



Inês Sofia Feio Rodrigues

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Avaliação de novas matérias-primas para emulsões explosivas encartuchadas e a granel

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Maria Beatriz Carrasquinho Afonso, Senior
Product Process Implementation and Support Technologist, Orica Mining
Services Portugal, S.A.

Co-orientador: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva, Investigador
Auxiliar, Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia,
Universidade Nova de Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Prof. Doutor Pedro Miguel Calado Simões

Vogal: Engenheira Maria Beatriz Carrasquinho Afonso



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro 2018

Inês Sofia Feio Rodrigues

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

Avaliação de novas matérias-primas para emulsões explosivas encartuchadas e a granel

Dissertação para Obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Engenheira Maria Beatriz Carrasquinho Afonso, Senior Product Process
Implementation and Support Technologist, Orica Mining Services Portugal, S.A.

Co-orientador: Doutor Alexandre Babo de Almeida Paiva, Investigador Auxiliar,
Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de
Lisboa

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Prof. Doutor Pedro Miguel Calado Simões

Vogal: Engenheira Maria Beatriz Carrasquinho Afonso

Setembro 2018

Avaliação de novas matérias-primas para emulsões explosivas encartuchadas e a granel

Copyright © Inês Sofia Feio Rodrigues, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa.

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Agradecimentos

Na realização desta dissertação de mestrado contei com importantes apoios e incentivos, sem os quais não a conseguiria concretizar.

À Orica Mining Services Portugal, S.A., pela oportunidade de realização deste estágio.

À Engenheira Beatriz Afonso, orientadora da presente dissertação, pela orientação e disponibilidade, ao longo de todo trabalho.

A todos os colaboradores da empresa, pela fácil integração, disponibilidade e ajuda. Em especial, à Engenheira Rute Ricardo, por todo o acompanhamento, disponibilidade, ajuda e paciência ao longo de todo este período. Ao Engenheiro Paulo Barbas, pela oportunidade do estágio em Aljustrel.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa por estes cinco anos de aprendizagem, convívio e amizades.

Ao Doutor Alexandre Paiva, pela oportunidade de realizar este estágio.

Aos meus amigos, em especial à Beatriz, Catarina, Joana e Daniel, por todo o apoio, amizade, disponibilidade e companhia neste percurso académico.

Por fim, à minha família, pelo incentivo e confiança no meu percurso académico.

A todos, o meu sincero e profundo obrigada!

Resumo

Atualmente, o principal desafio enfrentado pelas empresas é a competitividade, pelo que exige inovação, melhoria e desenvolvimento de produtos. O setor de explosivos para aplicações civis não é exceção, pelo que nesta dissertação estão expostos diferentes temas com esse objetivo.

No presente trabalho encontram-se testes de avaliação a novas matérias-primas, como por exemplo, novo sensibilizante e novo óleo mineral para marcação CE de uma emulsão explosiva a granel.

Para realização destes testes foram preparadas em laboratório diversas formulações de emulsão explosiva, de maneira a verificar as suas propriedades e características, nomeadamente viscosidade, sensibilidade e velocidade de detonação.

Dos testes realizados com o novo sensibilizante, concluiu-se que terão de ser feitos ajustes às especificações atuais dos produtos para que se consiga um desempenho idêntico ao sensibilizante anterior.

Quanto aos testes de adição de um novo óleo mineral à marcação CE de emulsão explosiva a granel, verificou-se que o produto tinha as características necessárias para obter aprovação e poder ser comercializado.

Palavras-chave: emulsões explosivas; sensibilizante; sensibilidade; viscosidade; velocidade de detonação.

Abstract

Nowadays, the main challenge faced by companies is competitiveness, requiring product innovation, improvement and development. The explosives sector for civilian applications is no exception, so in this dissertation are exposed different themes for this purpose.

In the present work are evaluation tests of new raw materials, such as a new sensitizer and a new mineral oil for CE mark for bulk emulsion explosive.

In order to carry out these tests, several formulations of emulsion explosives were prepared in the laboratory in order to verify their properties and characteristics, namely viscosity, sensitivity and velocity of detonation.

From tests performed with the new sensitizer, it was concluded that adjustments to the current specifications have to be made in order to achieve the same performance as the previous sensitizer.

As for the tests for addition of a new mineral oil to the CE mark for bulk emulsion explosive, it was found that the product had the characteristics necessary to obtain approval and to be marketable.

Key-words: emulsion explosive; sensitizer; sensitivity; viscosity; velocity of detonation.

Índice de matérias

1.	Enquadramento e objetivos do trabalho	1
2.	Introdução	3
2.1.	A empresa - Orica Mining Services Portugal, S.A.....	3
2.1.1.	Unidade fabril de Aljustrel	3
2.1.2.	Produtos.....	3
2.2.	Explosivos	3
2.2.1.	História	3
2.2.2.	Definição	4
2.2.3.	Classificação dos explosivos	5
2.2.4.	Componentes das emulsões explosivas	7
2.2.5.	Propriedades de um explosivo.....	8
2.2.6.	Sistemas de iniciação	14
3.	Métodos e materiais	19
3.1.	Preparação de matriz	19
3.2.	Preparação de produto final.....	19
3.3.	Determinação da massa volúmica a granel	19
3.4.	Determinação da massa volúmica utilizando o picnómetro a gás	19
3.5.	Determinação da velocidade de detonação	19
3.6.	Determinação da viscosidade	19
4.	Resultados obtidos e discussão	21
4.1.	Alteração da referência de sensibilizante	21
4.2.	Adição do óleo mineral B à marcação CE do produto K.	24
5.	Conclusões e propostas de trabalho futuro.....	27
6.	Referências bibliográficas	29
7.	Apêndices.....	31
7.1.	Apêndice A – Resultados das VOD para os testes de “Alteração da referência de sensibilizante”	31

7.2. Apêndice B – Boletins do método “Determinação da massa volúmica utilizando o picnómetro a gás” para as referências de sensibilizante em “Alteração da referência do sensibilizante”	32
7.3. Apêndice C – Resultados das VOD e viscosidades para os testes de “Adição do óleo mineral B à marcação CE do produto K”	33
8. Anexos.....	35
8.1. Anexo A – Procedimentos Internos.....	35
8.2. Anexo B - Resultados de VOD de testes anteriores com as duas referências de sensibilizante [13].	36
8.3. Anexo C - Resultados obtidos para a marcação CE com o óleo A.	37

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Triângulo de explosivos	4
Figura 2.2 –Classificação dos explosivos.	6
Figura 2.3 - Impacto do inverso do diâmetro da carga ($1/d$) e da natureza do confinamento na velocidade de detonação do explosivo (D)[5].	9
Figura 2.4 - Velocidade de detonação em função da massa volúmica (confinado)[8].	10
Figura 2.5 - Velocidade de detonação em função da massa volúmica (não confinado)[8]. ...	10
Figura 2.6 - Número de microesferas no explosivo em função da densidade da emulsão e diâmetro das microesferas[8].	11
Figura 2.7 - Velocidade de detonação em função do diâmetro do cartucho de diferentes emulsões explosivas, sendo I – emulsão sem alumínio, II – emulsão com 5% de alumínio e III – lama explosiva.[8].	11
Figura 2.8 - Comportamento reológico de vários materiais viscosos: tensão vs taxa de deformação[9].	12
Figura 2.9 - Comportamento reológico de vários materiais viscosos: efeito do tempo sobre a tensão aplicada [9].	13
Figura 2.10– Composição de um detonador não elétrico.	15
Figura 2.11 - Detonador não elétrico[12].	15
Figura 2.12 – Composição de um detonador elétrico.	15
Figura 2.13 - Detonador elétrico [12].	16
Figura 2.14 – Composição de um detonador eletrônico.	16
Figura 2.15 - Detonador eletrônico[12].	16
Figura 2.16 - Cordão detonante[12].	17
Figura 4.1 - Gráfico da VOD do produto X diâmetro grande em função da massa volúmica.	22
Figura 4.2 - Gráfico da VOD do produto X diâmetro pequeno em função da massa volúmica.	22
Figura 4.3 - Gráfico da VOD do produto Y diâmetro grande em função da massa volúmica.	23
Figura 4.4 - Gráfico da VOD do produto Y diâmetro pequeno em função da massa volúmica.	23
Figura 4.5 - Gráfico da VOD do produto Z em função da massa volúmica.	24

