



FCTUC FACULDADE DE CIÊNCIAS  
E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE DE COIMBRA

DEPARTAMENTO DE  
ENGENHARIA MECÂNICA

## **Caracterização e qualificação de partículas de óxidos metálicos obtidas por detonação**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia  
Mecânica na Especialidade de Energia e Ambiente

**Autor**

**João Manuel Nunes Ornelas**

**Orientador**

**Prof. Doutor José Leandro Simões de Andrade Campos**

**Júri**

**Presidente** Professor Doutor Ricardo António Lopes Mendes  
Professor Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Vogais** Professor Doutor José Carlos Miranda Góis  
Investigador Auxiliar da Universidade de Coimbra

**Orientador** Professor Doutor José Leandro Simões de Andrade  
**Campos**  
Professor Associado da Universidade de Coimbra

---

**Coimbra, 8, Setembro, 2014**



## **Agradecimentos**

Ao professor doutor José Campos no apoio disponibilizado e no ensino transmitido.

A doutora Joana nos testes e João Pimenta pela disponibilidade durante os testes.

A família e aos amigos pelo apoio condicional em especial aos meus pais



## Resumo

O objectivo deste trabalho é a formação de nanopartículas de óxidos metálicos por detonação. Foram estudadas, como caso demonstrativo, a alumina, a magnesia, a titania e a zirconia. Foram também estudadas duas espinelas de formação com base na alumina. A previsão dos produtos da detonação foi efectuada com o programa THOR.

Na formação de partículas por detonação surgem impurezas, fundamentalmente originadas pela grande concentração de carbono nos produtos da detonação. Foi estudado, como caso demonstrativo, a purificação da zirconia com o recurso à "lavagem" com uma solução aquosa de ácido nítrico. O melhor resultado foi obtido com um tempo de permanência de vinte minutos. Este processo leva uma desagregação das partículas com a consequente eliminação de grande parte dos resíduos de carbono (detectável pela cor da solução aquosa de ácido nítrico). As amostras recolhidas no teste de purificação foram analisadas ao microscópico óptico e electrónico SEM, para uma caracterização granulométrica

**Palavras-chave:** Detonação, Alumina, Magnesia, Titania Espinela Zirconia, Aplicações das nano partículas, Purificação].



## Abstract

The objective of this work is the formation of nanoparticles of metal oxides detonation. Were investigated as demonstrative case, alumina, magnesia, titania and zirconia to. We also studied two spinels training based on alumina. The prediction of the detonation products was performed with the THOR program.

In the formation of particles by detonation impurities, mainly caused by the high concentration of carbon in the detonation products arise. Purification of zirconia with the use of "washing" with an aqueous solution of nitric acid was studied as demonstrative case.'s Best result was obtained with a dwell time of twenty minutes. This process takes a breakdown of the particles with the consequent eliminating much waste of carbon (detectable by the color of the aqueous solution of nitric acid). samples collected during the purification test were analyzed by optical and electronic microscopy SEM. for texture characterization

**Keywords** Detonation, Alumina, Magnesia, Titania Zirconia Spinel, Applications of nano particles, Purification.





## Índice

Índice de Figuras .....	xi
Índice de Tabelas .....	xv
1. Introdução .....	1
1.1. Resenha histórica da Teoria da detonação .....	2
1.2. Resenha bibliográfica da produção, e aplicações de quatro óxidos metálicos .....	4
1.2.1. Alumina .....	4
1.2.1. Magnesia .....	8
1.2.2. Titania .....	11
1.2.3. Zirconia .....	14
1.2.4. Espinela .....	18
2. Estudo bibliográfico .....	23
2.1. Teórica básica detonação .....	23
2.1.1. Equações Básicas .....	23
2.1.2. Linha de Rayleigh e curva de Hugoniot .....	26
2.1.3. Detonação (CHAPMAN - Jouguet) .....	31
2.2. Exemplo de formação de óxidos metálicos por detonação .....	33
2.2.1. Exemplo demonstrativo simplificado .....	34
2.2.2. Cálculo simplificado dos parâmetros de detonação .....	35
2.2.3. Paramentos termodinâmicos .....	36
2.2.4. Cálculo da pressão de detonação .....	38
2.2.5. Cálculo da temperatura da detonação e do volume específico .....	38
2.2.6. Cálculo do Volume Específico .....	39
2.2.7. Conclusão da previsão das nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	40
3. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor .....	41
3.1. Cálculos do THOR .....	41
3.1.1. Equações gerais .....	41
3.1.2. Equação térmica de Estado H <sub>L</sub> .....	44
3.1.3. Equação energética do estado .....	46
3.1.4. Combustão Isobárica e Isocórica Adiabática e Condições CJ de detonação .....	47
3.2. Selecção de constantes .....	48
3.3. Exemplo prático de cálculos de previsão dos produtos da detonação de explosivos de emulsão de nitrato de amónio com metais ou com precursores metálicos .....	49
3.3.1. Produtos previstos por detonação de metal / emulsão explosiva (composição simplificado) .....	52
3.3.2. Alumina, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	52
3.3.3. Magnésia, MgO .....	54
3.3.4. Titania-TiO <sub>2</sub> .....	55
3.3.5. Zirconia ZrO <sub>2</sub> .....	56
3.3.6. Espinela MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> .....	57
4. Purificação e qualificação de um oxido metálico – caso da zirconia .....	59
4.1. Processo-Limpeza .....	59

4.2.	Técnica de limpeza e desagregação produtos detonados .....	59
4.3.	Montagem.....	60
4.4.	Protocolo para limpeza de partículas cerâmicas com ácido nítrico (10%).....	61
4.4.1.	Material .....	61
4.4.2.	Protocolo para limpeza do Pó.....	61
4.4.3.	Procedimento para a recolha e secagem do pó:.....	62
4.4.4.	Primeiro teste, limpeza com ácido a nítrico 10 % agitação. ....	62
4.4.5.	Segundo teste, Limpeza adição água e decantação .....	71
4.4.6.	Terceiro teste Filtragem e adição água e decantação .....	74
4.4.7.	Quarto teste decantação final, águas incolores e filtração .....	79
4.5.	Sistematização dos resultados .....	87
4.6.	Conclusões do processo.....	89
5.	Conclusões .....	92
6.	Bibliografia.....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Modelo de Chapman Jouguet uma dimensão modelo (Campos, et al., 2008).....	2
Figura 1.2 Comportamento convencional dos materiais sob altos níveis de estresse (Campos, et al., 2008). .....	3
Figura 1.3 Modelo ZND básico físico da detonação (Campos, et al., 2008). .....	4
Figura 1.4 Estrutura cristalina da alumina (Moraes, 2004), pág. 45. ....	7
Figura 1.5 O arranjo de íons de magnésio e oxigênio em magnésia (MgO); um exemplo da estrutura de cristal de sal de rocha (Anon., 1997). .....	9
Figura 1.6 Estrutura cristalina da titania (J. FeltrinI, et al., Oct./Dec. 2013). .....	13
Figura 1.7 Estrutura cristalina, da zirconia (Cooper, et al., s.d.).....	15
Figura 1.8 Diagrama de formação de silicatos de zirconia (Cooper, et al., s.d.).....	18
Figura 1.10 Diagrama de equilíbrio para o sistema MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Anon., s.d.).....	19
Figura 1.10. Estrutura esquemática de espinélio, a) redes unitárias b) subredes estrutura espinélio (Anon., s.d.). .....	20
Figura 1.11. Estrutura cristalina da espinela MgO - Al <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (D. Riekstina, s.d.).....	21
Figura 1.1 Sistema de conservação de massa, momento, energia da detonação. ....	24
Figura 1.2 Domínios de soluções de detonação e deflagração do plano p - v (LEE, 2008), pag 29. ....	26
Figura 1.3 A linha de Rayleigh e a curva Hugoniot (LEE, 2008), pág 31. ....	28
Figura 1.4 A tangência ou soluções CJ (LEE, 2008), pág 33.....	31
Figura 4.1 Estrutura do THOR (Campos, et al., 2008).....	43
Figura 3.2 A concentração de produtos de detonação, como uma função da concentração de alumínio no reagentes (Campos, et al., 2008). ....	53
Figura 3.3 alumina recolhida, através de experiências, com sua distribuição de tamanho granulométrico (Campos, et al., 2008). .....	54
Figura 3.4 magnésia recolhida, a partir de experiências, com sua distribuição de tamanho granulométrica (Campos, et al., 2008). ....	55
Figura 3.5 Titania recolhida, a partir de experiências, com sua distribuição de tamanho granulométrico (Campos, et al., 2008).....	56
Figura 3.6 zirconia recolhida, a partir de experiências, com sua distribuição de tamanho granulométrica (Campos, et al., 2008). ....	57
Figura 3.7 MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> espinélio recolhida a partir de experimentos, com o seu tamanho distribuição granulométrica (Campos, et al., 2008). ....	58
Figura 4.1. Amostra 0, óptico, 1º teste. ....	60

Figura 4.2. Amostra 0, óptico, 1º teste. ....	61
Figura 4.3. Amostra 0, óptico, 1º teste. ....	63
Figura 4.4. Amostra 0, óptico, 1º teste. ....	63
Figura 4.5. Amostra 0, 1º teste -3500 x, SEM.....	64
Figura 4.6. Amostra 0, 1º teste- 10000 x, SEM.....	64
Figura 4.7. Amostra 0, 1º teste- 15000 x, SEM.....	65
Figura 4.8. Amostra 0, 1º teste- 20000 x, SEM.....	65
Figura 4.9. Amostra 0, 1º teste- 35000 x, SEM.....	66
Figura 4.10. Amostra 1, óptico, 1º teste. ....	66
Figura 4.11. Amostra 1, óptico, 1º teste. ....	67
Figura 4.12. Amostra 2, óptico, 1º teste. ....	67
Figura 4.13. Amostra 2, óptico, 1º teste. ....	68
Figura 4.14. Amostra 3 óptico, 1º teste. ....	68
Figura 4.15. Amostra 3 óptico, 1º teste. ....	69
Figura 4.16. Amostra 3, 1º teste- 10000 x, SEM.....	69
Figura 4.17. Amostra 3, 1º teste- 15000 x, SEM.....	70
Figura 4.18. Amostra 4 óptico, 1º teste. ....	70
Figura 4.19. Amostra 4 óptico, 1º teste. ....	71
Figura 4.20. Amostra 6, óptico, 2º teste. ....	72
Figura 4.21. Amostra 6, óptico, 2º teste. ....	72
Figura 4.22. Amostra 7, óptico, 2º teste .....	73
Figura 4.23. Amostra 7, óptico, 2º teste. ....	73
Figura 4.24. Amostra 9, óptico, 3º teste. ....	74
Figura 4.25. Amostra 9, óptico, 3º teste. ....	75
Figura 4.26. Amostra 10, óptico, 3º teste. ....	75
Figura 4.27. Amostra 10, óptico, 3º teste. ....	76
Figura 4.28. Amostra 10, 3º teste- 3500 x, SEM.....	76
Figura 4.29. Amostra 10, 3º teste- 10000 x, electrónico SEM.....	77
Figura 4.30. Amostra 10, 3º teste- 15000 x, electrónico .....	77
Figura 4.31. Amostra 10, 3º teste- 20000 x, electrónico .....	78
Figura 4.32. Amostra 10, 3º teste- 35000 x, electrónico .....	78
Figura 4.33. [Amostra 10, 3º teste- 35000 x]. ....	79
Figura 4.34. Amostra 11, óptico, 4º teste. ....	80
Figura 4.35. Amostra 11, óptico, 4º teste. ....	80

---

Figura 4.36. Amostra 11, óptico, 4º teste. ....	81
Figura 4.37. Amostra 13, óptico, 4º teste. ....	81
Figura 4.38. Amostra 13, óptico, 4º teste ....	82
Figura 4.39. Amostra 15, óptico, 4º teste. ....	82
Figura 4.40. Amostra 15, óptico, 4º teste. ....	83
Figura 4.41. Amostra 16, óptico, 4º teste. ....	83
Figura 4.42. Amostra 16, óptico, 4º teste. ....	84
Figura 4.43. [Amostra 16, 4º teste- 3500 x]. ....	84
Figura 4.44. [Amostra 16, 4º teste- 10000 x]. ....	85
Figura 4.45. [Amostra 16, 4º teste- 15000 x]. ....	85
Figura 4.46. Amostra 16, 4º teste- 20000 x. ....	86
Figura 4.47. Amostra 16, 4º teste- 35000 x. ....	86
Figura 4.48. Descrição da purificação. ....	87
Figura 4.49. Fotos após purificação das amostras. ....	89



## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1. Propriedades da alumina (Davis, 2010).....	8
Tabela 1.2. [Propriedades físicas e mecânicas típicas de Magnesia - oxido magnesio (Anon., 2014) .....	9
Tabela 1.3. Propriedades típicas físicas e mecânicas de titânia (Anon., s.d.) .....	13
Tabela 1.4. Propriedades ópticas da titânia (Anon., s.d.) .....	14
Tabela 1.5. Propriedades físicas da zirconia (Hazmi, 2005) .....	16
Tabela 1.6. Tipos de compostos de zirconia .....	16
Tabela 1.7. Propriedade típica compostos zirconia .....	17
Tabela 1.8. Propriedades físicas da espinela, 100% pura. (Anon., s.d.).....	22
Tabela 2.1. [.Os parâmetros termodinâmica preparado para a detonação e cálculo dos parâmetros de detonação (Yandong , et al., 2007).].....	36
Tabela 2.1. Tabela 1. Calculado $\omega_i$ ( $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ K}^{3/\alpha} / \text{mole}$ para $H_L$ EoS, com $\theta = 1.4$ e $\theta = 1$ .....	46
Tabela 2.1. Condensado espécies $ea_1, a_2, a_3, a_4, a_5, a_7, b_1, b_2$ coeficientes utilizados (Campos, et al., 2008)] .....	49
Tabela 2.2. Principais componentes e características globais de emulsões de base explosivos (Campos, et al., 2008) .....	51
Tabela 2.3. Principais características de cálculo da base de emulsão explosivo (Campos, et al., 2008).....	51
Tabela 3.4. alumínio / emulsão detonação principais reagentes e produtos, (Campos, et al., 2008)] .....	53
Tabela 3.5. [Magnésio / emulsão detonação principais reagentes e produtos (Campos, et al., 2008)] .....	54
Tabela 3.7. titânio / emulsão detonação principais reagentes e produtos (Campos, et al., 2008).....	56
Tabela 3.8 zircônio / emulsão detonação principais reagentes e produtos.....	57
Tabela 3.9. alumínio / magnésio / emulsão detonação principais reagentes e produtos .....	58
Tabela 4.1.Dados das pesagens (mg) do Pó .....	90
Tabela 4.2. Gráfico das pesagens (mg) nas amostras postas no vidro petri. ....	90





## 1. Introdução

O trabalho consiste numa pesquisa bibliográfica na formação de partículas por detonação, purificação da zirconia, caracterização e usos da zirconia alumina titania magnésia e espinela. No mundo industrial a ocorrência sempre foi a principal força motriz para a concepção de menor, mais eficiente, mais bonito, ergonómico, seguro, ambiental, amigável e produtos energeticamente eficientes, sendo isto nanotecnologia a ser adoptada no procedimento de novas técnicas de imitar a miniaturização e eficiência da sensibilidade de alguns dispositivos. A superfície/volume, porosidade, como os cristais fotónicos que exigem estrutura periódica com aplicações onde as propriedades de físicas ou químicas específicas do material nos planos ou dimensões exigidas.

As primeiras estruturas de óxido auto-organizado pareceram ser limitadas a  $Al_2O_3$  mas, em 1999 Zwillig et al. relatou estruturas de óxido de auto-organizadas em (nanotubos alinhados) anodicamente cultivadas em Ti em uma solução de fluoreto diluído.

Do estudo da nanotecnologia é definida em três redes inovação em nanomaterias ou nanocompósitos nanodispositivos e nanossensores. Os nanomaterias são definidos com redes cristalinas com estrutura metaestável, os nano dispositivos criados na indústria são extrema importância quando requer qualidade e desempenho melhores que a grande variedade de outros metais e ligas

A presente dissertação divide-se em cinco capítulos, o segundo capítulo divide-se numa resenha histórica da detonação, formação de produtos caracterização e aplicações e interesse industrial. No segundo capítulo e estudo bibliográfica da detonação, formação de produtos por óxidos metálicos. O terceiro capítulo utilização de programa Thor para previsão teórica dos produtos no estado sólido. O quarto capítulo e purificação das partículas de zirconia com ácido nítrico e no agitador e desagregação dos carbonos e granulométrica.

O quinto último capítulo são as conclusões, do teste purificação da zirconia.

## 1.1. Resenha histórica da Teoria da detonação

A detonação é fenómeno que existe uma formação de onda de choque e transformação reagentes em produtos detonados com velocidade de reacções elevadas, criando grande dificuldade no cálculo do equilíbrio termodinâmico das espécies em fase condensada e na previsão de produtos.

Chapman, 1899 e Jouguet, 1905 foram um dos primeiros analisar a termodinâmicas de produtos detonados. O modelo Chapman atribui a onda de choque em 1-D como tendo uma espessura infinitesimal sem massa, com momento ou energia e perdido no fluido inviscoso, fenómeno provocado por uma ignição rápida de ondas de reacção que leva a formação de uma onda choque a velocidades maior que a do meio material, a onda com pressão e leva-lo para frente os produtos gasosos por trás da onda de choque estão se expandido e uma onda de rarefacção é gerado as reacções químicas na vanguarda da rarefração estão em equilíbrio-eles estão se movendo com mesma velocidade chamada velocidade de detonação e, finalmente a frente de choque pode ser assumida como mono-dimensional-passo pressão constante com uma velocidade de detonação constante. NA figura 1.1 Demonstração do modelo de detonação a uma dimensão

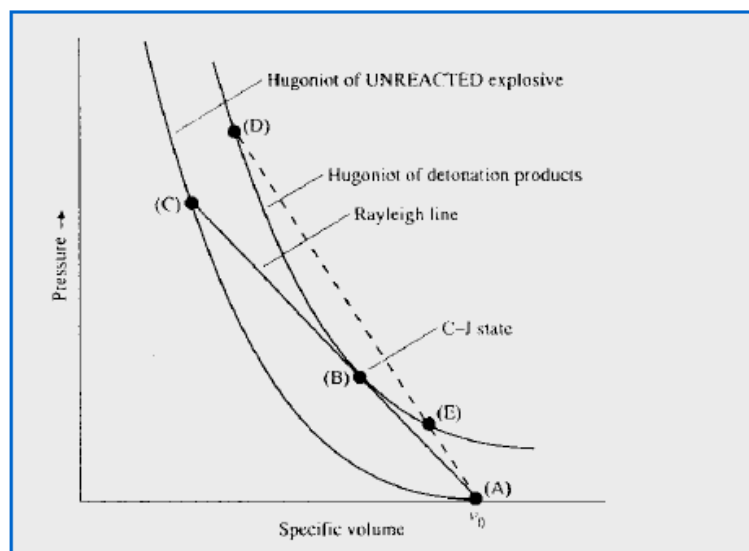


Figura 1.1 Modelo de Chapman Jouguet uma dimensão modelo (Campos, et al., 2008)

Os outros modelos surgiram no entendimento a previsão de produtos da detonação, na década de 50 no seguimento ao modelo Chapman surgiram contribuições de melhoria ao estudo ondas choques, foram respectivamente Zeldovic Von Neuman Pike,

During, chamado modelo ZND assume que a um forte choque acoplado a uma descontinuidade da onda não ocorre reacção na pico ou estado de Von Neuman e termina no plano Chapman-Jouguet.

Com base de Euler equações da hidrodinâmica, as equações de Euler reactivos são resolvidos, no quadro de onda de choque, para calcular as propriedades termodinâmicas e as concentrações de espécies químicas por meio da zona de reacção. Dentro do explosivo heterogêneo condensados esse esquema é mais complexo, com interações de choque e ondas de rarefacção. Essas condições podem ser acopladas com o conhecimento esquema básica configuração precedente das propriedades de comportamento de sólidos, em condições de alta de choque (vd. Fig.1.2), Prevendo-se a plástica, micro-gota e de transição vapor, sob altos níveis de estresse.

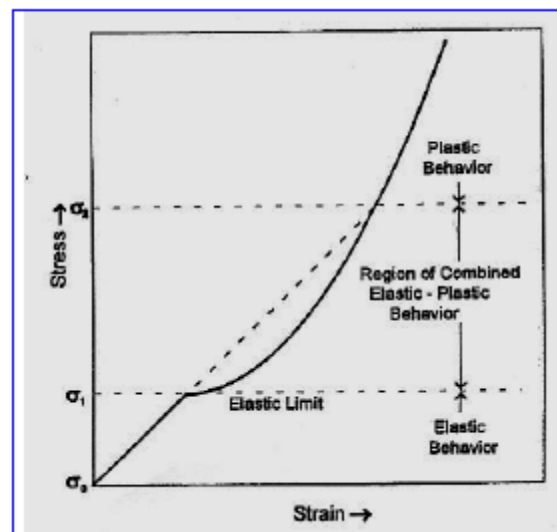


Figura 1.2 Comportamento convencional dos materiais sob altos níveis de estresse (Campos, et al., 2008).

No Modelo de Chapman propriedades termodinâmicas na onda choque com já referindo, na fenomenologia da física clássica anterior (vd. Suceska de 2007 - Figura 1.3):

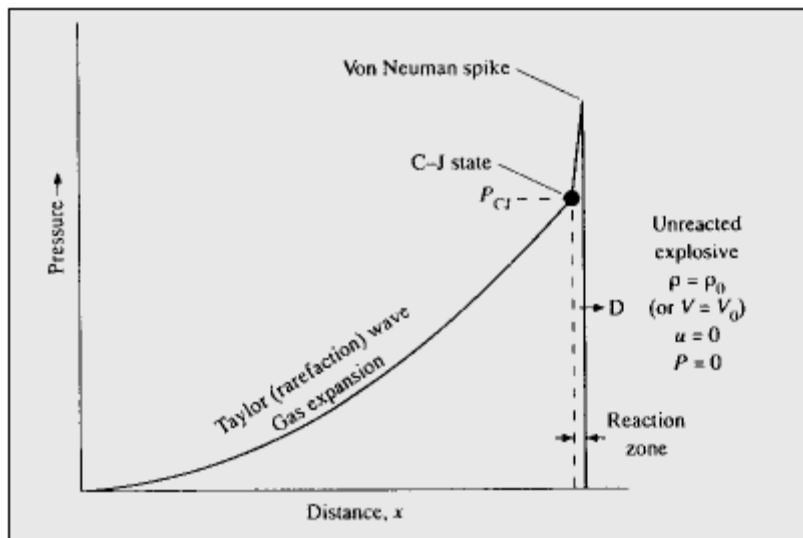


Figura 1.3 Modelo ZND básico físico da detonação (Campos, et al., 2008).

## 1.2. Resenha bibliográfica da produção, e aplicações de quatro óxidos metálicos

Como foi referido no interesse industrial em produção de nanopartículas nanopartículas. Estudo bibliográfico incidindo numa caracterização das nanopartículas de alumina magnesia, titania, zirconia, e respectivas espinelas.

### 1.2.1. Alumina

#### 1.2.1.1. Caracterização e aplicações da alumina

Alumina ( $Al_2O_3$ ), ou óxido de alumina é formada pelo metal de alumínio e ocorre na natureza subforma de minerais ( $Al_2O_3$ ), diásporo ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ), gibbsite ( $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ ), como também bauxita, forma impura de gibbsite, e material é utilizado para uma gama variada de produtos, cerâmicas avançadas. A estrutura do alumina pode ser hexagonal e octaédrica que mantem o mesmo número de átomos com variadas configurações atômicas que explica as diferentes densidades.

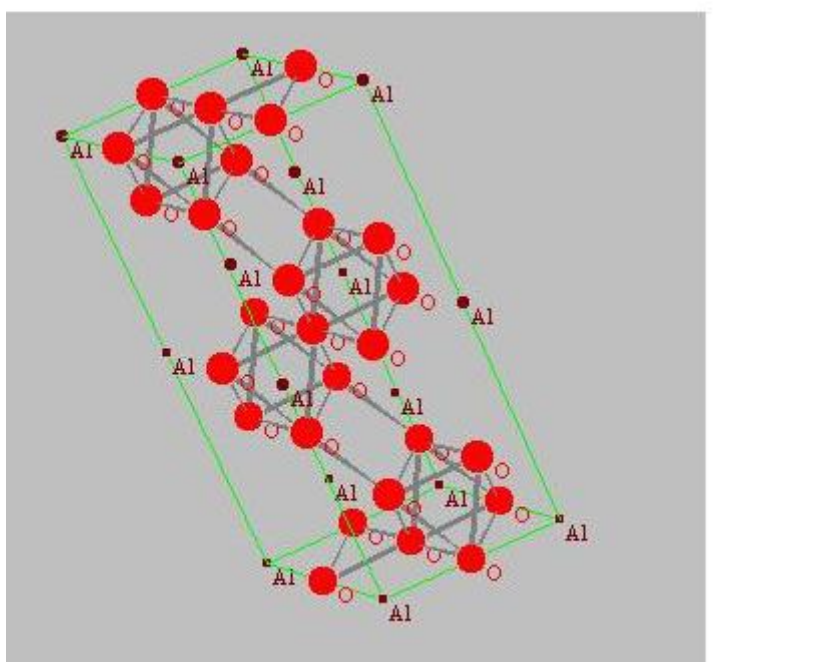
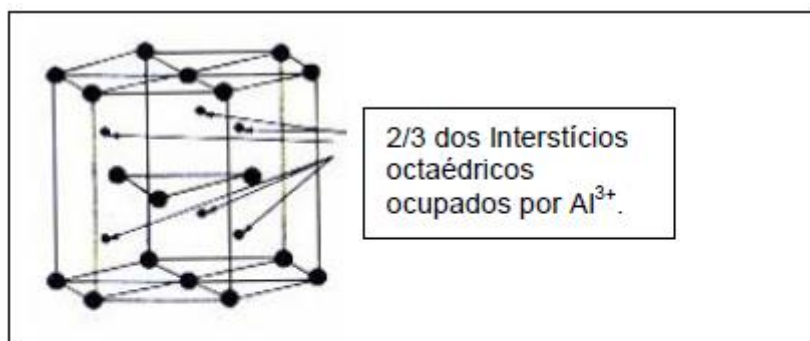
As aplicações da alumina e suas formas, bem como as propriedades de estabilidade, pureza, refratariedade e inércia química, utilizando como material isolante, com propriedades dielétricas e de choque térmico, e frequências elevadas acima de  $1600^\circ C$ ,

para tubos de televisão ou de comunicação por satélite ou para os geradores de microondas para aquecimento, ou para lasers poderosos. alumina é amplamente utilizado na indústria de eletrônicos para componentes passivos, tais como interconexão, resistências e capacitores e é empregada especificamente em aplicações tais como substratos de circuitos híbridos, circuitos de interligação de múltiplas camadas, materiais para condensadores do tipo II, e ressonadores de frequência hiper (móveis telefone), na *mecânicos Cerâmica*, devido às suas excelentes propriedades mecânicas, cerâmicas base da alumina estão a ser cada vez mais utilizado como um material substituto para várias aplicações. Estes incluem o uso de cerâmica para ferramentas abrasivas e de corte, para fazer a extrusão e lixar bicos e para peças de máquinas (especialmente na indústria de mineração), onde qualidades resistentes ao desgaste são críticos. Eles também são usados para fazer lâminas iceskate e algumas peças de fricção tais como selos resistentes ao desgaste em motores de pistão, no usos militares, a qualidade resistentes ao choque de alumina-cerâmica torna útil na protecção aeronáutica de peças hidráulicas, no uso *bio Medical*, a alumina é também uma substância inerte e à temperatura ambiente, ele é insolúvel em todos os reagentes químicos comuns. Ele tem excelente resistência ao desgaste e pode ser polido para acabamento de superfície elevada. Estas qualidades torna-o útil como um biomaterial. Por exemplo, alumina é usada para próteses artificiais; alumina porosa é usada como um "espaçador osso" e para implantes de dentes. ("A alumina como material bio") na área biomédica, alumina também é usado para implantes cocleares (ajudas para os surdos não ouvem bem). No campo mais geral de instrumentos médicos, produtos cerâmicos são também utilizados para a fabricação de tubos e outros médicos, produtos médicos científicos, a química *cerâmica* dos filtros cerâmicos à base de alumina é quimicamente inerte e pode ser fabricado com porosidade fina. Devido à sua resistência a uma vasta gama de ataques químicos, o material também é utilizada para a armazenagem de produtos químicos e de transporte de produtos agressivos. O enameling, é esmaltagem no revestimento dada à superfície de isoladores e de outros materiais cerâmicos como telhas. Alumina contribui para a adesão a metal ou de cerâmica, opacidade e resistência à corrosão e ao risco no processo de esmaltagem. Esmalte também é usado para fazer objetos de decoração, usos refractários outra importante utilização de alumina é na fabricação de refractários. Os Refratários são necessárias para resistir à compressão, a erosão, rastejando, choque térmico, ataque químico, dissolução vítreo e perda de calor em temperaturas cada vez mais

elevadas. Estes requisitos exigiram a utilização de maiores quantidades de alumina como componente de materiais refratários. Como resultado, um quarto de toda a produção de alumina (menos que a utilizada na produção de alumínio) entra em refratários, na *indústria química* a alumina é utilizado para o revestimento de óxido de titânio, que é um pigmento importante para tintas, papel e plástico para inibir as suas propriedades catalíticas. É também utilizado para o tratamento de água e de fabrico de papel, nos catalisadores, enchimentos, de cargas na *indústria de vidro*, os catalisadores podem ser suportes ou princípios activos. Alguns catalisadores são aluminas, outros, tais como produtos sólidos desilication sódio (zeolite) são compostos aluminosos. Hidratada ou alumina calcinada são utilizados como agentes de enchimento em vários campos de aplicação tais como a soldadura (que é utilizado como um fluxo de soldadura) calços de travões, e como um retardador de fogo. A alumina e a sílica são os principais componentes de vidro. Alumina pura, contém muito poucas impurezas e é usado na produção de vidro especial, são mais importantes no campo cerâmico

#### **1.2.1.2. ESTRUTURA CRISTALINA DA ALUMINA**

A estrutura cristalina da  $\alpha$ -alumina conhecida como corundum é a forma Termo dinamicamente estável da alumina em todas as temperaturas. Ela apresenta uma estrutura cristalina romboédrica compreendendo uma rede hexagonal de empacotamento onde os íons  $Al^{3+}$  estão ordenados simetricamente em dois terços dos interstícios octaedrais (FIG. 3.14). Na estrutura corundum os íons  $Al^{3+}$  estão coordenados a seis íons de oxigênio (Feighery, A. J. & Irvine, J. T. S., 1999).



