

# ATLAS-DET: um código para o cálculo de propriedades termodinâmicas de explosivos

Paulo Couceiro\*

MAXAM

Avenida del Partenón, 16, 28042, Madri, Espanha.

paulocouceiro@gmail.com\*

**RESUMO:** As características termodinâmicas de explosivos industriais podem ser quantificadas ao calcular o equilíbrio químico do sistema à elevadas pressões e densidades. Uma vez que a maioria dos códigos termodinâmicos são propriedades de organizações públicas ou privadas, o desenvolvimento de uma alternativa independente torna-se necessária para atender uma crescente necessidade quanto à modelagem de explosivos em diversos setores da indústria. Assim, o objetivo deste artigo é a elaboração de um código de cálculo termodinâmico ideal, chamado ATLAS-DET, fundamentado na minimização da energia livre do sistema e nas equações de estado BKW e JCZ, para a caracterização do estado de detonação Chapman-Jouguet de explosivos industriais. Os resultados foram validados para um grupo de explosivos conhecidos como CHNO, apresentando variabilidades compatíveis com a faixa de comportamento encontrados por outros autores e códigos similares.

**PALAVRAS-CHAVE:** Explosivos. Detonação. BKW. JCZ.

**ABSTRACT:** The thermodynamic characteristics of industrial explosives can be quantified by calculating the chemical equilibrium of the system at high pressures and densities. Since most thermodynamic codes belong to public or private organizations, the development of an independent alternative becomes necessary to attend a growing demand for explosive modelling in various sectors of the industry. Thus, the objective of this paper is the elaboration of an ideal thermodynamic calculation code, called ATLAS-DET, based on the free-energy minimization of the system and on the BKW and JCZ equations of state, for the characterization of the Chapman-Jouguet detonation state of industrial explosives. The results were validated for a group of explosives known as CHNO and have presented variabilities within the range of behaviour found by other authors and similar codes.

**KEYWORDS:** Explosives. Detonation. BKW. JCZ.

## 1. Introdução

As primeiras incursões no processo de combustão e detonação de materiais energéticos surgiram no final do século XIX com investigações conduzidas por Berthelot & Vieille [1, 2] e por Mallard & Le Chatelier [3] sobre a propagação de chamas. Em seguida, na virada do século, os elementos básicos da teoria da detonação unidimensional foram formulados por Chapman [4] e Jouguet [5, 6], dando origem a teoria Chapman-Jouguet (CJ) de detonação. Um avanço fundamental ocorreu quase simultaneamente, e de forma independente, por Zeldovich [7] na Rússia, von Neumann [8] nos Estados Unidos e Doering

[9] na Alemanha. Como resultado, surgiu 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 estados de detonação de materiais energéticos. Muitos desses códigos são propriedades de entidades, organizações ou companhias individuais como os códigos IDeX, IPX, VIXEN, W-DETCOM, entre outros, ou estão sujeitas a restrições estratégicas devido sua relevância em temas de defesa e segurança

nacionais, como o TIGER ou CARTE [10]. O RUBY [11] e FORTRAN BKW [12] foram os primeiros de uma série de códigos termodinâmicos [13]. Em 1973, uma versão melhorada do TIGER [14], em uma versão para o Windows, foi publicada com o nome de TIGER-WIN [15]. Contudo, um dos códigos mais confiáveis e completos foi o CHEETAH [16, 17, 18, 19], que incorpora condições de estado e cinéticas das reações. Na década de 80, foi desenvolvido na Espanha o DETCOM [20], logo melhorada em 1991, com a versão W-DETCOM [21]. Muitos outros códigos termodinâmicos foram desenvolvidos nos últimos anos, tais como BLAKE [22], WINEX [23], CLARK [24], EXPLO5 [25], VIXEN [26], entre outros.

Uma vez que a maioria dos códigos termodinâmicos são proprietários, tem-se a necessidade de escrever um código termodinâmico ideal para quantificar, de forma independente, os parâmetros termodinâmicos que descrevem os estados de detonação de materiais energéticos de interesse para a indústria. No presente 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 [27, 28]. Portanto, este artigo visa o desenvolvimento e validação de um código termodinâmico ideal, chamado ATLAS-DET, para o cálculo das propriedades CJ de explosivos. 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.

## 2. Fundamentação teórica

### 2.1 A detonação ideal

O entendimento ordinário sobre uma detonação ideal, segundo Sanchidrián & Muñiz [29], é aquele idealizado, 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 [30]. 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 separa a região do explosivo ainda intacto, ainda não reagido, da região dos produtos de reação, que são predominantemente gasosos [29]. Portanto, o estado de detonação ideal pode ser entendido como aquele de um fluxo unidimensional plano (curvatura  $\kappa = 0$ ) e diâmetro de carga infinito, onde todas as reações químicas e a energia liberada ocorrem no plano CJ de detonação [28].

### 2.2 Funções termodinâmicas fundamentais

A realização de cálculos termodinâmicos requer o conhecimento das propriedades termodinâmicas básicas dos componentes que formam o explosivo e dos produtos resultantes da detonação. Sanchidrián et al. [31] apresentam as variáveis termodinâmicas fundamentais para o cálculo de um estado de detonação, tais como a energia interna, entalpia, entropia, calor específico, potencial químico, energia livre, entre outros. Informações sobre a energia de formação dos principais ingredientes estão disponíveis na literatura, como *Kohler & Mayer* [32], por exemplo.

Os programas de cálculo termodinâmicos requerem uma rápida solução das equações que constituem o equilíbrio químico do problema. Esta tarefa requer, entre outros parâmetros, informações termodinâmicas, para uma determinada temperatura, de todas as espécies envolvidas no processo de cálculo. Os parâmetros molares principais, como a entalpia, calor específico e entropia, são dados tanto na forma de modelos polinomiais, em função da temperatura, a exemplo das correlações publicadas pela NASA [33], como em tabelas termodinâmicas JANAF [34].

Neste trabalho, optou-se por usar correlações polinomiais de 9-constantes desenvolvidas pela *NASA Glenn Research Center*, o qual mantém um banco de dados com mais de 2000 espécies. Os coeficientes dos

polinômios foram obtidos por ajustes de mínimos quadrados sobre valores experimentais ou calculados através de funções termodinâmicas, tanto para espécies condensadas como gasosas [33, 35].

## 2.3 Equilíbrio químico

O cálculo do equilíbrio químico talvez seja uma das etapas mais importantes no processo de cálculo termodinâmico da combustão de um explosivo [36, 20, 27, 13]. Métodos distintos 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 elevada dimensão – com múltiplos equilíbrios químicos, devido a combinação dos inúmeros 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. [36] desenvolveram uma solução usando a técnica steepest descent. Sanchidrián [20], por sua vez, propôs uma solução aplicando o método dos multiplicadores de Lagrange. Borg et al. [27], em contraste, expôs soluções em base a métodos de máxima pendente e probabilístico. Recentemente, Lopez [13] propôs um método de minimização baseado no gradiente projetado.

No presente trabalho, 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 o sistema se encontra em equilíbrio. Assim, a estratégia se baseia em 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, tem-se que

$$\min_{n_i} G(n_i) \text{ ou } A(n_i) \quad (1)$$

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

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

onde  $b_j$  representa os números de mols 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 da espécie  $i$ .

O método do ponto interior ou da barreira, desenvolvido na década de 1960, é o escolhido para a realização dos cálculos de minimização da energia livre do sistema no presente trabalho. Experimentos numéricos 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 [37], o que parece adequado para o caso do equilíbrio químico de elevadas dimensões. Este método tem sido usado com êxito para a resolução de importantes problemas de otimização não-linear [37].

