detonation behavior in commercial explosives". Fragblast 10. Performance of Explosives and New Developments. India.
- Braithwaite, M., Sharpe, G. J. & Chitombo, G. P., 2010. "*Simulation of real detonations as an energy source term for the Hybrid Stress Blasting Model*". Fragblast 9 - Rock Fragmentation by Blasting – Sanchidrián (ed). Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-0-415-48296-7.
- Byers Brown, W., 1998. "*Maximum Entropy of Effective Reaction Criterion for Steady Detonation*". Chem. Phys. Reports, Vol. 17(1-2), 1998, pp. 173-184.
- Byers Brown, W., 2002. "*Critical review of theories of steady non-ideal two-dimensional detonation of condensed explosives*". Review report for the Hybrid Stress Blast Model Project.
- Byers Brown, W. & Amaee, B., 1992. "*Review of Equations of State of Fluids Valid to High Density*". HSE Contract Research Report No. 39/1992.
- Byers Brown, W. & Braithwaite, M., 1996. "*Entropy production in ZND detonation with realistic equations of state for explosives and products*". American Institute of Physics 370, 353 (1996); doi: 10.1063/1.50721.
- Cartwright, M., 2016. "*Modelling of non-ideal steady detonations*". PhD thesis. University of Leeds. 2016.
- CEN, 1999. "*Thermodynamic Calculations*". Concept Paper, CEN/TC321/WG2 N238, Comité de Normalización, Bruselas.
- CEN, 2005. "*Explosives for Civil Uses – high Explosives – Part 15: Calculation of Thermodynamic Properties*". EN 13631-15. European Standard. Bruselas.
- Chan, S. K., 1981. "*A Theory to Predict the Velocity-Diameter relation of Explosives*". In Proceeding of the 7th International Detonation Symposium, pages 589–601, 1981
- Chapman, D. L., 1899. "*On the Rate of Explosive in Gases*". Philos. Mag. 47:90-104.
- Chase, M., 1998. "*NIST-JANAF Thermochemical Tables*". Fourth Edition. Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No.9.
- Chiappetta, R. F., 1998. "*Blast monitoring instrumentation and analysis techniques, with an emphasis on field applications*". FRAGBLAST-Int. J. Blast. Fragmentat. 2(1), 79–122.

- Chirat, R. & Pittion-Rossillon, G., 1974. "*Detonation Properties of Condensed Explosives calculated with an Equation of State based on Intermolecular Potentials*". UCRL-51319.
- Chirat, R. & Pittion-Rossillon, G., 1981. "A new equation of state for detonation products". *J. Chem. Phys.* 74(8),15 Apr.1981. American Institute of Physics.
- Clark, G., 1980. "*Industrial High Explosives: Composition and Calculations for Engineers*". Colorado School of Mines Quarterly, Enero, 1-47.
- Cooper, P. W., 1996. "*Explosives engineering*". VCH Publishers Inc., New York, 278, 284.
- Couceiro, P., 2013. "*Análisis Espectral de los Fenómenos Sísmicos Asociados a las Voladuras Subacuáticas*". Master Thesis. ETSII Industriales. UPM – Universidad Politécnica de Madrid.
- Couceiro, P., Lopez Cano, M. & Jafa, A., 2018. "*La Voladura como Estrategia de Optimización – Un Método Simplificado*". XIV Congreso Internacional de Energía y Recursos Minerales/ Slope Stability. Sevilla, España. 10 al 13 de abril de 2018.
- Cowan, R. D. & Fickett, W., 1956. "*Calculation of the Detonation Properties of Solid Explosives with the Kistiakowsky-Wilson Equation of State*". *J. Chem. Phys.* 24:932-939.
- Cowperthwaite, M., 1994. "*An exact solution for axial-flow in cylindrically symmetrical, steady state detonation in polytropic explosive with an arbitrary rate of decomposition*". *Phys. Fluids* 6(3), 1357–1378.