**Figura 1.4** Estrutura cristalina da alumina (Morales, 2004), pág. 45.

### 1.2.1.3. Propriedades da alumina

As algumas das propriedades físicas e termoquímicas e eléctricas estão na tabela 1.1.

**Tabela 1.1.** Propriedades da alumina (Davis, 2010).

*Mechanical Properties*

Properties	Conditions	Units	values
Bulk Density	20°C	g/cm <sup>3</sup>	3.96
Tensile Strength	20°C	Mpa	220
Flexural (Bending) Strength	20°C	> Mpa	410
Elastic Modulus	20°C	Gpa	375
Hardness	20°C	kg/mm <sup>2</sup>	14
Fracture Toughness	20°C	Mpa·m <sup>1/2</sup>	4-5
Porosity	20°C	%	0

*Thermal Properties*

Max. working temp	-	°C	1700
Coef. Thermal Expansion	25-300°C	10 <sup>-6</sup> /°C	7.8
Coef. Thermal Expansion	25-1000°C	10 <sup>-6</sup> /°C	8.1
Thermal Conductivity	20°C	W/m°K	28

*Electrical Properties*

Dielectric Strength	2.5mm tk	ac-kv/mm	10
Dielectric Constant	1 MHz	-	9.7
Volume Resistivity	20°C	Ohm-cm	>10 <sup>14</sup>
Volume Resistivity	300°C	Ohm-cm	10 <sup>10</sup>
Volume Resistivity	1000°C	Ohm-cm	10 <sup>6</sup>
Loss Factor	1 MHz	-	0.009
Dissipation Factor	1 MHz	-	0.0001

## 1.2.1. Magnesia

### 1.2.1.1. Caracterização e aplicações da magnesia

O nano MgO é um pó branco inodoro e não tóxico tem uma área superficial elevada por unidade de volume que possa facilitar a interacção do gás na superfície do material.

No entanto, os óxidos de metal são continuamente atraindo a atenção como um material de armazenamento de hidrogénio é afectado por a interacção de superfície gás-fraco devido à sua capacidade de adsorção, que são utilizados em catálise, de armazenamento de hidrogénio e sensores aplicações. A síntese da magnesia a partir do magnésio a partir de uma mistura de Mg metálico e Mg(OH)<sub>2</sub> e tem amplas aplicações na produção electrónica, catalisador, cerâmica, óleo, tinta e outros campos. Com a crescente demanda de fibra retardante de chama de alta performance no setor têxtil, a síntese de nova



retardador de chama de alto desempenho fornece material ideal para o desenvolvimento de tecidos funcionais em conjunto com serragem, aparas de madeira para fazer papelão resistente ao fogo e outros materiais refractários, bem como de metal cerâmica com vantagem de peso leve, isolamento acústico e isolamento térmico. Comparado com fósforo ou chama halogênio retardantes orgânicos tradicionais, de nanopartículas de óxido de magnésio é não-tóxico, insípido e só precisa de uma pequena quantidade, por isso é ideal para o desenvolvimento de aditivos de fibra de retardadores de chama. Além disso, o óxido de magnésio adicionado em nano combustível pode manter limpo e inibir a corrosão. Nano MgO vê bom futuro na produção de revestimento.

### 1.2.1.2. Estrutura da magnesia



Figura 1.5 O arranjo de íons de magnésio e oxigênio em magnésia (MgO); um exemplo da estrutura de cristal de sal de rocha (Anon., 1997).

### 1.2.1.3. Propriedades da magnesia

**Tabela 1.2.** [Propriedades físicas e mecânicas típicas de Magnesia - óxido magnésio (Anon., 2014)]

Material:	Magnesia - Oxide-Magnésio (MgO) Propriedades		
Propriedades	Mínimo Valor (S.I.)	Máximo Valor (S.I.)	Units (S.I.)
Volume atômico (média)	0.0056	0.0058	m <sup>3</sup> /kmol
Densidade	3.54	3.58	Mg/m <sup>3</sup>
Conteúdo de energia	100	150	MJ/kg
Massa módulos	226	277	GPa
Resistência à compressão	833.3	1666.6	MPa
Ductilidade	0.00038	0.00041	
Limite elástico	83.3	166.7	MPa
Limite de resistência	95.45	111.36	MPa
Resistência à fractura	2.7	2.8	MPa.m <sup>1/2</sup>

Dureza	5000	7000	MPa
Coeficiente de perda	0.002	0.003	
Módulo de ruptura	100	200	MPa
Razão de poisson	0.35	0.37	
Módulo de distorção	92	122	GPa
Resistência à tracção	83.3	166.7	MPa
Módulo de young	270	330	GPa
Temperatura de vidro			K
Calor latente de fusão	1670	1880	kJ/kg
Temperatura Máxima de serviço	2250	2400	K
Ponto de fusão	3080	3135	K
Temperatura mínima de serviço	0	0	K
Calor específico	880	1030	J/kg.K
Conductividade térmica	30	60	W/m.K
Expansão térmica	9	12	10 <sup>-6</sup> /K
Composição Potencial	6	10	MV/m
Constante dieléctrica	6.8	9.6	
Resistividade	1.00E+20	1.00E+21	10 <sup>-8</sup> ohm.m
Propriedades ambientais			
Factores de resistência			
1 = Mau 5 = Excelente			
Inflamabilidade	5		
Água Doce	5		
Solventes orgânicos	5		
Oxidação em 500C	5		
Água do Mar	5		
ácido forte	4		
forte Álcalis	5		
UV	5		
desgaste	5		
ácido fraco	5		
fraco Álcalis	5		

## **1.2.2. Titania**

### **1.2.2.1. Caracterização e aplicações da titania.**

O dióxido de titânio, geralmente é proveniente de ilmenite, rutilo e anatase. É um dos óxidos mais intensamente estudadas, devido às suas propriedades electroquímicas e fotocatalíticas interessantes e amplamente aplicado, por exemplo, em fotocátalise, o armazenamento de energia electroquímica, em pigmentos brancos, como apoio na área de catálise, fotoelectrões de transporte propriedades devido a sua morfologia da superfície altamente ordenada e capacidade de íon-trocável, etc Métodos comuns de síntese de dióxido de titânio normalmente requerem um passo de alta temperatura para cristalizar o material amorfo em um dos polimorfos de titânia, por exemplo, anatase, brookite e rutilo, resultando em partículas maiores e em sua maioria materiais não porosos. Só recentemente, os protocolos baseados em soluções de baixa temperatura dava acesso ao óxido de titânio cristalino com maior grau de controle sobre o polimorfo formado e sua porosidade intra ou interpartículas.

As propriedades físicas e químicas que tornam TiO<sub>2</sub> atraente como componente de vários produtos de consumo e aplicações são descritos, juntamente com os seus usos e aplicações.

O desempenho dos materiais de TiO<sub>2</sub> em aplicações de ambiente e energia depende fortemente das propriedades cristalinas, como a fase de cristal, cristalinidade e orientação de cristal. No entanto, é um grande desafio para controlar e melhorar todas as propriedades cristalinas.

O desenvolvimento das diversas técnicas de síntese de nanotubos de matriz, as diferentes aplicações dos nanotubos de TiO<sub>2</sub> matrizes, questões não resolvidas a auto-ordenação durante a oxidação anódica de metais e a formação de óxidos porosos têm sido de grande interesse para a ciência e tecnologia há mais de 50 anos, e possíveis direções futuras pesquisas.

As aplicações da titania são imensas, exemplos, nanotubos titanato hierárquica e Titânia em células corantes solar sensibilizados, três tipos nanotubos titanato via térmica alcalina, nanotubos de oxidação anódica contendo electrólitos, e sol-gel utilizando em módulos, Nanotubos de matrizes electroquimicamente auto-organizadas estes nanotubos têm mostrado propriedades notáveis em uma variedade de aplicações, incluindo, por

exemplo, a sua utilização como sensores de hidrogénio, na geração de hidrogénio fotoelectroquímica, heterojunção células solares sensibilizadas por corante e de estado sólido, a redução fotocatalítica do dióxido de carbono em hidrocarbonetos, no estudo da superfície analítico dos filmes de titânia fi de carbono reduzida termicamente para aplicação eletrocatalise do processo de redução carbotérmica foi realizada através do estudo de diferentes temperaturas de recozimento entre 750 e 1050 ° C para a conversão de filmes de TiO<sub>2</sub> compactos crescido anodicamente em folhas Ti TiO<sub>x</sub>Cy, aplicações da TNA (TNPs) para aplicação tecnológica na detecção de hidrogênio, COD detecção, implantes biocompatíveis, geração de hidrogênio, energia fotovoltaica e fotoeletrocatalise., propriedades fotoeletroquímicos, e suas potenciais aplicações em controle de poluição e utilização de energia nova.

O dióxido de titânio e seus usos industriais, tanto em nanoescala e em massa, forma e tamanho macro. Isso inclui uma discussão sobre as propriedades químicas e físicas básicas, os usos históricos únicos a essas características, e relativamente novos usos com base em propriedades melhoradas em nano escala. Recente um trabalho de investigação foi dirigida para nanotubos de TiO<sub>2</sub>, como TiO<sub>2</sub> com sua natureza semicondutora com melhoramentos significativos de calculo em mais mil a dez mil aos usos comum Silício.

#### **1.2.2.2. ESTRUTURA CRISTALINA Titania**

Existem três tipos de estruturas cristalinas do óxido de titânio: o rutilo, a anatase e a brookita. As duas primeiras apresentam estruturas cristalinas tetragonais (volume espacial P4<sub>2</sub>/mnm e Z= 2 para o rutilo; I4<sub>1</sub>/amd e Z= 4 para a anatase) enquanto a brookita apresenta estrutura ortorrômbica (volume espacial Pbca e Z= 8). A Fig. 1.6 apresenta os três polimorfos do TiO<sub>2</sub> e as estruturas cristalinas.

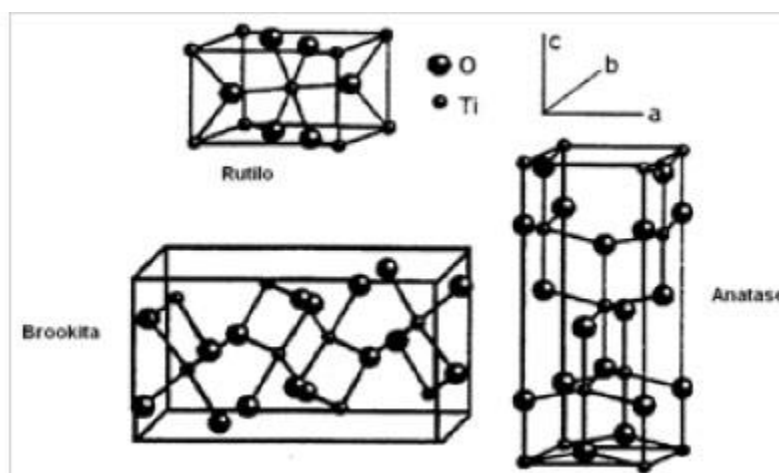


Figura 1.6 Estrutura cristalina da titania (J. FeltrinI, et al., Oct./Dec. 2013).

### 1.2.2.3. Propriedades da titania

As propriedades físicas e mecânicas de titânio sinterizado estão resumidos na tabela 1, enquanto as propriedades ópticas do titânio estão indicados na tabela 2.

**Tabela 1.3.** Propriedades típicas físicas e mecânicas de titânio (Anon., s.d.).

Propriedades	
Densidade	4 gcm <sup>-3</sup>
Porosidade	0%
Modulo a Rotura	140MPa
Tensão de compressão	680MPa
Coefficiente de Poisson's	0.27
Rigidez Fractura	3.2 Mpa.m <sup>-1/2</sup>
Modulo cisalhamento	90GPa
Módulo de Elasticidade	230GPa
MicroDureza (HV0.5)	880
Resistividade (25°C)	10 <sup>12</sup> ohm.cm
Resistividade (700°C)	2.5x10 <sup>4</sup> ohm.cm
Constante dielétrica (1MHz)	85
Factor de dissipação (1MHz)	5x10 <sup>-4</sup>
Força dielétrica	4 kVmm <sup>-1</sup>
Expansão térmica (RT-1000°C)	9 x 10 <sup>-6</sup>
Condutividade térmica (25°C)	11.7 WmK <sup>-1</sup>

**Tabela 1.4.** Propriedades ópticas da titânia (Anon., s.d.).

Phase	Refractividade Indexar	Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	Estrutura Cristalina
Anatase	2.49	3.84	Tetragonal
Rutile	2.903	4.26	Tetragonal

### 1.2.3. Zirconia

#### 1.2.3.1. Caracterização e aplicações da zirconia

A zircônia é um cerâmico formado pelo zircônio, elemento metálico não tóxico, é material extremamente refratário, com resistência mecânica, dureza e resistir ao desgaste e altas temperaturas por longos períodos de tempos. A zircônia resiste ao ataque do metal fundido, aos solventes orgânicos, aos ácidos e alcalis.

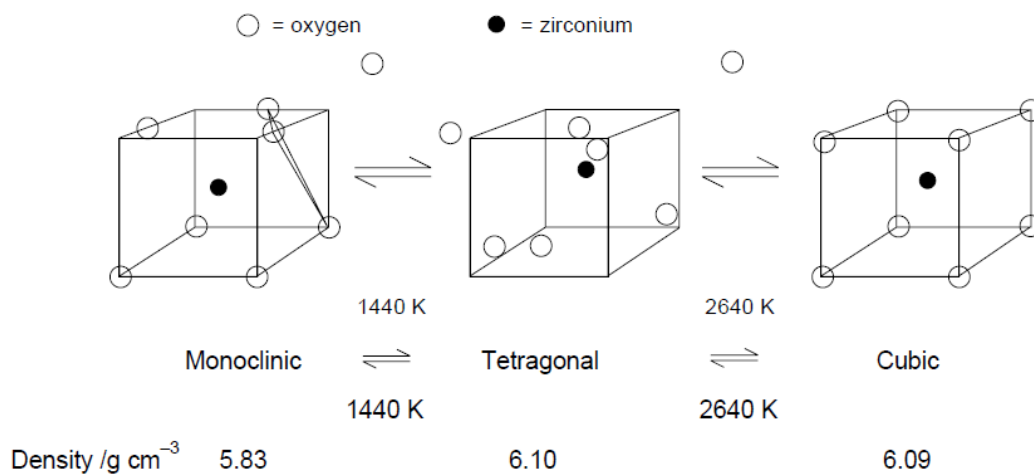
A zircônia têm enorme gama de aplicações industriais que incluem componentes do motor, ferramentas de corte de alta velocidade, forros resistentes ao calor em fornos, recipientes para metais fundidos, escudos de calor para veículos espaciais, catalisadores utilizados a altas temperaturas. A estrutura tetragonal da zircônia tem uma dureza cerca de 9 na escala de Mohs, (em que o diamante tem um valor de 10), sendo assim, é mais forte do que o aço e não enferrujam, são não-magnéticos, anti-estáticas, e não causam qualquer contaminação metálica. As propriedades ópticas de zirconia cúbica é superior ao do diamante, é usado para catalisadores de alta temperatura, em revestimentos cerâmicas, lavatórios, vasos, etc. A zirconia monoclinica é usada em *eletocerâmicas*, nos piezoelétricos, isqueiros a gás, etc, e capacitores em algumas propriedades elétricas bastante peculiares e pode, em certas circunstâncias se tornam condutores de electricidade, a partir de 600°C, é usado *eletrólitos sólidos*, em células de combustível e em sensores de oxigênio no controle da combustão.

#### 1.2.3.2. Estruturas cristalinas da zirconia

As três formas cristalinas da zirconia são monoclinicas, tetragonais e cúbicas. Na fase monoclinica, o íon ZR<sub>4</sub><sup>+</sup> tem a coordenação de sete vezes (isto é, está rodeado por sete átomos de oxigênio); na fase tetragonal e fase cúbica o íon ZR<sub>4</sub><sup>+</sup> tem a coordenação oito vezes. Quando a fase tetragonal transforma na fase monoclinica - em refrigeração - o

volume realmente aumenta em cerca de 4 por cento, e a zircônia torna-se frágil perante essas mudanças de temperatura.

Pela adição de uma pequena percentagem de óxidos de metais como o magnésio, o cálcio e o ítrio, torna a forma de dióxido de zircônio cúbico estável do ponto de fusão de dióxido de zircônio (2950 K) até à temperatura ambiente. Este efeito dá cerâmica zirconia suas propriedades incomuns e altamente valorizadas. Este é um efeito complexo, mas, em termos simples, os íons dos metais adicionados tomam o lugar de alguns dos íons de zircônio na estrutura de cristal zirconia. No entanto, estas são óxidos deficientes em oxigénio em comparação com as fórmulas de zircônio são MgO, CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente, em comparação com ZrO<sub>2</sub>). A sua presença distorce a forma dos latices monoclinica e tetragonal e tem o efeito de tornar a forma cúbica, a forma mais estável até à temperatura ambiente. A figura seguinte demonstra estruturas cristalina da zirconia.



**Figura 1.7** Estrutura cristalina, da zirconia (Cooper, et al., s.d.)

**1.2.3.3. As propriedades físicas da zirconia são apresentadas na tabela 1.5**

**Tabela 1.5.** Propriedades físicas da zirconia (Hazmi, 2005)

Property	Value
Boiling point (°C)	4300
Coefficient of thermal expansion at -80 °C (cm/cm/°C)	$8 \times 10^{-6}$
Color	White
Density (gm/ml)	
Monoclinic	5.68
Tetragonal	6.10
Cubic	6.27
Entropy of formation at 298 K (Cal.)	- 46.5
Heat of Formation at 298 K (Kg Cal./mol)	-261.5
Heat of fusion (Kg Cal./mol)	20.8
Formula weight (gm/ mol)	123.22
Melting point (°C)	2900
Solubility	
Soluble in	HF, Conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , molten glass
Insoluble in	Water, alkalies, organic solvents
Thermal conductivity at 100 °C (Cal. Sec/cm/cm <sup>2</sup> /°C)	0.004

**Tabela 1.6.** Tipos de compostos de zirconia .

Material	Abreviatura
Zirconia tetragonal Policristalina	TZP
Zirconia estabilizada parcialmente	PSZ
Zirconia estabilizada total	FSZ
Transformação temperado Cerâmica	TTC
Zirconia temperado Alumina	ZTA
Transformação temperado Zirconia	TTZ



**Tabela 1.7.** Propriedade típica compostos zirconia.

Propriedade	Y-TZP	Ce-TZP	ZTA	Mg-PSZ	3Y2O <sub>A</sub>
Densidade (g.cm <sup>-3</sup> )	6.05	6.15	4.15	5.75	5.51
Dureza (HV30)	1350	900	1600	1020	1470
Curva Str. (MPa)	1000	350	500	800	2400
Compressão Str. (MPa)	2000	-	-	2000	-
Modulo Young's (GPa)	205	215	380	205	260
Coeficiente de Poisson	0.3	-	-	0.23	-
Resistencia a fractura (MPa.m <sup>-1/2</sup> )	9.5	15-20	04-mai	ago-15	6
Coeficiente expansão termica (x10 <sup>-6</sup> °C <sup>-1</sup> )	10	8	8	10	9.4
Condução termica (W.m <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	2	2	23	1.8	3

#### 1.2.3.4. Obtenção da Zirconia e os seus compostos

Zircônio é um elemento metálico, com compostos (especialmente óxido de zircônio, zircônia) têm muitas aplicações quotidianas. Zircon (silicato de zircônio, ZrSiO<sub>4</sub>) tem sido conhecida há séculos como uma pedra semi-preciosa, mas não foi até 1920 que o zircônio metal puro foi produzido pela primeira vez, tem havido um aumento constante dos usos do metal e dos seus compostos. Uma das razões pelas quais o interesse em zircônio continua a crescer é que, ao contrário de muitos outros metais de uso comum, de zircônio tem uma baixa toxicidade e é classificado como não perigoso para o meio ambiente.

Zircônio é o elemento encontrado em rochas ígneas, como xistos, gnaiss, sienito e granito. Nestes rochas que existe na forma de baddeleita que é o óxido de zircônio (zircônio, ZrO<sub>2</sub>), que contém ferro, titânio e impurezas de óxido de silício. O mineral mais importante comercialmente é zircão (ZrSiO<sub>4</sub>). Esta foi originalmente associado com depósitos ígneas, mas intemperismo e concentração natural, devido à sua alta densidade (4,6 g cm<sup>-3</sup>) tem produzido grandes depósitos secundários em areias da praia obtenção de compostos de zircônio puro a partir do zircão mineral impuro é complexo, mas pode ser representado pelo diagrama de fluxo (Fig. 1.6).

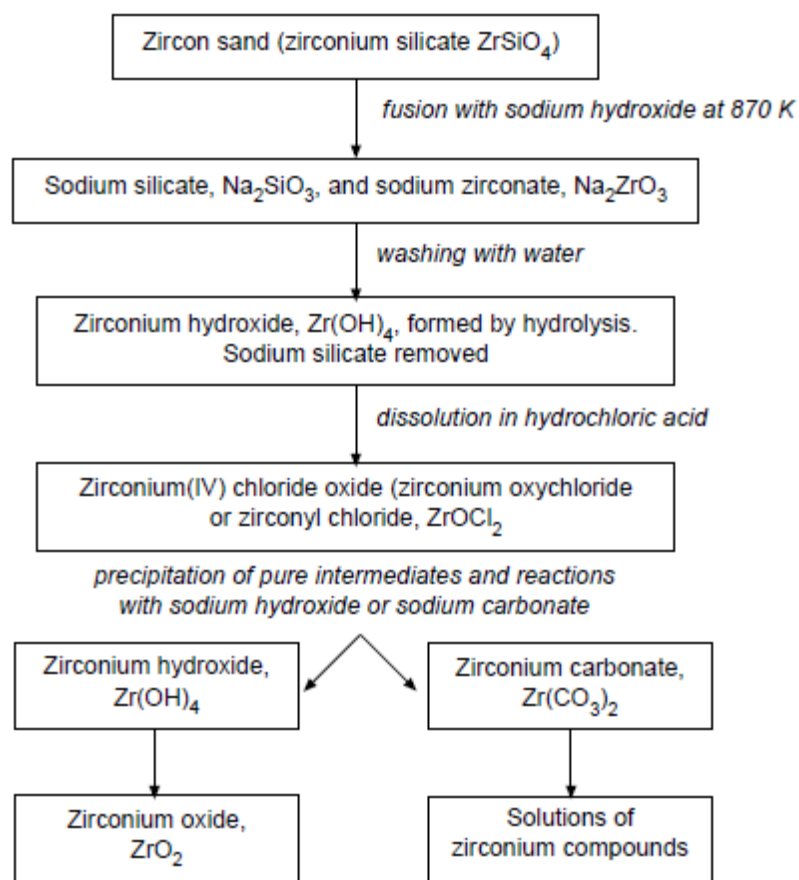


Figura 1.8 Diagrama de formação de silicatos de zirconia (Cooper, et al., s.d.).

## 1.2.4. Espinela

### 1.2.4.1. Caracterização e usos da espinela

Espinela é um refractário de cerâmica de alta performance que atraiu um interesse crescente na indústria, por sua vez, o que levou seu estudo com para o desenvolvimento de processos mais eficiente e económico para sua de produção e optimização

Espinela de aluminato de magnésio é uma alternativa para substituir os produtos de cromo em fornos para a produção de cimento. É formado por reacção estado sólido entre o óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) produção de espinela de aluminato de magnésio (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). É representativo de uma grande família de compostos semelhantes, na sua maioria, na forma de soluções sólidas de isomorfos na qual A e B podem variar e que correspondem à fórmula AB<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Quando dois cristais de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão em contacto no sistema binário composto de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na Figura 2.2.2, que forma uma equilíbrio intermediário é Espinela (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). É também de notar que a Espinela é obtido através de uma vasta gama de composições, em oposição a uma composição fixa. Isto é, a Espinela não é estequiométrica para a cobertura de composições que são diferentes dos 50% molar de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 50 mol% de MgO. O sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é de interesse considerável para a cobertura de tecnólogos refractários, porque a Espinela é em si um refractário, e porque nenhuma fase líquida constituída por uma amostra de mezelas puros de MgO e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a temperaturas abaixo de 1900 ° C, figura 1.9.

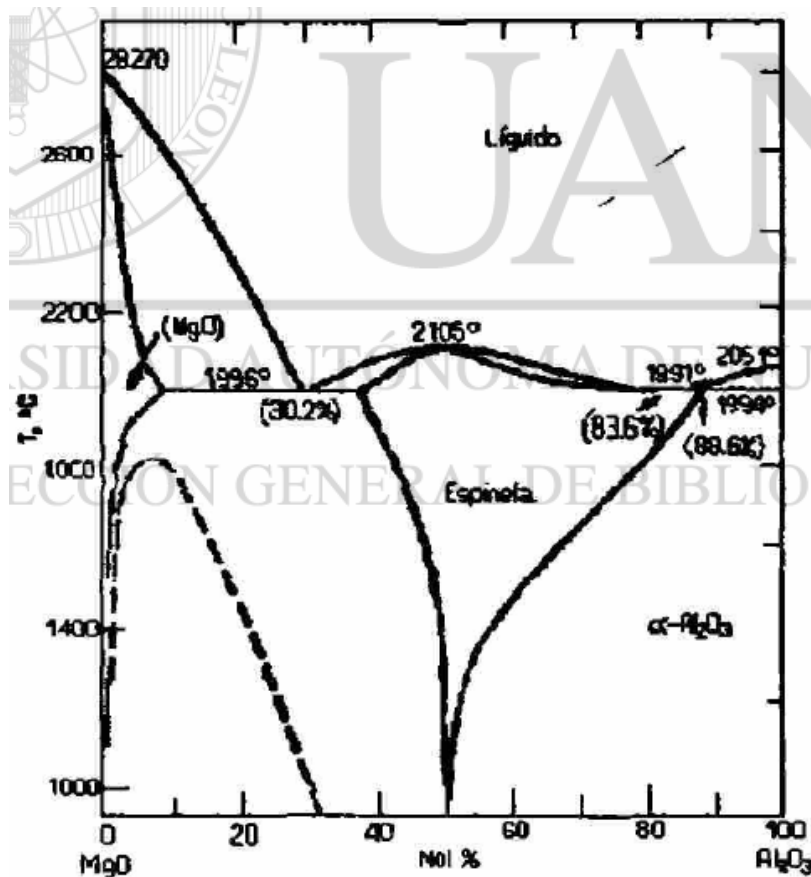


Figura 1.9 Diagrama de equilíbrio para o sistema MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Anon., s.d.).

A espinela pode ser encontrada em rochas metamórficas e também como mineral primário em rochas básicas, pois em magmas deste tipo a ausência de alcalis não permite a formação de feldspatos, e qualquer óxido de alumínio presente formará corindon ou combinar-se-á com magnésia para formar espinela. É por este motivo que muitas vezes o rubi e as espinelas são encontrados juntos.

### 1.2.4.2. Estrutura da espinela

As espinelas geralmente ocorrem como cristais isométricos, octaédricos, geralmente maclados. Apresentam clivagem octaédrica imperfeita e fractura concoidal. A sua dureza na escala de Mohs é 8, o seu peso específico situa-se entre 3,5 e 4,1 e são transparentes a opacas com brilho vítreo a baço. Podem ser incolores, mas geralmente ocorrem em tons variados de vermelho, azul, verde, amarelo, castanho ou negro. Existe também uma espinela branca, hoje em dia desaparecida, que foi encontrada durante algum tempo no Sri Lanka. As espinelas vermelhas e transparentes são chamadas de espinelas-rubis ou rubis-balas e eram muitas vezes confundidas com verdadeiros rubis na antiguidade. A espinela amarela é chamada rubicela e a espinela de manganês de cor violeta almandina.

Espinela de aluminato de magnésio, as suas propriedades e os diferentes métodos de produção, que têm sido desenvolvidos ao longo do tempo, sempre com o afim de melhorar o produto e reduzir os custos de produção.