## 2.4 Equações de estado

No campo descritivo da termodinâmica de materiais energéticos, uma equação de estado deve ser capaz de comportar-se adequadamente em condições de altíssimas pressões e densidades. A capacidade de prever os parâmetros termodinâmicos de um explosivo, em um determinado estado de detonação, assim como a composição de equilíbrio correspondente, é largamente governada pela equação de estado selecionada para descrever os diferentes produtos e fases da detonação [38]. No presente artigo, estudar-se-ão duas equações de estado para descrever os produtos gasosos, a BKW e JCZ, e uma para os condensados.

### 2.4.1 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 inúmeros explosivos [20, 12]. Sua primeira versão data de 1921, introduzida por Becker e desenvolvida anos depois por Kistiakowsky & Wilson [39] e Cowan & Fickett [40]. A forma final da equação de estado BKW é

$$\frac{Pv_g}{RT} = (1 + X e^{\beta X}) \quad (3)$$

onde os parâmetros usados no modelo BKW são  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$ ,  $\theta$ ;  $R$  é a constante universal dos gases,  $P$  é a pressão e  $T$ , a temperatura;  $v_g$  é o volume molar.

O fator de imperfeição BKW vem dada por

$$F = 1 + Xe^{\beta X} \quad (5)$$

onde  $X$  é definido como

$$X = \frac{K}{v_g(T + \theta)^\alpha} \quad (6)$$

onde  $K$  é um covolume, definido como

$$K = \kappa \sum_{i=1} x_i k_i \quad (4)$$

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).

**Tab. 1** – Principais conjuntos de parâmetros para a equação de estado BKW [13].

Parâmetros	$\alpha$	$\beta$	$\theta$	$\kappa$	Referência
BKW-R	0.5	0.18	1850	11.8	[43]
BKW-S'	0.5	0.17	5160	11.85	[44]
BKW-S	0.5	0.298	6620	10.5	[41]
BKW-C	0.5	0.403	5441	10.86	[42]

**Tab. 2** – Covolumes BKW-S

Composto	Estado	Covolume
C	Condensado	250
CH <sub>4</sub>	Gás	493
CO	Gás	614
CO <sub>2</sub>	Gás	663
H	Gás	69
H <sub>2</sub>	Gás	153
H <sub>2</sub> O	Gás	376
NH <sub>3</sub>	Gás	418
NO	Gás	394
NO <sub>2</sub>	Gás	626
N <sub>2</sub>	Gás	376
N <sub>2</sub> O	Gás	812
OH	Gás	372
O <sub>2</sub>	Gás	316

A equação de estado BKW é estritamente empírica. Seus coeficientes ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\kappa$  e  $\theta$ ) e covolumes têm sido alvo de constantes reparametrizações e calibrações (**tabela 1**) com o intuito de se conseguir uma boa aproximação aos valores experimentais das velocidades e pressões de detonação, sendo as últimas constantes publicadas por Hobbs & Baer [41] e Fried & Souers [42], 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 mais ampla base de dados de produtos [13].

O conjunto de parâmetros adotado no presente trabalho é o BKW-S, publicado por Hobbs & Baer [41], que é o mesmo usado pelos códigos termodinâmicos CHEETAH e W-DETCOM [13]. Os covolumes correspondentes a esse jogo de parâmetros podem ser observados na **tabela 2** [44].

#### 2.4.2 Jacobs-Cowperthwaite-Zwisler (JCZ)

A equação de estado JCZ foi apresentada por Cowperthwaite & Zwisler [45] como uma expansão da equação de estado desenvolvida por Jacobs [46, 47], ao introduzir regras de misturas para  $n$  moles de  $s$  espécies de produtos, em uma dada relação termodinâmica entre a pressão, temperatura e volume. A JCZ se baseia na mecânica estatística ao utilizar os potenciais intermoleculares para descrever o comportamento termodinâmico dos produtos resultantes da detonação de materiais energéticos [45].

Quando apropriadamente parametrizada, a equação de estado JCZ oferece uma melhora substancial frente a BKW não somente quanto a capacidade preditiva das pressões e velocidades, mas também da temperatura, composição de equilíbrio e expansões isentrópicas [48]. Neste sentido, um substancial esforço foi dedicado nas últimas quatro décadas ao desenvolvimento das parametrizações mais apropriadas para a JCZ [45, 48, 49, 50, 51, 52]. 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. [53]. 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 [52].

**Tab. 3** – Conjunto de Parâmetros JCZ-S [53]

Composto	Estado	$r^*$	$\epsilon/k$
C	Condensado	3,70	71,4
CH4	Gás	4,23	154
CO	Gás	3,88	98
CO2	Gás	4,22	244
H	Gás	2,00	145
H2	Gás	2,85	38
H2O	Gás	3,06	356
NH3	Gás	3,33	481
NO	Gás	4,15	117
NO2	Gás	4,77	349
N2	Gás	4,00	102
N2O	Gás	4,30	232
OH	Gás	3,29	80
O2	Gás	3,86	125

A definição da equação de estado JCZ, formulada por Cowperthwaite & Zwisler [45], é

$$P = \frac{nRT}{V} G(V, T) + p_o(V) \quad (7)$$

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

$$n = \sum_{i=1}^s n_i \quad (8)$$

onde  $s$  é o número total de espécies gasosas.

Ademais, a JCZ 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, se aproxima a 1 e  $p_o(V)$  a zero. Essas funções dependem do potencial intermolecular, e sua dependência não é trivial [52].

A função  $p_o(V)$ , definida com base na estatística termodinâmica, foi proposta por Jacobs [47] como

$$p_o(V) = -\frac{dE_o}{dV} \quad (9)$$

onde  $E_o$  é o volume potencial, definida como uma função dos componentes adimensionais de repulsão e atração  $\phi_R$  e  $\phi_A$  respectivamente, tal que

$$E_o = \frac{e_o ml}{2(l-m)} (\phi_R - \phi_A) \quad (10)$$

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

As funções de repulsão e atração,  $\phi_R$  e  $\phi_A$ , são definidas, de acordo com Cowperthwaite & Zwisler [45], como

$$\phi_R = \frac{B_l}{l} \exp \left[ l - l \left( \frac{V^*}{V} \right)^{-1/3} \right] \quad (11)$$

$$\phi_A = \frac{B_m}{m} \left( \frac{V^*}{V} \right)^{m/3} \quad (12)$$

onde  $B_l$  e  $B_m$  são as constantes de Madelung para o caso de sistemas cristalinos cúbicos de face centrada. Os valores de  $e_o$  e  $V^*$  são calculados através de regras específicas de misturas de distintas espécies.

A seleção do par de funções que representam os potenciais intermoleculares 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 [54]. A equação de estado JCZ-3, ademais, emprega uma função de repulsão do tipo exponencial 6 (EXP 6).

### 2.4.3 Equação de estado para condensados

Nem todos os produtos resultantes de uma detonação são gasosos. Frequentemente se encontram

produtos condensados em estado líquido e/ou sólido, principalmente quando o explosivo é muito deficitário em oxigênio [13]. Entre os mais comuns, encontram-se o grafite e a alumina. Sanchidrián [20] utiliza uma estratégia em base à aplicação de coeficientes de compressibilidade isotérmica  $x_i$  e dilatação isobárica constantes  $\alpha_p$ , definidas como

$$x_T = -\frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial P} \right)_T \quad (13)$$

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left( \frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \quad (14)$$

para quantificar o efeito dos produtos condensados no processo de detonação. Entretanto, alguns códigos termodinâmicos assumem que os produtos condensados se mantenham incompressíveis durante todo o processo de detonação.