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Cronograma dos explosivos[4].	4
Tabela 2.2 - Características dos tipos de reação dos produtos explosivos[5].	5
Tabela 2.3 - Classificação ONU dos riscos dos produtos perigosos[7].	7
Tabela 2.4 - Evolução dos sistemas de iniciação[11].....	14
Tabela 2.5 - Aplicações do cordão detonante em função da sua gramagem[5].	17
Tabela 4.1- Especificações dos produtos X, Y e Z.	21
Tabela 4.2 - Plano de testes para a Marcação CE do produto K com óleo mineral B.....	24
Tabela 4.3 - Especificação do produto K.	25
Tabela 4.4 - Massa volúmica do produto K..	25

Lista de Abreviaturas

ANFO – Nitrato de amónio com fuel óleo (do inglês *Ammonium Nitrate Fuel Oil*)

REACH - Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos (do inglês *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*)

VOD – Velocidade de detonação (do inglês *velocity of detonation*)

1. Enquadramento e objetivos do trabalho

A presente dissertação foi desenvolvida no âmbito de um estágio, na unidade fabril da empresa Orica Mining Services Portugal, S.A.. Este trabalho insere-se na temática da análise de novas matérias-primas para emulsões explosivas encartuchadas e a granel. Foram objeto de estudo três formulações de emulsões explosivas encartuchadas (produtos X, Y e Z) e uma formulação de emulsão explosiva a granel (produto K).

1.1. Alteração da referência de sensibilizante

Devido a restrições da legislação REACH (Registo, Avaliação, Autorização e Restrição de Produtos Químicos), o fornecedor atual comunicou que o sensibilizante A, utilizado na unidade fabril de Aljustrel, iria deixar de ser fornecido, sugerindo a sua substituição pelo sensibilizante B. Como tal, foi necessário realizar testes com a nova referência, de modo a verificar se o desempenho do produto final era mantido.

1.2. Adição do óleo B à marcação CE do produto K

A marcação CE é a evidência dada pelo fabricante de que os seus produtos estão em conformidade com os requisitos estabelecidos nas diretivas comunitárias (Diretivas Nova Abordagem) que lhe são aplicáveis. Esta marcação permite ao produto a livre circulação no Espaço Económico Europeu (EEE) e é aplicável a todos os produtos abrangidos por pelo menos uma das Diretivas Nova Abordagem[1]. No caso dos explosivos para uso civil a diretiva aplicável é a 2014/28/EU.

Neste caso, a avaliação da conformidade de um dado produto é baseada em atividades desenvolvidas pelo fabricante no âmbito do controlo de produção em fábrica, incluindo a conceção e desenvolvimento de produtos[1].

Para obter marcação CE de um produto é necessário [1]:

- 1) Identificar as diretivas e/ou regulamentos aplicáveis ao produto;
- 2) Identificar as normas harmonizadas (requisitos obrigatórios e/ou ensaios necessários);
- 3) Avaliar a conformidade do produto (avaliação do risco; ensaios e testes; documentação técnica);
- 4) Apor a marcação CE (identificação do produto; declaração da conformidade);
- 5) Acompanhar continuamente o cumprimento dos requisitos aplicáveis ao produto.

Anteriormente já se tinha obtido a marcação CE deste produto com o óleo mineral A.

Com o objetivo de melhorar as características atuais do produto, em termos de bombagem, procurou-se um novo óleo com viscosidade inferior ao utilizado anteriormente. Após a realização de testes preliminares, decidiu-se adicionar outro óleo à marcação, o óleo mineral B.

2. Introdução

2.1. A empresa - Orica Mining Services Portugal, S.A.

A ORICA, fundada em 1870, com o objetivo de fornecer explosivos aos campos de ouro, é uma empresa multinacional, sediada em Melbourne, Austrália. Ao longo do tempo, adquiriu várias empresas a nível mundial, tendo como áreas de negócios os serviços mineiros, químicos e produtos químicos consumíveis. Atualmente, esta empresa é a maior fornecedora mundial de explosivos comerciais e sistemas de detonação, utilizados em: minas, pedreiras, construção civil, e conta com cerca de 11 500 funcionários e clientes em mais de 100 países[2].

Em Portugal, a empresa que detinha a unidade fabril de explosivos de Aljustrel era a SEC – Sociedade de Explosivos Cíveis, S.A.. Esta empresa surgiu em 1993 e tinha como acionistas a CUF – Companhia União Fabril, SGPS, S.A. e a Austin Powder. Em 2011, todo o capital da SEC foi adquirido pela ORICA Corporate, passando então a Orica Portugal[3].

A Orica Mining Services Portugal, S.A. foca-se no fabrico e comercialização de explosivos cíveis, utilizados no desmonte de rochas em pedreiras, obras cíveis e minas.

2.1.1. Unidade fabril de Aljustrel

A unidade fabril da Orica Mining Services Portugal, S.A. situa-se em Aljustrel, onde são produzidas emulsões, a granel e encartuchadas, e ANFO. O armazenamento destes produtos é feito em paióis que se encontram nas instalações e também num paiol em Castro Daire, Viseu. Para além do que é produzido na unidade fabril, esta empresa também comercializa dinamite, detonadores e cordão detonante, provenientes de outras unidades fabris do grupo ORICA.

2.1.2. Produtos

As emulsões explosivas são fabricadas sob forma de cartuchos, sensíveis ao detonador e com elevada energia, e a granel, com reduzido impacto ambiental e resistentes à água.

2.2. Explosivos

2.2.1. História

Desconhece-se a identidade do inventor do primeiro explosivo, a pólvora negra. No entanto, sabe-se que surgiu na China, por volta do século IX, e difundiu-se para o resto da Ásia e Europa até ao final do século XIII. Era utilizada em fogo de artifício e em aplicações mineiras e cíveis. Atualmente, este explosivo já não é utilizado em aplicações mineiras, no entanto, ainda é utilizado em sistemas de iniciação, tais como os detonadores elétricos.

Em 1846, Ascanio Sobrero descobre a nitroglicerina líquida e, em 1864, Alfred Nobel torna-a comercializável. Porém, a existência de vários acidentes graves com este composto, levou Nobel a criar uma solução, a dinamite, em 1867.

A partir do século XX, foram inventados novos explosivos e mais pontentes para aplicações militares, devido ao início da 1ª Guerra Mundial[4].

Na Tabela 2.1 observa-se a evolução dos explosivos, desde o século IX até ao século XX.

Tabela 2.1 - Cronograma dos explosivos[4].

Ano	Invenção
Séc. IX	Pólvora negra - China
1846	Nitroglicerina líquida – Ascanio Sobrero, Itália
1864	Comercialização de nitroglicerina – Alfred Nobel, Suécia
1867	Dinamite – Alfred Nobel, Suécia.
1950's	ANFO
1964	Emulsões
1969-74	Hidrogéis
1979-82	ANFO pesado

2.2.2. Definição

Um explosivo é um químico ou uma mistura de químicos que, quando iniciado, causa uma reação rápida e violenta, que liberta grandes quantidades de calor e gases, a elevada pressão e temperatura[5]. A energia manifesta-se sob forma de onda de choque, devido à elevada pressão dos gases.

Na Figura 2.1 está representado o triângulo do explosivo, que indica quais os elementos constituintes de um explosivo.

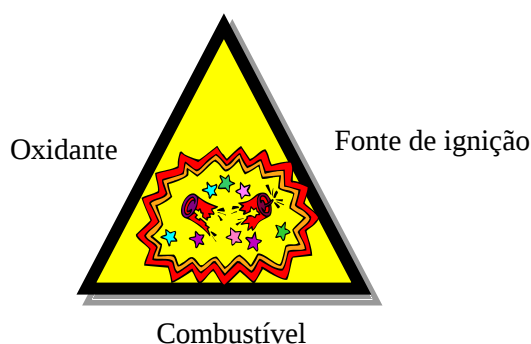


Figura 2.1 - Triângulo de explosivos

O oxidante é a substância que fornece o oxigénio ao explosivo para que ocorra a reação, sendo o oxidante mais comum o nitrato de amónio. O combustível é a fonte de energia da reação e a fonte de ignição é o elemento que fornece energia sob forma de calor de modo a iniciar o explosivo, communmente designado de sistema de iniciação. Este sistema é composto por fusíveis, interruptores de ignição e caixas de detonação e podem ser não elétricos, elétricos ou eletrónicos.