- Cowperthwaite, M., 1995. "*Personal communication (with Borg et al. 1995)*".
- Cowperthwaite, M. & Zwisler, W. H., 1973. "*Tiger Computer Program Documentation*". Standford Research Institute publication n°Z106, Menlo Park, California.
- Croft, E. M., 2017. "*Multiphase extensions to ODE models for detonations of non-ideal explosives*". PhD Thesis. University of Cambridge.
- Cunningham, C., 2002. "*Defining Detonation Energy for Practical Blasting*". Proceedings of the Twenty-Eighth Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. February 10-13, 2002. Las Vegas, Nevada USA.
- Cunningham, C., 2003. "*Operational handbook for the Vixen-n: Using Vixen-non-ideal detonation code*". Internal Report to HSBM participants, African Explosives Limited, South Africa.
- Cunningham, C., Braithwaite, M. & Parker, I., 2006. "*Vixen Detonation Codes: Energy Input for the HSBM*". In: 8th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting (FRAGBLAST 8). Santiago, Chile.

- Cunningham, C. & Sarracino, R., 1990. "*The Standardization of Explosives Ratings by Ideal Detonation Codes*". 3rd International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting (Fragblast 3). Brisbane, Queensland.
- Davis, W., 1997. "*Shock Waves; Rarefaction Waves; Equation of State*". Explosive Effects and Applications Zucas & Walters eds, ch 3. Springer, New York.
- Dinis da Gama, C., 1971. "*Otimização do arranque de rochas com explosivos*". Luanda.
- Doering, W., 1943. "*On Detonation Processes in Gases*". Ann. Phys. 43:421-436.
- Dorogokupets, P., 2000. "*Thermodynamic functions at zero pressure and their relation to equations of state of minerals*". American Mineralogist, Volume 85, pag 329-337.
- Dowding, C. H. & Aimone, C. T., 1992. "*Rock breakage: explosives*". Mining engineering handbook, Chapter 9.2, 722–737.
- Draper, N. & Smith, H., 1998. "*Applied Regression Analysis*". JohnWiley & Sons, Inc., New York, 3rd edition.
- Dremin, A. N., 1999. "*Results from detonic research contract II*". Tech. rep. High Dynamics Pressure Department Institute of Chemical Physics Russian Academy of Sciences Chernogolovka Russia.
- Esen, S., 2004. "*A non-ideal detonation model for commercial explosives*". Ph.D. Thesis, The University of Queensland, 2004.
- Esen, S., 2004. "*A statistical approach to predict the effect of confinement on the detonation velocity of commercial explosives*". Rock Mech. Rock Engng. 37(4), 317–330.
- Esen, S., 2008. "*A Non-Ideal Detonation Model for Evaluating the Performance of Explosives in Rock Blasting*". Rock Mech. Rock Engng. 41 (3), 467–497. DOI 10.1007/s00603-006-0119-2.
- Esen, S., Souers, P. C. & Vitello, P., 2005. "*Prediction of the non-ideal detonation performance of commercial explosives using the DeNE and JWL++ codes*". International Journal for Numerical Methods in Engineering. Int. J. Numer. Meth. Engng 2005; 64:1889–1914.
- Eyring, H., Powell, R. E., Duffey, G. H. & Parlin, R. B., 1949. "*The Stability of Detonation*". Chem. Rev. 45, 69-179.
- Federoff, B. T., 1960-1983. "*Encyclopaedia of Explosives and Related Items*". Volumes 1-10, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey, USA, 1960-1983.
- Feng, K. K., Chung, W. K. & Lu, B. Y., 1985. "*Calculation of Detonation Products by means of the CS Hard-Sphere Equation of State*". Proceedings of the Eight Symposium (International) on Detonation, Albuquerque, NSWC MP 86-194, pp.805-813.

- Fickett, W. & Davis, W. C., 1979. "*Detonation: Theory and Experiment*". Dover.