Aplicando o conceito de compressibilidade isotérmica e dilatação isobárica, Sanchidrián [20] define uma equação adequada para contabilizar a variação da densidade (ou volume específico) de acordo com as variações das pressões e temperatura, em um determinado estado de equilíbrio químico do sistema. Esta equação é dada por

$$\rho = \rho_o \frac{1 + \frac{x_i}{2}(P - P_o) - \frac{3}{2}\alpha_p(T - T_o)}{1 - \frac{x_i}{2}(P - P_o) + \frac{3}{2}\alpha_p(T - T_o)} \quad (15)$$

onde  $\rho$  e  $\rho_o$  representam a densidade e densidade inicial; é o subíndice que denota o estado inicial do explosivo.

A equação (15) pode ser usada para estimar o volume total dos produtos condensados, tendo em conta a quantidade em massa de tais produtos. De posse deste valor, o volume total dos produtos de detonação pode ser avaliado e, como consequência, o volume realmente ocupado pelos gases [13].

## 2.5 Estratégia de cálculo

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. A estratégia de cálculo adotada é similar àquelas aplicadas por Mader [12], Sanchidrián [20] e Borg et al. [27]. 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 do explosivo em base a sua formulação química. Em seguida, forma-se um grupo de possíveis produtos de detonação, como consequência da combinação dos elementos químicos presentes na formulação do explosivo, que serão a base da mistura das espécies nos cálculos seguintes.

O processo iterativo se inicia ao assumir uma temperatura  $T$  (normalmente 3000 K) e um volume específico  $v$  iniciais. Logo, calculam-se as funções termodinâmicas fundamentais (energia interna, entalpia, entropia, entre outros) e a pressão,  $P$ , correspondentes a essa temperatura. Com esse conjunto de parâmetros, procede-se ao cálculo do equilíbrio químico através da minimização da energia livre de Gibbs ou Helmholtz. Uma vez em equilíbrio, reavaliam-se um novo volume específico e, conseqüentemente, uma nova pressão. Contudo, os parâmetros termodinâmicos resultantes desta nova composição de equilíbrio,  $n_i$ , não estão necessariamente sobre a curva de Hugoniot, que é a curva que define todos os choques possíveis do material. Assim, a equação da energia

$$E - E_o = \frac{1}{2}(P + P_o)(v_o - v) \quad (16)$$

deve ser resolvida para uma nova temperatura,  $T$ , uma vez que as equações de estado são funções da temperatura. Como consequência, a composição de equilíbrio anterior deixa de ser válida, sendo necessário um novo cálculo da composição de equilíbrio, em um processo iterativo sobre a temperatura, até que se atinja o nível de tolerância desejado.

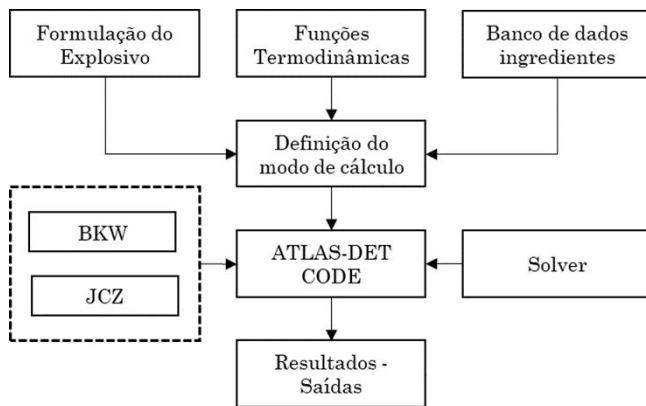


Fig. 1 – Estrutura do código ATLAS-DET.

Concluídas as interações sobre a temperatura, os valores remanescentes do problema cumprem os critérios para estar sobre a curva de 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, o que significa dizer que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{P - P_o}{v - v_o}\right) \quad (17)$$

A equação 17 fornece os mecanismos necessários para que se realizem as interações necessárias sobre o volume específico, de tal modo que se cumpra a condição CJ. Uma vez que o volume específico é recalculado, a temperatura e composição de equilíbrio anterior deixam de ser válidas. Assim, realizam-se novos cálculos do equilíbrio químico, da pressão e da temperatura, iniciando o processo iterativo novamente até que as tolerâncias numéricas sobre a temperatura e o volume específico no plano CJ sejam atingidas.

Concluído o processo iterativo, os valores remanescentes nas variáveis do problema, tais como a pressão, temperatura, volume específico, composição de equilíbrio, entre outros, correspondem ao do estado de detonação Chapman-Jouguet. Finalmente, calculam-se os demais parâmetros que descrevem a detonação, tais como: velocidade de detonação,

$D$ , calor de detonação,  $Q_d$ , calor de explosão,  $Q_v$ , volume de gases, coeficiente adiabático, velocidade de partícula, entre outros.

### 3. Validação e discussão de resultados

Um código termodinâmico de cálculo, denominado ATLAS-DET, foi programado em MATLAB a fim de estudar as propriedades resultantes dos produtos de detonação de explosivos. 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.

Portanto, a fim de validar a correta implementação deste código, e das respectivas equações de estado, distintos explosivos foram selecionados, tais como a nitropenta (PETN), trinitrotolueno (TNT), nitroglicerina (NG) e hexogênio (RDX). Esta seleção permite comparar materiais energéticos com características moleculares e balanços de oxigênio distintos. Os resultados obtidos com o ATLAS-DET foram comparados com resultados provenientes de ensaios experimentais e de outros códigos termodinâmicos, tais como o W-DETCOM, BKW, TIGER, AMRL, ETARC e CHEETAH, entre outros. Os parâmetros mais importantes de um estado de detonação, tais como a pressão de detonação, temperatura e velocidade de detonação, resultantes do estado CJ de detonação, foram avaliados.

#### 3.1 Explosivos CHNO

A validação do código ATLAS-DET foi realizada para um grupo de explosivos considerados ideais, também denominados de altos explosivos. Classificados como explosivos secundários, por requererem 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 e balanço de oxigênio são apresentadas na **tabela 4**. Estes materiais

– normalmente monomoleculares – formam parte de um grupo de substâncias explosivas conhecidas como CHNO.

**Tab. 4 – Formulações de Referência.**

Explosivo	Fórmula Química	Energia de Formação à 298K	Balanco de Oxigênio
RDX	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	417 kJ/kg	-21,608 %
PETN	C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	-1590 kJ/kg	-10,122 %
TNT	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>	-185 kJ/kg	-73,962 %
NG	C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	-1547 kJ/kg	3,523 %

Como se pode observar, procurou-se incluir explosivos fortemente deficitários em oxigênio, uma vez que formam uma grande quantidade de carbono sólido entre os produtos de detonação [13], assim como outros materiais energéticos que apresentam um melhor balanço de oxigênio. Tais valores de balanço de oxigênio, combinadas com distintas densidades, permitem realizar uma justa avaliação do código ATLAS-DET quanto a sua capacidade de descrever as propriedades termodinâmicas de explosivos, para ambas as equações de estado, BKW e JCZ.