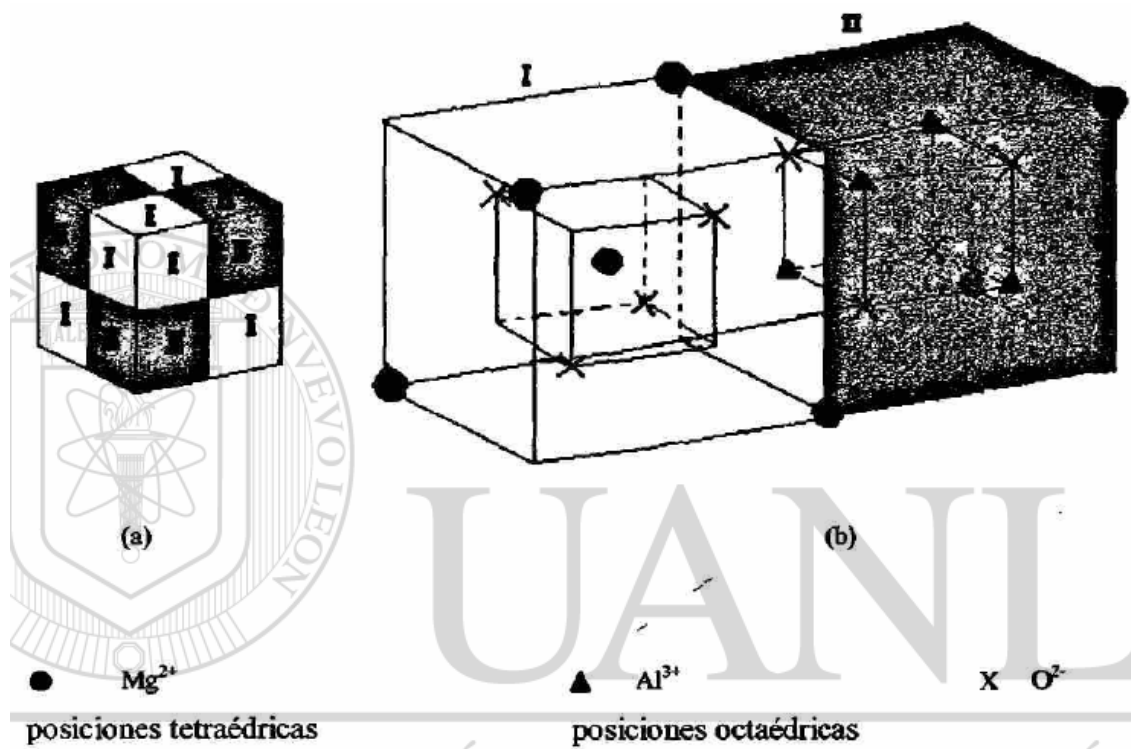
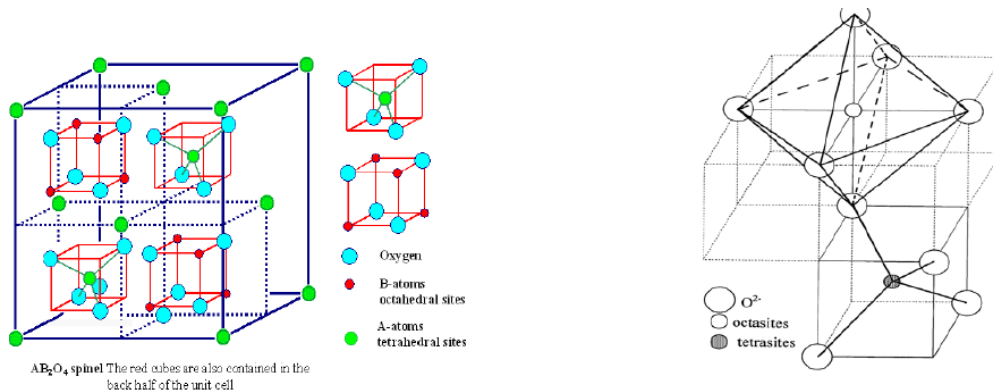


Figura 1.10. Estrutura esquemática de espinélio, a) redes unitárias b) subredes estrutura espinélio (Anon., s.d.).

Dois tipos de recessos são formados na estrutura de espinélio: octaédrico e tetraédrico, Figura 2.2.3. Para uma sub-celula da estrutura, existem quatro átomos de

oxigénio, quatro e oito interstícios octaédricos interstícios tetraédricos, perfazendo um total de doze aberturas que ser preenchido através de três catiões bivalentes, um Mg (2) e dois trivalente (Al \* 3)



**Figura 1.11.** Estrutura cristalina da espinela MgO - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (D. Riekstina, s.d.).

Espinela de alumínio e magnésio MgO · nAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (se estequiométrica, n = 1) é um tipo de cara centrado cristal cúbico. A célula primária consistir em 8 unidades XY<sub>2</sub>O<sub>4</sub> formuladas. Os iões de oxigénio criar um arranjo repleto de perto com 64 tetraédricos e octaédricos interstícios 32 por célula.

### 1.2.4.3. Propriedades da espinela

Tabela 1.8. Propriedades físicas da espinela, 100% pura. (Anon., s.d.).

<b>Fórmula química:</b>	<b>MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub></b>
	<i>peso molecular 142.26 g</i>
<b>Composición:</b>	<i>Oxigeno 44.98 %.</i>
	<i>Aluminio 37.93 %</i>
	<i>Magnesio 17.08 %</i>
<i>Origen del nombre: Posiblemente del Latin, spina (espinas) debido a la forma de cristales puntiagudos similares a espinas.</i>	
<b>Propiedades físicas</b>	
<i>Sistema cristalino:</i>	<i>cúbico</i>
<i>Pureza de fase:</i>	<i>100 % espinela</i>
<i>Dureza Mohs:</i>	<i>8</i>
<i>Punto de fusión:</i>	<i>2135° C</i>
<i>Densidad:</i>	<i>3.57 g/cm<sup>3</sup></i>
<i>Índice de refracción:</i>	<i>1.718 - 1.723</i>
<i>Tamaño de partícula promedio, preparada químicamente de polvos</i>	
<i>cerámicos:</i>	<i>3 μm</i>
<i>color:</i>	<i>sin color, rojo, azul, verde, ó café.</i>

# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

## 2. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

### 2.1. Teórica básica detonação

#### 2.1.1. Equações Básicas

Vamos primeiro definir as quantidades termodinâmicas e fluidos básicos. Vamos considerar que  $n_i$  é o número de moles por unidade de volume (a densidade molar) das espécies na mistura do gás. A densidade parcial da massa destas espécies é então dada por  $\rho = n_i W_i$ , em que  $W_i$  é o peso molecular do com espécies. A densidade da mistura de gás é  $\rho = \sum \rho_i = \sum n_i \rho_i$ . A fracção de massa das espécies é  $X_i = \rho_i / \rho$ , com fracção molar  $Y_i = n_i / n$  correspondente onde  $n = \sum n_i$  o número total de moles por unidade de volume. Se  $\vec{v}_i$  velocidade molecular médio das espécies, em seguida, a massa média, a velocidade de mistura (ou seja, a velocidade de escoamento) é definida como

$$\bar{v} = \frac{\sum \rho_i \bar{v}_i}{\rho} = \sum X_i \bar{v}_i. \quad (2.1)$$

Para uma mistura de gás ideal, a equação de estado pode ser escrita como  $p = \rho RT$  onde  $p = \sum p_i$  ( $p_i$  são as pressões parciais),  $T$  é a temperatura, e  $R$  é a constante dos gases da mistura (dada por  $R = R/W$  em que  $R$  representa a constante universal dos gases e o  $W$  peso molecular da mistura,  $W = \sum Y_i W_i$ ). A entalpia por unidade de massa das espécies pode ser escrita como

$$h_i = h_{f_i}^e + \int_{248}^T c_{p_i} \cdot dT. \quad (2.2)$$

onde  $h_{f_i}^e$  é a entalpia de formação da espécie e  $c_{p_i}$  é o seu calor específico por unidade de massa. A entalpia por unidade de massa da mistura é então igual  $h = \sum X_i \cdot h_i$ , modo pode-se escrever o calor específico da mistura de  $C_p = \sum x_i C_{p_i}$ .

As equações básicas de conservação de massa, momento e energia para unidimensional fluxo constante através de uma onda de combustão em relação a um sistema de coordenadas fixo à onda são dadas.

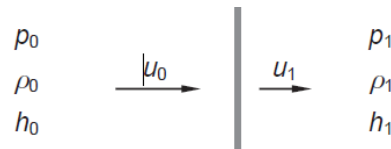


Figura 2.1 Sistema de conservação de massa, momento, energia da detonação.

$$\rho_0 u_0^2 = \rho_1 \cdot u_1^2 \quad (2.3)$$

$$p_0 + \rho_0 u_0^2 = p_1 + \rho_1 u_1^2 \quad (2.4)$$

$$h_0 + \frac{u_0^2}{2} = h_1 + \frac{u_1^2}{2} \quad (2.5)$$

onde os índices 0 e 1 denotam reagentes e produtos estados, respectivamente.

Neste capítulo, todas as velocidades vai ser medido em relação à onda de combustão. Note-se que a onda de combustão não é obrigado a ser uma descontinuidade. É suficiente para exigir que os gradientes das variáveis de estado ser insignificante nos limites a montante e a jusante do volume de controlo para as equações 2.3 a 2.5 para ser válido. Podemos separar a entalpia de formação do chamado entalpia sensível e reescrever a Equação 2.5 como

$$h_0 + q + \frac{u_0^2}{2} = h_1 + \frac{u_1^2}{2} \quad (2.6)$$

onde

$$q = \sum_i^{\text{Reagentes}} x_i h_{f_i}^0 - \sum_j^{\text{produtos}} x_j h_{f_j}^0 \quad (2.7)$$



# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

é a diferença entre as entalpias de formação de reagentes e produtos . A entalpia na equação 2.6 é agora a entalpia sensível da mistura,

$$h = \int_{298}^T c_p \cdot dT . \quad (2.8)$$

onde agora  $c_p$  é o calor específico da mistura ( reagentes e produtos ) . Por conveniência, nós escolhemos o estado inicial 0 a corresponder ao estado padrão de referência em que a entalpia de formação é definida (i.e,  $p_0=1\text{atm}, T_0=298\text{ K}$ ). Note-se que a energia química libertada, geralmente não é conhecida a priori, porque nem a espécie de produtos, nem as suas concentrações são conhecidos inicialmente. Além disso, uma vez que as espécies de produtos e as suas concentrações dependem da temperatura dos produtos, que varia para diferentes soluções de leis de conservação.

Uma análise mais exata das equações de conservação de ondas de combustão exige a solução simultânea das equações de conservação e as equações de equilíbrio químico para a espécie de produtos desconhecidos. Existem códigos de computador padrão, como STANJAN (Reynolds, 1986) e CEA (McBride e Gordon, 1996) que facilitam estes cálculos de equilíbrio termoquímico. Por conveniência, em nossa análise subsequente, vamos supor que  $q$  é conhecido e continua a ser uma constante para todas as diferentes soluções das equações de conservação (ou seja, detonações e deflagrações).

Também precisamos especificar uma equação de estado,  $h(p, \rho)$ , para ambos os reagentes e produtos. Podemos supor que  $h=c_p T$  . Juntamente com a equação de estado para um gás perfeito ( $p = \rho RT$  ) e os relacionamentos  $c_p - c_v = R$  e  $\gamma = c_p / c_v$  , a equação calórica de Estado para a entalpia sensível também pode ser escrita com

$$h = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \frac{p}{\rho} . \quad (2.9)$$

Se o estado inicial (ou seja,  $p_0, \rho_0, h_0$ ) foram especificados, teremos quatro equações ( eqs. 2.3, 2.4, 2.6 , e 2.9 ) para as cinco incógnitas (  $p_1, \rho_1, u_1, h_1$ , e a combustão velocidade de propagação da onda  $u_0$  ) . Uma equação adicional é, portanto, necessário para fechar o conjunto de equações.

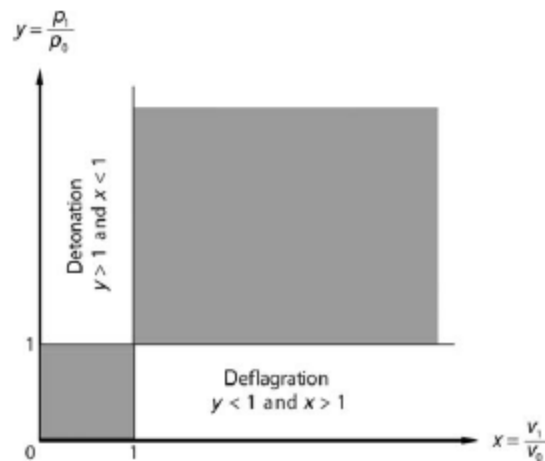


Figura 2.2 Domínios de soluções de detonação e deflagração do plano p - v (LEE, 2008), pag 29.

### 2.1.2. Linha de Rayleigh e curva de Hugoniot

O caminho termodinâmico ao longo da qual o estado inicial prossegue para o estado final através da onda de combustão pode ser facilmente obtido a partir de equações. 2.3 e 2.4:

$$\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1} = \rho_0^2 u_0^2 = \rho_1^2 u_1^2 = m^2 \quad (2.10)$$

em que  $v = 1 / \rho$  é o volume específico e  $\dot{m} = \rho u$  é o fluxo de massa por unidade de área . a partir de Eq . 2.10, vemos que

$$\dot{m} = \sqrt{\frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1}} \quad (2.11)$$

e, assim , se  $\dot{m}$  é real , requerer que  $v_0 > v_1$  ( ou  $\rho_0 < \rho_1$  ), então  $p_1 > p_0$  , e se  $v_0 < v_1$  ( ou  $\rho_0 > \rho_1$  ), então  $p_1 < p_0$  . Assim, Eq .2.11 define as regiões no plano p-v onde existem soluções reais. Para  $p_1 > p_0$  ,  $v_0 > v_1$  , temos a solução de compressão para as ondas de detonação , e por  $p_1 < p_0$  ,  $v_0 < v_1$  , nós temos a solução de expansão para ondas de deflagração. Se definirmos  $x = v_1/v_0 = \rho_0/\rho_1$  e  $y = p_1/p_0$ , Eq . 2.11 pode ser reescrita como

# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

$$m = \sqrt{\frac{y-1}{1-x} \frac{p_0}{\rho_0}} \quad (2.12)$$

No plano  $p - v$  ( ou no plano  $x - y$  ), as regiões de detonação e deflagração são como mostrado na fig . 1.2.

A velocidade de som no escoamento a montante e o número de Mach da onda de combustão são indicados por

$$C_0 = \frac{y_0 P_0}{\rho_0} \quad (2.13)$$

e

$$M_0 = \frac{u_0}{c_0} \quad (2.14)$$

respectivamente . Equação 2.12 pode agora ser reescrita como

$$y_0 M_0^2 = \frac{y-1}{1-x} \quad (2.15)$$

ou equivalentemente

$$y = (1 + y_0 M_0^2) - (y_0 M_0^2) x \quad (2.16)$$

que é a equação de uma linha recta no plano  $x-y$  com um declive de  $-\gamma_0 M_0^2$ . Equação 2,16 define o caminho termodinâmico em que a transição de estado  $(1, 1)$  para o estado  $(x, y)$  através da onda de combustão toma lugar e é referida como a linha de Rayleigh . A partir desta equação, também observamos que a velocidade da onda de combustão é proporcional à raiz quadrada do declive da linha de Rayleigh. Além disso, a inclinação da linha de Rayleigh também pode ser escrita como

$$\left( \frac{dy}{dx} \right)_B = -\frac{y-1}{1-x} \quad (2.17)$$

escrevendo Eq . 2.10 como

$$u_0^2 = \frac{1}{\rho_0^2} \frac{P_1 - P_0}{v_0 - v_1} \quad (2.18)$$

ou

$$u_1^2 = \frac{1}{\rho_1^2} \frac{P_1 - P_0}{v_0 - v_1} \quad (2.19)$$

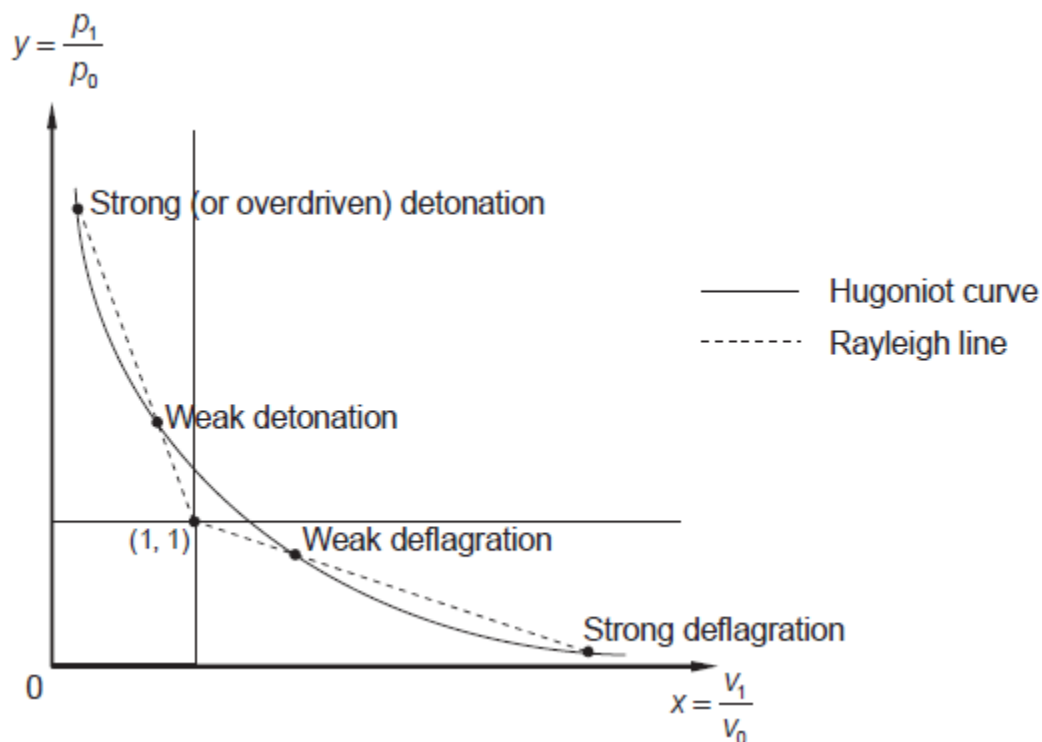
as velocidades na equação de energia (isto é, a Eq. 2.6) pode ser eliminado para obter

$$h_1 - (h_0 + q) = \frac{1}{2} (p_1 - p_0)(v_0 - v_1) \quad (2.20)$$

Esta equação é para a curva Hugoniot, que representa o locus de estados a jusante para um dado estado a montante. Também pode expressar a equação Hugoniot em termos de energia interna, em vez de a entalpia utilizando a definição, em que é a energia interna da mistura. Equação 2.20 torna-se, em seguida,

$$e_1 - (e_0 + q) = \frac{1}{2} (p_1 - p_0)(v_0 - v_1) \quad (2.21)$$

Note-se que em equações 2.20 e 2.21, não suposições foram feitas até agora sobre a forma da equação de estado do meio explosivo. Essas equações são válidas para o gás, líquido e meio sólido.



# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

Figura 2.3 A linha de Rayleigh e a curva Hugoniot (LEE, 2008), pág 31.

Se agora assumir um gás perfeito com uma equação de estado calórico dada pela Equação 2.9, podemos eliminar a entalpia e expressar a curva Hugoniot em termos de  $p$  e  $v$  apenas. Equação 2.20 pode então ser escrita como

$$y = \frac{\frac{y_0 + 1}{y_0 - 1} - x + 2q'}{\frac{y_1 + 1}{y_1 - 1} x - 1}. \quad (2.22)$$

em que  $q' = q/p_0 v_0$ . Esta equação pode ser também expressa sob a forma mais conveniente

$$(y + \alpha)(x - \alpha) = \beta. \quad (2.23)$$

onde

$$\alpha = \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1}. \quad (2.24)$$

$$\beta = \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1} \left( \frac{\gamma_0 + 1}{\gamma_0 - 1} - \frac{\gamma_1 - 1}{\gamma_1 + 1} + 2q' \right). \quad (2.25)$$

Esta última equação indica que, em um gás ideal, a curva de Hugoniot está na forma de uma hipérbole retangular. Uma vez que a solução das leis de conservação deve satisfazer tanto a linha de Rayleigh e a curva Hugoniot simultaneamente, vemos que a transição de reagentes para produtos devem seguir a linha Rayleigh a partir do estado  $x = y = 1$  inicial para um estado final  $x = y = 1$ , que fica na curva Hugoniot como mostrado na fig. 1.3.

Note-se que, se levarmos  $q$  (ou  $q'$ ) a ser zero, Eq. 2.20 ou 2.22 se torna a curva Hugoniot por uma onda de choque não reagida. Se partirmos do princípio de que as reacções químicas ocorram progressivamente e que a libertação de energia química pode ser escrito como  $\lambda q$  (onde  $0 \leq \lambda \leq 1$  representa a evolução da reacção), é possível definir

uma família de curvas de Hugoniot que representa o locus de estados parcialmente reagidos onde existe uma curva Hugoniot para cada valor de  $\lambda$ .

A curva Hugoniot choque, obtido mediante a imposição de que  $q = 0$  (ou  $\lambda = 0$ ), vai passar pelo estado inicial  $x = y = 1$ . Para valores finitos de  $q$  (ou para valores finitos de  $\lambda$ ), a curva Hugoniot situa acima da curva de Hugoniot choque e não intersecta o estado inicial. As intersecções das linhas  $x = 1$  e  $y = 1$  com a curva Hugoniot dar as soluções de volume constante e de combustão de pressão constante, respectivamente. Não há soluções reais na curva Hugoniot entre o volume constante e soluções de combustão constante pressão, pois para  $y > 1$  e  $x > 1$ , o fluxo de massa  $m'$  torna-se imaginária (ver Eq.2.12). As soluções de volume constante e de pressão constante formam os limites entre a detonação superior e os ramos de deflagração inferiores da curva Hugoniot, respectivamente.

Da Eq. 2.22 obtemos  $y \rightarrow \infty$  for  $x \rightarrow (\gamma_1 - 1)/(\gamma_1 + 1)$ , o que dá uma limitante relação de densidade com  $\rho_1/\rho_0 \rightarrow (\gamma_1 + 1)/(\gamma_1 - 1)$  através de uma onda de choque forte. For  $x \rightarrow \infty$ ,  $y$  torna-se negativa, daí a parte da curva onde Hugoniot

$$x > \frac{\gamma_0 + 1}{\gamma_0 - 1} + 2q. \quad (2.26)$$

não representa qualquer solução física.

A inclinação e curvatura da curva Hugoniot pode ser obtido por diferenciação Eq. 2.14. Ao fazê-lo, temos

$$\left( \frac{dy^2}{dx^2} \right)_H = \frac{y + \alpha}{(x - \alpha)^2}. \quad (2.27)$$

e

$$\left( \frac{dy^2}{dx^2} \right)_H = -2 \frac{y + \alpha}{(x - \alpha)^2}. \quad (2.28)$$

Desde  $\gamma_1 > 0$  (ou seja,  $\alpha > 0$ ), vemos que a curvatura da curva Hugoniot de Eq. 2.27, é sempre positivo. Assim, a curva é mais Hugoniot côncavas. Para  $q$  finito, onde a curva Hugoniot está acima do estado inicial  $x = y = 1$ , vemos que a linha de Rayleigh cruzará a curva Hugoniot em dois pontos, tanto para o ramo de detonação superior e o

# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

ramo deflagração menor. As duas soluções para o ramo superior são chamados detonações fortes e fracas, enquanto o ramo mais baixo dá deflagrações fracas e fortes. Estas soluções estão representados na fig. 1.3. Assim, para uma dada velocidade de propagação da onda de combustão (isto é, a inclinação da linha de Rayleigh), não correspondendo duas soluções possíveis em  $(x, y)$ . As duas soluções de fusão, quando a linha de Rayleigh fica tangente à curva Hugoniot, dando uma velocidade mínima no ramo detonação e uma velocidade máxima no ramo deflagração da curva Hugoniot. Estas duas soluções de tangência são referidas como as soluções CJ. Não há uma solução quando a linha de Rayleigh não cruza a curva Hugoniot.

## 2.1.3. Detonação (CHAPMAN - Jouguet).

Quando a linha de Rayleigh é tangente à curva de Hugoniot, obtém-se duas soluções: uma solução de detonação mínimo da velocidade e de uma deflagração à velocidade máxima

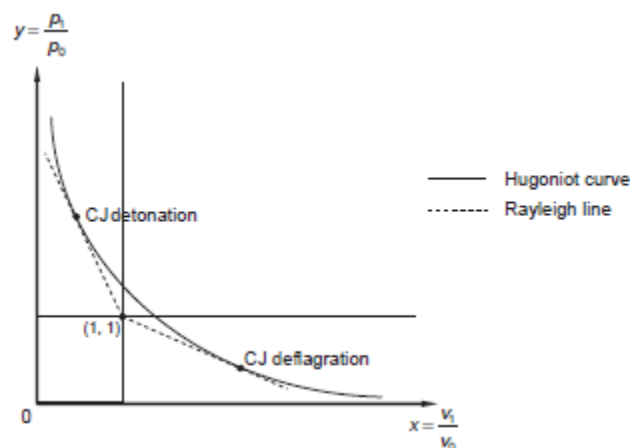


Figura 2.4 A tangência ou soluções CJ (LEE, 2008), pág 33.

. Estas soluções de tangência são referidas como as soluções CJ ( ver fig. 1.4 ) . Desde que a condição de tangência proporciona um critério adicional para fechar as leis de conservação, as soluções CJ pode ser obtido a partir das leis de conservação sozinho, sem a necessidade de considerar o mecanismo de propagação detalhada da onda de combustão.

No entanto, se essas soluções são fisicamente significativo ou não, depende de seu acordo com as observações experimentais ou em considerações físicas adicionais fora das leis de conservação. Para detonações, a solução tangência superior concorda muito bem com os experimentos. Para deflagrações, no entanto, a solução de máxima velocidade, geralmente não é observado. O caso de deflagrações requer mais elaboração, porque os reagentes à frente da onda são influenciadas pela dinâmica dos produtos de combustão, que por sua vez dependem das condições de contorno da retaguarda do fluxo do produto. Vamos primeiro discutir algumas propriedades gerais das soluções de tangência CJ.

As soluções CJ ( $x^*$ ,  $y^*$ ) podem ser obtidas igualando as encostas da linha Rayleigh e da curva Hugoniot, dado pela NQA. 2.17 e 2.26 , respectivamente . Assim,

$$y^* = \frac{-x^*(1-\alpha)}{1+\alpha-2x^*} = \frac{-x^*}{\gamma_1 - (\gamma_1 + 1)x^*} \quad (2.29)$$

onde o asterisco indica os pontos de CJ. Substituindo a equação acima na Eq. 2.29, obtém-se a inclinação nos pontos de CJ como

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_R^* = \frac{y^*-1}{1-x^*} = -\frac{\gamma_1}{\gamma_1 - (\gamma_1 + 1)x^*} \quad (2.30)$$

Multiplicando superior e inferior por  $x$  e usando a Eq. 2.29, a inclinação da linha de Rayleigh pode ser escrita como

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_R^* = \frac{\gamma_1 x^*}{[\gamma_1 - (\gamma_1 + 1)x^*]x^*} = -\frac{\gamma_1 y^*}{x^*} = \left(\frac{dy}{dx}\right)_H^* \quad (2.31)$$

Para uma equação isentrópica nos produtos de detonação é dada por  $pv^{\gamma_1} = constant$  ou, de forma equivalente, por  $xy^{\gamma_1} = constant$  . Assim, a inclinação da isentrópica é

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_S = -\frac{\gamma_1 x}{x} \quad (2.32)$$

onde o índice S refere-se a um isentrópica . Comparando este resultado com Eq . 2.31 vemos que nos pontos de CJ , nas encostas da linha Rayleigh, curva Hugoniot e isentrope são todos iguais



# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_R^* = \left(\frac{dy}{dx}\right)_H^* = \left(\frac{dy}{dx}\right)_S^* \quad (2.33)$$

A inclinação da isentrópica está relacionada com a velocidade do som através

$$c_1^2 = \left(\frac{dp}{d\rho}\right)_S = v_1^2 \left(\frac{dp}{dv}\right)_S = -p_0 v_0 x^2 \left(\frac{dy}{dx}\right)_S \quad (2.34)$$

Ou

$$\left(\frac{dy}{d\rho}\right)_S = -\frac{c_1^2}{p_0 v_0 x^2} \quad (2.35)$$

Da Eq. 2.10, obtemos

$$u_1^2 = \frac{1}{\rho_1^2} \frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1} = v_1^2 \frac{p_1 - p_0}{v_0 - v_1} = p_0 v_0 x^2 \frac{y-1}{1-x} \quad (2.36)$$

e usando a Equação . 2.17, a inclinação da linha de Rayleigh pode ser reescrita como

$$\left(\frac{dy}{dx}\right)_R = \frac{u_1^*}{p_0 v_0 x_1^2} \quad (2.37)$$

Nos pontos de CJ, em que o declive da linha de Rayleigh é igual à inclinação da isentrópica dada por Eq. 2,22 e 2,25.

$$\frac{u_1^*}{p_0 v_0 x_1^2} = \frac{c_1^*}{p_0 v_0 x_1^2} \quad (2.38)$$

ou

$$\left(\frac{u_1^*}{c_1^*}\right)^2 = M_1^{*2} = 1 \quad (2.39)$$

Portanto, o número de Mach de fluxo a jusante de uma detonação CJ ou deflagração,  $M_1^*$ , é igual à unidade. Esta condição de escoamento a jusante sónica foi usada por Jouguet para determinar a solução de detonação desejada, enquanto Chapman escolheu

o critério mínimo de velocidade de detonação para a solução correcta. A partir da análise acima, vemos que o critério da velocidade mínima de Chapman e critérios sonoros do Jouguet são equivalentes. No entanto, há casos em que a condição sónica não corresponde ao equilíbrio químico (por exemplo, detonações patológicas).

## **2.2. Exemplo de formação de óxidos metálicos por detonação.**

Materiais nanométricos com um tamanho característico inferior a 100 nm possuem inúmeras aplicações em muitos campos, devido às suas propriedades físicas e químicas específicas, como efeito pequeno tamanho, o efeito de limite de superfície, o efeito de confinamento quântico, tunelamento quântico macroscópico efeito e efeito de confinamento dielétrico. Muitos pesquisadores têm se empenhado na pesquisa de preparação e caracterização de propriedade deles desde o final de 1980 / início de 1990. Como um novo tipo de materiais funcionais inorgânicos, sintetizar titânia (TiO<sub>2</sub>) nanopartículas tem sido um ponto focal da pesquisa de pós inorgânicos ultrafinas. Devido às propriedades particulares, tais como o efeito de superfície de fronteira, de tamanho pequeno efeito, a estabilidade química, e a capacidade para absorver a radiação ultravioleta, as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> ter sido aplicada nas áreas de materiais catalíticos [1], materiais de detecção de gás [2], fotoelétricas materiais de [3], absorvente de ultravioleta, cerâmica funcionais, etc

Usando um explosivo como transportador de energia, método de detonação tem sido utilizada para preparar vários tipos de materiais nanométricos. Por exemplo, Greiner et al. [4] preparou o pó de diamante ultrafinas via detonar explosivos balanço de oxigénio negativos. Liu et al. [5] obtido as partículas ultrafinas ferritas de zinco por tratamento por ondas de choque. Li et al. [6, 7] preparou o SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: Eu<sup>2+</sup> + e + Dy<sup>3+</sup> nanômetros fósforo pelo método de detonação. Bukaemskii et al. [8] sintetizados os ultrafinas em pó a-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método explosivo. Utilizando as matérias-primas de sulfato de titanilo (TiOSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O) como um precursor, o método de detonação foi também utilizado para preparar as nanopartículas de TiO<sub>2</sub>.