Os produtos explosivos podem despoletar três tipos de reações:

- Combustão: reação química lenta entre o combustível e o oxigénio do ar. Esta reação dá-se na ordem de cm/s e liberta calor, luz e gases;
- Deflagração: reação química mais rápida que a combustão, na ordem das centenas de m/s. Nesta reação libertam-se grandes quantidades de calor e luz, originando um aumento de pressão considerável. Esta reação é típica dos explosivos pirotécnicos;
- Detonação: reação química exotérmica de elevada velocidade (na ordem dos km/s). É caracterizada pela propagação, velocidade supersónica e existência de onda de choque no material, que gera altas pressões e gases a altas temperaturas.

Tabela 2.2 - Características dos tipos de reação dos produtos explosivos[5].

	Combustão	Deflagração	Detonação
Duração da reação	Bastante longa	Milissegundos	Microssegundos
Velocidade de decomposição	m/s	Centenas de m/s	Alguns km/s
Pressão gerada	Valor desprezável	Entre 3 e 5 kbar	Centenas de kbar
Efeitos produzidos	Calor, luz e gases	Grande força de impulsão	Onda de choque

2.2.3. Classificação dos explosivos

Existem diferentes critérios para classificar os explosivos:

- Quanto à velocidade de detonação:
 - Lentos – Explosivos que deflagram e não produzem ondas de choque. Têm uma velocidade de combustão baixa, que varia de 1 a 400 m/s. Exemplos: pólvora e fogos de artifício.
 - Rápidos – Explosivos que detonam e a energia produzida resulta em expansão gasosa e onda de choque. A sua velocidade de combustão varia entre 1000 e 9000 m/s. Exemplos: ANFO, cordão detonante.

- Quanto à sensibilidade:
 - Explosivo primário – Explosivo bastante sensível ao impacto, fricção, calor, eletricidade ou radiação eletromagnética. Requer pouca energia para ser iniciado e é frequentemente utilizado em detonadores. Exemplos: azido de chumbo, nitroglicerina pura.
 - Explosivo secundário – Explosivo menos sensível que o explosivo primário e requer mais energia para ser iniciado. Normalmente, é iniciado por uma pequena quantidade de explosivo primário. Exemplos: TNT (trinitrotolueno), PETN, ANFO, emulsões.
 - Explosivo terciário – Explosivo conhecido como agente de detonação e é bastante insensível. Para detonar necessita da ajuda de um *booster* (reforçador).

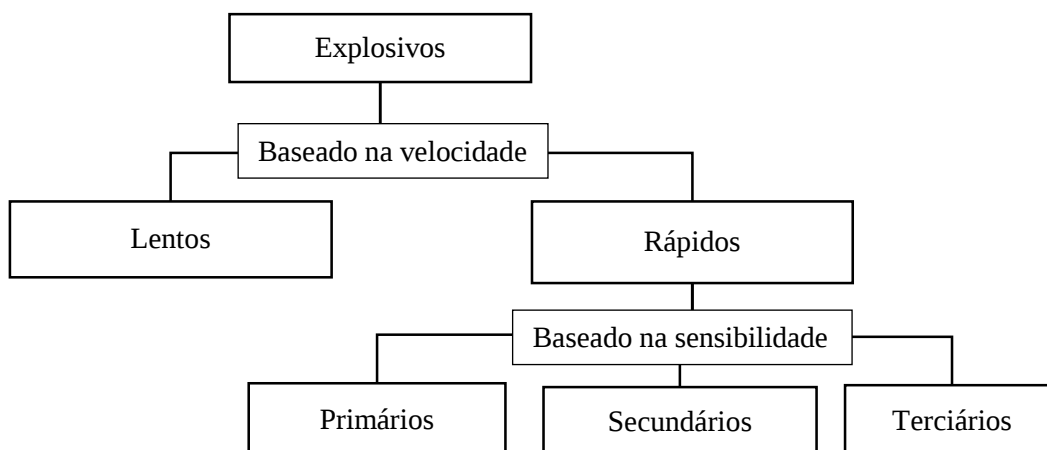


Figura 2.2 –Classificação dos explosivos.

- Quanto ao armazenamento e transporte:

Para proceder ao transporte e armazenagem de produtos explosivos é necessário ter em conta os critérios de classificação de substâncias explosivas definidos pela Organização das Nações Unidas (ONU), presentes na Tabela 2.3.

As emulsões produzidas na Orica são 1.1D, quando são produtos sensíveis ao detonador e apresentam risco de explosão em massa, e 1.5D, quando são produtos insensíveis mas com risco de explosão em massa e sensíveis ao iniciador. A letra D quantifica a compatibilidade, considerando estes produtos como explosivos detonantes secundários[6].

A matriz é classificada em 5.1, por ser uma substância oxidante, ou seja, pode causar combustão de outros materiais ou contribuir para isso, devido à libertação de oxigénio[6].

Tabela 2.3 - Classificação ONU dos riscos dos produtos perigosos[7].

Classificação	Subclasse	Definição
Classe 1 Explosivos	1.1	Produto com risco de explosão em massa.
	1.2	Produto com risco de projeção, mas sem risco de explosão em massa.
	1.3	Substância com risco de fogo e com pequeno risco de explosão ou de projeção, ou ambos, mas sem risco de explosão em massa.
	1.4	Produto que não apresenta risco significativo.
	1.5	Produto muito insensível, com risco de explosão em massa.
	1.6	Produto extremamente insensível, sem risco de explosão em massa.
(...)		
Classe 5 Substância oxidantes e peróxidos orgânicos	5.1	Produtos oxidantes: produtos que podem causar a combustão de outros materiais ou contribuir para isso.
	5.2	Peróxidos orgânicos: são agentes oxidantes poderosos, termicamente instáveis, que podem sofrer decomposição exotérmica auto-acelerável.

2.2.4. Componentes das emulsões explosivas

Para garantir as boas propriedades de explosão, estabilidade e segurança da emulsão explosiva, os componentes da emulsão devem incluir diferentes tipos de matérias primas, tais como solução aquosa de sais oxidantes inorgânicos, combustível, emulsificante, sensibilizante e pequenas quantidades de outras matérias-primas.

2.2.4.1. Solução oxidante

Para a maioria das emulsões explosivas, a fase dispersa é composta, maioritariamente, por uma solução aquosa oxidante, que é cerca de 90% do peso total do explosivo.

A principal função da solução aquosa oxidante é formar a fase dispersa da emulsão explosiva e fornecer o oxidante, necessário à reação de oxidação-redução que liberta a energia utilizada no trabalho mecânico. Este componente possui ainda outras funções, tais como capacidade de aumentar a densidade da emulsão, melhorar o desempenho. É também importante referir que a

quantidade de água utilizada deve ser limitada uma vez que pode levar à redução da sensibilidade mecânica e sensibilidade ao disparo[8].

2.2.4.2. Mistura de óleos

A mistura de óleos é constituída por óleo e emulsionante e a sua principal função é formar a fase contínua da emulsão explosiva.

Os óleos devem ter uma boa resistência à água, ser simultaneamente agente de combustão e sensibilizante e ter boa segurança.

Os emulsionantes devem impedir a coalescência de gotas recém-formadas e devem diminuir a tensão interfacial, reduzindo a pressão, o que implica que o *stress* necessário para quebrar uma gotícula é reduzido.

Existem vários tipos de compostos orgânicos que podem ser utilizados como óleos. A seleção destes materiais, normalmente, está relacionada com a sua função nas emulsões e deve ter em conta: a capacidade de fornecer consistências diferentes, capaz de emulsionar, consistência adequada, útil à aplicação e de baixo custo. É importante referir que não há nenhum tipo de óleo que cumpra todos estes requisitos ao mesmo tempo[8].

2.2.4.3. Sensibilizante

Os sensibilizantes são modificadores de massa volúmica que também fazem parte da fase dispersa da emulsão explosiva. A massa volúmica das emulsões explosivas pode ser controlada com a adição de diferentes quantidades de sensibilizante e através da alteração no processo de adição.

Este componentes podem ser microbolhas de gás, agentes químicos ou partículas sólidas com gás retido no seu interior [8].

2.2.4.4. Outros componentes

Na maioria das formulações de emulsões explosivas são utilizadas pequenas quantidades de outros componentes com objetivo de melhorar ainda mais o seu desempenho[8].

2.2.5. Propriedades de um explosivo

As propriedades de um explosivo são consideradas na produção, no manuseamento e no transporte.