- Fickett, W. & Davis, W. C., 2000. "*Detonation: Theory and Experiment*". Dover Publications: Mineola, USA (reprint of 1979 edition).
- Finger, M. et al., 1976. "*The Effect of Elemental Composition on the Detonation Behaviour of Explosives*". Sixth Symposium (International) on Detonation. White Oak, MD, Office of Naval Research, ACR 221, pp. 710-722.
- Finger, M. et al., 1976. "*The Effect of Elemental Composition on the Detonation Behavior of Explosives*". Proceedings of the Sixth Symposium (International) on Detonation, Coronado CA, 24-27 August 1976, Office of Naval Research, Arlington, VA, p710-722.
- Freedman, E., 1982. "*Blake - A Thermodynamics Code Based on Tiger: Users' Guide and Manual*". Technical report ARBRL-TR-02411, Ballistic Research Laboratory, Maryland.
- Fried, L., Howard, W. & Souers, P., 1998. "*Cheetah 2.0 User's Manual*". Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.
- Fried, L. & Souers, P., 1996. "*BKWC: An Empirical BKW Parametrization Bases on Cylinder Test Data*". Propellants, Explosives, Pyrotechnics 21.
- Gill, M. D., 1995. "*Explosive-rock interaction in an underground mine*". EXPLO'95 Conference, Australia, 51–62.
- Guidry, M. R., McGuire, R. R. & Lee, E. L., 1978. "*Parametrization of the BKW and JCZ Equations of State for Explosives*". FJSRL Technical Report 78-003. Frank J. Seiler Research Laboratory.
- Hagan, T. N., 1973. "*Rock Breakage by Explosives*". Proc. National Symposium on Rock Fragmentation. Australian Geomechanics Society. Adelaide, Feb. 1973.
- Hagan, T. N., 1979. "*The control of fines through blast de design*". Austral. Inst. Min. Met. Proc. N° 217, pp 09 – 20.
- Hankin, R. K. S., 2001. "*The Euler Equations for Multiphase Compressible Flow in Conservation Form: Simulation of Shock–Bubble Interactions*". Journal of Computational Physics 172, 808–826 (2001). doi:10.1006/jcph.2001.6859.
- Hansson, H., 2009. "*Determination of Properties for Emulsion Explosives Using Cylinder Expansion Tests and FEM Simulation*". Swebrec Report 2009:1. Lulea University of Technology. Department of Civil and Environmental Engineering. Division of Rock Engineering.
- Hardesty, D. & Kennedy, J. E., 1977. "*Thermochemical Estimation of Explosive Energy Output*". Combustion and Flame, 28,45-59.
- Harries, G. & Hengst, B., 1977. "*The Use of a Computer to Describe Blasting*". 15th APCOM Symposium, Brisbane, Australia.

- Helte, A., Lundgren, J., Ornhed, H. & Norrefeldt, M., 2006. "*Evaluation of the Performance of m/46*". FOI-R-2051-SE, FOI, ISSM 1650-1942, September 2006 (In Swedish).
- Hobbs, M. L. & Baer, M. R., 1992. "*Nonideal Thermoequilibrium Calculations Using a Large Product Species Data Base*". Sandia Report SAND92-0482, Sandia National Laboratories, Albuquerque, NM.
- Hobbs, M. L. & Baer, M. R., 1993. "*Calibration of the BKW-EOS with a Large Product Species Data Base, Measured CJ Properties*". 10th International Detonation Symposium, Boston, MA July 12-16. Office of Naval Research, Arlington, Virginia.
- Hobbs, M. L., Baer, M. R. & McGee, B. C., 1998. "*Extension of the JCZ Product Species Database*". SAND-97-1938C. CONF-980803.
- Hobbs, M. L., Brundage, A. L. & Yarrington, C. D., 2014. "*JCZS2i: An Improved JCZ Database for EOS Calculations at High Temperature and Pressure*". SAND2014-15321C.