### 3.2 Equação de estado BKW

Primeiramente, comparou-se a performance do código ATLAS-DET, para a equação de estado BKW-S, com resultados publicados por distintos autores e códigos termodinâmicos, tais como o W-DETCOM [13], CHEETAH [43], SDA [27], BKW [12] e EXPLO5 [55], juntamente com resultados experimentais [51]. O objetivo é assegurar a correta implementação da equação BKW no código ATLAS-DET. Entretanto, as comparações com os códigos SDA, BKW e EXPLO5 se apresentam a título informativo, pois eles utilizaram distintos conjuntos de parâmetros de calibração. Como consequência, a comparação do código ATLAS-DET, a título de implementação, se realizou somente contra os códigos W-DETCOM e CHEETAH.

**Tab. 5 – Resultados para PETN com BKW**

PETN (g/cm <sup>3</sup> )	ATLAS-DET (BKW-S)			Outros Códigos (BKW)			Ref
	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	
1,76	31,1	8846	4420				
	-8,4%	6,5%	-	33,7 <sup>1</sup>	8270 <sup>1</sup>	-	[51]
	-0,3%	5,6%	0,7%	31,2 <sup>2</sup>	8351 <sup>2</sup>	4387 <sup>2</sup>	[13]
	-0,3%	2,0%	3,2%	31,2 <sup>3</sup>	8670 <sup>3</sup>	4280 <sup>3</sup>	[43]
	-2,3%	4,8%	35,9%	31,8 <sup>5</sup>	8421 <sup>5</sup>	2833 <sup>5</sup>	[12]
1,67	27,7	8488	4486				
	-5,4%	6,3%	-	29,2 <sup>1</sup>	7957 <sup>1</sup>	-	[51]
	-0,7%	5,5%	32,8%	27,9 <sup>4</sup>	8024 <sup>4</sup>	3014 <sup>4</sup>	[27]
	-1,1%	5,1%	32,7%	28 <sup>5</sup>	8056 <sup>5</sup>	3018 <sup>5</sup>	[12]
	9,01	5767	4821				
1,00	25,6%	13,3%	-	6,7 <sup>1</sup>	5000 <sup>1</sup>	-	[51]
	-11,0%	-3,9%	3,8%	10 <sup>3</sup>	5990 <sup>3</sup>	4640 <sup>3</sup>	[43]
	-8,5%	-2,8%	17,9%	9,78 <sup>4</sup>	5929 <sup>4</sup>	3958 <sup>4</sup>	[27]
	-12,1%	-3,1%	17,7%	10,1 <sup>5</sup>	5947 <sup>5</sup>	3970 <sup>5</sup>	[12]
	0,50	4058	4960				
0,50	-1,9%	8,6%	-	2,7 <sup>1</sup>	3711 <sup>1</sup>	-	[51]
	-9,1%	-6,2%	7,3%	2,89 <sup>4</sup>	4308 <sup>4</sup>	4599 <sup>4</sup>	[27]
	-14,3%	-6,3%	9,4%	3,03 <sup>5</sup>	4313 <sup>5</sup>	4493 <sup>5</sup>	[12]

<sup>1</sup> Experimental; <sup>2</sup> W-DETCOM; <sup>3</sup> CHEETAH; <sup>4</sup> SDA; <sup>5</sup> BKW; <sup>6</sup> EXPLO5.

A **tabela 5** apresenta os resultados obtidos para o caso da PETN, para massas específicas que variam entre 0,50 g/cm<sup>3</sup> e 1,76 g/cm<sup>3</sup>. Para altas massas específicas, os resultados entre os códigos foram excelentes, com diferenças na pressão de detonação de apenas -0,3%, quando comparado com os códigos W-DETCOM e CHEETAH a uma massa específica de 1,76 g/cm<sup>3</sup>. A título informativo, a descrição completa dos parâmetros termodinâmicos CJ, incluindo a composição de equilíbrio, resultantes da detonação da PETN a 1,76 g/cm<sup>3</sup>, pode ser observada na **tabela 6**. Por outro lado, ainda que uma maior diferença tenha sido observada para a massa específica de 1,00 g/cm<sup>3</sup>,



com diferenças nas pressões de -11% quando comparadas com o CHEETAH, o resultado obtido com o ATLAS-DET foi o que melhor se aproximou aos valores experimentais.

**Tab. 6** – PETN a uma massa específica de 1,76 g/cm<sup>3</sup>

Código ATLAS-DET	
Cálculo de equilíbrio químico	Ponto interior
Equação de estado	BKW-S
Nome do Explosivo	PETN_1760
Composição da Fórmula do Explosivo	
C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>12</sub>	100 %
Massa específica do Explosivo	1760 kg/m <sup>3</sup>
Energia de Formação à 298K	-1590 kJ/kg
Balanco de Oxigênio	-10,122 %
Número de produtos gasosos	13
Número de produtos condensados	1
ESTADO DE DETONAÇÃO CJ Ideal	
Temperatura	4419,963 K
Pressão	31,1107 GPa
Velocidade de Detonação	8846 m/s
Velocidade de Partícula	1998 m/s
Volume de Gás em condições normais	694,31 L/kg
Volume relativo v/v <sub>0</sub>	0,7741
Coefficiente adiabático	3,4272
Composição dos Produtos de Detonação	
Produto	mol/kg
CH <sub>4</sub>	0,626
CO	0,001
CO <sub>2</sub>	15,189
H	0,000
H <sub>2</sub>	0,003
H <sub>2</sub> O	7,575
NH <sub>3</sub>	2,549
NO	0,001
NO <sub>2</sub>	0,000
N <sub>2</sub>	5,051
N <sub>2</sub> O	0,000
OH	0,002
O <sub>2</sub>	0,000
C_S	0,000
Número de Moles gasosos	30,9958 mol/kg
Outros parâmetros termodinâmicos	
Calor de Detonação	6288,95 kJ/kg
Calor de Explosão	6376,83 kJ/kg
Entropia	6922,65 J/(mol*K)
Energia Livre	-3945,76 kJ/kg

de detonação foram maiores quando comparado com o CHEETAH, tal como se pode apreciar na **tabela 7**, obtendo uma diferença de -7,4% para o caso da massa específica de 1,82 g/cm<sup>3</sup>. Para esta massa específica, a diferença com o W-DETCOM foi menor, obtendo uma pressão -4,5% inferior. Já para uma massa específica de 1,80 g/cm<sup>3</sup>, a diferença observada com o CHEETAH foi de apenas -2,1%. Por outro lado, maiores variações foram observadas para o caso de 1,00 g/cm<sup>3</sup>. Entretanto, o código ATLAS-DET foi o que mais se aproximou ao valor experimental da pressão de detonação à 1,00 g/cm<sup>3</sup>, apresentando uma diferença de 2,2%. As velocidades de detonação apresentaram melhores resultados, com variações entre 1,6% e -8,6% dentre todos os códigos e densidades estudados.