2.2.5.1. Velocidade de detonação

É a velocidade a que se propaga a reação química ao longo do comprimento de uma carga explosiva e é medida em m/s. Dependendo do tipo de explosivo e confinamento, a velocidade de detonação aumenta com o diâmetro da carga, até este atingir a velocidade ideal[5]. Através da análise da Figura 2.3 verifica-se que, quanto maior o confinamento do produto, ou seja utilização do tubo de aço, maior é a velocidade de detonação. Quanto mais elevada for a velocidade de detonação, maior será o impacto no desmonte.

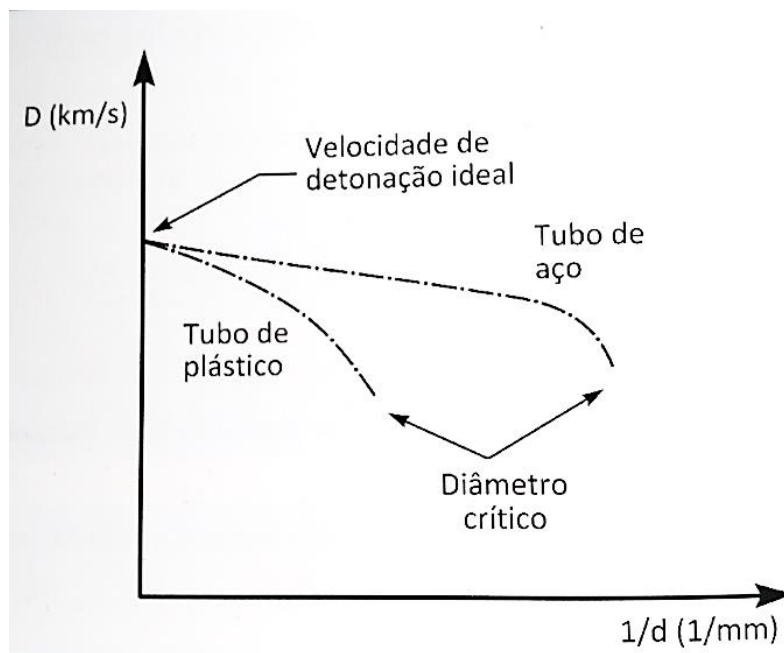


Figura 2.3 - Impacto do inverso do diâmetro da carga ($1/d$) e da natureza do confinamento na velocidade de detonação do explosivo (D)[5].

2.2.5.1.1. Parâmetros que influenciam a VOD

Existem vários parâmetros que influenciam a VOD de um determinado produto, nomeadamente a massa volúmica, o diâmetro das microesferas, a adição de alumínio e o diâmetro do cartucho.

Nas Figura 2.4 e Figura 2.5 observam-se a influência da massa volúmica na VOD de um dado produto confinado e não confinado, respetivamente. Em ambas, verifica-se um aumento da VOD até uma dada massa volúmica e depois uma queda da VOD.

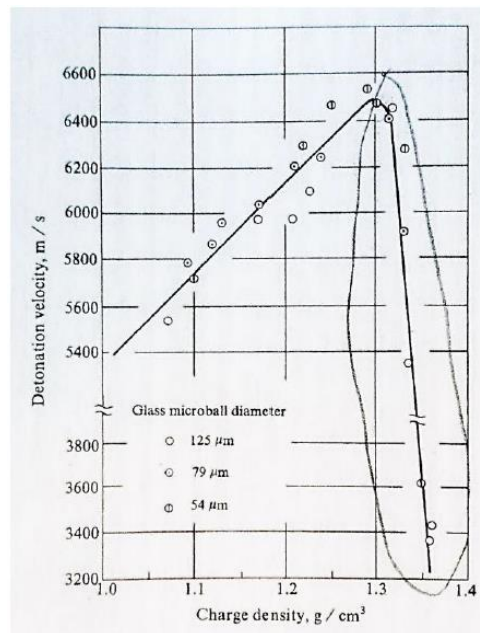


Figura 2.4 - Velocidade de detonação em função da massa volúmica (confinado)[8].

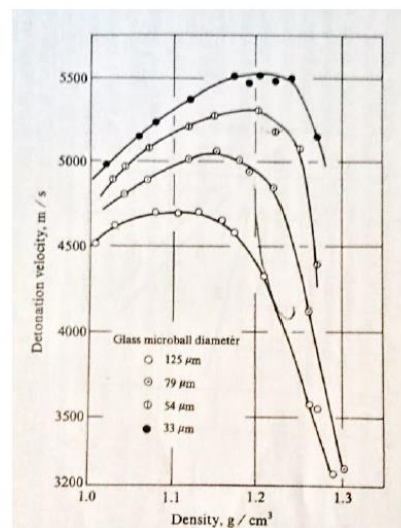


Figura 2.5 - Velocidade de detonação em função da massa volúmica (não confinado)[8].

Quanto ao tamanho das microesferas, na Figura 2.6, observa-se que, quanto menor for o tamanho das microesferas, maior é a quantidade a adicionar para obter a mesma massa volúmica do explosivo.

Nos sistemas não confinados (Figura 2.5), verifica-se que, para uma dada massa volúmica, quanto menor o diâmetro das microesferas, maior é a velocidade de detonação obtida.

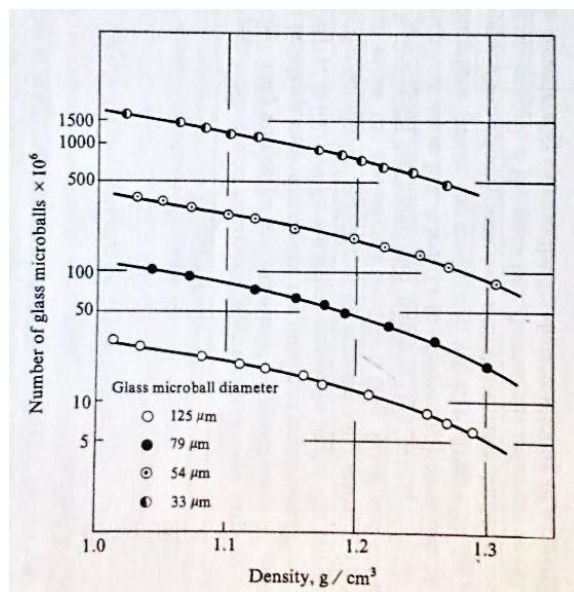


Figura 2.6 - Número de microesferas no explosivo em função da densidade da emulsão e diâmetro das microesferas[8].

Relativamente ao diâmetro do cartucho (Figura 2.7), verifica-se que a VOD aumenta com o aumento do diâmetro do cartucho.

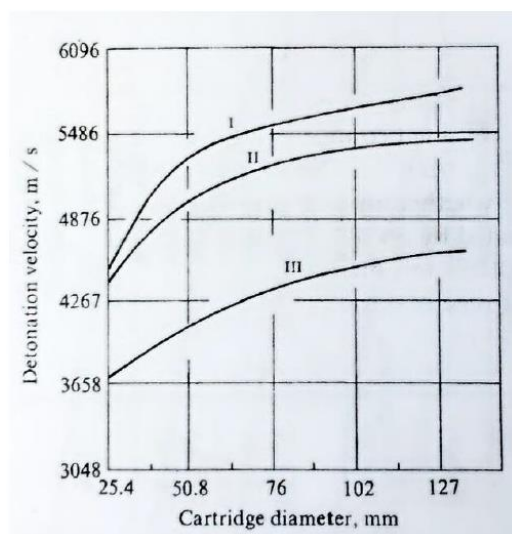


Figura 2.7 - Velocidade de detonação em função do diâmetro do cartucho de diferentes emulsões explosivas, sendo I – emulsão sem alumínio, II – emulsão com 5% de alumínio e III – lama explosiva.[8].

2.2.5.2. Massa volúmica

A massa volúmica exprime a relação entre a quantidade de massa e o volume e é expressa em g/cm³. A massa volúmica de um explosivo depende, em grande parte, da granulometria dos seus componentes, sendo que esta pode ser alterada através da adição de ar, gás e/ou microesferas[5]. Esta propriedade afeta a quantidade de *hot spots*, velocidade de detonação e o diâmetro crítico.

2.2.5.3. Viscosidade

A viscosidade mede a resistência de um fluido ao escoamento, determinando se o fluido consegue ou não ser bombeado para os furos. Os fluidos podem ser classificados em newtonianos e não newtonianos.