Um outro método para prever as Chapman-Jouguet (CJ) parâmetros de detonação de explosivos CaHbOcNdTie, como calor detonação, temperatura de detonação, e pressão

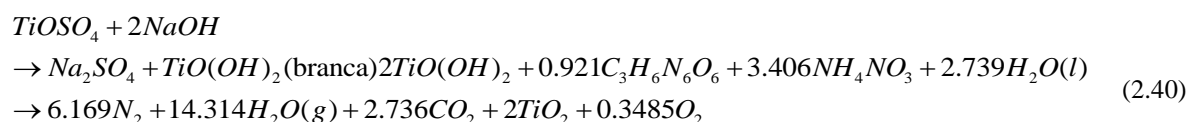
# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

de detonação, também foi apresentado de acordo com as equações de reação aproximadas de detonação. Com base na experiência específica, o coeficiente de equilíbrio de oxigénio de explosivo (OBE) foi também calculado.

## 2.2.1. Exemplo demonstrativo simplificado.

Sulfato titanilo ( $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$  (AR)), hidróxido de sódio (NaOH (ON)), nitrato de amónio ( $NH_4NO_3$  (ON)), e trinitramina ciclotrimetilenotrinitramina (RDX), estamos empregar as principais matérias-primas.  $TiOSO_4 \cdot 2H_2O$  foi pesado e colocado em primeiro lugar na solução de NaOH e agitou-se vigorosamente com certa concentração, durante 1 h à temperatura ambiente para formar o líquido de suspensão de Dio (OH) 2. Após o tratamento simples, e obtido (OH) 2 foi misturado com o RDX e  $NH_4NO_3$  para formar os explosivos mistos com a densidade de cerca de 1,68 g cm<sup>-3</sup>. Os explosivos mistos estamos detonados por um detonador no.8 in a 3 m de diâmetro, selado da câmara de explosão. Com base na relação de massa do experimento, a reacção global detonação Equações que poderia expressa da seguinte forma:



Os resultados experimentais indicam que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> preparado pelo método de detonação exibiu grãos esféricos e o tamanho de partículas foi de 5 a 25 nm, mostra as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram compostas de fase rutilo (65,2%) e de fase de anatase (34,8%) de acordo com os padrões de difracção de raios-X dos produtos de detonação.

## 2.2.2. Cálculo simplificado dos parâmetros de detonação

### 2.2.2.1. Balanço de oxigénio no explosivo

Se o explosivo contém outros elementos químicos, o explosivo misturado pode ser expressa como  $\text{CaHbOcNdXe}$ . O coeficiente de EFC pode ser calculado como se segue:

$$K = \frac{[c - (2a + 0,5)] * 16}{M} \quad (2.41)$$

com coeficiente de balanço do oxigénio K, OBE e peso molecular M, a titania conseguida através da detonação de  $\text{CaHbOcNdTi}_e$

Onde K= OBE (Oxigenio balance explosives, OBE), M e peso molecular de  $\text{CaHbOcNd}$

$K < 0$ , não – misturado – por – oxigenio

$K > 0$ , misturado

$K = 0$ , mistura – nula

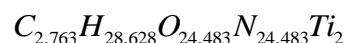
$$K = \frac{[c - (2a + 0,5b)] * 16}{M} \quad (2.42)$$

ou

Caso seja  $\text{CaHbOcNdXe}$ , onde  $m=2$ , e razão entre número atómico de oxigénio e numero atómico do elemento X, e quando está totalmente oxido exemplo  $\text{Ti} \rightarrow \text{TiO}_2$

$$K = \frac{[c - (2a + 0,5b + m * e)] * 16}{M} \quad (2.43)$$

A mistura dos explosivos na preparação da detonação



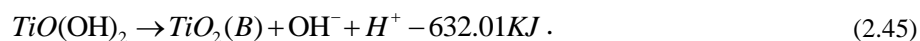
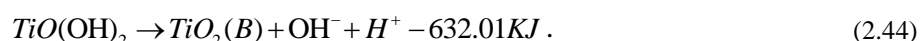
$$k = 0.0154519 > 0$$

### 2.2.3. Paramentos termodinâmicos

A detonação do explosivo calor misturado foi calculada com base na lei de Hess. Parâmetros termodinâmicos são mostrados no Tabela 2.1 Em virtude da alta temperatura e

# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

instantaneidade processo de detonação, a detonação do produto H<sub>2</sub>O deveria estar no estado de gás e as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> foram deve estar no estado sólido. Como para o TiO (OH) 2, o calor da reacção de dados foram obtidos através do método de ligação de energia. Concluiu-se que o TiO (OH) 2 tem a estrutura semelhante com TiO<sub>2</sub> (brookita) de acordo com a estrutura de espaço. Com base no facto, pode-se inferir que a estrutura principal não é alterada, excepto para a fractura do radical hidróxido (OH), durante o processo de decomposição de TiO (OH) 2 para formar o TiO<sub>2</sub>



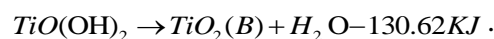
A reacção de decomposição de TiO (OH) 2 pode ser expressa:

Tabela 2.1. [Os parâmetros termodinâmica preparado para a detonação e cálculo dos parâmetros de detonação (Yandong , et al., 2007).]

**Table 1.** Thermodynamics parameters of the mixed explosives and detonation products.

Chemical Name	Molar Mass (gmol <sup>-1</sup> )	Phase State	Standard Enthalpy of Formation (kJ mol <sup>-1</sup> )
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> N <sub>6</sub> O <sub>6</sub>	222	Solid	-78.141
H <sub>2</sub> O	18	Liquid	-286.1
CO <sub>2</sub>	44	Gas	-393.8
N <sub>2</sub>	28	Gas	0
O <sub>2</sub>	32	Gas	-393.51
CO	28	Gas	-110.541
NH <sub>4</sub> NO <sub>2</sub>	80	Solid	-365.4
H <sub>2</sub> O	18	Gas	-241.826
TiO <sub>2</sub> (anatase)	79.9	Solid	-938.722
TiO <sub>2</sub> (rutile)	79.9	Solid	-944.747

Data from thermochemical data of pure substances, N.L. Cheng, S. T. Niu, G. Y. Xu, et al., Science Press 2003.



A titania é obtida através de solução sulfato de titanilo (TiSO<sub>4</sub>, 2H<sub>2</sub>O (ar)) e hidróxido de sódio (NaOH (ar)), o nitrato de amónio (NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>(ar)), e trinitramina ciclotrimetilenotrinitramina (RDX), foram postos em diferentes modos e concentrações, como sulfato titanilo pesado agitação lentamente e tratamento simples após suspensão líquida obtém-se (TiO(OH)<sub>2</sub>, depois misturado RDX, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> de forma mista a composição base varia na massa do experimento.

Com a lei Hess o calor dos produtos pode ser calculado pela a tabela (2.1)

$$Q_p = \sum n_{\beta i} \Delta_f H_{\beta i}^0 - \sum n_{\alpha i} \Delta_f H_{\alpha i}^0 \quad (2.47)$$

Onde  $Q_p$  é a explosão de calor a uma pressão constante ( $\text{kJkg}^{-1}$ ),  $n_{\beta i}$  e  $n_{\alpha i}$  são o número de moles de produtos de detonação e componente  $i$  da mistura explosiva, respectivamente.  $\Delta_f H_{\beta i}^0$  e  $\Delta_f H_{\alpha i}^0$  são a entalpia de formação do componente de produtos  $i$  de detonação e  $i$  componente da mistura explosiva, respectivamente. Portanto

$$Q_p = (0,921(-78,141) + 3,406(-365,4) + 2,739(-286,1)) - (6,1690 + 12,314(-241,826) + 2,736(-293,8) + 2(-130,62) + 0,3485(-393,51)) = 2353,5 \text{ KJ}$$

em  $\Delta n$  e variação molar antes e depois da detonação

$$\Delta n = 6.169 + 14.314 + 2.736 + 0.3485 = 23.5675$$

Processo de sopro explosivo poderia ser visto como um processo de volume fixo.

Detonação calor  $Q_v$  a volume constante pode ser obtida:

$$Q_v = Q_p + 0,592 \Delta n$$

$$Q_v = 2353,512 + 23,5675 \times 0,592 = 2381,42 \text{ kJ}$$

Portanto, a detonação de calor deste explosivo misturado é de cerca de  $3300 \text{ kJkg}^{-1}$ .

#### 2.2.4. Cálculo da pressão de detonação

Com formula Kamlet obtenho a pressão de detonação

$$P_j = 1.558(\varphi \varpi) \rho_0^2 \quad (2.48)$$

e numero característico do explosivos

$$\varphi = 0.489 N M^{0.5} Q^{0.5} \quad (2.49)$$

Assumindo mistura a síntese dos produtos explosivos, e matérias inertes  $\text{TiO}(\text{OH})_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  ser inertes têm pouca influência no efeito endotérmico na zona de reacção e na detonação dos explosivos

# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

Onde:

$P_j = 12.9 \text{ GPa}$  é a pressão de detonação na frente de C-J, GPa

$\rho_0$ , densidade do explosivo  $\text{gcm}^{-3}$

$N = 0,032655 \text{ mol g}^{-1}$ , número de moles do gás dos produtos depois 1g detonado

$M = 23.843 \text{ g.mol}^{-1}$ , Massa molar média dos produtos detonados

$\varphi = 4.4325$ , número característico do explosivos

$Q$ , calor do produtos detonados

$\bar{w} = 66.04\%$  é a percentagem em peso do composto de deca-pagem em que os explosivos mistos.

## 2.2.5. Cálculo da temperatura da detonação e do volume específico.

As altas temperaturas resultantes de reacções químicas é uma das principais forças motrizes que levaram à detonação de HE. Ele é muitas vezes um desafio para determinar a temperatura de detonar HE em tempo real, por causa da natureza altamente energético e transiente de iniciação de choque e detonação.

O cálculo da temperatura de detonação varia com as vias das reacções que varia significativamente com a natureza do choque onda, culpa do fenómeno transiente iniciação dos do calor provocado pelos reagentes

$$Q_v = \sum n_i \bar{C}_{n_i} T \quad \text{ou} \quad Q_v = \sum n_i \bar{C}_{v_i} t. \quad (2.50)$$

$\sum n_i \bar{C}_{v_i}$ , Somatório das capacidades caloríficas da detonação de produtos 298.15 T (k), e pode ser expresso:

$$\bar{C}_{v_i} = a + bt. \quad (2.51)$$

Portanto,

$$Q_v = a + bt. \quad (2.52)$$

$$t = \frac{-a + \sqrt{a^2 + 4bQ_v}}{2b}. \quad (2.53)$$

De acordo com anteriores estudos  $c_{vi}$  e obtindo: Átomos de dupla fase gasosa.

- H<sub>2</sub>O,  $C_v = 4,0 + 2,15 \times 10^{-3} t$
- CO<sub>2</sub>,  $C_v = 4,0 + 2,15 \times 10^{-3} t$
- Lei Dulong- Petit's para cristais para uma mistura de 1 kg de explosivos.

$$\sum n_i \bar{C}_{vi} = \frac{1000}{721,7} \left[ 14,314 \times (4,0 + 2,15 \times 10^{-3} t) + 2,736 \times (9,0 + 0,58 \times 10^{-3} t) + \right. \\ \left. 2 \times 24,94 + (6,169 + 0,3485) \times (4,8 + 0,45 \times 10^{-3} t) \right] = 225,912 + 48,90 \times 10^{-3} t$$

Substituindo a, b and  $Q_v$  na equação 13, foi obtido para exemplo da titania

$$T = \frac{-225,912}{2 \times 48,90 \times 10^{-3}} + \frac{\sqrt{225,912^2 + 4 \times 48,90 \times 10^{-3} \times 772,75 \times 10^3}}{2 \times 48,90 \times 10^{-3}} + 298,15 = 2577k$$

### 2.2.6. Cálculo do Volume Específico

Se a equação de reação aproximado de detonação foi obtido, o volume específico de gás

$$V_0 = 22,4 \sum n_{\beta i} (g). \quad (2.54)$$

produtos de detonação pode ser determinada com base na lei do Avogadro s. Portanto

Para cálculo do volume específico e determinado pela lei avogadro's portanto

Com base experimento o volume do gás dos produtos da detonação é  $V_0 = 731,51 L.kg^{-1}$

### 2.2.7. Conclusão da previsão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>

“As nanopartículas de TiO<sub>2</sub> compostas de fase rutilo (65,2%) e de fase de anatase (34,8%) foram preparados pelo método de detonação. Um novo método para prever os parâmetros de detonação de explosivos CaHbOcNdTie, tais como calor de detonação, a detonação de temperatura, e pressão de detonação, foi introduzido de acordo com as equações de reacção aproximado de detonação. Será útil para sintetizar outros materiais



# 1. ESTUDO BIBLIOGRÁFICO

---

nanométricos por seus efeitos orientadores. Método de detonação tenha provado ser um método promissor para preparar materiais nanométricos devido à curta duração de alta temperatura e alta pressão, durante o processo de detonação”

### 3. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

O desenvolvimento de código THOR começou há alguns anos (Campos, 1991, Durães et al, 1995, 1996). Quatro conjuntos de cálculo são utilizados (vd Figura 4.1).

No código THOR, pode ser usado várias equações de estado, ou seja, perfeito Gás, Boltzmann, BKW, H9, H12 e HL. A validação destes EoS foi apresentada em obras anteriores (Durães et al., 1995, 1996.). Ele é sempre mencionado a EOS BKW desenvolvidas principalmente por Mader, 1998 EoS HL (Durães et al., 1995, 1996) é suportado por um Boltzmann EoS  $PV/RT=\sigma(V,T,X_i)$ , sendo  $\sigma=1+x+0.625x^2+0.287x^3-0.093x^4+0.014x^5$  com  $x(V,T,X_i)=\Omega/VT^{3/\alpha}$  e  $\Omega=\Sigma(X_iw_i)$ , mas com base agora no potencial intermolecular física dos componentes do gás, em vez de correlações a partir dos resultados experimentais finais. Estas EoS leva para o expoente do potencial intermolecular ( $\alpha = 13,5(12-9)$ ) e para a temperatura não dimensional ( $\theta = 1$ ). Os resultados obtidos comprovam a importância da composição calculada produtos e a influência do  $\Gamma=dH/dU)_S$  o valor (Brown, 1989). As equações de equilíbrio químico e validação também foram apresentados em obras anteriores (Durães et al., 1996, 1997). Lembrando que Chapman-Jouguet condição de detonação (massa, momento e balanços de energia e  $dp/dV]_S = ((P-P_o) / (V-V_o))$  para o regime de detonação, baseia-se no pressuposto de que a velocidade de detonação  $D$  é obtida adicionando velocidade do som  $a_o$  com particular velocidade acima ( $D = a_o + u_p$ ).

#### 3.1. Cálculos do THOR.

##### 3.1.1. Equações gerais

Um sistema de combustão clássica é geralmente um sistema de CHNO. Com base neste sistema reactivo clássico é possível considerar-se que espécies atômicas  $m$  e  $n$  formam componentes químicos. O balanço de massa produz um sistema de equações lineares envolvendo  $m$ . As equações de equilíbrio de  $nm$ , necessárias para resolver o

## 2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

---

problema, são determinados pelo método dos multiplicadores de Lagrange ou as constantes de equilíbrio. Para determinar a concentração de produto químico de  $n$  componentes, para as condições impostas  $P$  e  $T$ , que pode se utilizado o método de afinidade química, proposto por Heuze et al. De 1985, ou a solução do primeiro sistema composto pelos componentes da  $m$  "de base", e em segundo lugar adição de um por mais uma componentes (Campos et al, 1991), otimizando a concentração relativa no interior do grupo relacionado com as mesmas espécies atômicas, para o valor mínimo de energia livre de Gibbs global,  $L = \sum \mu_i x_i$ , sendo a energia livre de Gibbs cada componente  $\mu_i(T) = \mu_i^0(T) + RT \ln P + RT \ln (x_i)$ .

A seleção dos componentes é dependente da composição inicial atômica. Para um sistema CHNO clássica, a composição de equilíbrio pode começar com CO<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, OH, NO, H, N, S, HCN, NH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O gases, CH<sub>4</sub> e dois tipos de carbono sólido (grafite e diamante). Por conseguinte, a solução dos problemas de composição (. Duraes et al, 1995) envolve simultaneamente, depois de equações de massa e equilíbrio atômico:

- O equilíbrio termodinâmico para  $G = G_{min}(P, T, x_i)$ , aplicando-se para a fase condensada (para um sistema CHNO) o modelo proposto por Tanaka, 1983,
- A equação térmica de estado (EOS),
- A equação energética do Estado, relacionado com a energia interna  $E = \sum x_i e_i(T) + \Delta e$ ,  $e_i(T)$  a ser calculado inicialmente, para as versões iniciais de THOR, a partir das Tabelas JANAF termoquímicos de 1971 e expressões polinomiais de Gordon e McBride, 1971, e

O regime condição de combustão, assumido como um combustão isobárica ou uma isocórica, adiabática, ou uma detonação Chapman-Jouguet.

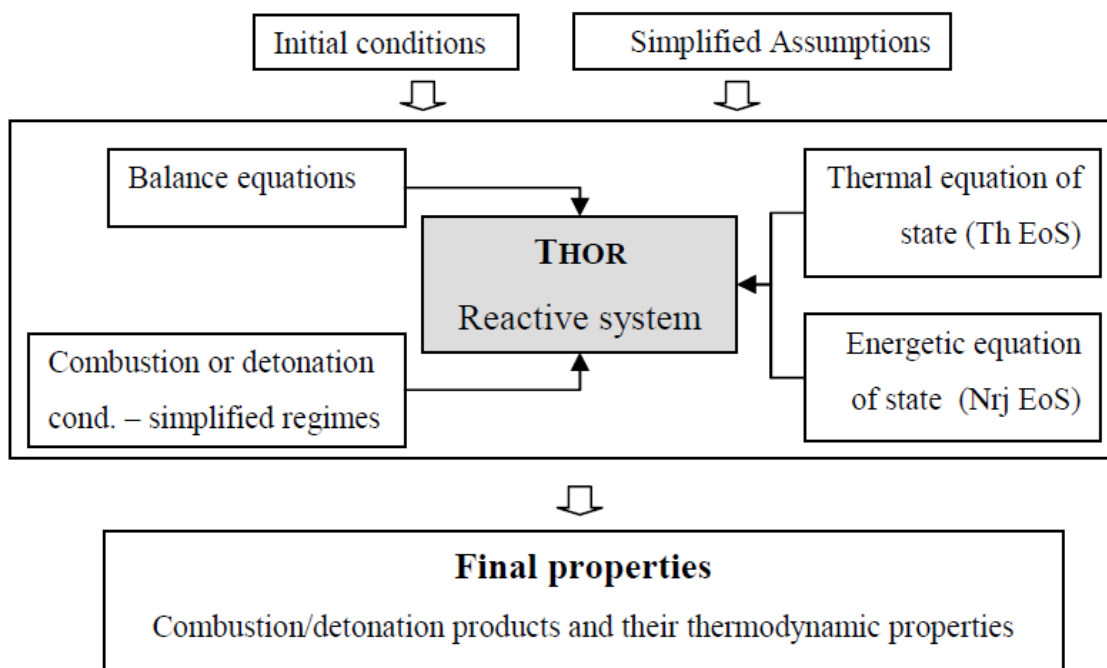


Figura 3.1 Estrutura do THOR (Campos, et al., 2008).

Recentemente (Duraes et al, 2006/1 e 2006/2) código THOR foi reforçada para qualquer outro tipo de sistemas de átomos ou de moléculas, formam as bases de dados existentes (ICT Banco de Dados de Valores termoquímicos, de 2005, e constantes termodinâmicas NASA - vd . Gordon e McBride, 1994). Um exemplo de cálculo foi apresentado recentemente por um sistema de AlFeO, (Duraes et al., 2006/1), onde assume-se uma composição de equilíbrio de Al, AlO, AlO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O, Al<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe, FeO, O, O<sub>2</sub>, gases e Al (L), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (L), Fe (L), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (cr), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (L) na fase líquida ou condensados. Por conseguinte, a solução do problema de composição, tal como no sistema CHNO simples anterior (Duraes et al., 1995, 1996, 1997), envolve ao mesmo tempo o equilíbrio termodinâmico semelhante para  $G = G_{min}(P, T, xi)$ , com base no equilíbrio atômica, a equação térmica de estado (EOS), a equação energética do estado, relacionado com a energia interna  $e = \sum xi e_i(T) + \Delta e_i(T)$ , sendo calculada a partir de agora as expressões polinomiais períodos de Gordon e McBride, 1994 (com base nos quadros JANAF termoquímicos, 1971), para as fases gasosas, e a aplicação de um modelo de fase condensada de Tanaka, 1983 ou a função equivalente sugerido pela NASA códigos (vd.

## 2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

---

Gordon e McBride, 1994), para as fases condensadas, e a combustão regime condição (combustão isobarica ou isocorica adiabática).

### 3.1.2. Equação térmica de Estado H<sub>L</sub>

No trabalho anterior (vd. Durães et al., 1995) foi proposto equação H<sub>L</sub> de Estado. Esta equação assume a expressão geral

$$\frac{PV}{nRT} = \sigma(V, T, X_i) \quad (1)$$

em que V representa o volume, a temperatura T e X<sub>i</sub> o número de moles do composto i em produtos de reacção gasosos. O segundo termo,  $\sigma$ , apresentado por Heuze et al. De 1985, para as equações H<sub>α</sub> de estado, é um quinto polinômio ordem de expansão obtido a partir do virial. Ela representa muito bem o comportamento de misturas gasosas a temperaturas elevadas e pressão:

$$\sigma(V, T, X_i) = 1 + x + 0.625x^2 + 0.287x^3 - 0.093x^4 + 0.014x^5 \quad (2)$$

Com

$$x(V, T, X_i) = \frac{\Omega}{VT^{3/\alpha}} \quad (3)$$

$$\Omega = \sum_{i=1}^s X_i \omega_i \quad (4)$$

A  $\alpha$  representa o expoente da parte repulsiva do potencial intermolecular. Heuze et al., 1995, propôs para  $\alpha$  os valores 9 e 12 (para deduzir H<sub>9</sub> e H<sub>12</sub> equações de estado), com base em correlações finais teóricos e experimentais. Este parâmetro tem grande influência sobre os resultados e os valores anteriores são demasiado baixos para representar os produtos gasosos de detonação, que co-existem em equilíbrio a uma pressão muito alta. Na

equação de Estado  $H_L$ , a função potencial intermolecular considerado e a Buckingham  $\alpha$ -exp 6 função e  $\alpha$  assume o valor de 13,5, de acordo com a bibliografia (vd. Brown e Braithwaite, 1989, Brown e Horton, 1987, Bugaut et al. de 1989, e Chirat Pittion-Rossilon, 1981, Jones, 1981, Jones e Zerilli, 1993, Stiel et al., 1993, 1996, Van Thiel et al., 1993, Zerilli e Jones, 1989). Os valores  $\omega_i$  são dependentes de cada um dos componentes do gás. Substituindo a equação (4) em (3):

$$x = \frac{\sum_{i=1}^n X_i \omega_i}{V T^{3/\alpha}} \quad (5)$$

e considerando a EOS Boltzmann, pode ser possível

$$\frac{\sum_{i=1}^n X_i \omega_i}{V T^{3/\alpha}} = \frac{\sum_{i=1}^n X_i B_i}{V} \quad (6)$$

tendo  $B_i$  o covolume do componente  $i$  em produtos de reacção. Este é um procedimento válido porque, em baixas densidades, os termos de ordem superior (quarto e quinto) em  $\sigma$  expressão são insignificantes e, em seguida, numericamente,  $H_L$  EoS reduz ao de Boltzmann EOS.

Utilizando um modelo simplificado de esfera rígida (vd. Heuze, 1985, Montanelli, 1978, e Percus Yevick, 1958, Xiong, 1991),

$$B_i = \frac{2}{3} \pi r_{0i}^3 N_{AV} \quad (7)$$

onde  $r_{0i}$  está a uma distância intermolecular ao valor mínimo do potencial intermolecular e  $N_{AV}$  o número de Avogadro, que pode ser obtido:

$$B_i = \frac{2}{3} \pi r_{0i}^3 N_{AV} \quad (8)$$

$$T = \theta \frac{\varepsilon}{k} \quad (9)$$

Nestas equações,  $\theta$  é a temperatura adimensional,  $k$  a constante de Boltzmann ( $k = 1,380 \times 10^{-23} \text{ J / K}$ ) e  $r_{0i}$  e  $\varepsilon_i/k$  os parâmetros das Buckingham  $\alpha$ -exp-6 função intermoleculares potencial, para cada produto de reacção em estado gasoso puro. Os valores de  $R_{0i}$  e parâmetros  $\varepsilon_i/k$  são normalmente obtidos, para cada gás nos produtos, por acordo entre as curvas Hugoniot experimentais e teóricos; uma vez que eles têm pouca

## 2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

influência nos resultados teóricos obtidos, no presente trabalho, não HL Eos é utilizado para ajustar os valores de; os valores aplicados estão listados na literatura (vd. Dedo et al. de 1976, Heuze et al., 1985, Stiel et al., 1993) para JCZ3 EOS. Vários valores  $\theta$  foram avaliadas. Eles têm uma grande influência sobre as características dinâmicas previstas de produtos de misturas reactivas condensados (Durães et al., 1995). Inicialmente, o valor  $\theta = 1,4$  foi considerado o melhor valor constante adoptou-(Durães et al., 1996), por comparação dos resultados experimentais e teóricas de detonação. Últimos em (Duraes et al, 2000.) O novo valor foi proposto  $\theta = 1$ , omitindo a comparação prevista e significado que  $\varepsilon_i / k$  é uma boa medida de cada temperatura composto puro em testes experimentais de choque, que é teoricamente mais consistente do que tomar qualquer outro valor. Um exemplo de valores calculados de  $\omega_i$  para EOS H<sub>L</sub> são apresentados na Tabela 1.

**Tabela 3.1.** Tabela 1. Calculado  $\omega_i$  ( $10^{-6} \text{ m}^3 \text{ K}^{3/\alpha} / \text{mole}$  para H<sub>L</sub> EoS, com  $\theta = 1.4$  e  $\theta = 1$ )

	$\theta = 1.4$	$\theta = 1$		$\theta = 1.4$	$\theta = 1$		$\theta = 1.4$	$\theta = 1$
<b>CO<sub>2</sub></b>	326.8	303.2	<b>N<sub>2</sub></b>	261.5	242.7	<b>NO</b>	239.1	221.9
<b>CO</b>	261.5	242.7	<b>H<sub>2</sub></b>	112.9	104.8	<b>CH<sub>4</sub></b>	328.6	304.9
<b>H<sub>2</sub>O</b>	152.7	141.7	<b>O<sub>2</sub></b>	208.7	193.7	<b>NH<sub>3</sub></b>	181.7	168.6

Para qualquer outro tipo de moléculas, é possível seguir o mesmo procedimento (informação bibliográfica para calcular os valores de  $\omega_i$  para H<sub>L</sub> EOS). Lembrando que valor  $\theta$  têm grande influência sobre as características dinâmicas previstas de produtos de misturas reativas condensado (Duraes et al, 1995.);  $\theta = 1$  está agora sempre utilizado de acordo com as revisões mais recentes (Duraes et al, 2000.); nossos resultados detonação anteriores mostram que  $\varepsilon_i / k$  é uma boa medida de cada temperatura composto puro, que é teoricamente mais consistente do que tomar qualquer outro valor.

### 3.1.3. Equação energética do estado.

A equação de estado energético dos produtos está relacionada com a energia interna  $E = \sum x_i e_i(T) + \Delta e$ . Os  $e_i(T)$  são calculados por expressões polinomiais de calor não dimensional específico, entalpia e entropia, dada em Gordon e McBride, 1994. No entanto, os "velhos" formatos da NASA estavam Gordon e McBride, 1971:

$$C_{p0}/R = a_1 + a_2 T + a_3 T^2 + a_4 T^3 + a_5 T^4$$

$$H_0/(RT) = a_1 + (a_2/2) T + (a_3/3) T^2 + (a_4/4) T^3 + (a_5/5) T^4 + a_6/T$$

$$S_0/R = a_1 \ln(T) + a_2 T + (a_3/2) T^2 + (a_4/3) T^3 + (a_5/4) T^4 + a_7$$

e os "novos" formatos da NASA são (Gordon e McBride, 1994):

$$C_{p0}/R = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4$$

$$H_0/(RT) = -a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} \ln(T) + a_3 + a_4 T/2 + a_5 T^2/3 + a_6 T^3/4 + a_7 T^4/5 + b_1/T$$

$$S_0/R = -a_1 T^{-2}/2 - a_2 T^{-1} + a_3 \ln(T) + a_4 T + a_5 T^2/2 + a_6 T^3/6 + a_7 T^4/4 + b_2$$

que implicava uma conversão matemática e numérica no código THOR modificado.

### 3.1.4. Combustão Isobárica e Isocórica Adiabática e Condições CJ de detonação

A combustão isobárica adiabática é a condição básica teórica de combustão (Durães et al., 1997), onde  $dP = 0$  e  $dQ = 0$  implica  $dH = 0$ , ou seja, a entalpia total final e inicial igual  $H_b^{Tb} = H_0^{T0}$ . Esta expressão é equivalente a  $H_b^{Tb} - H_b^{T0} = - (H_b^{T0} - H_0^{T0})$ , também equivalente a  $H_b \Big|_{T_0}^{T_b} = -\Delta_r^{T_0} H$  (a entalpia total dos gases queimados é igual ao módulo da entalpia de reacção).