**Tab. 7** – Resultados para RDX com BKW

RDX (g/cm <sup>3</sup> )	ATLAS-DET (BKW-S)			Outros Códigos (BKW)			Ref
	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	
1,82	33,6	9186	4232				
	-4,5%	-4,4%	2,1%	35,1 <sup>2</sup>	9591 <sup>2</sup>	4145 <sup>2</sup>	[13]
	-7,4%	3,3%	-2,2%	36,1 <sup>3</sup>	8885 <sup>3</sup>	4323 <sup>3</sup>	[43]
1,80	32,7	9103	425 <sup>1</sup>				
	-4,3%	3,9%		34,1 <sup>1</sup>	8750 <sup>1</sup>	-	[51]
	-2,1%	1,6%	2,6%	33,4 <sup>3</sup>	8960 <sup>3</sup>	4140 <sup>3</sup>	[43]
	-5,5%	4,3%	39,1 <sup>4</sup>	34,5 <sup>4</sup>	8711 <sup>4</sup>	2588 <sup>4</sup>	[27]
	-6,1%	3,8%	39,1%	34,7 <sup>5</sup>	8754 <sup>5</sup>	2587 <sup>5</sup>	[12]
	-5,5%	2,0%	-2,4%	34,5 <sup>6</sup>	8920 <sup>6</sup>	4354 <sup>6</sup>	[55]
1,00	9,1	5811	4632				
	2,2%	-5,0%	0,7%	8,9 <sup>1</sup>	6100 <sup>1</sup>	4600 <sup>1</sup>	[51]
	-20,9%	-6,9%	3,1%	11,0 <sup>3</sup>	6210 <sup>3</sup>	4490 <sup>3</sup>	[43]
	-18,7%	-5,5%	22,3%	10,8 <sup>5</sup>	6128 <sup>5</sup>	3600 <sup>5</sup>	[12]
	-17,6%	-8,6%	5,2%	10,7 <sup>6</sup>	6310 <sup>6</sup>	4389 <sup>6</sup>	[55]

<sup>1</sup> Experimental; <sup>2</sup> W-DETCOM; <sup>3</sup> CHEETAH; <sup>4</sup> SDA; <sup>5</sup> BKW; <sup>6</sup> EXPLO5.

No caso do RDX, as variações com relação à pressão

**Tab. 8** – Resultados para TNT com BKW

TNT (g/cm <sup>3</sup> )	ATLAS-DET (BKW-S)			Outros Códigos (BKW)			Ref
	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	
1,64	18,1	7355	3724				
	-3,9%	5,8%	-	18,8 <sup>1</sup>	6932 <sup>1</sup>	-	[51]
	-12,2%	2,2%	0,1%	20,3 <sup>3</sup>	7190 <sup>3</sup>	3720 <sup>3</sup>	[43]
	-17,7%	2,5%	24,1%	21,3 <sup>4</sup>	7168 <sup>4</sup>	2825 <sup>4</sup>	[27]
	-17,7%	2,1%	24,0%	21,3 <sup>5</sup>	7197 <sup>5</sup>	2829 <sup>5</sup>	[12]
	-11,6%	2,8%	-0,5%	20,2 <sup>6</sup>	7150 <sup>6</sup>	3744 <sup>6</sup>	[55]
1,45	13,6	6577	3813				
	-5,9%	1,2%	-	14,4 <sup>1</sup>	6500 <sup>1</sup>	-	[51]
	-12,5%	1,0%	-	15,3 <sup>3</sup>	6510 <sup>3</sup>	-	[43]
1,00	5,9	4823	3930				
	-13,6%	-3,7%	13,5%	6,7 <sup>1</sup>	5000 <sup>1</sup>	3400 <sup>1</sup>	[51]
	-30,5%	-8,0%	4,6%	7,7 <sup>3</sup>	5210 <sup>3</sup>	3750 <sup>3</sup>	[43]
	-22,0%	-8,2%	9,7%	7,2 <sup>6</sup>	5220 <sup>6</sup>	3550 <sup>6</sup>	[55]

<sup>1</sup> Experimental; <sup>2</sup> W-DETCOM; <sup>3</sup> CHEETAH; <sup>4</sup> SDA; <sup>5</sup> BKW; <sup>6</sup> EXPLO<sup>5</sup>.

A **tabela 8** reúne os resultados obtidos para o caso do TNT. Observam-se pressões sistematicamente mais baixas quando comparadas com o CHEETAH, onde as diferenças chegaram a -12,2% e -12,5% para altas massas específicas, e 30,5% para 1,0 g/cm<sup>3</sup>. Entretanto, a diferença com relação à pressão de detonação experimental foi de apenas -3,9%. Quando comparadas as velocidades de detonação oriundas do CHEETAH, observam-se diferenças de 2,2% e 1,0% para as massas específicas de 1,65 g/cm<sup>3</sup> e 1,45 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. A velocidade de detonação experimental, a uma massa específica de 1,0 g/cm<sup>3</sup>, é mais próxima ao valor calculado pelo código ATLAS-DET, com uma diferença de -3,7%.

As pressões de detonação calculadas para a NG apresentaram excelentes concordâncias entre os distintos códigos avaliados. As diferenças, para uma massa específica de 1,60 g/cm<sup>3</sup>, entre o ATLAS-DET e o CHEETAH foram de -0,4% enquanto para a velocidade de detonação foi de apenas 1,6% (**tabela 9**).

**Tab. 9** – Resultados para NG com BKW

NG (g/cm <sup>3</sup> )	ATLAS-DET (BKW-S)			Outros Códigos (BKW)			Ref
	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	
1,60	24,9	8140	4682				
	-1,6%	5,4%	9,0%	25,3 <sup>1</sup>	7700 <sup>1</sup>	4260 <sup>1</sup>	[51]
	-0,4%	1,6%	2,8%	25 <sup>3</sup>	8010 <sup>3</sup>	4550 <sup>3</sup>	[43]
	1,2%	5,4%	31,3%	24,6 <sup>5</sup>	7700 <sup>5</sup>	3216 <sup>5</sup>	[12]
	4,4%	4,5%	1,8%	23,8 <sup>6</sup>	7770 <sup>6</sup>	4596 <sup>6</sup>	[55]

<sup>1</sup> Experimental; <sup>2</sup> W-DETCOM; <sup>3</sup> CHEETAH; <sup>4</sup> SDA; <sup>5</sup> BKW; <sup>6</sup> EXPLO<sup>5</sup>.

### 3.3 Equação de estado JCZ

Uma segunda fase de validação foi realizada a fim de verificar a capacidade preditiva da equação de estado JCZ-S. As **tabelas 10 a 13** apresentam os resultados comparativos entre o código ATLAS-DET e outras referências. Como se pode observar, existe uma variabilidade considerável nos resultados apresentados entre os diversos códigos e autores estudados. Essas diferenças se devem provavelmente às diferentes estratégias de cálculo, distintos parâmetros e forças intermoleculares, assim como distintos métodos de cálculo da composição de equilíbrio. Por exemplo, o rango de variação observado entre todos os autores estudados, com relação à pressão de detonação do RDX, a uma massa específica de 1,80 g/cm<sup>3</sup>, foi de até 12,7%, com variações de 30,8 GPa a 34,7 GPa, enquanto para a PETN, a diferença foi da ordem de 17,9%, variando de 28 GPa a 33 GPa, para uma massa específica de 1,77 g/cm<sup>3</sup>. Estas diferenças evidenciam a variabilidade existente quanto à quantificação das propriedades termodinâmicas de explosivos com o uso da equação de estado JCZ.

Entretanto, os resultados alcançados no presente trabalho se aproximaram razoavelmente bem dos valores experimentais do RDX e da PETN, tal como podem ser observadas nas **tabelas 10 e 11**, respectivamente. O erro obtido no cálculo da pressão de detonação para o RDX foi de -1,2% enquanto para a PETN foi de -7,6%, para massas específicas de 1,80 g/cm<sup>3</sup> e 1,77 g/cm<sup>3</sup>, respectivamente. Por outro lado, para essas mesmas densidades, as velocidades de

detonação calculadas para o RDX foram ligeiramente superiores a todas as demais referências, com um erro de 4,1% frente ao valor experimental, enquanto para a PETN, o erro foi de apenas 1,9%.