Os fluidos newtonianos possuem, a uma determinada temperatura, uma viscosidade constante, como é o caso da água ou óleo. Por outro lado, os fluidos não newtonianos, sofrem alterações na sua viscosidade devido a outros fatores além da temperatura, tais como a agitação ou pressão.

Os fluidos não newtonianos cuja viscosidade é independente do tempo podem ser divididos em três categorias[9]:

- 1) Plásticos de Bingham – Requerem uma tensão de escoamento finita para começarem a escoar. Exemplos: pasta de dentes, maionese.
- 2) Pseudoplásticos – A sua resistência diminui com o aumento da tensão aplicada. Exemplos: soluções de polímeros, tinta latex. A um fluido fortemente pseudoplástico dá-se o nome de plástico.
- 3) Dilatantes – A sua resistência aumenta com o aumento da tensão aplicada. Exemplo: areia movediça.

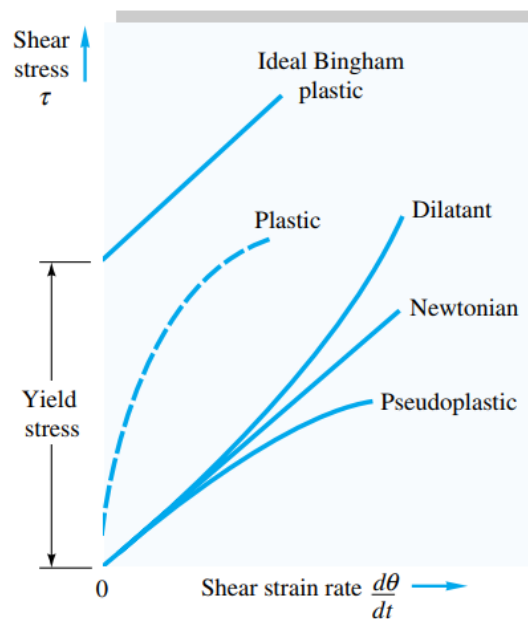


Figura 2.8 - Comportamento reológico de vários materiais viscosos: tensão vs taxa de deformação[9].

Os fluidos não newtonianos cuja viscosidade depende do tempo podem ser denominados de tixotrópicos, quando a viscosidade diminui com o tempo, ou reopéticos, quando a viscosidade aumenta com o tempo.

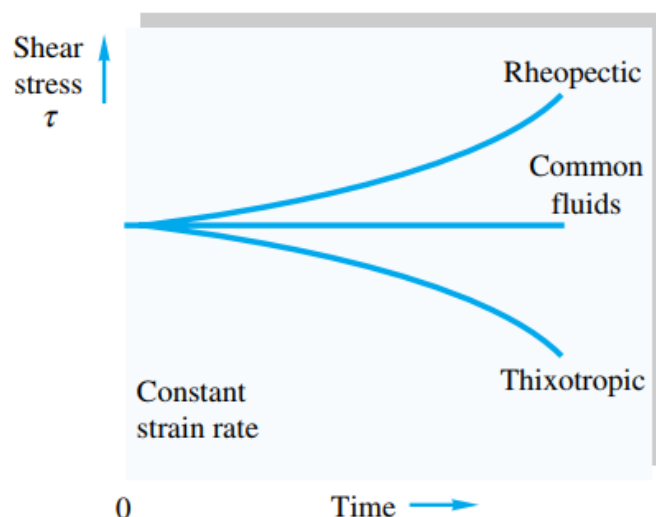


Figura 2.9 - Comportamento reológico de vários materiais viscosos: efeito do tempo sobre a tensão aplicada [9].

Quanto às características da emulsão explosiva, esta é denominada de fluido não newtoniano pseudoplástico.

O estudo do comportamento reológico de um dado produto dá informação acerca da deformação e fluxo de matéria e aplica-se a substâncias que têm uma estrutura complexa. A viscosidade é um parâmetro chave para este estudo[10].

2.2.5.4. Sensibilidade

Propriedade que mede a facilidade que um explosivo tem em detonar, quando é exposto ao impacto, calor, fricção e eletricidade eletrostática[5]. A sensibilidade de detonação da emulsão explosiva aumenta com o aumento da quantidade de sensibilizante adicionado.

2.2.5.5. Diâmetro crítico

Esta propriedade traduz qual o diâmetro mínimo requerido para que haja propagação. O diâmetro ótimo é o diâmetro ao qual todas as propriedades do explosivo são maximizadas e é expresso em cm.

2.2.5.6. Temperatura

A temperatura é uma propriedade que afeta a sensibilidade de um explosivo. A gama de temperaturas de explosivo varia entre -40°C e 50°C . A elevadas temperaturas (acima de 65°C), a estabilidade das emulsões explosivas fica comprometida [5].

2.2.5.7. Validade

Esta propriedade traduz o período de tempo em que é expectável que o produto explosivo funcione normalmente, desde que esteja acondicionado. Quando o produto está fora da sua validade pode não detonar ou, se detonar, pode não ter a potência esperada. É expressa em meses/anos [5].

2.2.5.8. Resistência à água

Propriedade que exprime a capacidade que o explosivo tem em resistir quando exposto à água, sem perder as suas funções e características[5].

2.2.6. Sistemas de iniciação

Os sistemas de iniciação são os dispositivos necessários para iniciar a carga explosiva. A iniciação de uma detonação é, normalmente, desencadeada por detonadores ou cordão detonante, que se encontram em contacto com o explosivo [5].

Na Tabela 2.4 observa-se a evolução dos sistemas de iniciação, desde o século XIX até à atualidade.

Tabela 2.4 - Evolução dos sistemas de iniciação[11].

Ano	Designação
1831	Rastilho (mecha lenta)
1863	1º Detonador (pirotécnico) - Nobel
1895	Detonador elétrico
1907	Cordão detonante
1950's	Detonador elétrico microretardado
1970's	Detonador não-elétrico
2000	Detonador eletrónico
2010	1º sistema eletrónico (wireless)

2.2.6.1. Detonadores

2.2.6.1.1. Detonadores não elétricos

Este tipo de detonador é composto por um tubo de plástico de 2 a 3 mm de diâmetro, com a parede interna recoberta por uma fina camada de uma composição reativa doseada de 20 mg/m[5]. Estes detonadores são insensíveis às correntes elétricas e são ativados por uma onda de choque.

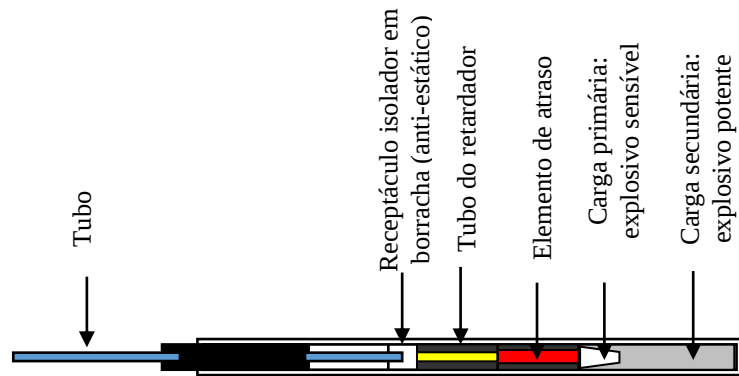


Figura 2.10– Composição de um detonador não elétrico.



Figura 2.11 - Detonador não elétrico[12].

2.2.6.1.2. Detonadores elétricos

Os detonadores elétricos são constituídos por um tubo de metal, normalmente de alumínio, fechado num dos extremos, dentro do qual se encontra a parte elétrica, retardadora e explosiva[5]. A potência de um detonador elétrico depende do tipo e quantidade de explosivo.

De modo a obter uma melhor fragmentação da rocha e reduzir as vibrações transmitidas ao solo, utilizam-se detonadores com retardo.

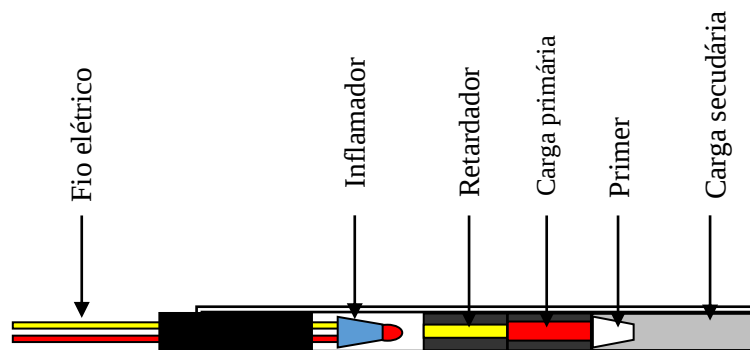


Figura 2.12 – Composição de um detonador elétrico.