Considerando-se agora um processo global isobárico adiabático, formado por um sistema reactivo colocado entre uma parede não resistente, a trabalhar como um permutador de entalpia de valor  $\Delta H$ , a equação anterior tem a forma, em que a entalpia de reacção é distribuída para o gás aquecido e queimado a parede, sendo sempre  $P = P_0$ . Por isso, é possível considerar  $aT_0 < T_1 < T_b$ . A composição produtos correspondente pode ser alterado a partir dos componentes "básicos" químicas, quando  $T_1 = T_0$ , para os



## 2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

---

componentes finais, quando  $T_1 = T_b$ , a temperatura de combustão isobárica adiabática com a condição anterior. A energia livre de Gibbs, tendo seu valor relativo mínimo para um grupo  $(V, T, X_i)$ , também é reduzida com o aumento dos valores de  $T_1$ , a partir de  $T_0$  para a  $T_b$ .

Consequentemente, o processo de pirólise pode agora ser calculado e justificado, como um processo de decomposição, por o mecanismo de absorção de calor, a partir da condição de combustão adiabática original (onde não há trocas de calor). Consequentemente, o processo global inicial isobárico adiabático, formado por um sistema reactivo fechado numa parede não resistente, é modificada pelo valor de entalpia  $\Delta H$ , absorvida a partir da parede (mudando a equação anterior para a forma  $H_b \Big|_{T_0}^{T_1} + \Delta H = -\Delta_r^{T_0} H$ ), em que a entalpia de reacção é aumentada pelo calor absorvido da parede, sendo sempre  $P = P_0$ . A energia livre de Gibbs, tendo o seu valor mínimo em relação a um grupo  $(V, T, X_i)$ , também é alterada (de uma forma semelhante), com o aumento dos valores de  $T_1$ , de  $T_0$  para o valor final de  $T_b$ .

A combustão isocórica adiabática precisa o cálculo da energia interna  $E_i^T$ , para um determinado  $(V, T, x_i)$ , em que  $V$  representa o volume, a temperatura  $T$  e  $x_i$  a fracção de massa. Este  $E_i^T$  pode ser expressa como uma função da entalpia, sucesso, e de  $PV$  para as mesmas condições, sendo  $PV = \sigma NRT$  obtido a partir da EOS utilizados, ( $E_i^T = H_i^T - \sigma N_i RT_i$ ). Esta expressão permite o cálculo de valores de combustão isocórica e adiabática a partir dos valores obtidos da combustão isobárica adiabática correspondente, para as mesmas condições de  $P$  e  $T$ , mas necessita de um método interactivo para encontrar a solução.

A condição de detonação Chapman-Jouguet (massa, momento e energia saldos e  $dp / dV$ )  $S = ((P - P_0) / (V - V_0))$  para o regime de detonação, é baseado na suposição de que a velocidade de detonação  $D$  é obtida adicionando velocidade do som  $a_0$  com particular velocidade acima  $u_p$  ( $D = a_0 + u_p$ ).

### 3.2. Selecção de constantes

Os coeficientes utilizados de Gordon-McBride são válidos 200-20 000 K. Eles são geralmente usado no 1000-6000 K temperatura alcance.

**Tabela 3.2.** Condensado espécies ea1,a2,a3,a4,a5,a7,b1,b2 coeficientes utilizados (Campos, et al., 2008)]

Component (temp.)	a1, a2, a3, a4, a5, a6, a7, b1, b2 coefficients
AL2O3 (1000-6000 K)	-2.777784969D+05,-4.917465930D+02, 1.386703888D+01, -1.469381940D-04, 3.250406490D-08, -3.730867350D-12, 1.730444284D-16, -6.790757850D+04, -4.375559873D+01
AL2O3(a) -Alpha, (500 - 1200 K)	-6.042087868D+05, 0.000000000D+00, 1.475480816D+01, 8.272285438D-04, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -2.079235447D+05, -8.136029480D+01
AL2O3(L) - Liquid (2327 - 6000 K)	0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 1.959225499D+01, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -2.027701571D+05, -1.108590952D+02
Cr2O3(I) - Hexagonal (335 - 2705 K)	-3.415474875D+05, 0.000000000D+00, 1.616932327D+01, -1.517828471D-03, 1.014852348D-06, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -1.430478214D+05, -8.374919535D+01
Cr2O3(L) - Liquid (2705 - 6000 K)	0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 2.044618384D+01, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -1.383139935D+05, -1.123603099D+02
MgO (1000 - 6000 K)	-1.586738367D+07, 3.420468100D+04, -1.774087677D+01, 7.004963050D-03, -1.104138249D-06, 8.957488530D-11, -3.052513649D-15, -2.300504434D+05, 1.738984472D+02
MgO(cr) - Cubic (500 - 3100 K)	-1.169521716D+05, 0.000000000D+00, 5.510366817D+00, 1.085932905D-03, -4.866191754D-07, 1.253230798D-10, 0.000000000D+00, -7.443482720D+04, -2.911564935D+01
TiO(a) - Alpha, (500 - 1265 K)	-2.066517895D+05, 0.000000000D+00, 8.243115270D+00, -4.896702160D-03, 3.806679150D-06, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -6.815384410D+04, -4.265310470D+01
TiO(b) - Beta,cubic (1265 - 1810 K)	-1.400082506D+05, 0.000000000D+00, 6.173304260D+00, 1.455287203D-03, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -6.756357790D+04, -3.249519859D+01
TiO(c) - Gamma,cubic (1810 - 2030 K)	2.080459342D+05, 0.000000000D+00, 5.795530945D+00, 1.404532558D-03, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -6.627964090D+04, -2.933709305D+01
TiO2(cr) - Rutile (500 - 2185 K)	-1.244201863D+05, 0.000000000D+00, 7.600577340D+00, 1.421666301D-03, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -1.162831515D+05, -3.834053430D+01
Ti2O3(I)- Hexagonal (580 - 2110 K)	4.228751905D+05, 0.000000000D+00, 1.281963700D+01, 4.013104801D-03, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -1.858705711D+05, -6.399935229D+01
ZrO2 (1000 - 6000 K)	2.854363887D+06, -8.738589890D+03, 1.621315114D+01, -4.417922830D-03, 8.959096920D-07, -4.054667110D-11, -2.147732083D-15, 1.527510023D+04, -7.481995490D+01
ZrO2(II) - Tetragonal (1445 - 2620 K)	0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 9.393217399D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, 0.000000000D+00, -1.348114469D+05, -4.823174581D+01
MgAl2O4 (1000 - 6000 K)	-7.339625410D+05, 1.248275880D+03, 1.548493786D+01, 6.232746800D-03, -9.669121680D-07, 2.487422341D-10, -2.603898110D-14, -2.909147610D+05, -7.914855130D+01

### 3.3. Exemplo prático de cálculos de previsão dos produtos da detonação de explosivos de emulsão de

## 2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

---

### **nitrato de amónio com metais ou com precursores metálicos.**

Os meios de comunicação básica reactiva é uma matriz de emulsão explosiva, obtido por uma solução aquosa de nitrato de amónio e de sódio (vd. Tabela 2), emulsionado com óleo, cera e agentes emulsionantes. A densidade final é controlada pela quantidade de microsferas de vidro ocas. Q-Cel 520 FPS (também fornecidos por Akzo Corporation) tem um diâmetro médio de 45  $\mu\text{m}$ , curva granulométrica de 16  $<dp <79$  (mm). Neste trabalho, para os cálculos, a composição da emulsão pode ser simplificada, tal como é mostrado na Tabela 3, com uma concentração prevista de detonação produtos principais.

Tabela 3.3. Principais componentes e características globais de emulsões de base explosivos (Campos, et al., 2008)

NAME	COM. NAME	REF.	GLOBAL FORM	DENS. [g/cm <sup>3</sup> ]		COLOR	PHYS. STATE
				Bulk	Effective		
Ammonium Nitrate	Porous Am. Nit.	AN	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	0.69-0.74	1.725	white	solid
Sodium Nitrate	Ind. Sod. Nit.	SN	NaNO <sub>3</sub>	1.2-1.3	2.261	white	solid
Oil	Diesel Oil	Oil SAE 30	-	0.9	-	yellow	liquid
Microcristal Wax	Galp P1	Galp P1	-	-	-	white	solid
Parafin Wax	Guerowa x-70	Guerowa x-70	-	-	-	yellow	solid
Sorbitan Monooleate	Span 80	Span 80	-	-	-	yellow	liquid
Sorbitan Sesquioleate	Arlacel 83	Arlacel 83	-	-	-	yellow	liquid
Hollow Glass Microballons	Q-CEL 520	Q-CEL 520	-	0.11	0.21	white	solid

Tabela 3.4. Principais características de cálculo da base de emulsão explosivo (Campos, et al., 2008)

Name of reactant	% mass	Products formula	and concentrat. (mole %)
Ammonium Nitrate	77.615	CO <sub>2</sub>	0.075559
Fuel	4.888	H <sub>2</sub> O	0.706113
AIR	0.028	N <sub>2</sub>	0.21441
Water	17.469	C(beta)	0.003669
		CO	6.4E-05
		O <sub>2</sub>	9.6E-07
		H <sub>2</sub>	5.56E-05
		NO	9.32E-06
		NH <sub>3</sub>	0.000118

Os resultados obtidos de decomposição térmica de emulsão explosiva são derivados dos obtidos para o nitrato de amônio puro (AN) e de nitrato de amônio-óleo combustível explosivo (ANFO), com uma concentração constante de óleo combustível para uma estequiometria globais (94,4%, em massa, de nitrato de amônio, 5,6% de óleo combustível - FO), como um processo de revisão de um trabalho anterior (Durães et al, 1997), assumindo os componentes intermediários.. Os resultados obtidos das três pontos principais das curvas Crussard adiabáticas (vd. Duraes et al., 1986, 1987) revela a importância da decomposição de puro AN em NH<sub>3</sub> + HNO<sub>3</sub>, e a pequena influência dessa

## **2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor**

---

decomposição em ANFO. Os resultados experimentais, a partir de processos de decomposição de nitrato de amónio puro (Kolaczowski, 1980, Durães et al., 1986, 1987), mostram uma boa concordância com as previsões teóricas.

### **3.3.1. Produtos previstos por detonação de metal / emulsão explosiva (composição simplificado)**

Nos casos seguida apresentada mostra-se a composição principal predição de produtos de detonação de metal / composição de emulsão simplificada. Os procedimentos experimentais são feitos exactamente como está descrito, a produção de uma mistura de metal seleccionado e emulsão, iniciando por um dispositivo de ignição não poluídos. A densidade final é controlada pela quantidade de microsferas de vidro ocas. Produtos de detonação são recolhidos no final da detonação, realizada no interior de uma câmara de explosão aço perto. Estes produtos são secas e analisadas.

Mede-se a densidade, a dureza e a distribuição granulométrica.

### **3.3.2. Alumina, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

A reacção do alumínio e do explosivo de emulsão simplificado pode ser previsto utilizando o código THOR e constantes apresentadas anteriores. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4 Os resultados também mostram que a produção de óxido de metal (alumínio) não mudam, se for aumentada a concentração de alumínio reactivo, tal como é mostrado na Fig.5. Recolhidas alumina, a partir de experiências, são apresentados na Fig. 6, com a sua distribuição granulométrica de tamanho.

Tabela 3.5. alumínio / emulsão detonação principais reagentes e produtos, (Campos, et al., 2008)

Name of reactant	% mass	Products formula	and concentration (mole %)
Ammonium Nitrate	62.772	C(beta)	0.067048
Aluminium	27.507	H2	0.191725
Fuel	3.205	Al2O3(L)	0.129514
Water	6.358	N2	0.202277
AIR	0.158	H2O	0.344147
		AlO	6E-08
		Al2O3	0.000933
		Al2O3(a)	0.007479
		NO	0.001695
		Al2O2	0.00834
		NO2	4E-08
		CO2	8.05E-05
		O2	7.06E-05
		OH	1.58E-05
		NH3	0.046289
		CO	0.000379

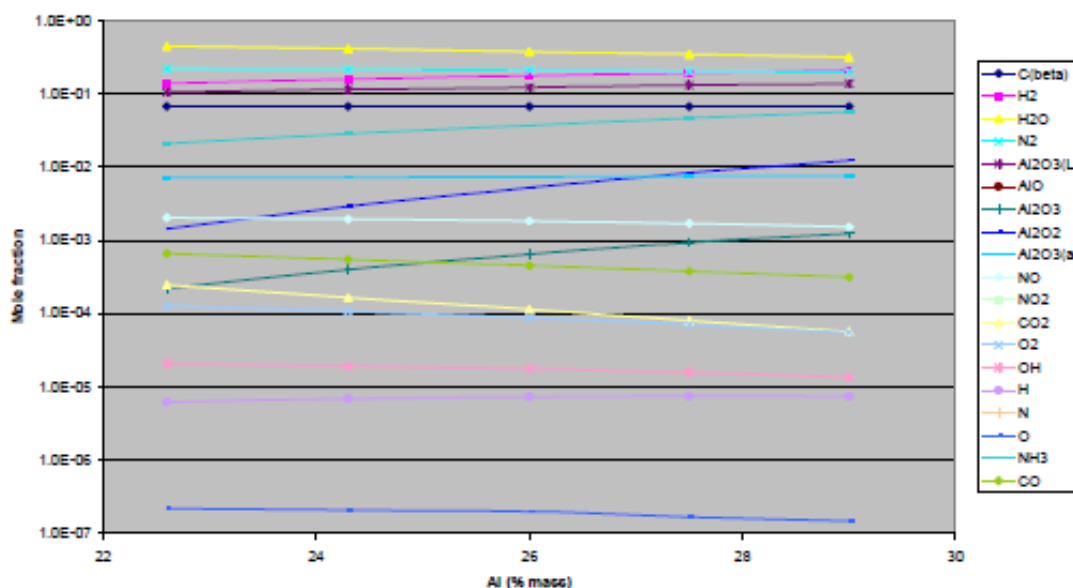


Figura 3.2 A concentração de produtos de detonação, como uma função da concentração de alumínio no reagentes (Campos, et al., 2008).

## 2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

---

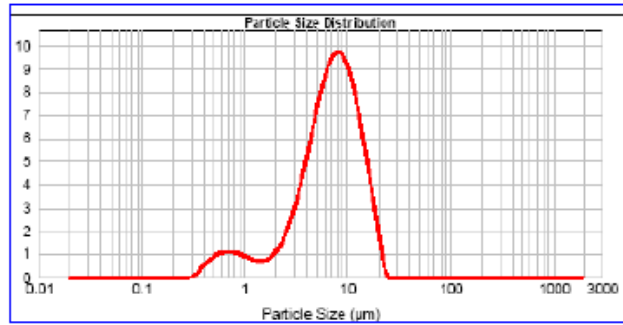
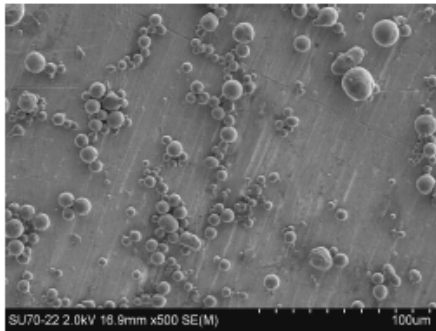


Figura 3.3 alumina recolhida, através de experiências, com sua distribuição de tamanho granulométrico (Campos, et al., 2008).

### 3.3.3. Magnésia, MgO.

A reacção de magnésio e explosivo de emulsão pode ser simplificado previsto usando código THOR e constantes apresentadas anteriores. Os principais resultados são apresentados na Tabela 3.5.

Tabela 3.6. [Magnésio / emulsão detonação principais reagentes e produtos (Campos, et al., 2008)]

Name of reactant	% mass	Products formula	and concentration (mole %)
Ammonium Nitrate	56.704	MgOH	0.297186
Magnesium	39.602	H2O	0.074786
Fuel	2.895	N2	0.174032
Water	0.574	H2	0.140821
AIR	0.180	CO	0.036143
		Mg	0.006765
		MgCO3(S)	0.025374
		MgO	0.000549
		CO2	0.002402
		MgO(L)	0.160173
		OH	7.1E-07
		NO	0.081768
		NH3	0.297186
		MgOH	0.074786
		H2O	0.174032
		N2	0.140821

Magnésia recolhida, a partir de experiências, é apresentada na Fig. 3.4 com a sua distribuição granulométrica de tamanho.

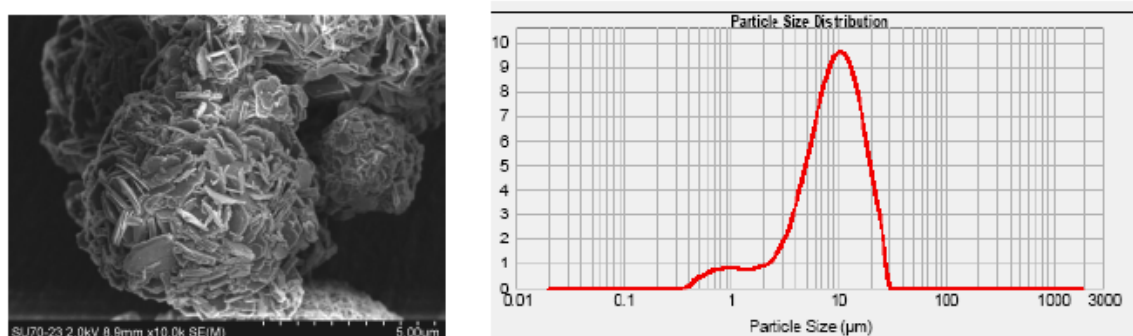


Figura 3.4 magnésia recolhida, a partir de experiências, com sua distribuição de tamanho granulométrica (Campos, et al., 2008).

### 3.3.4. Titania-TiO<sub>2</sub>.

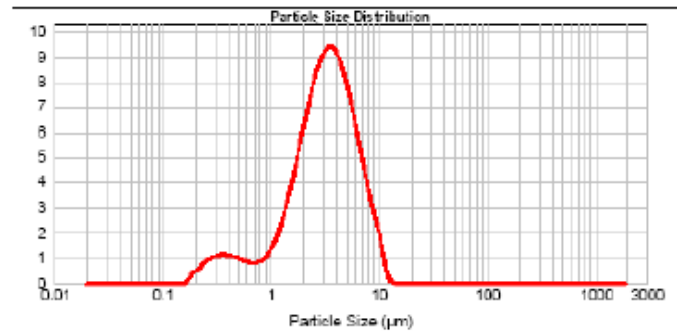
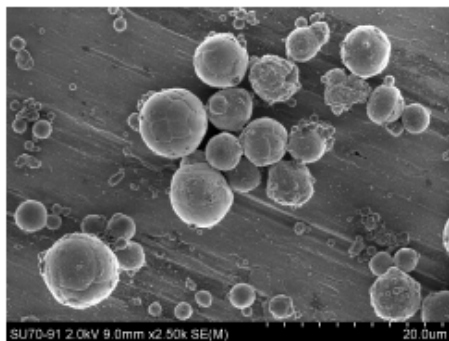
A reacção de titânio e emulsão explosiva simplificado pode ser previsto utilizando o código THOR e constantes apresentadas anteriores. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 3.7 titânia recolhidos, a partir de experiências, são apresentados na Fig. 3.5, com a sua distribuição granulométrica de tamanho.



## 2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

**Tabela 3.7.** titânio / emulsão detonação principais reagentes e produtos (Campos, et al., 2008).

Name of reactant	% mass	Products formula	and concentration (mole %)
Ammonium Nitrate	51.738	C(alfa)	0.045195
Titanium	40.222	Ti2O3(L)	0.144264
AIR	0.159	N2	0.207161
Water	5.24	H2	0.239792
Fuel	2.642	H2O	0.309117
		NO	0.000506
		TiO2(L)	9.03E-05
		Ti(L)	1E-08
		TiO	7.39E-05
		TiO(L)	1.39E-05
		NO2	1E-08
		CO	0.018606
		O2	1.17E-05
		OH	1.4E-05
		CO2	0.002824
		NH3	0.032319



**Figura 3.5** Titania recolhida, a partir de experiências, com sua distribuição de tamanho granulométrico (Campos, et al., 2008)

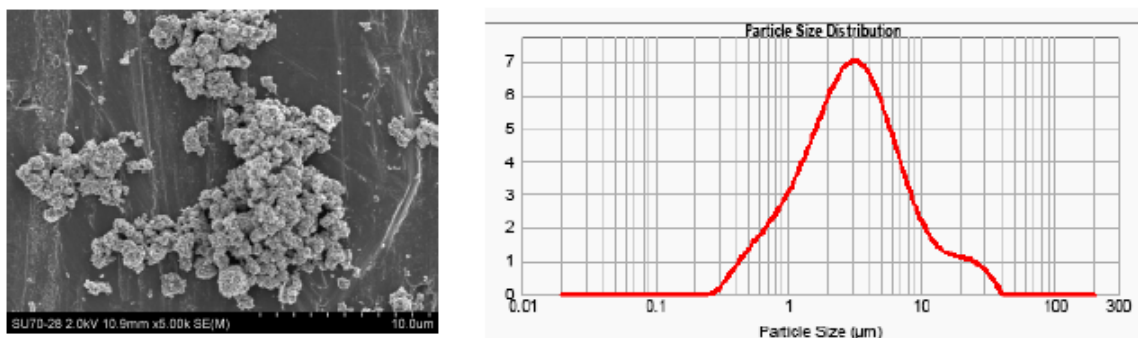
### 3.3.5. Zirconia ZrO2.

A reacção de zircónio e emulsão explosiva simplificado pode ser previsto utilizando o código THOR e constantes apresentadas anteriores. Os resultados obtidos são

apresentados na Tabela 3.8 zircónia recolhidos, a partir de experiências, são apresentados na Fig. 3.6, com a sua distribuição granulométrica de tamanho.

**Tabela 3.8** zircónio / emulsão detonação principais reagentes e produtos.

Name of reactant	% mass	Products formula	and concentration (mole %)
Ammonium Nitrate	37.961	C(alfa)	0.072868
Zirconium	56.242	N2	0.094753
AIR	0.014	H2O	0.207255
Water	3.845	NH3	0.303349
Fuel	1.938	ZrO2(L)	0.223648
		NO	0.000184
		ZrO	6.1E-07
		ZrO2	0.096573
		CO	2.9E-05
		O2	4.93E-06
		CO2	0.001001
		H2	0.000335
		C(alfa)	0.072868
		N2	0.094753
		H2O	0.207255
		NH3	0.303349
		ZrO2(L)	0.223648
		NO	0.000184
		ZrO	6.1E-07



**Figura 3.6** zirconia recolhida, a partir de experiências, com sua distribuição de tamanho granulométrica (Campos, et al., 2008).

### 3.3.6. Espinela MgAl2O4.

A reacção de magnésio e alumínio com o explosivo de emuls simplificado pode ser previsto utilizando o código THOR e constantes apresentadas anteriores. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 8 espinela recolhidos, a partir de

## 2. Previsão numérica da formação dos produtos com o código Thor

experiências, são apresentados na Fig. 10, com a sua distribuição granulométrica de tamanho.

Tabela 3.9. alumínio / magnésio / emulsão detonação principais reagentes e produtos

Name of reactant	% mass	Products formula	and concentration (mole %)
Ammonium Nitrate	59.315	C(beta)	0.069091
Aluminium	22.494	H2	0.243726
Fuel	3.029	H2O	0.290385
Water	6.007	N2	0.201934
AIR	0.15	MgAl2O4	0.11556
Magnesium	9.005	Al2O3(L)	0.014521
		Mg	4.86E-05
		AlO	3E-08
		Al2O3	0.000524
		NO	0.002789
		NO2	1.4E-07
		CO2	7.36E-05
		OH	5.32E-05
		H	3.39E-05
		O	9.1E-07
		NH3	0.060284
		MgO	0.000439
		MgO(L)	4.54E-05
		CO	0.000491

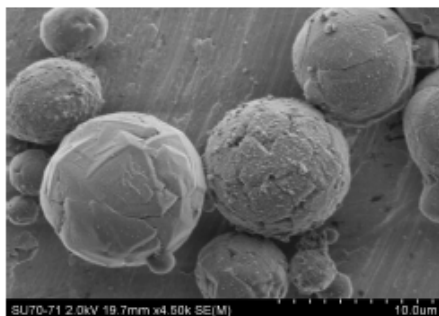


Figura 3.7 MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> espinélio recolhida a partir de experimentos, com o seu tamanho distribuição granulométrica (Campos, et al., 2008).



## **4. Purificação e qualificação de um óxido metálico – caso da zircônia**

O pó recolhido para ensaio é 50,41 gramas de zircônia, cinzenta, o qual, para efeitos de purificação e qualificação, foi “lavado” com uma solução aquosa de ácido nítrico a 10%.

### **4.1. Processo-Limpeza**

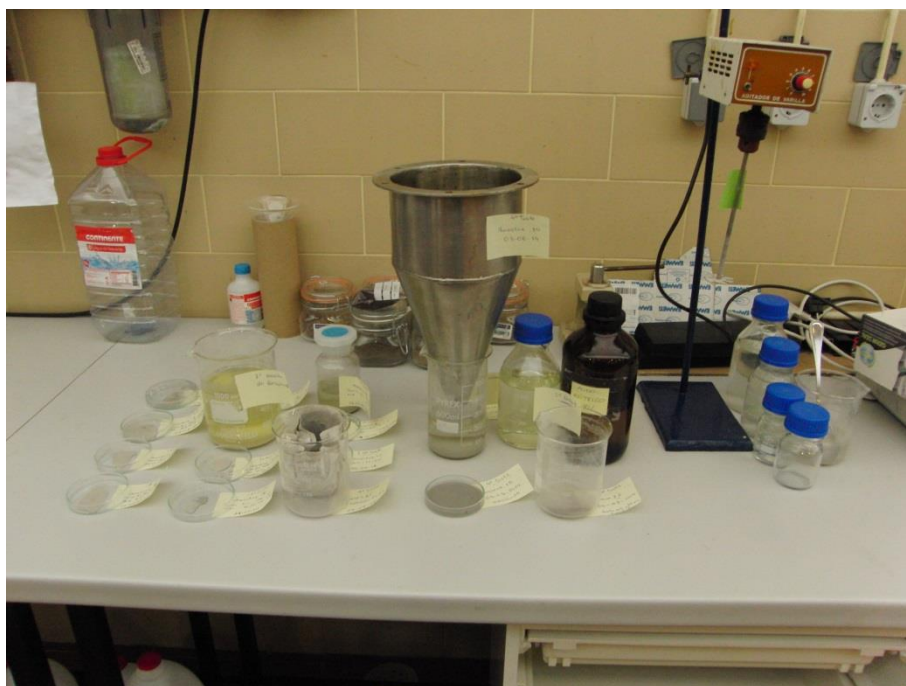
O processo de limpeza da zircônia consistiu na mistura de 50,41 gramas de Zircônia atingindo um total de 500 ml com ácido nítrico 10% e agitado com a colher no gobelet seguido da agitação a velocidade constante e variável da amostra para amostra. São retiradas da mesma forma e com tempos diferentes de repouso, que o material se deposite no fundo do copo, como na figura 4.48. tirado com colher para vidro relógio/caixa de Petri e uma amostra posterior secagem. Como demonstra a tabela 4.1 e todas as amostras foram analisadas microscopicamente óptico e seleccionadas quatro das dezasseis amostras referentes a cada ensaio seja, um e três e quatro respectivos e posta em eppendorfs para foto e análise no microscópico electrónico.

### **4.2. Técnica de limpeza e desagregação produtos detonados**

As técnicas de limpeza e desagregação dos carbonos baseou-se numa recolha com colher, filtração em algumas amostras e uma decantação dos carbonos e recolha com nova água introduzidas até obtenção de águas incolores.

### 4.3. Montagem

Os equipamentos para purificação estão com demonstra figura 4.1e 4.2, agitador magnético de com velocidade regulaveis e encaixe de uma vareta com pás praticamente planas e posterior fixação. No fim é junto um pó num gobelet com mistura de uma solução de ácido nítrico 10% com pó de zirconia, centragem da vsreta ao fundo do copo, para uma agitação uniforme.



**Figura 4.1.** Amostra 0, óptico, 1º teste.



Figura 4.2. Amostra 0, óptico, 1º teste.

#### 4.4. Protocolo para limpeza de partículas cerâmicas com ácido nítrico (10%)

##### 4.4.1. Material

- Pó cerâmico ZrO<sub>2</sub>
- Acido nítrico 10% (1L)
- Agitador com respectiva vareta
- Vidros de relógio ou caixas Petri, 12
- Colher para recolha das amostras
- Eppendorfs 15
- Caneta de acetato (para rotulagem do eppendorfs)

##### 4.4.2. Protocolo para limpeza do Pó

- I. Colocar dentro do gobelet 500 ml, de ácido nítrico 10%
- II. Pesar 50,41 g de Zirconia com cuidado para agitação magnética

- III. Colocar a vareta do agitador dentro do gobelet, de modo a esta fique próxima da base do gobelet, mas sem lhe tocar
- IV. Ligar o agitador em diferentes velocidades e constantes nas amostras
- V. Retirar amostras do pó ao fim de 0h; 3h; 6h; 15h17; 21h47; 89H57h; 113h57; 161h57; 185h47; 186h07; 187h07 ; 188h07;188h37 e decantações 87h 07; 137h57; 186h37; 188h07; 188h37.