**Tab. 10** – Resultados para RDX com JCZ

RDX (g/cm <sup>3</sup> )	ATLAS-DET (JCZS)			Outros Códigos (JCZ)			Ref.
	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	
1,80	33,7	9109	4153				
	-1,2%	4,1%	-	34,1 <sup>1</sup>	8750 <sup>1</sup>	-	[51]
	8,4%	4,2%	0,2%	31,1	874 <sup>1</sup>	414 <sup>3</sup>	[27]
	-2,9%	3,7%	-	34,7	878 <sup>0</sup>	-	[51]
	4,7%	3,4%	3,5%	32,2	880 <sup>0</sup>	401 <sup>2</sup>	[56]
	-1,7%	3,4%	-	34,3	881 <sup>3</sup>	-	[57]
	9,4%	5,1%	-	30,8	867 <sup>0</sup>	-	[58]
1,00	0,6%	1,9%	3,1%	33,5	8940	4028	[59]
	10,6	6007	4510				
	19,1%	-1,5%	-2,0	8,91	6100 <sup>1</sup>	4600 <sup>1</sup>	[51]
	6,0%	-0,2%	3,9%	10,0	602 <sup>0</sup>	433 <sup>0</sup>	[51]
1 Experimental.							

**Tab. 11** – Resultados para PETN com JCZ

PETN (g/cm <sup>3</sup> )	ATLAS-DET (JCZS)			Outros Códigos (JCZ)			Ref.
	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	
1,77	30,5	8561	4416				
	-7,6%	1,9%	-	33,0 <sup>1</sup>	8405 <sup>1</sup>	-	[51]
	8,5%	4,1%	-4,3%	28,1	8220	461 <sup>3</sup>	[27]
	5,8%	4,3%	4,2%	28,8	8210	423 <sup>7</sup>	[41]
	8,9%	4,4%	-	28,0	8200	-	[58]
1,60	7,3%	3,4%	2,2%	28,4	8280	4319	[59]
	24,8	7882	4521				
	-6,8%	1,7%	2,7%	26,6 <sup>1</sup>	7750 <sup>1</sup>	4400	[51]
	5,9%	1,7%	3,3%	23,4	7750	437 <sup>8</sup>	[51]
1,00	8,9	5543	4719				
	33,1%	10,9%	-	6,7 <sup>1</sup>	5000 <sup>1</sup>	-	[51]
	7,5%	0,1%	-5,1%	8,3	553 <sup>0</sup>	497 <sup>4</sup>	[62]
	27,4%	9,5%	-	7,0	5060	-	[51]
	0,2%	-3,6%	-	8,9	5750	-	[58]

No caso da NG, que apresenta um balanço de oxigênio positivo, a diferença entre a pressão de detonação calculada neste trabalho e seu valor experimental foi de -6,4%, enquanto para a velocidade de detonação foi de apenas -0,4%. Os resultados comparativos aos demais códigos e autores podem ser apreciados na **tabela 12**. O TNT, por outro lado, produz uma grande quantidade de carbono sólido, devido ao seu grande déficit de oxigênio, expondo a importância de tratar os produtos condensados com equações de estado apropriadas. As diferenças para massas específicas de 1,64 g/cm<sup>3</sup> e 1,00 g/cm<sup>3</sup>, entre os valores experimentais e calculados, no que se refere à pressão de detonação, foram de -15,4% e -0,1%, enquanto para as velocidades de detonação foram de 2,7% e -0,4% respectivamente.

Análises similares podem ser realizadas para as demais massas específicas e explosivos. Entretanto, as diferenças entre as temperaturas, velocidades e pressões de detonação, obtidas com o código ATLAS-DET, variam dentro da faixa de comportamento encontrados por outros autores. Ainda que não existam muitos dados experimentais disponíveis para a temperatura de detonação, os resultados obtidos neste trabalho apresentam uma razoável correlação com aqueles obtidos por outros códigos e autores.

**Tab. 12** – Resultados para NG com JCZ

NG (g/cm <sup>3</sup> )	ATLAS-DET (JCZS)			Outros Códigos (JCZ)			Ref.
	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	
1,60	23,7	7670	4665				
	-6,4%	-0,4%	9,5%	25,31	77001	42601	[51]
	3,0%	-0,6%	-5,3%	23,0	7715	4927	[27]
	7,2%	0,4%	2,0%	22,1	7640	4575	[51]
	9,2%	1,8%	4,9%	21,7	7535	4445	[60]
1,59	2,1%	-0,3%	2,2%	23,2	7690	4563	[59]
	23,4	7627	4671				
	9,1%	1,7%	4,4%	21,4	7500	4476	[63]

1 Experimental.

Tab. 13 – Resultados para TNT com JCZ

TNT (g/cm <sup>3</sup> )	ATLAS-DET (JCZS)			Outros Códigos (JCZ)			Ref.
	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	P (GPa)	D (m/s)	T (K)	
1,64	17,8	7114	3709				
	-15,4%	2,7%	-	21,0 <sup>1</sup>	6930 <sup>1</sup>	-	[51]
	0,9%	4,8%	-2,4%	17,6	6786	3799	[27]
	-8,9%	1,2%	-	19,5	7030	-	[51]
	-4,0%	4,1%	5,2%	18,5	6833	3525	[63]
	-1,9%	4,8%	5,9%	18,1	6790	3501	[41]
	-6,5%	2,9%	1,7%	19,0	6912	3647	[60]
	0,3%	2,9%	0,5%	17,7	6911	3692	[61]
	-5,5%	3,0%	-	18,8	6910	-	[58]
	-4,0%	4,2%	0,3%	18,5	6830	3699	[59]
1,00	6,7	4980	3490				
	-0,1%	-0,4%	2,7%	6,71	50001	34001	[51]
	-4,4%	-1,6%	7,9%	7,0	5060	3235	[51]

1 Experimental.

### 3.4 Comparação entre as equações de estado BKW e JCZ para o caso da PETN

Os resultados obtidos com o ATLAS-DET, usando ambas as equações de estados, BKW-S e JCZ-S, juntamente com dados experimentais [64, 60] da PETN, são apresentados na **figura 2**. Comparativamente, a curva  $\rho_o - D$  obtida com a JCZ-S é mais precisa que aquela obtida através da BKW-S, que por sua vez tende a sobrestimar a velocidade de detonação,  $D$ , sistematicamente. Por outro lado, as pressões de detonação estimadas por ambas as equações de estado na faixa central de massas específicas estão bem próximas aos valores experimentais enquanto ambas subestimam as pressões para massas específicas superiores a 1,50 g/cm<sup>3</sup>. Outrossim, a BKW-S tende a apresentar um melhor comportamento em rangos de baixas densidades, como mostra a curva  $\rho_o - P$ .