Figura 2.13 - Detonador elétrico [12].

2.2.6.1.3. Detonadores eletrônicos

As diferenças entre estes equipamentos e os referidos anteriormente são o modo de utilização e os acessórios responsáveis pelo atraso. O sistema retardador consiste num temporizador eletrônico. O utilizador pode escolher qualquer atraso (em intervalos de 1 ms) de forma a evitar alterações na frequência das vibrações, reduzindo as amplitudes.

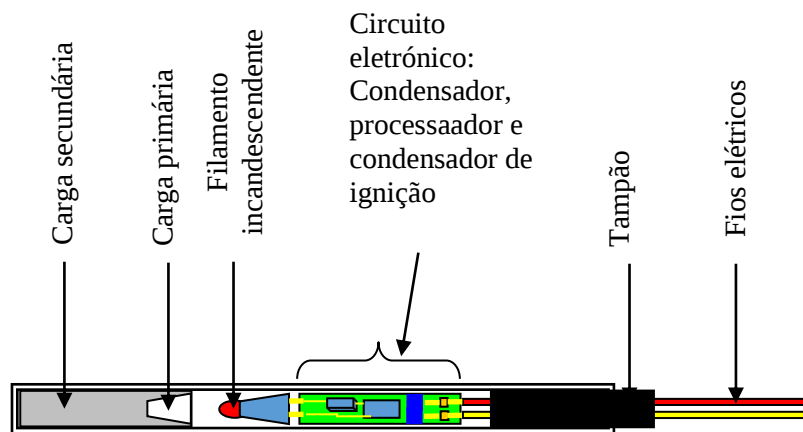


Figura 2.14 – Composição de um detonador eletrônico.



Figura 2.15 - Detonador eletrônico[12].

2.2.6.2. Cordão detonante

Contém no seu interior um explosivo muito potente (PETN), envolvido numa bainha têxtil, que se encontra protegida com um revestimento em plástico[5], de modo a tornar o cordão impermeável e mais flexível. A gramagem dos cordões varia entre 3 g/m e 100 g/m.



Figura 2.16 - Cordão detonante[12].

Na Tabela 2.5 é possível verificar as aplicações do cordão detonante em função da sua gramagem.

Tabela 2.5 - Aplicações do cordão detonante em função da sua gramagem[5].

Gramagem (g/m)	Aplicação
<20	Detonação de explosivos; Desmonte de rocha ornamental.
Entre 20 e 40	Operações de prospecção sísmica.
~100	Operações de pré-corte; Operações de recorte.

2.2.6.3. *Booster* (reforçador)

Quando um detonador não consegue garantir que a carga de explosivo detone (caso ANFO e algumas emulsões), utiliza-se um *booster*, ou seja, uma carga de iniciação que transmite a detonação à carga. Os *boosters* são sensíveis ao detonador e são capazes de desenvolver uma grande velocidade de detonação e potência. As suas principais características são [5]:

- Grande resistência mecânica;
- Tamanho reduzido, compacto e fáceis de manusear;
- Sofrem pouca alteração com o tempo.

3. Métodos e materiais

Neste capítulo encontram-se descritos os métodos utilizados para proceder à realização dos temas abordados nesta dissertação.

3.1. Preparação de matriz

Para preparação de matriz seguiu-se o procedimento interno PTO/LAB 28 – Preparação de Matriz, presente no anexo A.

3.2. Preparação de produto final

Para preparação de produto final seguiu-se o procedimento interno PTO/LAB 29 – Preparação de Produto Final, presente no anexo A.

3.3. Determinação da massa volúmica a granel

Para determinar a massa volúmica a granel das emulsões seguiu-se o procedimento interno PTO/LAB 03 – Densidade a granel, presente no anexo A.

3.4. Determinação da massa volúmica utilizando o picnómetro a gás

Para determinação da massa volúmica com recurso ao picnómetro a gás, seguiu-se o procedimento interno PTO/LAB 20 – Instruções de utilização do picnómetro, presente no anexo A.

3.5. Determinação da velocidade de detonação

Para proceder à determinação da velocidade de detonação seguiu-se o procedimento interno PTO/LAB 16 – Velocidade de detonação, presente no anexo A.

3.6. Determinação da viscosidade

Para determinação da viscosidade seguiu-se o procedimento interno PTO/LAB 21, presente no anexo A.

4. Resultados obtidos e discussão

4.1. Alteração da referência de sensibilizante

Testaram-se as formulações dos produtos X e Y, para diâmetros grandes e pequenos, e Z. Estes produtos foram testados dentro e fora das suas gamas de massas volúmicas de especificação, de forma a verificar qual o limite em que a emulsão é sensível à detonação.

A produção das amostras foi realizada de acordo com o método “Preparação do Produto Final” (anexo A). As massas volúmicas das duas referências de sensibilizante foram determinadas de acordo com o procedimento “Determinação da massa volúmica utilizando o picnómetro a gás” (anexo A), cujos resultados se encontram no apêndice B.

De acordo com a literatura [8], a VOD aumenta até atingir o limite de sensibilidade a uma determinada massa volúmica, como é possível verificar na Figura 2.4.

Para comparação do desempenho do produto final com as duas referências de sensibilizante, A e B, consultaram-se os documentos internos “Fichas de Produto”, onde se encontram as gamas de VOD, para a referência A (Tabela 4.1).

Tabela 4.1- Especificações dos produtos X, Y e Z.

	X		Y		Z
	Diâmetro grande	Diâmetro pequeno	Diâmetro grande	Diâmetro pequeno	Diâmetro grande
Massa volúmica (g/cm ³)	G ± 0,02	g ± 0,02	G ± 0,02	g ± 0,02	G ± 0,02
VOD (m/s)	x ± 250		y ± 300		z ± 250

Durante estes testes utilizou-se o método da “Determinação da velocidade de detonação” (anexo A) para obtenção das VOD para cada produto (apêndice A).

Anteriormente, já tinham sido feitos testes com a referência B[13], no entanto a amostra já veio expandida do fornecedor (anexo B). Os novos testes foram realizados com a nova referência expandida na unidade fabril e teriam como objetivo confirmar os resultados obtidos anteriormente.

Para o produto X diâmetro grande (Figura 4.1) verifica-se que o pico da sensibilidade ocorre a uma massa volúmica mais baixa ($\rho \leq x-0,02$ g/cm³) para a referência B e há deflagração do produto também a uma massa volúmica mais baixa.

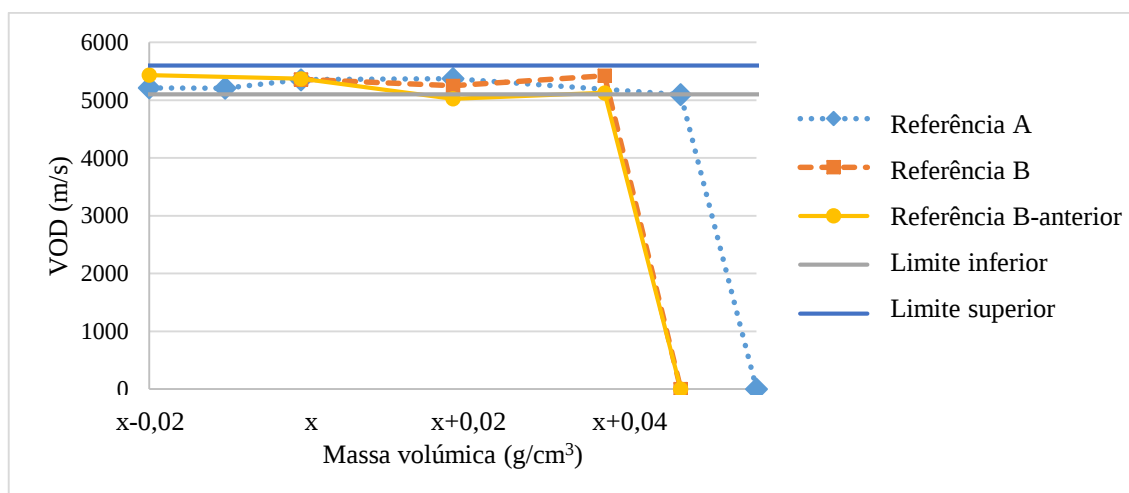


Figura 4.1 - Gráfico da VOD do produto X diâmetro grande em função da massa volúmica.