#### **4.4.3. Procedimento para a recolha e secagem do pó:**

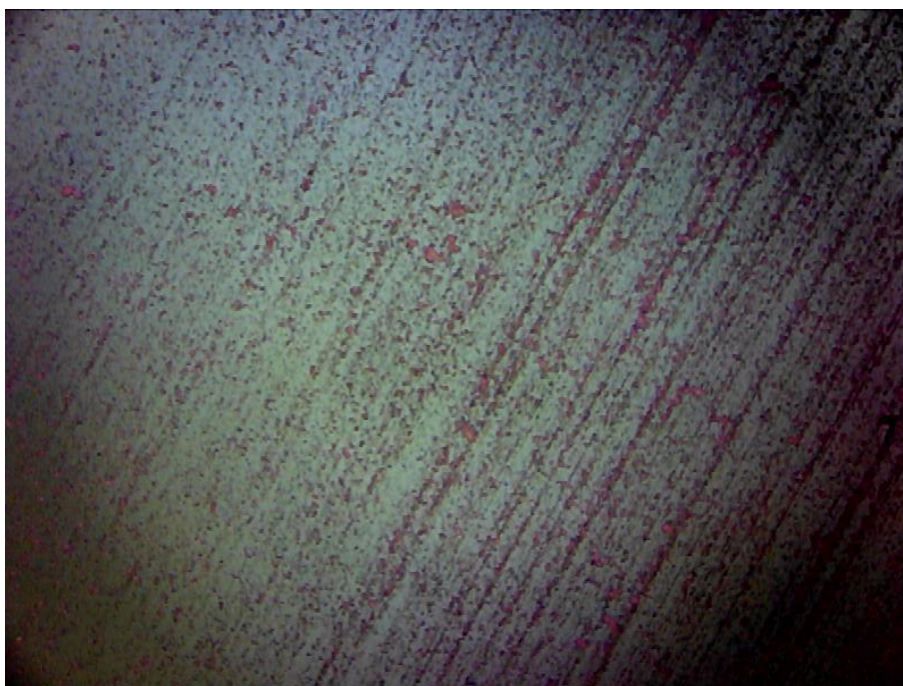
- I. Parar o processo de agitação
- II. Aguardar que as partículas depositem no fundo do gobelet.
- III. Com a ajuda de uma colher, retirar parte do pó depositado no fundo do gobelet
- IV. Colocar o pó retirado num vidro de relógio/caixa de petri. Registrar a massa do vidro de relógio
- V. Deixar o pó expostos ao ar até estar seco. Para saber se está seco, pesar as amostras três vezes ao dia. Se ao fim de 2 dias (6 pesagens) a massa do pó não tiver variado é porque está seco.
- VI. Retirar a amostra do vidro de relógio e colocar num eppendorf, devidamente rotulado para análise.

#### **4.4.4. Primeiro teste, limpeza com ácido a nítrico 10 % agitação.**

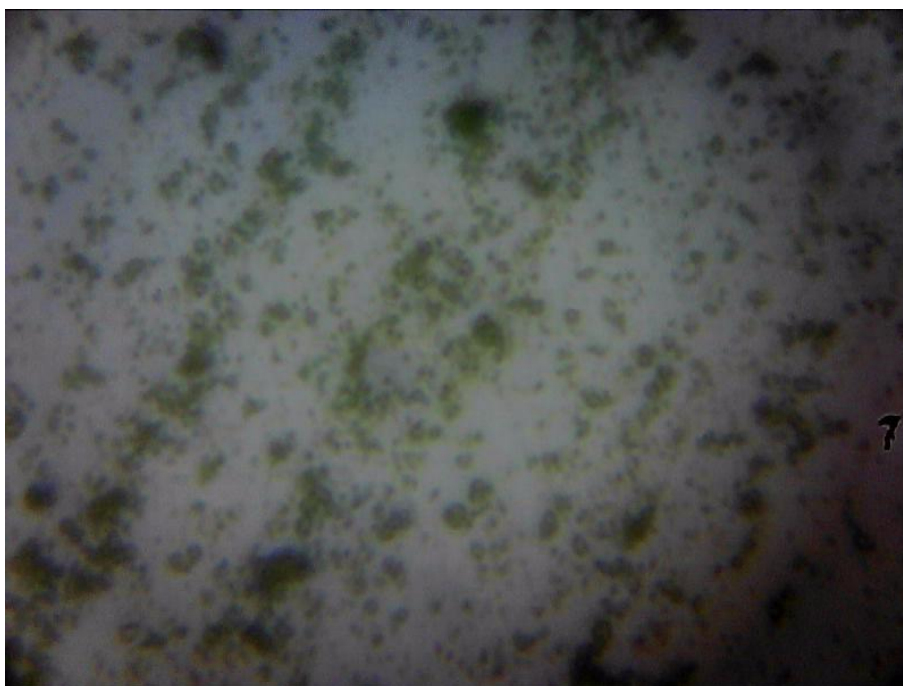
Na purificação da zirconia surge o primeiro teste, limpeza das partículas com ácido nítrico 10%, 50, 41 gramas  $ZrO_2C_x$  e posterior agitação no agitador não magnético.

A Amostra zero (amostra inicial) representa o estado inicial antes da limpeza e está representada nas figuras 4.1 e 4.2.

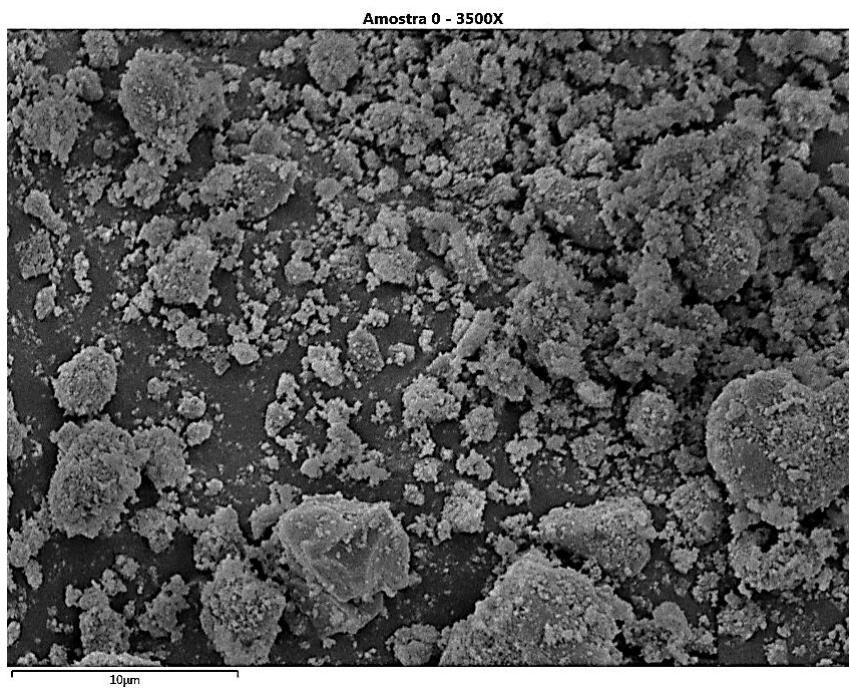




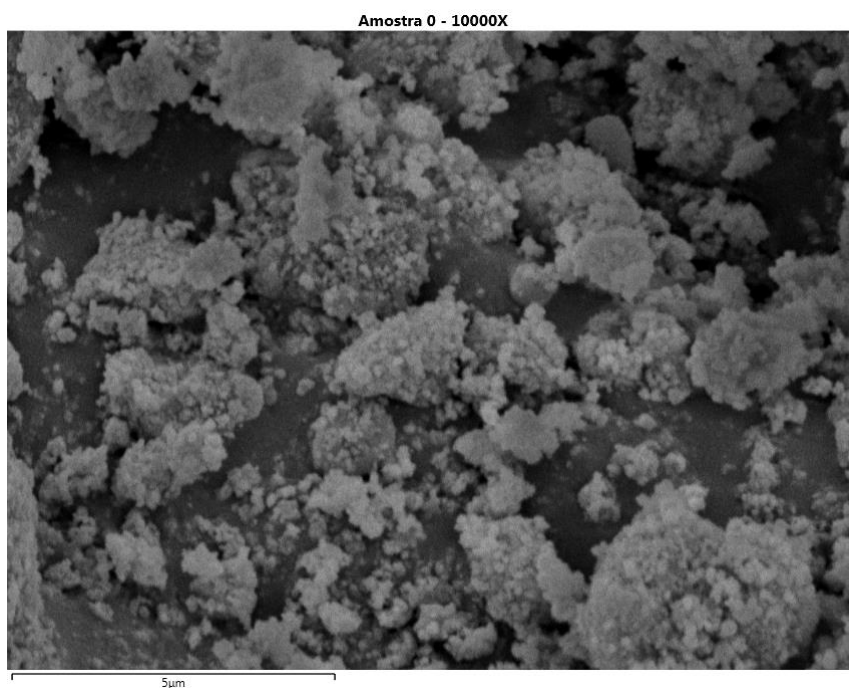
**Figura 4.3.** Amostra 0, óptico, 1º teste.



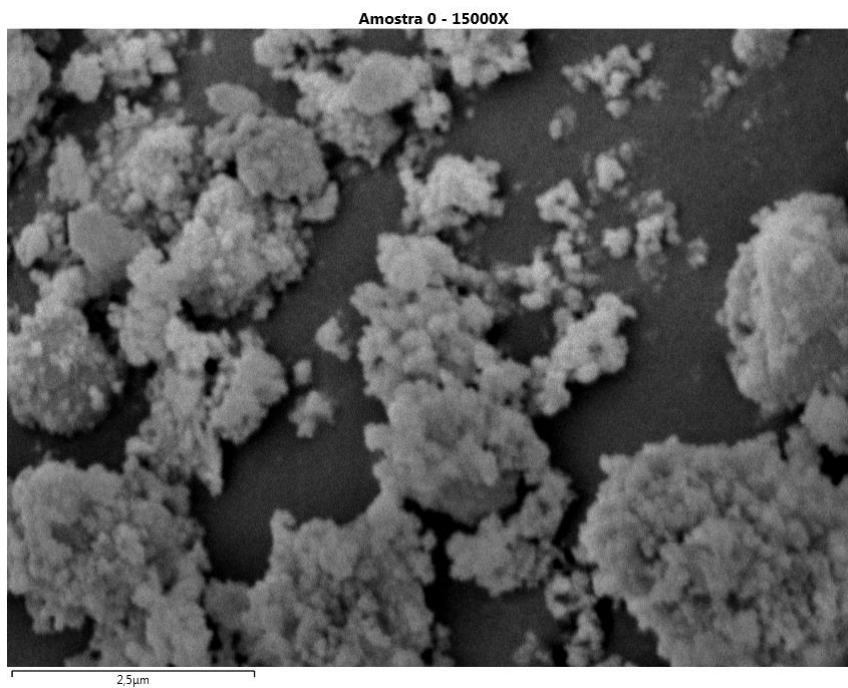
**Figura 4.4.** Amostra 0, óptico, 1º teste.



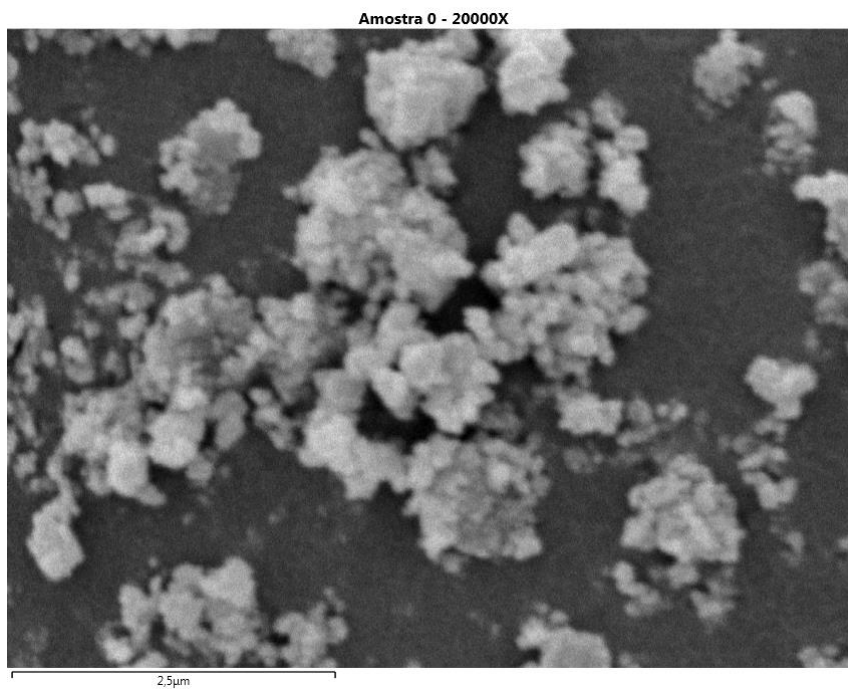
**Figura 4.5.** Amostra 0, 1º teste -3500 x, SEM.



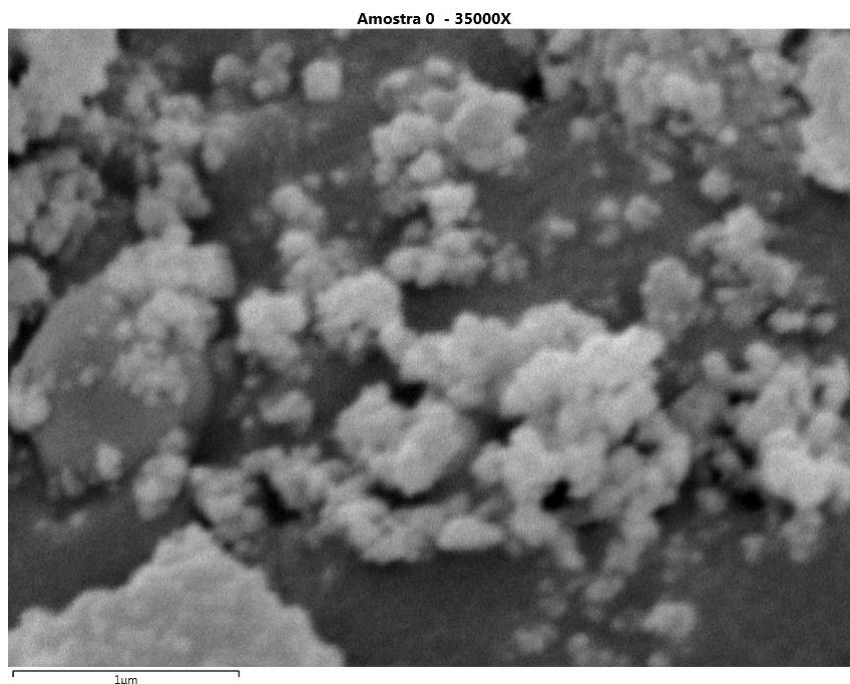
**Figura 4.6.** Amostra 0, 1º teste- 10000 x, SEM.



**Figura 4.7.** Amostra 0, 1º teste- 15000 x, SEM

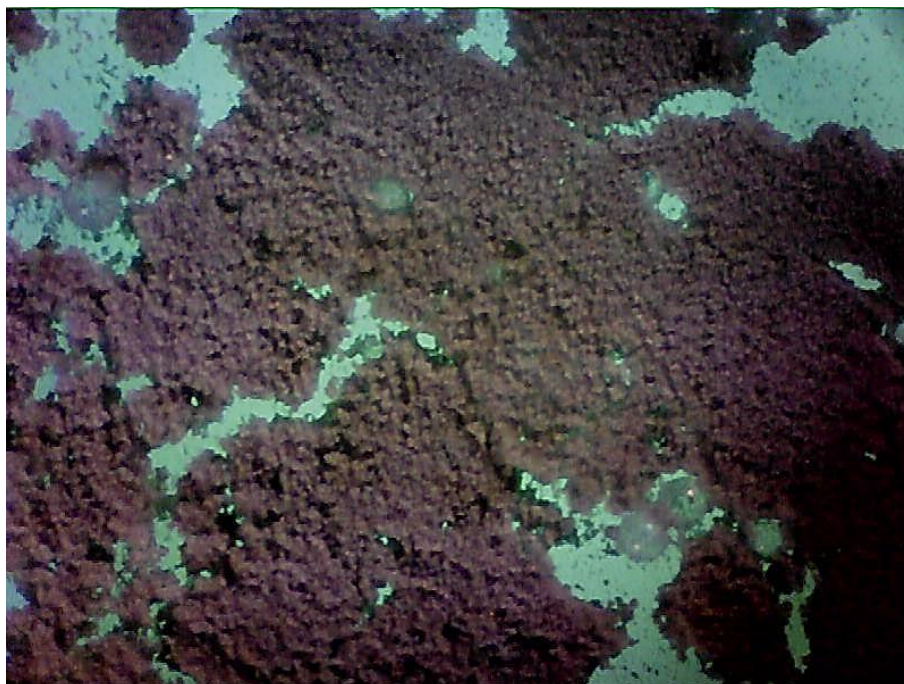


**Figura 4.8.** Amostra 0, 1º teste- 20000 x, SEM.

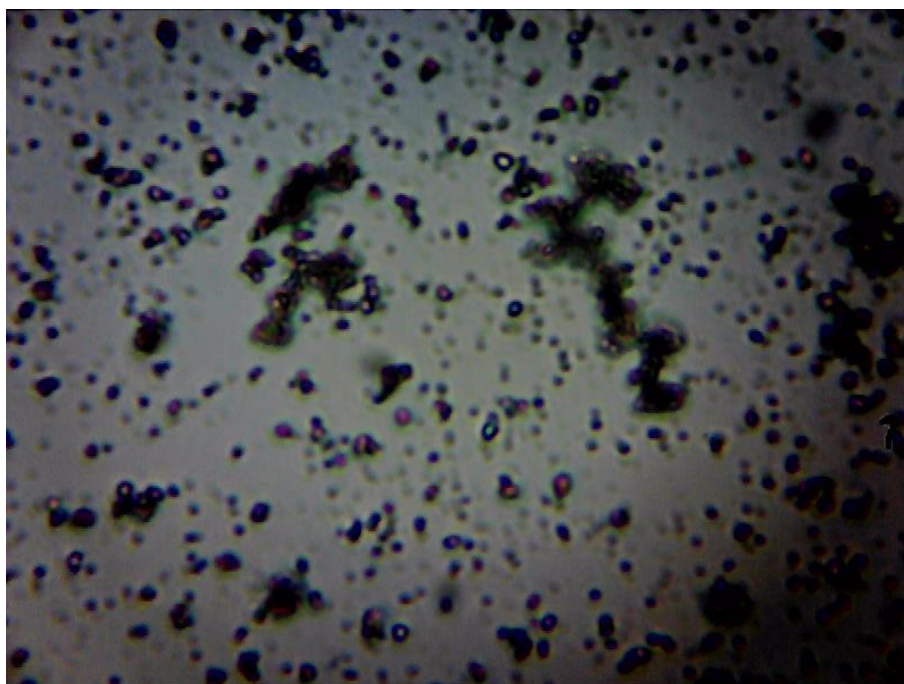


**Figura 4.9.** Amostra 0, 1º teste- 35000 x, SEM.

Na Amostra 1, ocorreu descloração decrescente e rápida durante as primeiras 3 horas. Na primeira hora de agitação ocorreu descloração rápida. Na segunda hora a descloração foi menos  $3/4$  que a primeira. Na ultima hora de agitação a descloração continuou a decrescer até ficar menos  $1/4$  da primeira. e a recolha com figuras 4.3 e 4.4

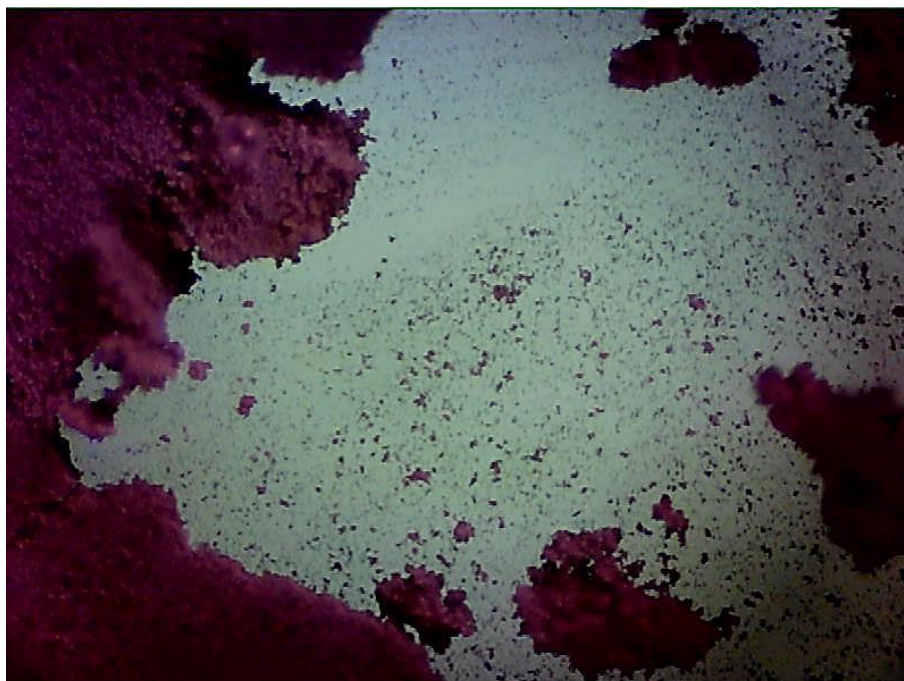


**Figura 4.10.** Amostra 1, óptico, 1º teste.

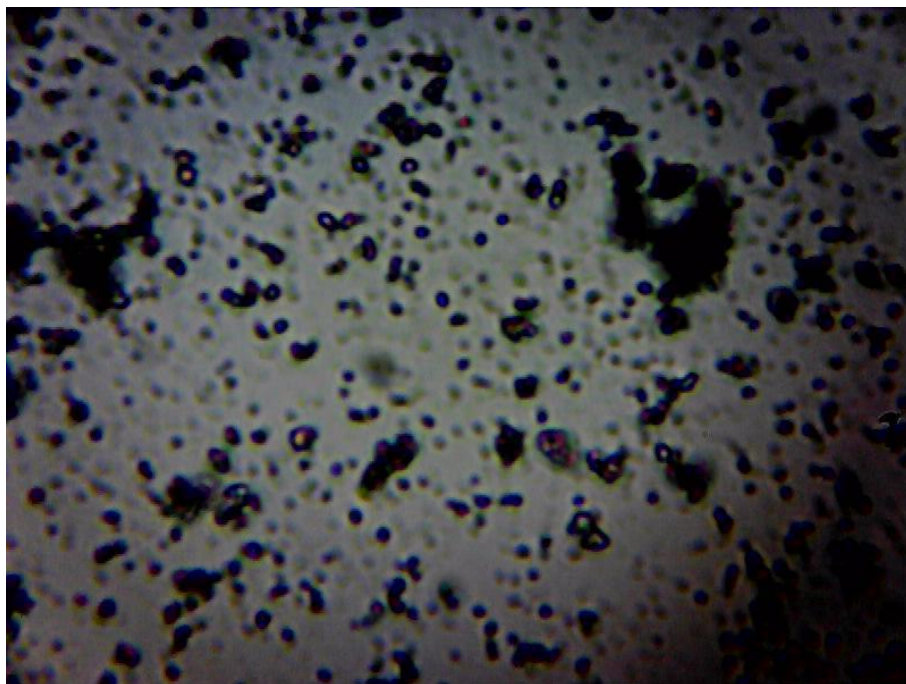


**Figura 4.11.** Amostra 1, óptico, 1º teste.

Depois da recolha a primeira, a segunda amostra ocorreu descloração menos  $\frac{1}{2}$  da descloração da primeira amostra. Figura 4.5 e 4.6.

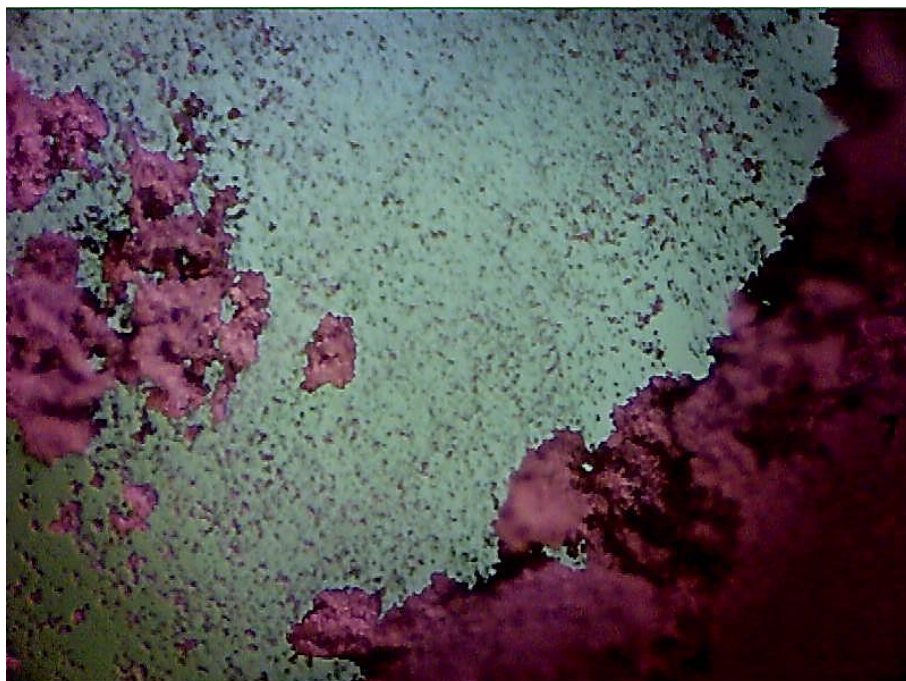


**Figura 4.12.** Amostra 2, óptico, 1º teste.

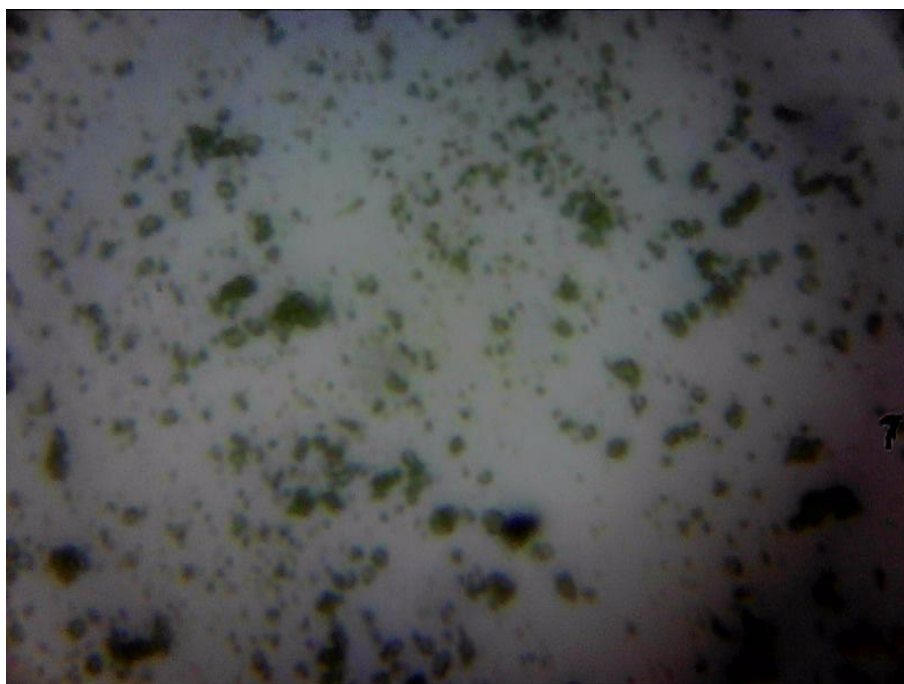


**Figura 4.13.** Amostra 2, óptico, 1º teste.

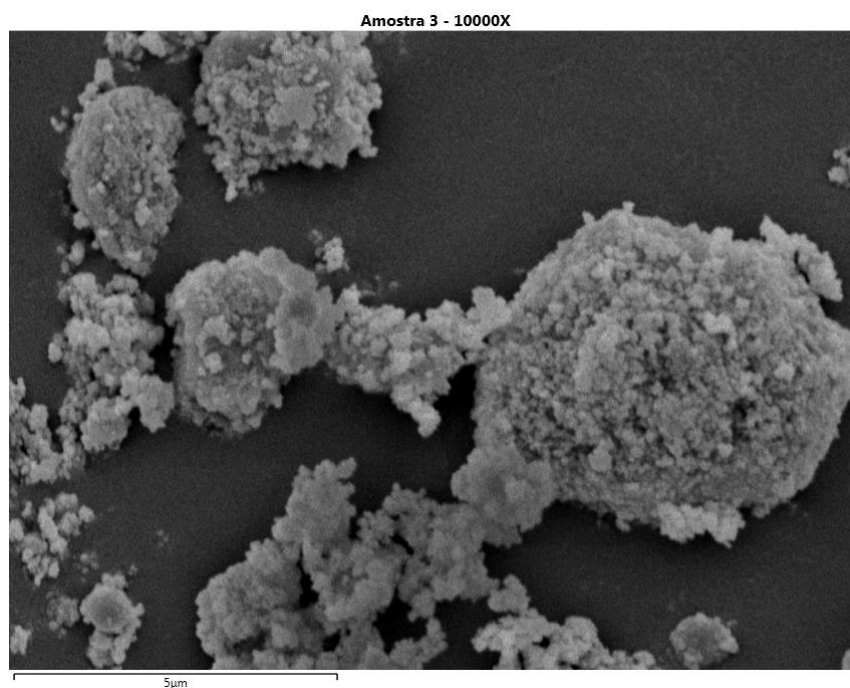
Na amostra três ate amostra quatro, ocorreu pouco ou nada descloração até pelo contrário ganho alguma cor de cinzento. Figura 4.7 e 4.8.



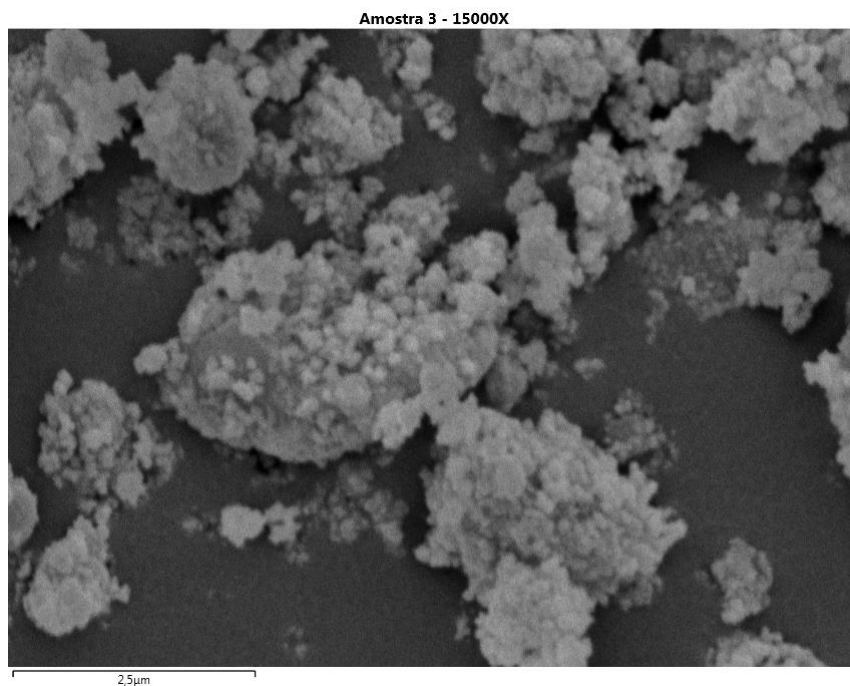
**Figura 4.14.** Amostra 3 óptico, 1º teste.