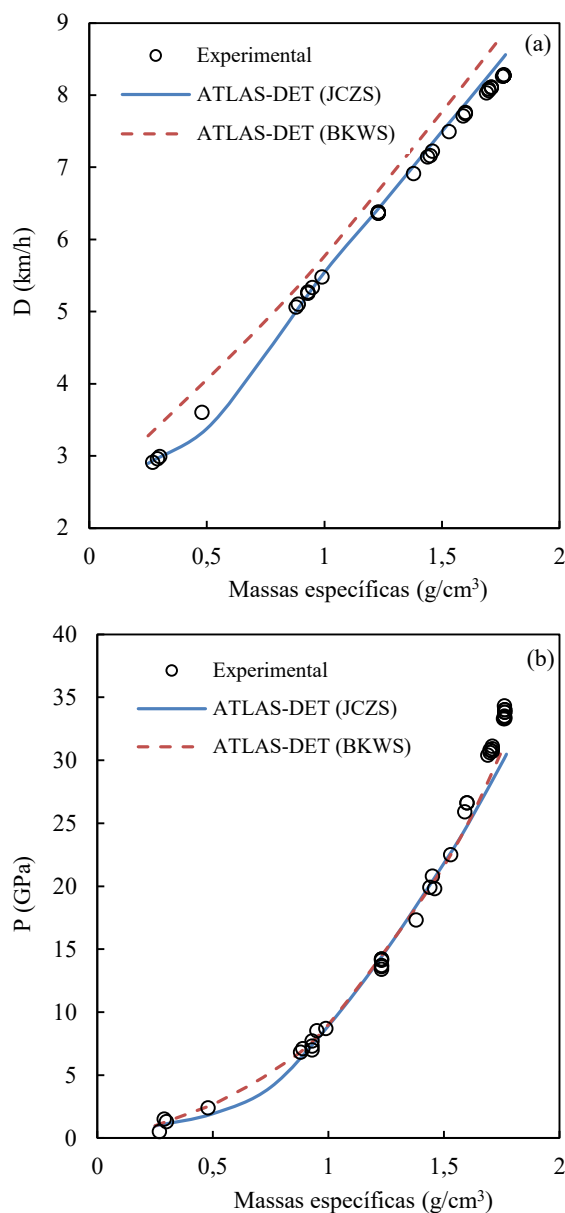


Fig. 2 – Velocidades (a) e Pressões (b) de detonação Chapman-Jouguet experimentais [64, 60] e calculadas (BKWS e JCZS) com ATLAS-DET para a PETN.

## 5. Conclusões

O código ATLAS-DET incorpora um método de cálculo termodinâmico ideal do estado de detonação Chapman-Jouguet, especificamente para as equações de estado BKW e JCZ. Baseando-se nos trabalhos

desenvolvidos por Mader [12], Sanchidrián [20], Lopez [13] e Borg et al. [27], 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 uma ampla faixa de explosivos, tais como o RDX, PETN, TNT e NG.

Em geral, as diferenças observadas entre os parâmetros termodinâmicos que descrevem o estado de detonação CJ foram provavelmente devidos às diferenças entre funções termodinâmicas fundamentais, estratégia de cálculo e o método de minimização não-linear adotado. Entretanto, pôde-se concluir que o código ATLAS-DET é equivalente ao W-DETCOM devido as semelhanças na estrutura de cálculo e estratégias de quantificação termodinâmica adotadas, ainda que existam diferenças quanto à algumas equações de estado e métodos numéricos adotados. Por outro lado, códigos termodinâmicos como o CHEETAH ou IDeX, por exemplo, ainda

detém uma certa superioridade frente aos demais códigos, por contar com equações de estado mais robustas, e como consequência, a obtenção de resultados mais consistentes.

No entanto, o método de otimização empregado para o cálculo do equilíbrio químico no código ATLAS-DET mostrou-se especialmente sensível à solução inicial adotada. Neste sentido, um estudo mais detalhado quanto à seleção da solução inicial deverá ser empreendido, 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) e a THEOSTAR, fundamentadas na estatística mecânica, baseada em esferas pesadas ou variacionais, que 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.

## Referências Bibliográficas

- [1] Berthelot, M.; Vieille, P.; On the velocity of detonation of explosives processes in gases; C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., 1881, 93, 18.
- [2] Berthelot, M.; Vieille, P.; On Explosives Waves; C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., 1882, 94, 129.
- [3] Mallard, E.; Le Chatelier, H.; On the Propagation Velocity of Burning in Gaseous Explosive Mixtures; C.R. Hbd. Seances Acad. Sci., 1881, 93, 145.
- [4] Chapman, D. L.; On the Rate of Explosive in Gases; Philos. Mag., 1899, 47, 90.
- [5] Jouguet, E.; On the Propagation of Chemical Reactions in Gases; J. de Mathematiques Pures et Appliquees, 1905, 1, 347.
- [6] Jouguet, E.; Mecanique des Explosifs; Paris: Octave Doin et Fils, 1917.
- [7] Zeldovich, Y. B.; On the Theory of the Propagation of Detonation in Gaseous Systems; Zh. Eksp. Teor. Fiz., 1940, 10, 542.
- [8] Von Neumann, J.; Theory of Detonation Waves; John von Neumann, Collected Works. Vol. 6, ed. A. J. Toud. New York: Macmillan, 1942.
- [9] Doering, W.; On Detonation Processes in Gases; Ann. Phys., 1943, 43, 421.
- [10] Braithwaite, M.; Ideal detonation reaction concepts for blasting engineers; Proceedings of the 10th International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting (FRAGBLAST 10), India, 2013.
- [11] Levine, H. B.; Sharples, R. E.; Operator's Manual for Ruby; Lawrence Radiation Laboratory. Livermore, California, 1962.
- [12] Mader, C. L.; Numerical Modeling of Explosives and Propellants; Second Edition, CRC Press: Boca Raton, Florida, 2005.
- [13] Lopez, L. M.; Evaluación de la Energía de los Explosivos Mediante Modelos Termodinámicos de Detonación; Tese de Doutorado, Universidad politécnica de Madrid, Espanha, 2003.
- [14] Cowperthwaite, M.; Zwisler, W. H.; "Tiger Computer Program Documentation", Standford Research Institute