Para o produto X diâmetro pequeno (Figura 4.2) verifica-se uma ligeira subida para as duas referências (A e B). No entanto, a subida dos valores de VOD com a referência B acontece a uma massa volúmica superior.

Foi ainda possível verificar que os novos testes não permitem confirmar os valores obtidos em testes anteriores para a referência B.

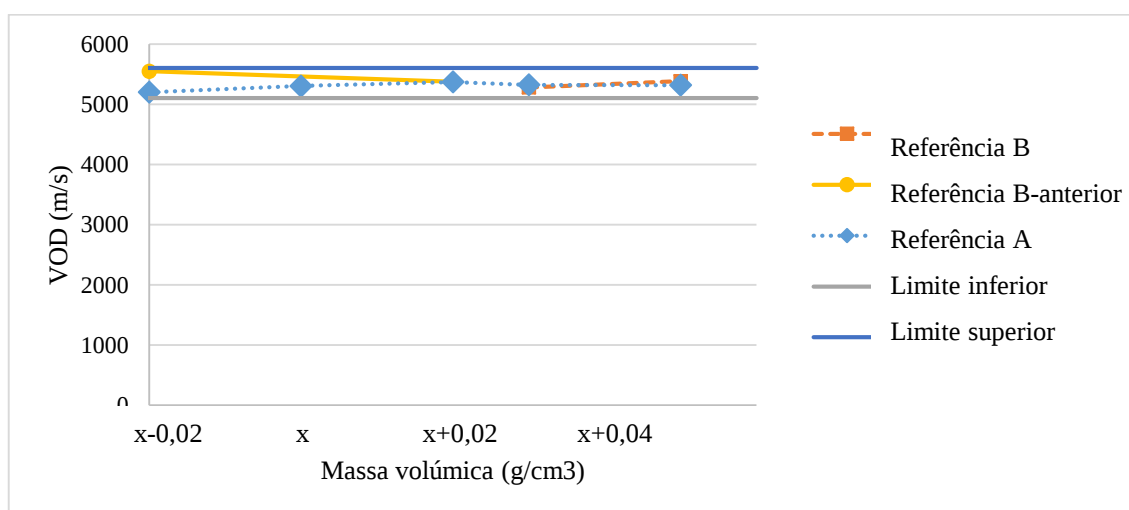


Figura 4.2 - Gráfico da VOD do produto X diâmetro pequeno em função da massa volúmica.

No caso do produto Y, o comportamento da curva de VOD pode ser ligeiramente distinto do previsto pela literatura (Figura 2.4).

Para o produto Y diâmetro grande (Figura 4.3) observa-se o comportamento previsto na literatura para as duas referências de sensibilizante. No entanto, contrariamente ao observado para o produto X com a referência B, este produto não sofre deflagração na gama de massas volúmicas testadas, pelo contrário os valores de VOD sobem ligeiramente nos novos testes.

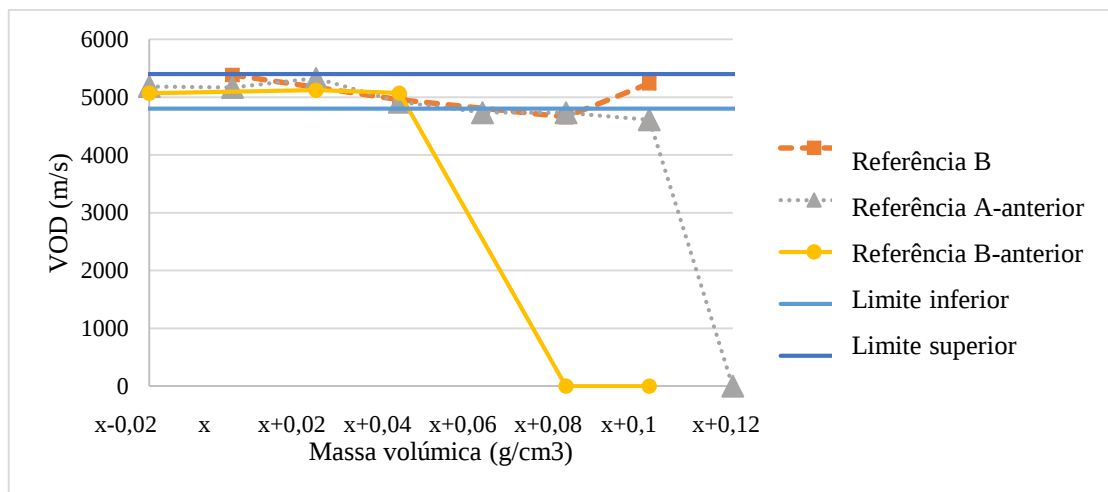


Figura 4.3 - Gráfico da VOD do produto Y diâmetro grande em função da massa volúmica.

Para o produto Y diâmetro pequeno (Figura 4.4) as duas referências têm um comportamento idêntico.

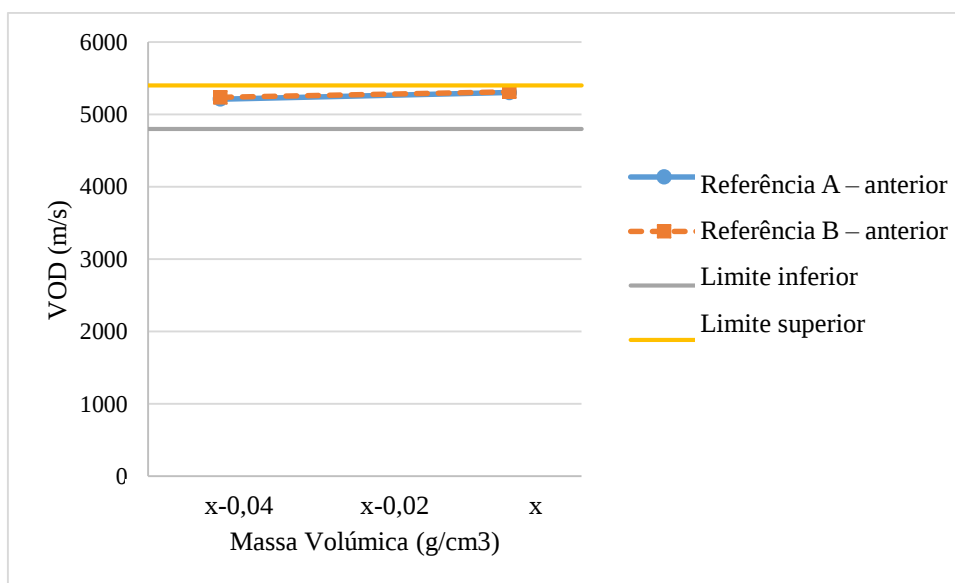


Figura 4.4 - Gráfico da VOD do produto Y diâmetro pequeno em função da massa volúmica.

Para o produto Z (Figura 4.5) foram obtidos melhores resultados com a nova referência, verificando-se que a uma massa volúmica superior à especificada era possível obter uma VOD dentro do valor especificado, contrariamente ao verificado para a referência A.

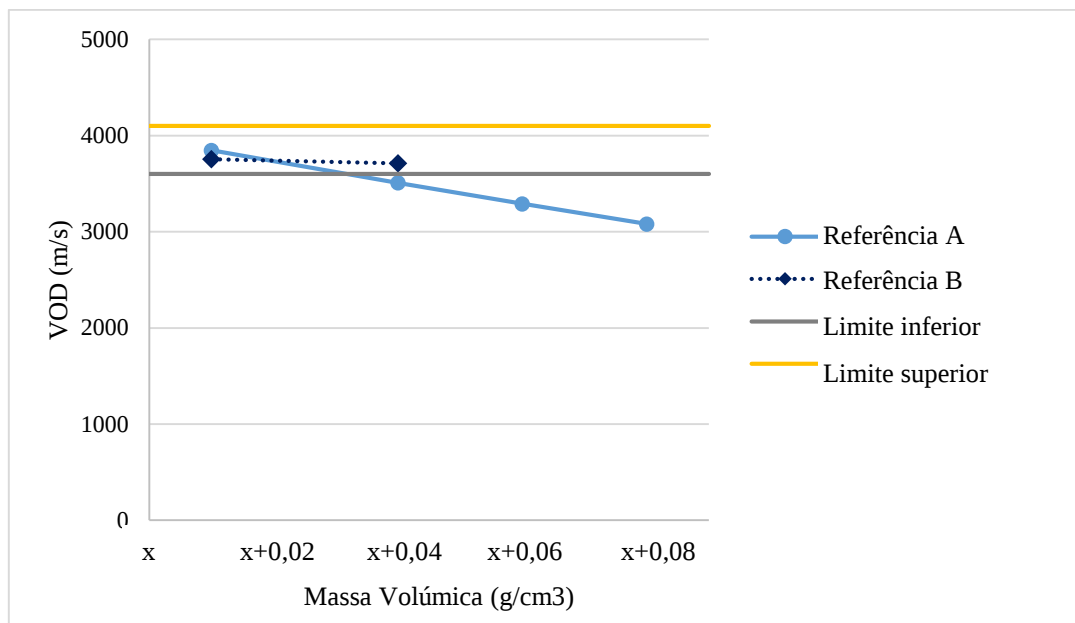


Figura 4.5 - Gráfico da VOD do produto Z em função da massa volúmica.