**Figura 4.15.** Amostra 3 óptico, 1º teste.

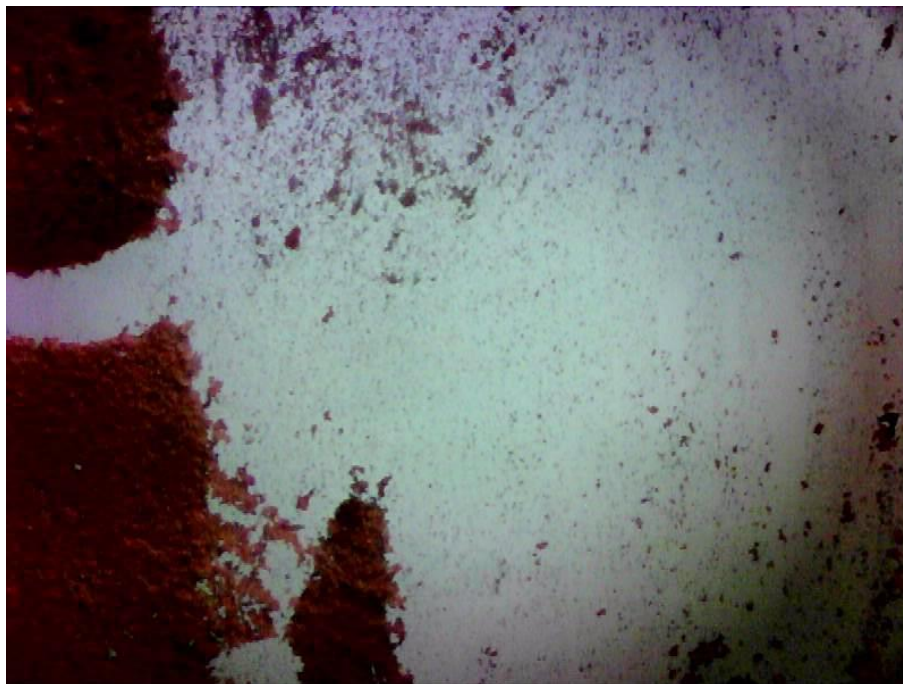


**Figura 4.16.** Amostra 3, 1º teste- 10000 x, SEM.



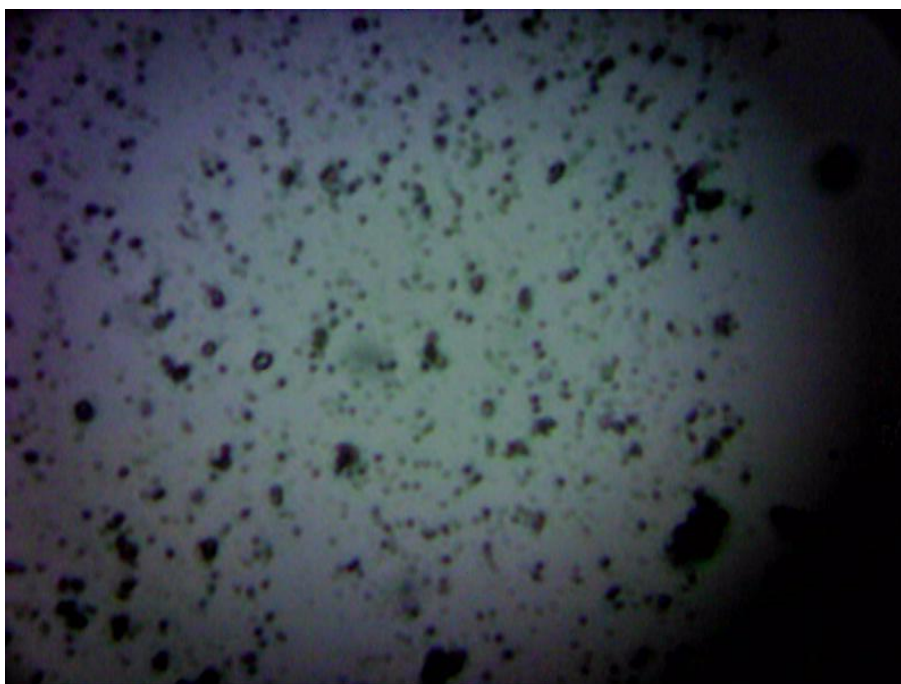
**Figura 4.17.** Amostra 3, 1º teste- 15000 x, SEM.

Na Amostra quatro, nesta revelou o que tinha acontecido na amostra três um ganho de tonalidade de cinzento que tinha até perdido até amostra dois. Figuras 4.9e 4.10.



**Figura 4.18.** Amostra 4 óptico, 1º teste.





**Figura 4.19.** Amostra 4 óptico, 1º teste.

Na Amostra cinco nesta ocorre apenas primeira decantação e recolha do carbonos na solução com ácido nítrico ainda 10% da sua concentração verificando pela cor amarela mais intensa.

#### **4.4.5. Segundo teste, Limpeza adição de água e decantação**

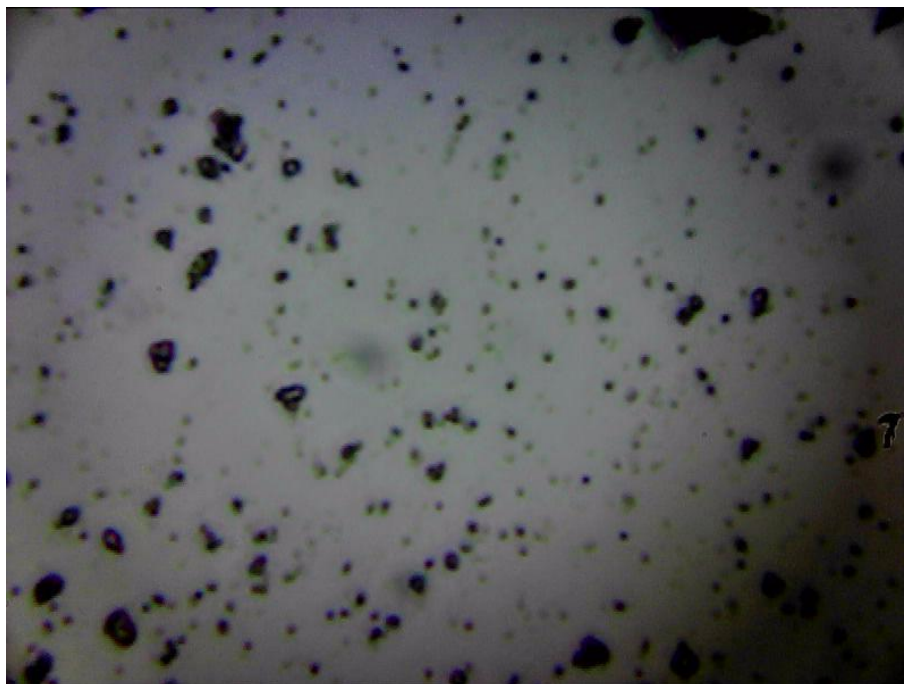
Neste segundo teste, limpeza e diluição com água com e posterior decantação. Neste teste com diluição de água a solução diminuiu de PH e também diminuiu o desgaste ao tamanho das partículas no agitador.

Durante a recolha surge a amostra seis resultante da limpeza anterior, representa o início do segundo teste parte dela para segundo teste. Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 Nesta amostra ao repouso de três horas que também é que mais tempo de repouso durante o teste.



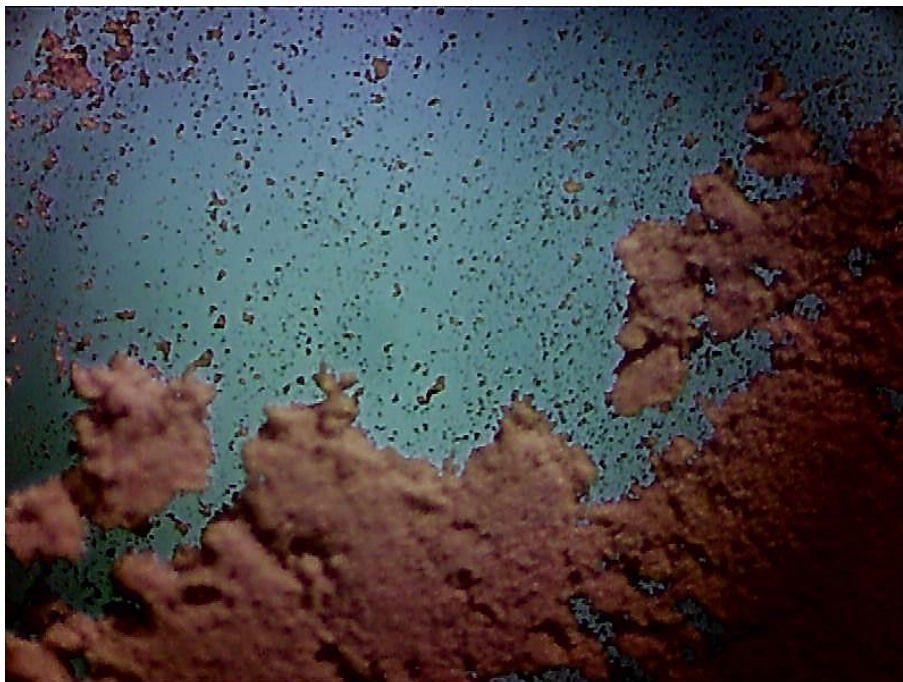
**Figura 4.20.** Amostra 6, óptico, 2º teste.

A recolha da amostra seis esteve 00:30:00 de repouso, resultante da primeira decantação dito anteriormente dai não existir quinta amostra no primeiro teste, mas influencia muito pouco na pureza da amostra, recolha da amostra com colher, apos período de repouso 11h10 ate 14h00.

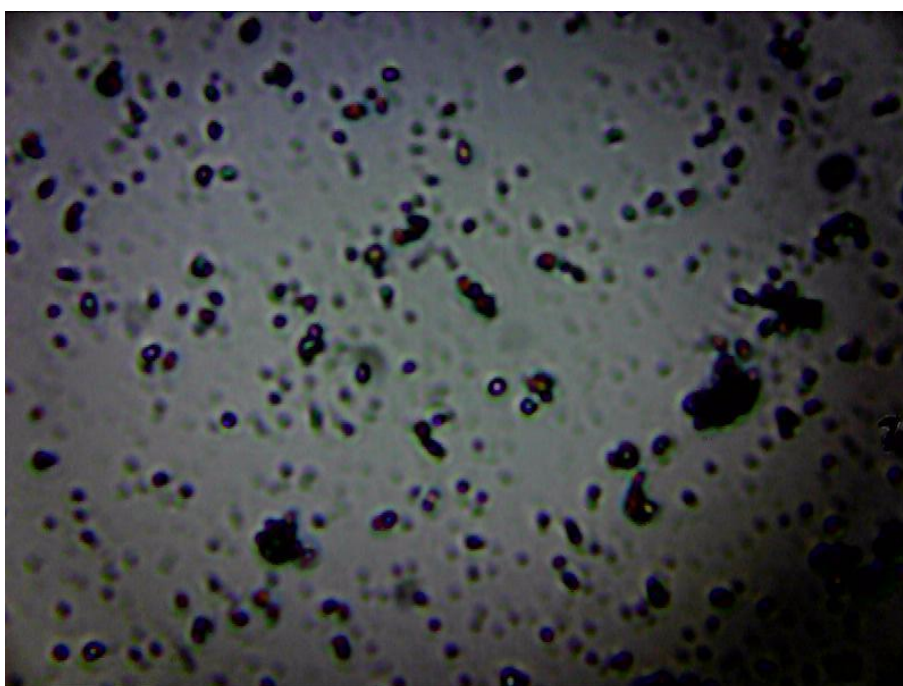


**Figura 4.21.** Amostra 6, óptico, 2º teste.

A amostra sete teve uma recolha igual as anteriores com colher.



**Figura 4.22.** Amostra 7, óptico, 2º teste



**Figura 4.23.** Amostra 7, óptico, 2º teste.

Na oitava amostra teve segunda recolha das águas, ou seja segunda decantação.

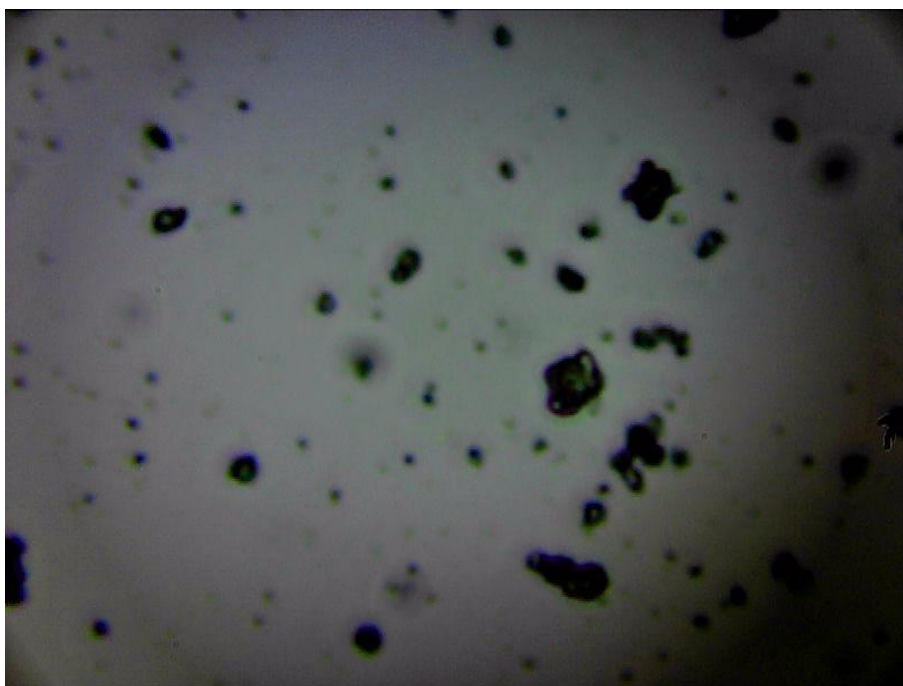
#### **4.4.6. Terceiro teste Filtragem e adição de água e decantação**

Na amostra 9, 10 ocorreu o terceiro teste, filtragem adição de água e filtros nanométricos ou submicrométricos para amostra e também circulando resto das filtrações no filtro as partículas não penetradas.

Na Amostra 9, há uma filtragem nos três primeiros filtros iguais juntos, e recolha da amostra. Figura 4.24 e 4.25.



**Figura 4.24.** Amostra 9, óptico, 3º teste.

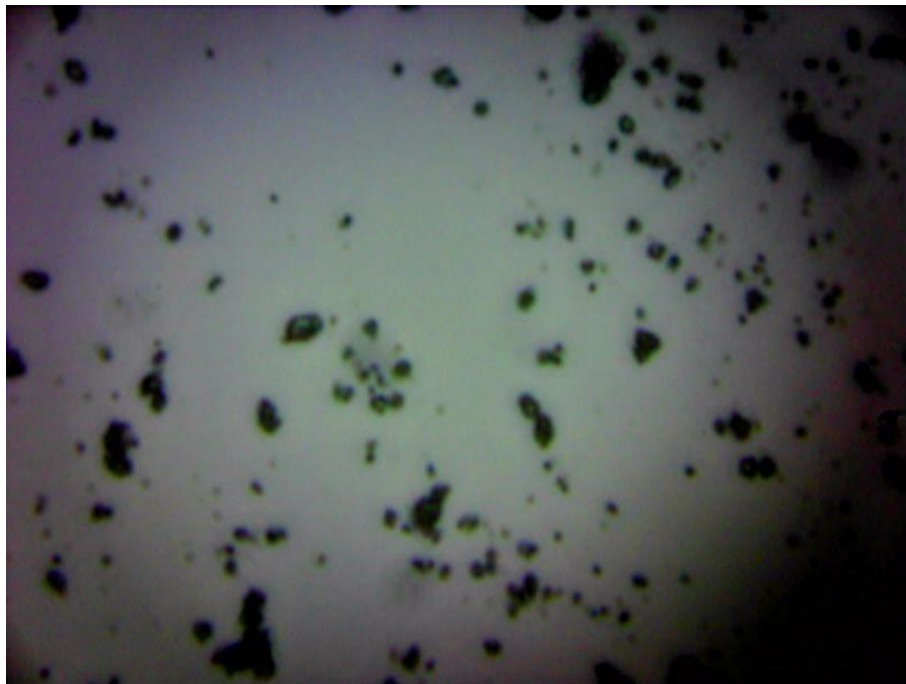


**Figura 4.25.** Amostra 9, óptico, 3º teste.

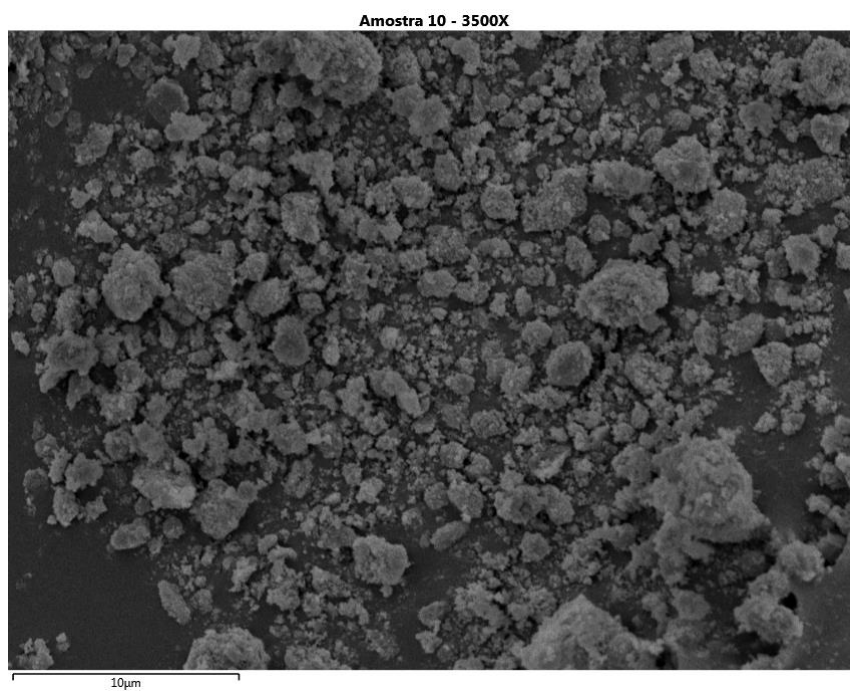
Na Amostra dez filtragem no três primeiros filtros da amostra 9 em conjunto, e recolha da amostra. Figura 4.26 e 4.27.



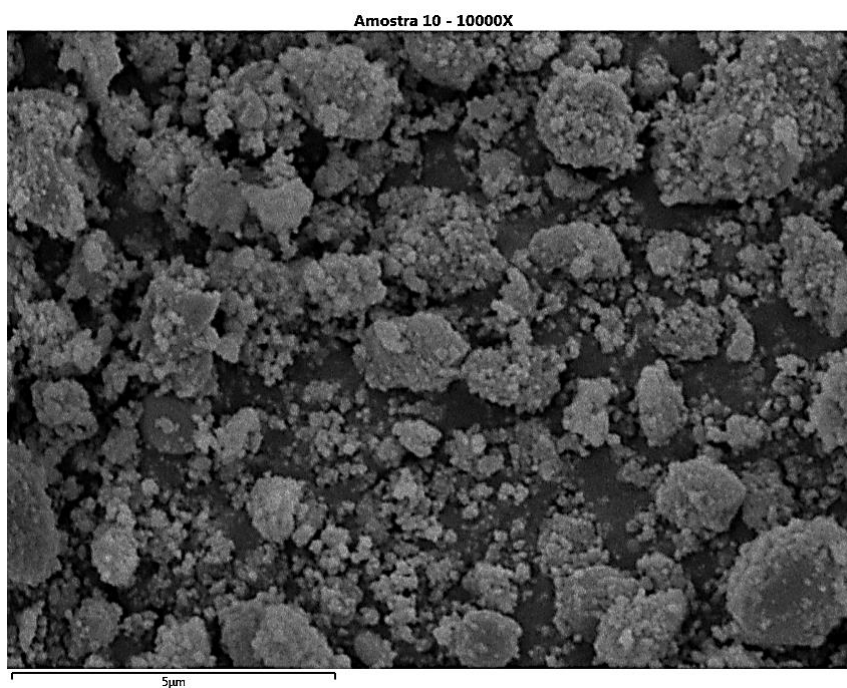
**Figura 4.26.** Amostra 10, óptico, 3º teste.



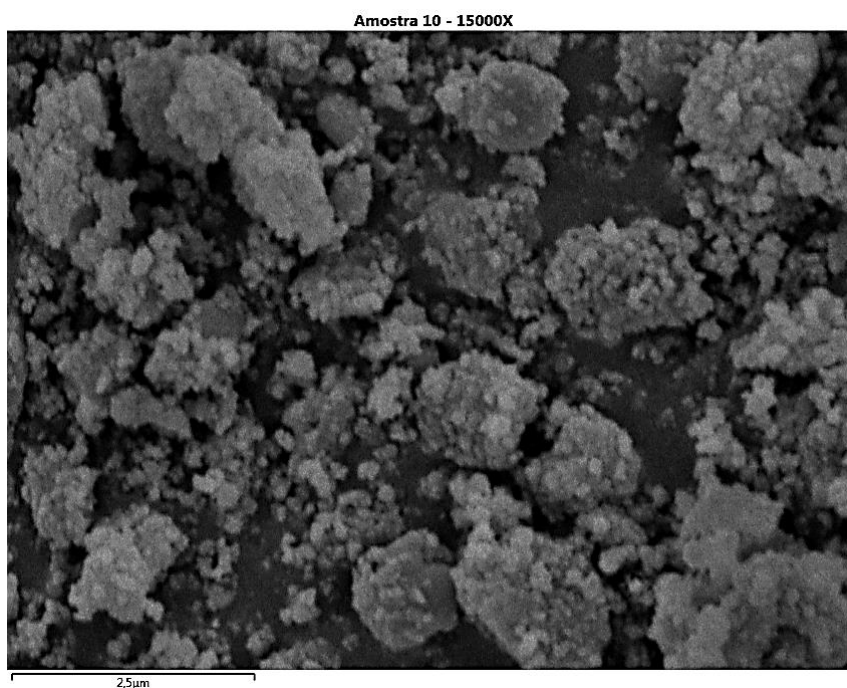
**Figura 4.27.** Amostra 10, óptico, 3º teste.



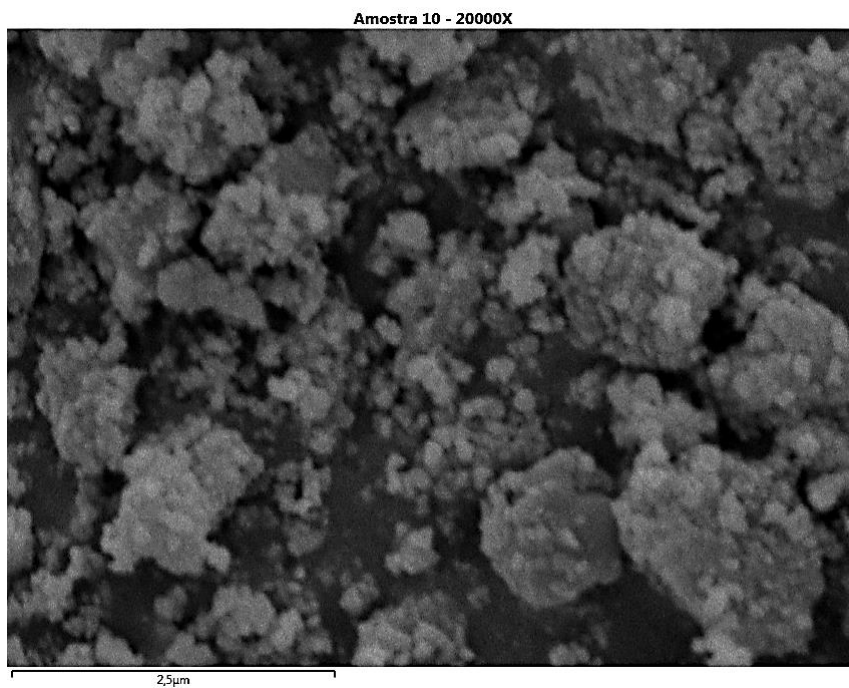
**Figura 4.28.** Amostra 10, 3º teste- 3500 x, SEM



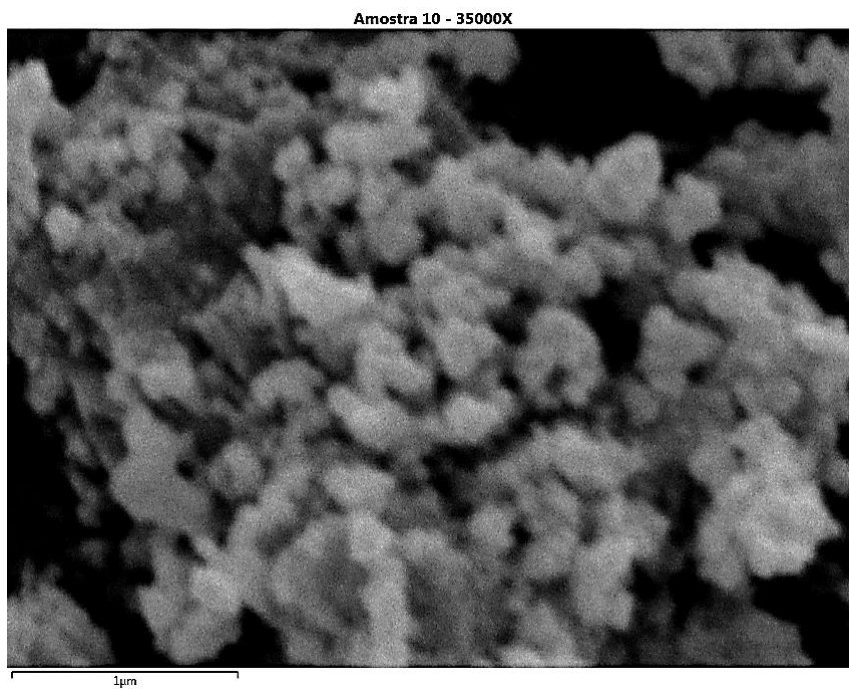
**Figura 4.29.** Amostra 10, 3º teste- 10000 x, electrónico SEM



**Figura 4.30.** Amostra 10, 3º teste- 15000 x, electrónico

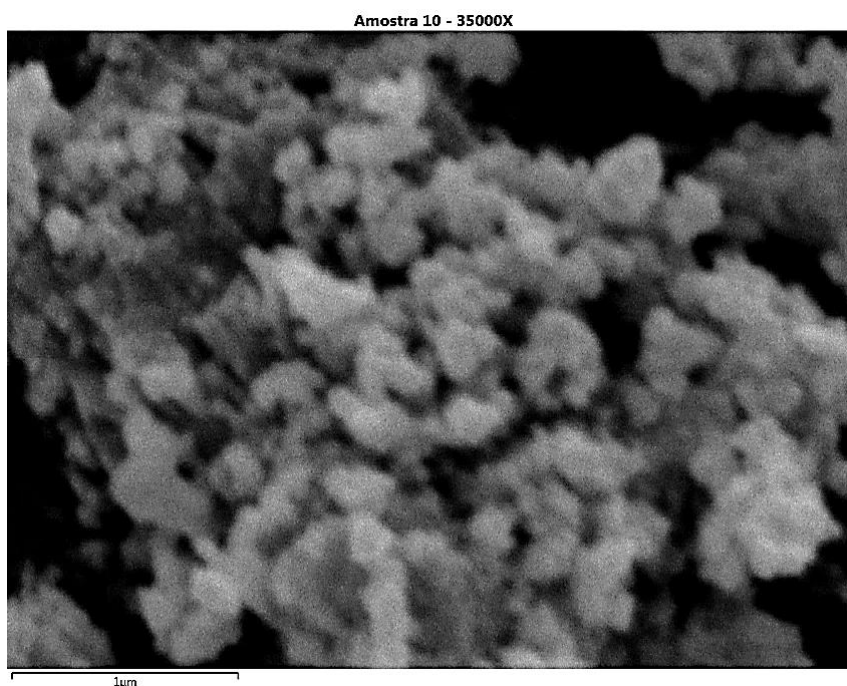


**Figura 4.31.** Amostra 10, 3º teste- 20000 x, electrónico



**Figura 4.32.** Amostra 10, 3º teste- 35000 x, electrónico





**Figura 4.33.** [Amostra 10, 3º teste- 35000 x].

#### **4.4.7. Quarto teste decantação final, águas incolores e filtração**

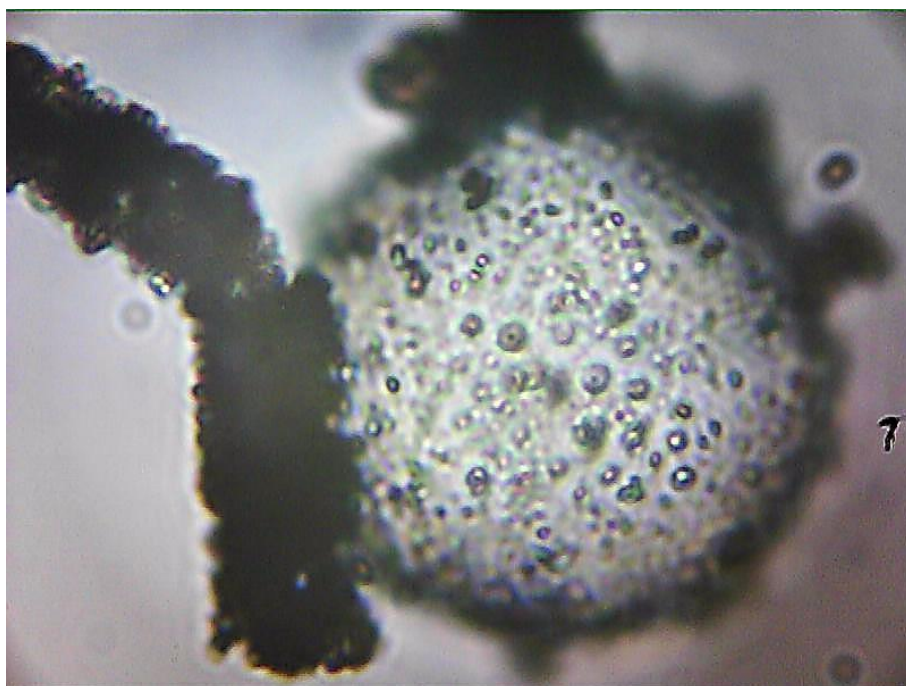
No quarto teste independente da data e hora, espera das recolhas apenas decantação final água incolor e filtração, sendo apenas preciso de pouco de agitação com a colher e agitador num curto tempo.