- publication nºZ106, Menlo Park, California, 1973.
- [15] BAI; TIGERWIN: Tiger for Windows Version 4.0. Instalation & User's Guide; Blasting Analysis International, Inc, Allentown, Pennsylvania, USA, 1996.
- [16] Souers, P.; Kury, J.; Comparison of Cylinder Data and Code Calculations for Homogeneous Explosives; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1993, 18, 175.
- [17] Fried, L.; Howard, W.; Souers, P.; Cheetha 2.0 User's Manual; Lawrence Livermore National Laboratory, Livermore, California, 1998.
- [18] Souers, P.; Forbes, J.; Fried, L.; Howard, W.; Anderson, S.; Dawson, S.; Vitello, P.; Garza, R.; Detonation energies from the cylinder test and cheetah V3.0; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2001, 26, 180.
- [19] Lu, J. P.; Evaluation of the Thermocchemical Code Cheetah 2.0 for Modelling Explosives Performance; Technical Report DSTO-TR-1199. Defence Science and Technology Organisation, Weapons System Division, Edinburgh, Australia, 2001.
- [20] Sanchidrián, J. A.; Desarrollo de un Método para el Cálculo de las Características de los Explosivos; Tese de Doutorado, Universidad Politécnica de Madrid, Espanha, 1986.
- [21] Sanchidrián, J. A.; López, J.; DETCOM: Código para el cálculo de características de explosivos y propulsantes. Manual de usuario; UEE-Dirección de Investigación y Desarrollo, Unión Española de Explosivos, 1992.
- [22] Freedman, E.; Blake - A Thermodynamics Code Based on Tiger: Users' Guide and Manual; Technical report ARBRL-TR-02411, Ballistic Research Laboratory, Maryland, 1982.
- [23] UNE; Cálculo de las principales características teóricas de los explosivos; Norma UNE 31 002 94, 1994.
- [24] Clark, G.; Industrial High Explosives: Composition and Calculations for Engineers; Colorado School of Mines Quarterly, Jan, 1-47, 1980.
- [25] Sućeska, M.; EXPLO5 – Computer Program for Calculation of Detonation Parameters; Proceedings of the 32nd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 2001.
- [26] Cunningham, C.; Operational handbook for the Vixen-n: using Vixen-non-ideal detonation code; Internal Report, African Explosives Limited, South Africa, 2003.
- [27] Borg, R. A. J.; Kemister, G.; Jones, D. A.; Chemical Equilibrium Calculations for Detonation Products; Department of Defence. DSTO. Aeronautical and Maritime Research Laboratory. AUS, 1995.
- [28] Sanchidrián, J. A.; López, L. M.; Calculation of the Energy of Explosives with a Partial Reaction Model. Comparison with Cylinder Test Data; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2006, 31, 25.
- [29] Sanchidrián, J. A.; Muñiz, E.; Curso de Tecnología de Explosivos; Ed. Fundación Gómez Pardo: Madrid, 2000.
- [30] Davis, W.; Shock Waves; Rarefaction Waves; Equation of State; Explosive Effects and Applications; Zucas & Walters, eds., Springer, New York, 1997. ch 3.
- [31] Sanchidrián, J. A.; Mencacci, S.; Fiederling; Verbeek, H. N.; A Comparison of methods for thermodynamic calculation of explosives used in Europe; Explosives & Blasting Technique, Balkema, Rotterdam, 2000.
- [32] Köhler, J.; Meyer, R.; Explosives; Edition 4. Publisher VCH. University of California, 1993.
- [33] Zehe, M. J.; Gordon, S.; McBride, B. J.; CAP: A Computer Code for Generating Tabular Thermodynamic Functions from NASA Lewis Coefficients; NASA/TP—2001-210959/REV1, 2002.
- [34] Stull, R. D.; Prophet, H.; JANAF Thermochemical Tables; 2nd ed. Washington: National Bureau of Standards, 1971.
- [35] McBride, B. J.; Gordon, S.; Computer Program for Calculating and Fitting Thermodynamic Functions; NASA RP—1271, 1992.
- [36] White, W. B.; Johnson, S. M.; Dantzing, G. B.; Chemical Equilibrium in Complex Mixtures; The Rand Corporation. Santa Monica, California. USA, 1956.
- [37] Nocedal, J.; Wright, S. J.; Numerical Optimization; Springer Science & Business Media – Mathematics: New York, 2006.
- [38] Braithwaite, M.; Byers Brown, W.; Minchinton, A.; The use of ideal detonation computer codes in blast modelling; Proceedings of the 5<sup>th</sup> International Symposium on Rock Fragmentation by Blasting (FRAGBLAST 5), Montreal, 1996.
- [39] Kistiakowski, G. B.; Wilson, E. B.; Report on the Prediction of Detonation Velocity of Solid Explosives; Office of Sci Res and Dev Rep # OSRD-69, 1941.
- [40] Cowan, R. D.; Fickett, W.; Calculation of the Detonation Properties of Solid Explosives with the Kistiakowsky-Wilson Equation of State; J. Chem. Phys., 1956, 24, 932.
- [41] Finger, M.; Lee, E. H. F.; Hayes, B.; Horning, H.; Mcguire, R.; Kahara, M.; Guidry, M.; The Effect of Elemental

- Composition on the Detonation Behavior of Explosives; Proceedings of the Sixth Symposium (International) on Detonation, Coronado, USA, 1976.
- [42] Hobbs, M. L.; Baer, M. R.; Nonideal Thermoequilibrium Calculations Using a Large Product Species Data Base; Sandia Report SAND92-0482, Sandia National Laboratories, Albuquerque, 1992.
- [43] Hobbs, M. L.; Baer, M. R.; Calibration of the BKW-EOS with a Large Product Species Data Base, Measured CJ Properties; Proceedings of the 10th International Detonation Symposium, Boston, 1993.
- [44] Fried, L.; Souers, P.; BKWC: An Empirical BKW Parametrization Based on Cylinder Test Data; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1996, 21, 215.
- [45] Cowperthwaite, M.; Zwisler, W. H.; The JCZ Equations of State for Detonation Products and their Incorporation into the TIGER Code; Proceedings of the 6th Symposium (International) on Detonation, White Oak, USA, 1976.
- [46] Jacobs, S. J.; On the Equation of State of Compressed Liquids and Solids; NOL Tech. Rept. NOLTR-68-214, 1963.
- [47] Jacobs, S. J.; On the Equation of State for Detonation Products at High Density; Proceedings of the 12th Symposium (International) on Combustion, Maryland, USA, 1969.
- [48] Guidry, M. R.; McGuire, R. R.; Lee, E. L.; Parametrization of the BKW and JCZ Equations of State for Explosives; FJSRL Technical Report 78-003. Frank J. Seiler Research Laboratory, 1978.
- [49] Stiel, L. I.; Gold, V. M.; Baker, E. L.; Analysis of Hugoniot and Detonation Properties of Explosives with JCZ3 Equation of State; Proceedings of the 10th International Detonation Symposia. Massachusetts, USA, 1993.
- [50] Stiel, L. I.; Rotondi, P.; Baker, E. L.; Optimization of parameters for JCZ3 equation of state; Proceedings of the AIP Conference 370, Washington, USA, 1996.
- [51] McGee, B. C.; Hobbs, M. L.; Baer, M. R.; Exponential 6 Parameterization for the JCZ3-EOS; SANDIA REPORT - SAND98-1191, 1998.
- [52] Hobbs, M. L.; Brundage, A. L.; Yarrington, C. D.; JCZS2i: An Improved JCZ Database for EOS Calculations at High Temperature and Pressure; SAND2014-15321C, 2014.
- [53] Hobbs, M. L.; Baer, M. R.; McGee, B. C.; Extension of the JCZ Product Species Database; SAND-97-1938C. CONF-980803, 1998.
- [54] Wang, S. Y.; Barry Butler, P.; Krier, H.; Non-Ideal Equation of State for Combusting and Detonation Explosives; Pro. Energy Combust., 1985, 11, 311.
- [55] Sućeska, M.; Calculation of Detonation Parameters by EXPLO5 Computer Program; Materials Science Forum, 2004, 465-466, 325.
- [56] Cowperthwaite, M.; Personal communication with Borg et al. 1995; 1995.
- [57] Chirat, R.; Pittion-Rossillon, G.; Detonation Properties of Condensed Explosives calculated with an Equation of State based on Intermolecular Potentials; UCRL-51319, 1974.
- [58] Hardesty, D.; Kennedy, J. E.; Thermochemical Estimation of Explosive Energy Output; Combustion and Flame, 1977, 28, 45.
- [59] Hoseinian, A.; Mazaheri, K.; Determination the CJ parameters using JCZ3 Equation of State; Journal of Energetic Material, 2012, 6, 45.
- [60] Chirat, R.; Pittion-Rossillon, G.; A new equation of state for detonation products; J. Chem. Phys. 1981, 74, 15.
- [61] Feng, K. K.; Chung, W. K.; Lu, B. Y.; Calculation of Detonation Products by means of the CS Hard-Sphere Equation of State; Proceedings of the 8th Symposium (International) on Detonation, Albuquerque, USA, 1985.
- [62] Persson, P.; Holmberg, R.; Lee, J.; Rock Blasting and Explosives Engineering; CRC Press: Boca Raton, 1994.
- [63] Sentman, L. H.; Strehlow, R. A.; Haeffele, B.; Eckstein, A.; Development of a Single Species Equation of State for Detonation Products suitable for Hydrocode Calculations; Proceedings of the 7th Symposium (International) on Detonation, Annapolis, USA, 1981.
- [64] Hornig, H. C.; Lee, E. L.; Finger, M.; Kurrie, J. E.; Equation of State of Detonation Products; Proceeding of the 5th International Symposium on Detonation, Washington, USA, 1970.