- Hopler, R. B., 1998. "*Blasters' handbook*". International Society of Explosives Engineers, Cleveland, Ohio, USA, 32, 88.
- Hornig, H. C., Lee, E. L., Finger, M. & Kurrie, J. E., 1970. "*Equation of State of Detonation Products*". 5th International Symposium on Detonation, ACR-184, Office of Naval Research, Washington.
- Hoseinian, A. & Mazaheri, K., 2012. "*Finding the CJ parameters using the JCZ3 Equation of State*" (in Persian). Journal of high energy content material, 6th year, no.1 2012. Iran.
- Howard, W. M., Fried, L. E. & Souers, P. C., 1998. "*Kinetic modeling of non-ideal explosives with Cheetah*". Eleventh International Symposium on Detonation, Colorado, USA, 998–1006.
- Hugoniot, H., 1887. "*Propagation des mouvements dans les corps et spécialement dans les gaz parfaits*" (in French). J Ecol Polytech 57:3–97.
- Hustrulid, W., 1999. "*Blasting Principles for Open Pit Mining*". Volume 2 – Theoretical Foundation. Balkema.
- Jacobs, S. J., 1963. "*On the Equation of State of Compressed Liquids and Solids*". NOL Tech. Rept. NOLTR-68-214, 15 Dec 1963.
- Jacobs, S. J., 1969. "*The Equation of State for Detonation Products at High Density*". p.501, 12th Symposium (International) on Combustion. Combustion Institute, 1969.
- Jouguet, E., 1905. "*On the Propagation of Chemical Reactions in Gases*". J. de Mathematiques Pures at Appliquees 1:347-425, continued in 2:5-85 (1906).
- Jouguet, E., 1917. "*Mecanique des Explosifs*". Paris: Octave Doin et Fils.

- Kamlet, M. J. & Jacobs, S. J., 1968. *Journal of Chemical Physics* 48-1.
- Katsabanis, P. & Workman, L., 1998. “*The Effect of Available Energy on Blast Design*”. 14th annual symposium on explosives and blasting technique, New Orleans.
- Kennedy, D., 1995. “*The Challenge of Non-Ideal Detonation*”. *Journal de Physique IV Colloque*, 1995, 05 (C4), pp.C4-191-C4-207.
- Kirby, I., Chan, J. & Minchinton, A., 2014. “*Advances in Predicting the Effects of Non-ideal Detonation on Blasting*”. In: Proc. of 40th Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. ISEE. Denver. Co. USA.
- Kirby, I. J. & Leiper, G. A., 1985. “*A small divergent detonation theory for intermolecular explosives*”. Proc. 8th Symposium (International) on Detonation, number NSWC MP 86–194, pp. 176–186. Albuquerque, NM, USA, 15–19 Jul. Office of Naval Research.
- Kistiakowski, G. B. & Wilson, E. B., 1941. “*Report on the Prediction of Detonation Velocity of Solid Explosives*”. Office of Sci Res and Dev Rep # OSRD-69.
- Knepper, R., Marquez, M. P., Browning, K. & Tappan, A. S., 2012. “*Effects of Confinement Conditions on the Detonation Properties of Vapor-Deposited Hexanitroazobenzene Films*”. Sandia National Laboratories Albuquerque, NM 87185.
- Köhler, J. & Meyer, R., 1993. “*Explosives*”. Edition 4. Publisher VCH. University of California.
- Kuznetsov, N. M., 1968. “*Indeterminacy and stability of the detonation mode in a bounded medium*”. *J. Appl. Mech. and Tech. Phys.* Vol.9, No.1, pp. 27-33.
- Langefors, U., 1963. “*Voladura de rocas*”. Bilbao Urmo, p 425.
- Leiper, G. A. & Kirby, I. J., 1985. “*A method of parameterising hydrocode kinetic models for nonideal explosives based on the variation of detonation velocity with charge diameter*”. *Shock Waves in Condensed Matter*, USA, 917–922.