4.2. Adição do óleo mineral B à marcação CE do produto K.

Realizou-se uma produção industrial, da qual se retirou a amostra utilizada na realização dos testes necessários para obtenção da marcação CE. Seguiu-se o plano de testes presentes na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Plano de testes para a Marcação CE do produto K com óleo mineral B..

Norma / Teste	Condições do teste	Nº de testes
EN 13631-13: Massa Volúmica	3 amostras Massa volúmica no copo calibrado grande	3
EN 13631-14: VOD (Temperatura ambiente)	3 amostras Iniciação c/ detonador	3
EN 13631-7: Segurança e confiança a temperaturas extremas (Baixa temperatura: -30 a -35 °C)	3 amostras Iniciação c/ detonador	3
EN 13631-7: Segurança e confiança a temperaturas extremas (Alta temperatura: +54 °C)	3 amostras Iniciação c/ detonador	3
Viscosidade	3 amostras	3

Na Tabela 4.3 encontram-se as especificações do produto K.

Tabela 4.3 - Especificação do produto K.

Especificação – Produto K		
Produto final		
Massa volúmica (g/cm ³)	Viscosidade (cP)	VOD (m/s)
g ± 0,02	15000- 30000	k ± 200

Para estes testes foram utilizados os métodos “Determinação da massa volúmica a granel”, “Determinação da viscosidade” e “Determinação da velocidade de detonação” (anexo A).

Analisando os valores médios obtidos de VOD para as diferentes temperaturas (apêndice C), verifica-se que os resultados são semelhantes.

Tendo em conta a especificação atual do produto (Tabela 4.3), apenas os resultados obtidos para a massa volúmica (Tabela 4.4) se encontram dentro da gama especificada. Os restantes parâmetros, VOD e viscosidade (apêndice C), são superiores à gama de especificação.

Comparando com os resultados obtidos para a marcação CE com o óleo A (anexo C), os valores médios de VOD obtidos para o óleo B são superiores.

Tabela 4.4 - Massa volúmica do produto K..

Massa Volúmica						
Data do ensaio: 10/07/2018						
Produto	lote	T _{ambiente} (°C) TER-12	T _{amostra} (°C) TER-12	m(g) BAL-29	ρ (g/cm ³)	ρ _{média} (g/cm)
K	06/07/2018	27,4	26,7	887,0	G	G
		28,0	27,1	887,5	G	
		27,5	27,3	887,0	G	

5. Conclusões e propostas de trabalho futuro

5.1. Alteração da referência de sensibilizante

Inicialmente, efetuou-se uma comparação entre os resultados dos novos testes com a referência B e dos testes efetuados anteriormente com a mesma referência[13], concluindo-se que houve uma melhoria dos resultados nos novos testes, ou seja, os resultados obtidos nos novos teste são mais idênticos aos obtidos com a referência A.

Quanto à alteração da referência de sensibilizante, concluiu-se que, para se obter os mesmos valores de VOD com a referência B que eram obtidos com a referência A, era necessário diminuir a massa volumica do explosivo, o que implicaria adicionar uma maior quantidade de sensibilizante e, conseqüentemente, o aumento do custo do produto final. De referir ainda que a utilização da referência B em fábrica implicaria a alteração das gamas de especificação dos produtos.

Uma alternativa aos resultados apresentados seria a diminuição da massa volúmica de expansão da nova referência de sensibilizante, ou seja, diminuição do consumo de sensibilizante. No entanto, seria necessário estudar quais os possíveis impactos no desempenho do produto final.

Outra alternativa seria a pesquisa de outra referência de sensibilizante semelhante às analisadas ou uma diminuição do preço da referência B.

Se não fosse possível nenhuma das alternativas anteriores, seria necessário procurar novos fornecedores de sensibilizante.

5.2. Adição do óleo mineral B à marcação CE do produto K.

Dado que os resultados obtidos de VOD são semelhantes para as diferentes temperaturas do ensaio, pode desprezar-se o efeito da temperatura no desempenho do produto K com o óleo B. No entanto, devido ao aumento dos valores obtidos de VOD, a especificação atual do produto K deverá ser alterada, caso a produção passe a utilizar o óleo B.

A viscosidade é também um fator bastante importante, uma vez que o seu aumento pode provocar dificuldades na bombagem do produto nos furos. Com estes testes verificou-se um ligeiro aumento desta propriedade relativamente à especificação e, por isso, deverão ser feitos testes de modo a verificar qual o seu impacto na bombagem do produto.

6. Referências bibliográficas

- [1] Marcação CE, «Guia rápido - Marcação CE descodificada». [Em linha]. Disponível em: <http://marcacaoce.eu/services/guia-rapido-marcacao-ce-descodificada/>. [Acedido: 16-Ago-2018].
- [2] O. Limited, «About US», *Orica*. [Em linha]. Disponível em: <http://www.orica.com/About-Us#.WusQmIgvzIV>. [Acedido: 13-Mar-2018].
- [3] A. da Concorrência, «Decisão de Não Oposição da Autoridade da Concorrência», 2011.
- [4] M. Bellis, «A brief history of chemical explosives», *ThoughtCo.*, 2017. [Em linha]. Disponível em: <https://www.thoughtco.com/history-of-explosives-1991611>. [Acedido: 14-Mar-2018].
- [5] H. I. Galiza, António Carlos; Gomes, Celeste; Bernardo, Pedro; Chaminé, *Manual do operador de produtos explosivos*. 2012.
- [6] IMTT, «Parte 2 Classificação», 2011.
- [7] SIIPP, «Classificação de produtos perigosos».
- [8] X. WANG, *Emulsion Explosives*. Metallurgical Industry Press, 1994.
- [9] F. M. White, *Fluid Mechanics*, 5th edition. McGraw-Hill.
- [10] G. P. Bierwagen, «Surface coating», *Encyclopedia Britannica*. [Em linha]. Disponível em: <https://www.britannica.com/technology/surface-coating#ref625460>. [Acedido: 31-Ago-2018].
- [11] P. Bernardo, «“Análise comparativa das substâncias explosivas mais usadas em desmontes de rocha.”», *3º Curso sobre avanços tecnológicos no desmonte rochas com Explos. em minas e obras Civ. - Belo Horiz.*, pp. 1–16, 2014.
- [12] Orica Limited, «Produtos e Serviços». [Em linha]. Disponível em: http://www.oricaminingservices.com/pt/pt/page/products_and_services/packaged_explosives/packaged_explosives. [Acedido: 19-Abr-2018].
- [13] F. G. Leite, «Desenvolvimento de novos produtos explosivos para aplicações subterrâneas e de pré-corte, e redução de custos dos produtos existentes», Universidade Nova de Lisboa.

7. Apêndices

7.1. Apêndice A – Resultados das VOD para os testes de “Alteração da referência de sensibilizante”

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

7.2. Apêndice B – Boletins do método “Determinação da massa volúmica utilizando o picnómetro a gás” para as referências de sensibilizante em “Alteração da referência do sensibilizante”.

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

7.3. Apêndice C – Resultados das VOD e viscosidades para os testes de “Adição do óleo mineral B à marcação CE do produto K”

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

8. Anexos

8.1. Anexo A – Procedimentos Internos.

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

8.2. Anexo B - Resultados de VOD de testes anteriores com as duas referências de sensibilizante [13].

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)

8.3. Anexo C - Resultados obtidos para a marcação CE com o óleo A.

(Parte sujeita a acordo de confidencialidade)