- Levine, H. B. & Sharples, R. E., 1962. “*Operator's Manual for Ruby*”. Lawrence Radiation Laboratory. Livermore, California.
- Lopez Jimeno, E., Lopez Jimino, C. & A., C., 1995. “*Drilling and Blasting of Rocks*”. CRC Press.
- Lopez, L. M., 2003. “*Evaluación de la Energía de los Explosivos Mediante Modelos Termodinámicos de Detonación*”. Universidad politécnica de Madrid. Escuela técnica superior de ingenieros de minas. Tesis Doctoral.
- Lownds, C. M., 1986. “*The Strength of Explosives*”. The planning and operation of open pit and strip mines, J. P. Dectlefs (ed), Johannesburg, SAIMM, 151-159.

- Lownds, C. M., 1991. "*Energy partition in blasting*". The third high-tech seminar of BAI on Blasting Technology, Instrumentation, and Explosive Application, San Diego, 1-19.
- Lu, J. P., 2001. "*Evaluation of the Thermocchemical Code Cheetah 2.0 for Modeling Explosives Performance*". Technical Report DSTO-TR-1199. Defence Science and Technology Organisation, Weapons System Division, Edinburgh, Australia.
- Mader, C. L., 1967. "*Fortran BKW: A Code for Computing the Detonation Properties of Explosives*". Report LA-3704, Los Alamos Scientific Laboratory.
- Mader, C. L., 1979. "*Numerical Modeling of Detonations*". Los Alamos Series in Basic and Applied Science. Publisher: University of California.
- Mader, C. L., 1998. "*Numerical Modeling of Explosives and Propellants*". Second Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Mader, C. L., 2008. "*Numerical Modeling of Explosives and Propellants*". Third Edition, CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Mallard, E. & Le Chatelier, H., 1881. "*On the Propagation Velocity of Burning in Gaseous Explosive Mixtures*". C.R. Hbd. Sceances Acad. Sci. 93:145-148.
- MATLAB, 2011. "*Optimization Toolbox*". User's Guide. The MathWorks, Inc.
- Mcbride, B. J. & Gordon, S., 1992. "*Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic Functions*". NASA RP-1271.
- McBride, B. J. & Gordon, S., 1992. "*Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic Functions*". NASA RP-1271.
- Mcbride, B. J., Gordon, S. & Reno, M. A., 1993. "*Coefficients for Calculating Thermodynamic and Transport*". Properties of Individual Species. NASA TM-4513.
- McGee, B. C., Hobbs, M. L. & Baer, M. R., 1998. "*Exponential 6 Parameterization for the JCZ3-EOS*". SANDIA REPORT - SAND98-1191.
- Minchinton, A., 2015. "*On the influence of Fundamental Detonics on Blasting Practice*". 11th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting (FRAGBLAST 11). Sydney, NSW, 24-26 August. AUS.
- Mortazavi, A., 1999. "*Modelling of rock blasting in jointed media using discontinuous deformation analysis*". PhD Thesis. Queen's University, Kingston, Ontario, Canada.
- Nie, S., 1998. "*Private Communication (with Hustrulid, 1999)*". SveBeFo, Stockholm, Sweden.
- Nocedal, J. & Wright, S. J., 2006. "*Numerical Optimization*". Springer Science & Business Media - Mathematics - 664 pages.

- Nyberg, U., Arvanitidis, I., Ouchterlony, F. & Olsson, M., 2002. “*Cylinder Expansion Tests on Reference Explosives from Production*”. Technical Report No. 21 & Deliverable 5-4, EU Project: GRD-2000-25224 “Less Fines”.
- Persson, P., Holmberg, R. & Lee, J., 1994. “*Rock Blasting and Explosives Engineering*”. CRC Press, Boca Raton.
- Price, M. A. & Ghee, A. H., 2009. “*Modeling for Detonation and Energy Release from Peroxides and Non-Ideal Improvised Explosives*”. Central European Journal of Energetic Materials, 2009, 6(3-4), 239-254. ISSN 1733-7178.
- Rankine, W. J. M., 1870. “*On the thermodynamic theory of waves of finite longitudinal disturbances*”. Philos Trans Roy Soc 160:277–86.
- Rolim, J. L. F., 2006. “*Desmonte de Rochas*”. Notas de Aulas. Universidade Federal de Pernambuco. UFPE. DEMINAS.
- Sanchidrián, J. A., 1986. “*Desarrollo de un Método para el Cálculo de las Características de los Explosivos*”. Doctoral Thesis. UPM. Spain.
- Sanchidrián, J. A., 1997. “*La Energía de los Explosivos. Calor de Explosión y Trabajo Útil*”. Ingeopres 51: 21-26, Julio, 1997.
- Sanchidrián, J. A. & López, J., 1992. “*DETCOM. Código para el cálculo de características de explosivos y propulsantes. Manual de usuario*”. UEE-Dirección de Investigación y Desarrollo, Unión Española de Explosivos.
- Sanchidrián, J. A. & López, L. M., 2006. “*Calculation of the Energy of Explosives with a Partial Reaction Model. Comparison with Cylinder Test Data*”. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 31, No.1. DOI: 10.1002/prop.200600003.
- Sanchidrián, J. A., Mencacci, S., Fiederling & N. Verbeek, H., 2000. “*A Comparison of methods for thermodynamic calculation of explosives used in Europe*”. Explosives & Blasting Technique, Holmberg (ed.). Balkema, Rotterdam. ISBN 90 5809 168 6.
- Sanchidrián, J. A. & Muñiz, E., 2000. “*Curso de Tecnología de Explosivos*”. UPM – Universidad Politécnica de Madrid – Escuela Técnica Superior de Ingenieros de Minas. Ed. Fundación Gómez Pardo.
- Sarma, K. S., 1998. “*Models for assessing the blasting performance of explosives*”. PhD Thesis. The University of Queensland, Australia.
- Schoch, S., 2012. “*Multi-phase detonations in elastic-plastic confinement*”. PhD thesis. University of Cambridge, 2012.
- Schoch, S., Nikiforakis, N. & Lee, B. J., 2013. “*The propagation of detonation waves in non-ideal condensed-phase explosives confined by high sound-speed materials*”. Phys. Fluids 25, 086102 (2013); doi: 10.1063/1.4817069.
- Schoch, S., Nikiforakis, N., Lee, B. J. & Saurel, R., 2013. “*Multi-phase simulation of ammonium nitrate emulsion detonations*”. Combustion and Flame. Volume 160, Issue 9, September 2013, Pages 1883-1899.

- Sellers, E., Furtney, J., Onederra, I. & Chitombo, G., 2012. "*Improved understanding of explosive–rock interactions using the hybrid stress blasting Model*". The Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy. Volume 112 August 2012.
- Sellers, E. J., 2007. "*Velocity of Detonation of Non-Ideal Explosives: Investigating the Influence of Confinement*". 33rd Annual Conference on Explosives and Blasting Technique. Nashville, Tennessee. January 28 – 31, 2007.
- Sentman, L. H., Strehlow, R. A., Haeffele, B. & Eckstein, A., 1981. "*Development of a Single Species Equation of State for Detonation Products suitable for Hydrocode Calculations*". Proceedings of the Seventh Symposium (International) on Detonation, Annapolis, MD, NSWC MP 82-334, pp. 721-732.
- Sharpe, G., 2000. "*The Structure of Planar and Curved Detonation Waves with Reversible Reactions*". Phys. Fluids, Vol. 12, No.11, November 2000.
- Sharpe, G. J. & Bdzil, J. B., 2006. "*Interactions of inert confiners with explosives*". Journal of Engineering Mathematics. 54: 273-298.
- Sharpe, G. J. & Braithwaite, M., 2005. "*Steady non-ideal Detonations in Cylindrical Sticks of Explosives*". Journal of Engineering Mathematics. 53:29-58.
- Sharpe, G. J., Luheshi, M. Y., Braithwaite, M. & Falle, S. A. E. G., 2009. "*Steady Non-Ideal Detonation*". Shock Compression of Condensed Matter 1195, 452 (2009); doi: 10.1063/1.3295171.
- Sheahan, R. M. & Minchinton, A., 1988. "*Non-Ideal Explosive Performance Prediction using the CPEX Model*". The AusIMM, Explosives in Mining Workshop, Melbourne Victoria, November 1988.
- Short, M. et al., 2008. "*Stability of detonations for an idealized condensed-phase model*". J. Fluid Mech. 595, 45–82.
- Short, M. & Quirk, J. J., 2018. "*High Explosive Detonation–Confiner Interactions*". Annual Review of Fluid Mechanics 2018.50:215-242.
- Souers, P., Anderson, S., McGuire, E. & Vitello, P., 2000. "*JWL++: a simple reactive flow code package for detonation*". Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2000; 25:54 –58.
- Souers, P. C., Vitello, P., Esen, S. & Bilgin, H. A., 2004. "*The Effects of Containment on Detonation Velocity*". Propellants, Explosives, Pyrotechnics 29 (2004), No. 1.
- Souers, P. et al., 2001. "*Detonation Energies from the Cylinder Test and Cheetah V3.0*". Propellants, Explosives, Pyrotechnics 26, 180-190.
- Souers, P. & Haselman, L. J., 1994. "*Detonation Equation of State at LLNL, 1993*". Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California.

- Souers, P. & Kury, J., 1993. "Comparison of Cylinder Data and Code Calculations for Homogeneous Explosives". *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 18, 175-183.
- Spathis, A., 1999. "On the energy efficiency of blasting". 6th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting (FRAGBLAST 6), Johannesburg, 8-12 Agosto 1999, The South African Institute of Mining and Metallurgy, pp.81-90.
- Stewart, D. S. & Bdzil, J. B., 2007. "The shock dynamics of stable multidimensional detonation in Explosive Systems". *Annual Review of Fluid Mechanics* 39: 263–292.
- Stewart, D. S. & Yao, J., 1998. "The Normal Detonation Shock Velocity-Curvature Relationship for Materials with Nonideal Equation of State and Multiple Turning Points". *Combustion and Flame* 113:224-235.
- Stewart, S., 1993. "Lectures on Detonation Physics: Introduction to the Theory of Detonation Shock Dynamics". WL-TR-94-7089 - INTERIM REPORT.
- Stiel, L. I., Gold, V. M. & Baker, E. L., 1993. "Analysis of Hugoniot and Detonation Properties of Explosives with JCZ3 Equation of State". 10th International Detonation Symposia. 12-16 July, 1993 Boston, Massachusetts. p.0433.
- Stiel, L. I., Rotondi, P. & Baker, E. L., 1996. "Optimization of parameters for JCZ3 equation of state". *AIP Conference Proceedings* 370, 389 (1996); doi: 10.1063/1.50803.
- Stull, R. D. & Prophet, H., 1971. "JANAF Thermochemical Tables". 2nd ed. Washington: National Bureau of Standards.
- Sučeska, M., 2001. "EXPLO5 – Computer Program for Calculation of Detonation Parameters". Proc. of the 32nd International Annual Conference of ICT, July 3- July 6, Fraunhofer Institut Chemische Technologie, Karlsruhe, 2001, p. 110/1.
- Sučeska, M., 2004. "Calculation of Detonation Parameters by EXPLO5 Computer Program". *Materials Science Forum* Vols. 465-466 (2004) pp 325-330.
- Sujansky, V. & Noy, M., 2000. "Emulsion Explosive". World Intellectual Property Organization. International Publication Number WO 00/78694 A1.
- Timoshenko, S. & Goodier, J. N., 1951. "Theory of Elasticity". McGraw-Hill Book Company. 2nd Edition. 506 p.
- Udy, L. L. & Lownds, C. M., 1990. "The partition of energy in blasting with non-ideal explosives". Third Int. Symp. on Rock Fragmentation by Blasting, FRAGBLAST 90, Brisbane, Australia, 37-43.
- UNE, 1994. "Cálculo de las principales características teóricas de los explosivos". Norma UNE 31 002 94.

- Von Neumann, J., 1942. "*Theory of Detonation Waves*". John von Neumann, Collected Works. Vol. 6, ed. A. J. Toud. New York: Macmillan.
- Walters, W. & Zukas, J., 1989. "*Fundamentals of Shaped Charges*". CMCPress, Baltimore, MD, USA.
- Wang, S. Y., P., B. B. & Krier, H., 1985. "*Non-Ideal Equation of State for Combusting and Detonation Explosives*". Pro. Energy Combust. 1985, Vol.11 pp. 311-331.
- Watt, S. et al., 2009. "*Maximum Entropy Theory of Non-Ideal Detonation*". CP1195, Shock Compression of Condensed Matter - 2009.
- Watt, S. D., Sharpe, G. J., Falle, S. A. & Braithwaite, M., 2012. "*A streamline approach to two-dimensional steady non-ideal detonation: the straight streamline approximation*". Journal of Engineering Mathematics, vol. 75, no. 1, pp. 1-14, 2012.
- Wescott, B. L., Stewart, D. S. & Bdzil, J. B., 2004. "*On self-similarity of detonation diffraction*". Phys. Fluids 16 (2), 373-384.
- White, W. B., Johnson, S. M. & Dantzing, G. B., 1956. "*Chemical Equilibrium in Complex Mixtures*". The Rand Corporation. Santa Monica, California. USA.
- Whittaker, B. N., Singh, R. N. & Sun, G., 1992. "*Rock fracture mechanics: principles, design and applications*". Amsterdam, Elsevier Science, 1992, cap13. ed.
- Wilkinson, S. D., Braithwaite, M., Nikiforakis, N. & Michael, L., 2017. "*A complete equation of state for non-ideal condensed phase explosives*". Journal of Applied Physics 122, 225112 (2017) ed.
- Wood, W. W. & Kirkwood, J. G., 1954. "*Diameter effect in condensed explosives*". J. Chem. Phys. 22, 1920-1924.
- Yao, J. & Stewart, D. S., 1996. "*On the dynamics of multi-dimensional detonation*". J. Fluid Mech. (1996), vol. 309, pp. 225-215.
- Zehe, M. J., Gordon, S. & McBride, B. J., 2002. "*CAP: A Computer Code for Generating Tabular Thermodynamic Functions from NASA Lewis Coefficients*". NASA/TP-2001-210959/REV1.
- Zeldovich, Y. B., 1940. "*On the Theory of the Propagation of Detonation in Gaseous Systems*". Zh. Eksp. Teor. Fiz. 10:542-568. (English Translation: NACA TM 1261, 1960).
- Zeldovich, Y. B. & Kompaneets, A. S., 1960. "*Theory of Detonation*". Academic Press, New York, 1960, pp. 10-11.
- Zeldovich, Y. B. & Raizer, Y. P., 1967. "*Physics of Shock Waves and High-Temperature Hydrodynamic Phenomena*". W. D. Hayes and R. F. Probstein, eds. Academic Press, New York, 1967, p. 705.

Zhang, Z. X., 2016. "*Rock Fracture and Blasting: Theory and Applications*". Butterworth-Heinemann. 528 pages.

Zukas, J. A. & Walters, W. P., 1998. "*Explosive effects and applications*". Springer, New York, USA. ed.