Neste teste há uma mudança de um gobelet para outro para nova decantação com nos anteriores testes.

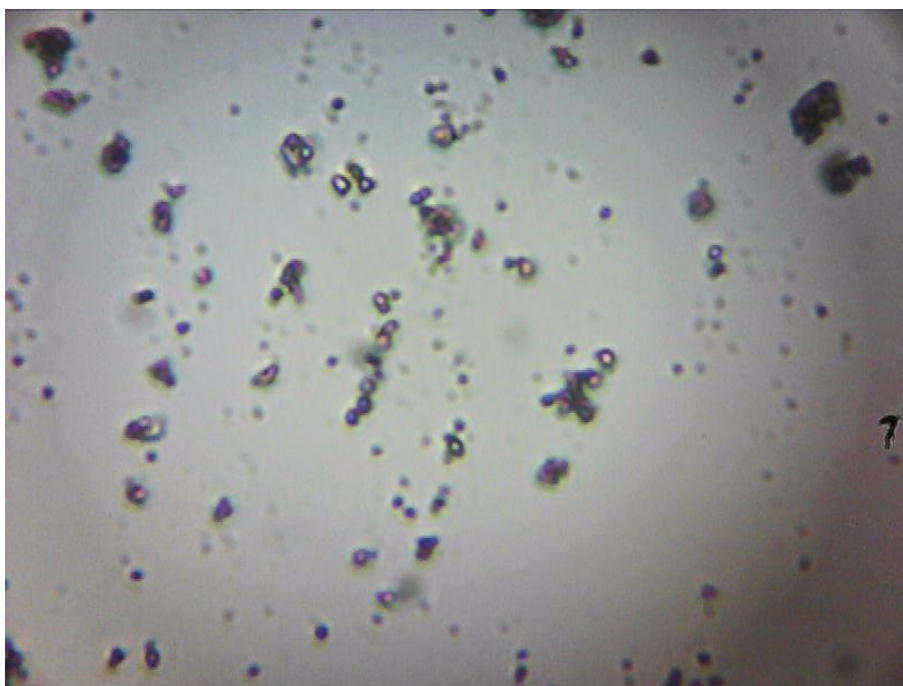
A Amostra 11 ocorreu primeira retirada das águas na passagem do filtro após 2 a 3 filtrações adição de água, tem vaso decantado (1-3), retira-se o filtro e mete no novo vaso e deu amostra 12, ou vaso 12 da terceira decantação, recolha dos carbonos. Nesta amostra tem iminentes vestígios de bolhas de ar que não chegaram a secar no tempo de ensaio. Figuras 4.34, 4.35, 4.36.



**Figura 4.34.** Amostra 11, óptico, 4º teste.



**Figura 4.35.** Amostra 11, óptico, 4º teste.

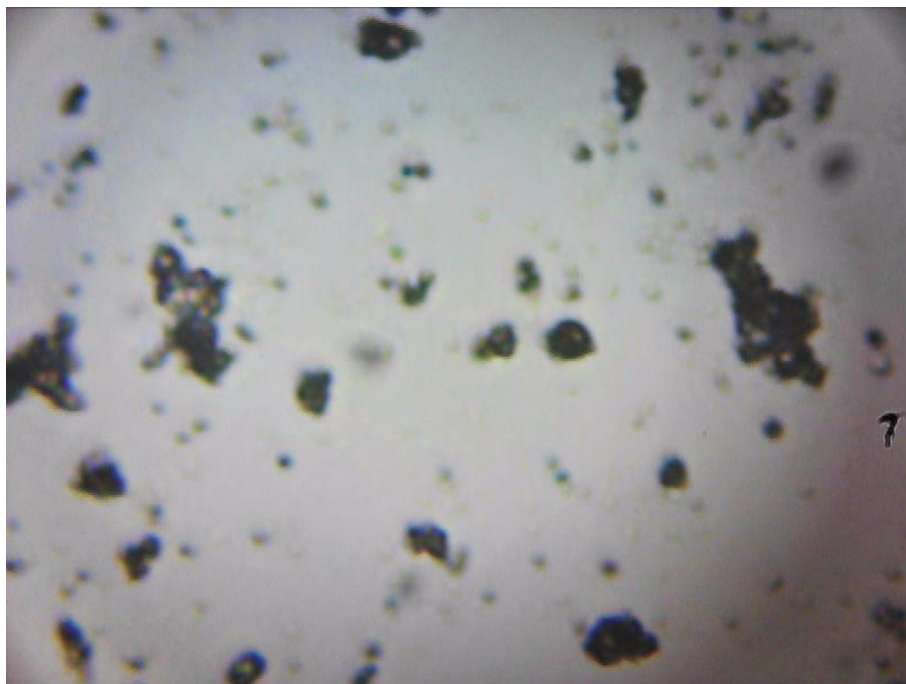


**Figura 4.36.** Amostra 11, óptico, 4º teste.

Na amostra 13, a segunda tiragem do filtro após água e adição de muito pouca água aos filtros. Filtrações, para terceiro tem vaso decantando filtros (3-6).  
Figura 4.37 e 4.38.



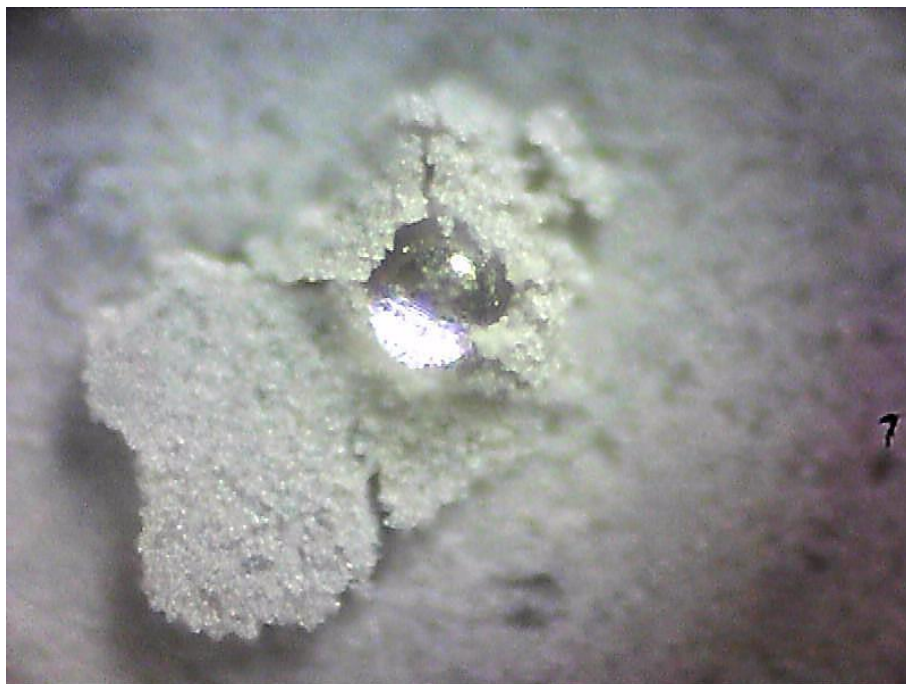
**Figura 4.37.** Amostra 13, óptico, 4º teste.



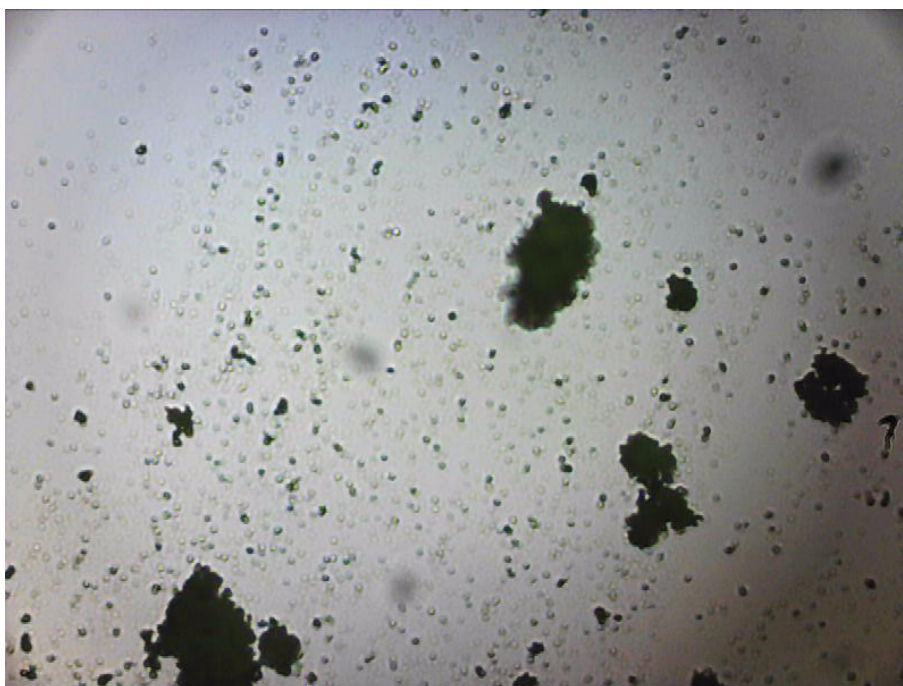
**Figura 4.38.** Amostra 13, óptico, 4º teste

Na décima quarta amostra, ocorreu quarta decantação, recolha das águas da filtragem.

Na décima quinta amostra e resto da última amostra e, recolha das águas da filtragem. Figura 4.39 e 4.40.



**Figura 4.39.** Amostra 15, óptico, 4º teste.

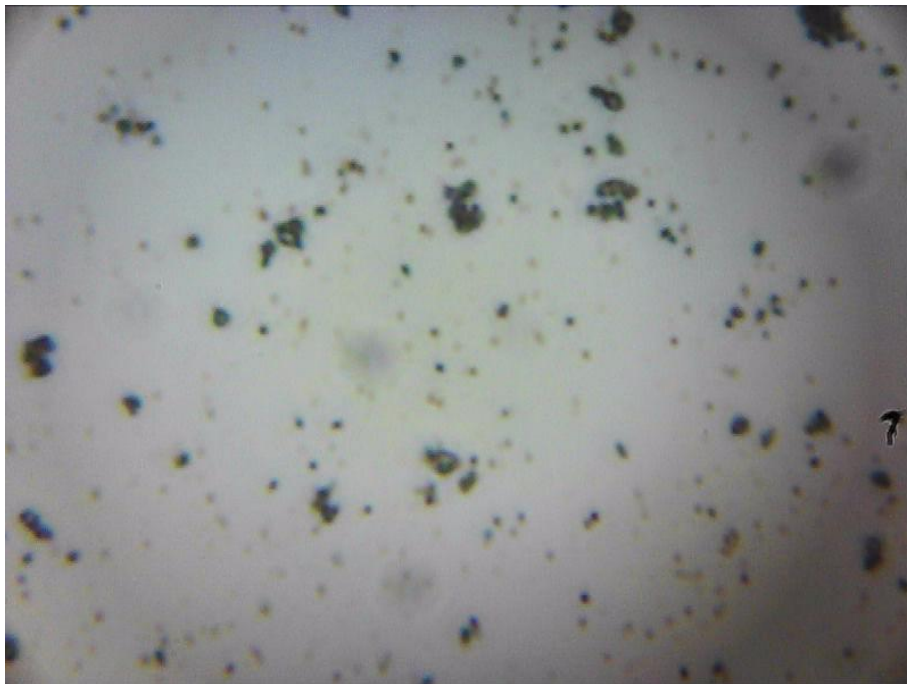


**Figura 4.40.** Amostra 15, óptico, 4º teste.

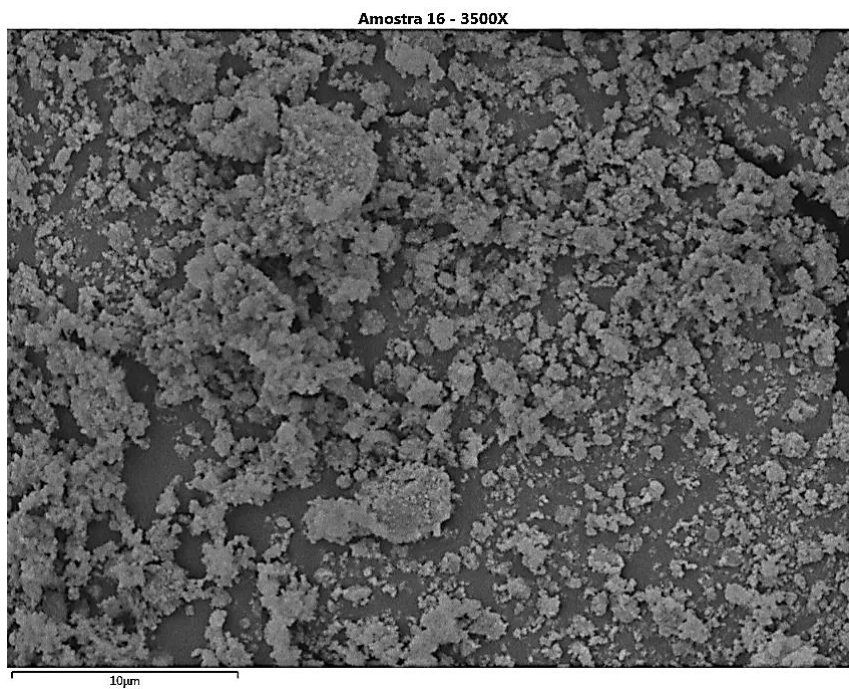
A amostra dezasseis é amostra mais limpa que mais passou por água com e ácido nítrico, grão fino. Figura 4.41 e 4.42.



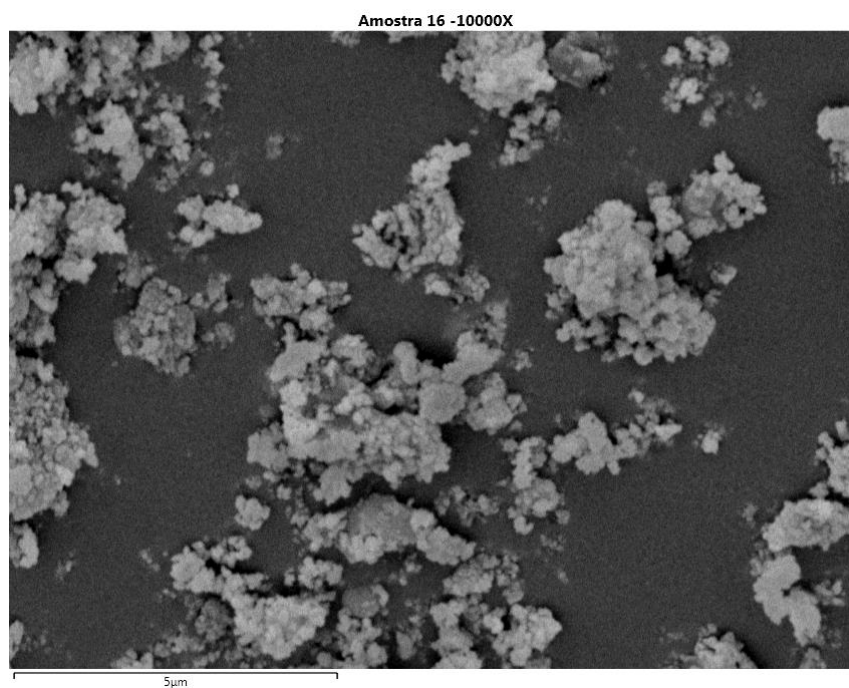
**Figura 4.41.** Amostra 16, óptico, 4º teste.



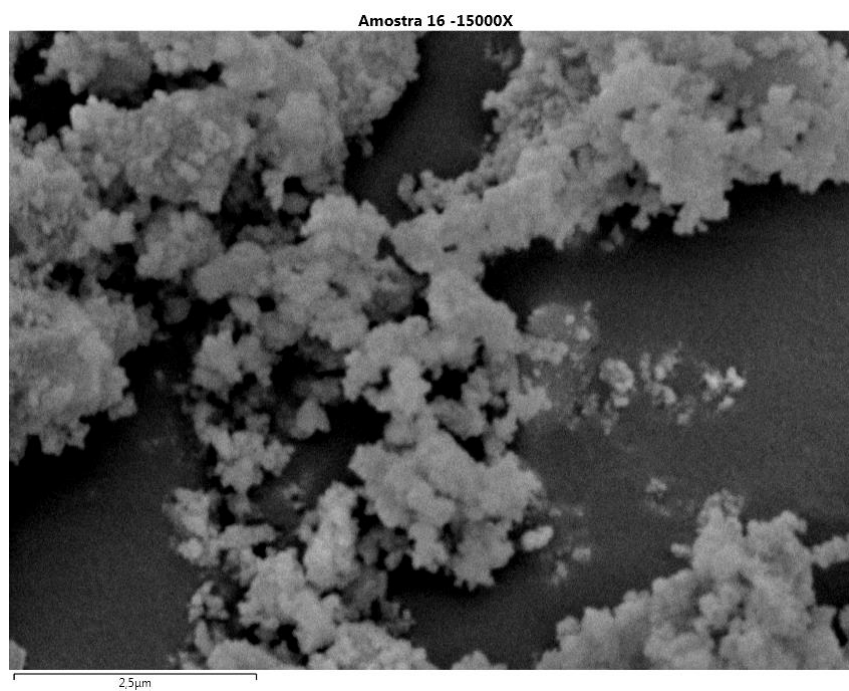
**Figura 4.42.** Amostra 16, óptico, 4º teste.



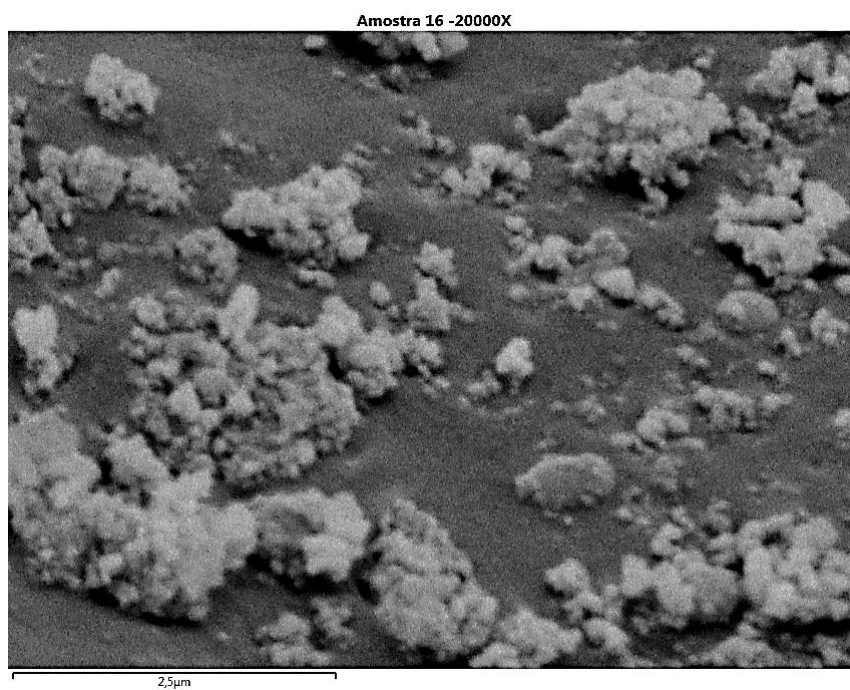
**Figura 4.43.** [Amostra 16, 4º teste- 3500 x].



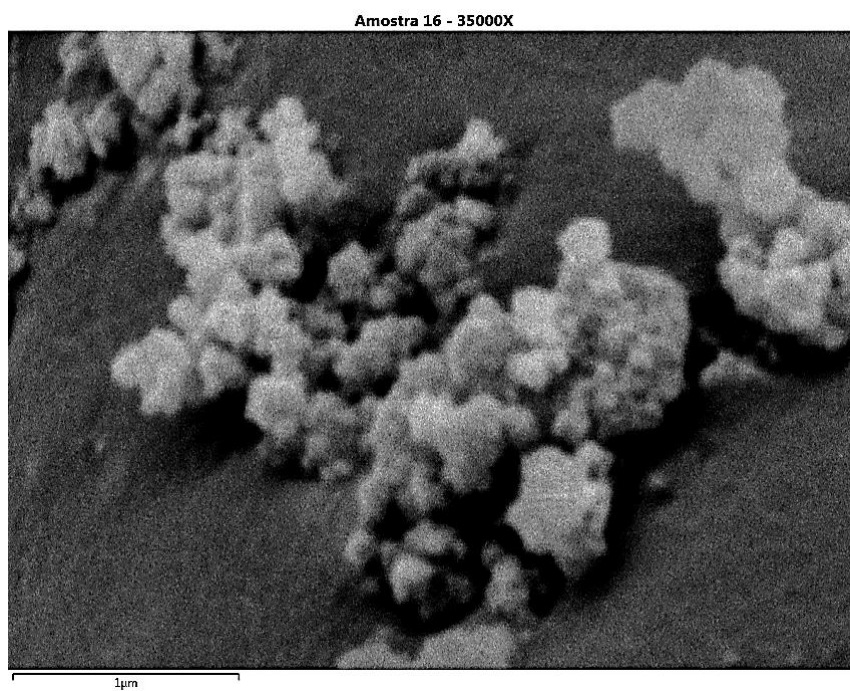
**Figura 4.44.** [Amostra 16, 4º teste- 10000 x].



**Figura 4.45.** [Amostra 16, 4º teste- 15000 x].



**Figura 4.46.** Amostra 16, 4º teste- 20000 x.



**Figura 4.47.** Amostra 16, 4º teste- 35000 x.



### 4.5. Sistematização dos resultados

Amostra	Duração(i)	Duração total	Fotos Optico		Foto SEMS				
					3500X	10000X	15000X	20000X	35000X
0	0h	0h							
1	3h	3h							
2	6h	3h							
3	15h17	9h37							
4	21h47	6h30							
5	87h07	65h20							
6	89h57	2h50							
7	113h57	24h							
8	137h57	24h							
9	161h57	24h							
10	185h47	23h50							
11	186h07	0.5h							
12	186h37	0.5h							
13	187h07	0.5h							
14	187h37	0.5h							
15	188h07	0.5h							
16	188h37	0.5h							

Figura 4.48. Descrição da purificação.

A purificação zirconia, realizando em quatro teste, até obtenção de águas incolores, e de sagração de impurezas de carbono no respectivo pó. As respectivas

amostras são retiradas com colher após período de repouso diferentes para que o pó se deposite no fundo do gobelet como na figura 4.48.

O primeiro teste é retirado quatro amostras posterior decantação. A amostra zero, inicial, o pó obtido por detonação antes da agitação. A primeira amostra, recolhida na agitação ocorre uma descloração rápida nos tempos descritos da figura 4.48, na segunda amostra há uma ligeira diminuição descloração até amostra três. A amostra quatro foi o reverso da perda de cor, primeira até terceira amostra, decantação das impurezas no fim do primeiro teste, ou seja amostra cinco. Depois da primeira decantação ocorre segundo teste realizado com adição de água no gobelet já referido anteriormente, agitado até amostra oito, e segunda decantação num novo vaso. Uma vez com diminuição da concentração do ácido nítrico na solução agitada, as partículas demorava mais tempo a repousar no fundo do gobelet de amostra para amostra até fim dos quatro testes.

O terceiro teste decorreu da amostra nove até amostra dez. Depois primeira filtração (três filtros, juntos) surge a amostra nove, recolhida dos três filtros juntos iguais. A amostra dez surge da amostra nove utilizada mais uma vez no primeiro.

O quarto teste último da purificação da zirconia surge as amostras onze a dezasseis e última amostra da zirconia obtida em ensaio obtida por detonação. Neste teste ocorreu duas decantações na terceira, e quarta, nas respectivas amostra doze, e quatorze, ocorrem com no primeiro e segundo teste respectivos, e obtenção águas decantadas incolores ao contrário das duas decantações referidas. Em todas amostras onze e treze. Quinze e dezasseis, são recolhidas todas com mesmo procedimento, adição de água e repouso.

Na figura 4.48 tem também as fotografias ópticas e do SEM nas respectivas amostras e o procedimento da purificação por agitação, e recolhidas do pó e decantações.

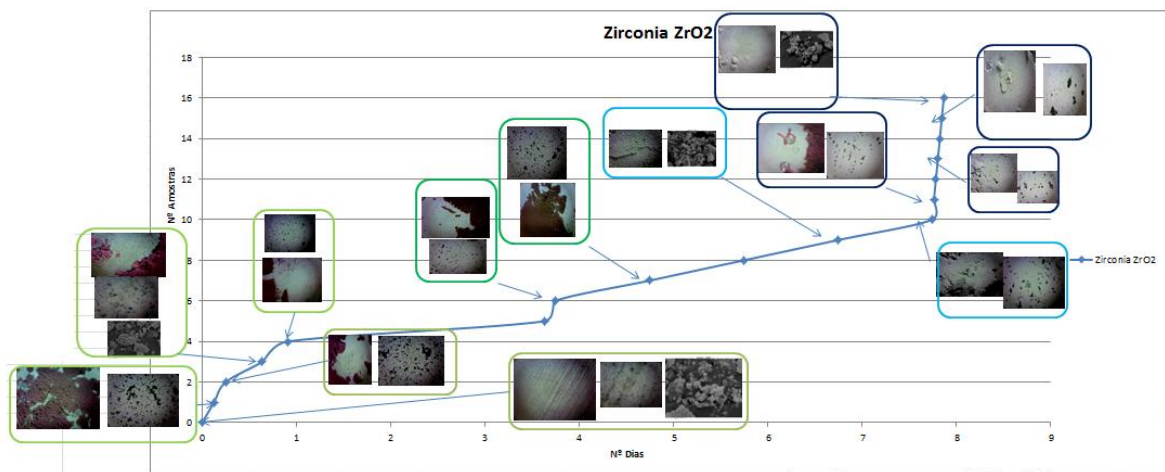


Figura 4.49. Fotos após purificação das amostras.

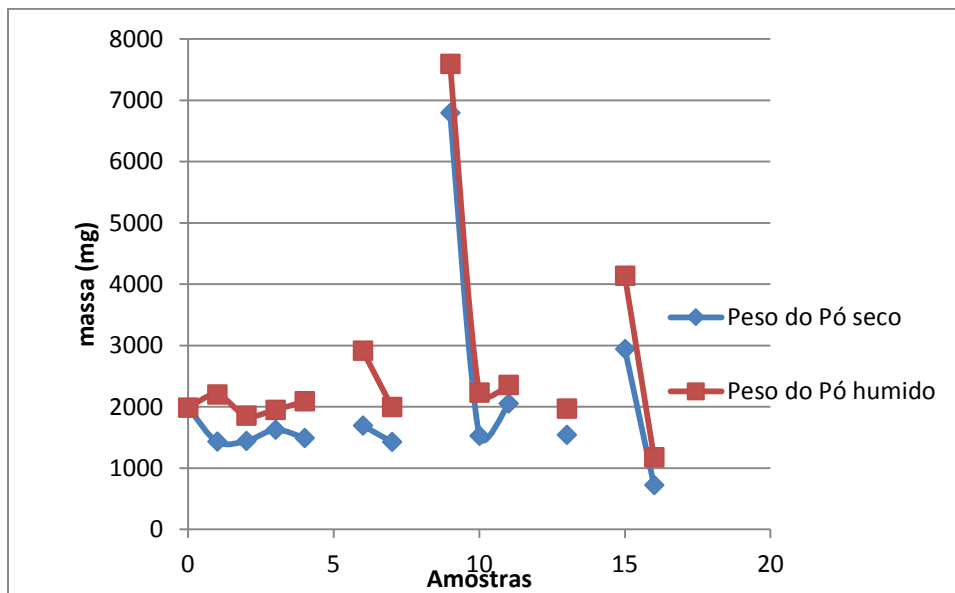
#### 4.6. Conclusões do processo.

Na purificação com ácido nítrico 10%, nas partículas de zirconia, vemos durante o tempo que está decorrer o pó perde tonalidade de cinzento, ficando uma pouco para o branco, nas primeiras três amostras. As partículas de zirconia mais pequenas passaram ambos os filtros sendo usando para novos teste ou mesmo teste de limpeza. Durante da agitação vemos nas próprias amostra postas no vidro Petri fotos que os carbonos desaglomeram-se criando fissuras mais pequenas.

Tabela 4.1.Dados das pesagens (mg) do Pó

amostras	Peso mg	Peso Humido mg	diferença
0	1987	1987	0
1	1431	2197	1766
2	1441	1854	1413
3	1624	1949	325
4	1491	2091	600
5			
6	1692	2913	1221
7	1427	1997	770
8			
9	6794	7597	803
10	1528	2230	702
11	2054	2354	500
12			
13	1542	1970	428
14			
15	2942	4136	1194
16	721	1177	756
Total	26674	34452	10478

Tabela 4.2. Gráfico das pesagens (mg) nas amostras postas no vidro petri.



Na diferença de peso e curvas de peso podemos constatar que todas as amostras tem teores de húmida e rectilíneo e proporcionais ao tamanho da amostras, com isto conclui-o

que as amostras saírem quase todas com a colher o mesmo teor de humidade. Deste gráfico acima temos retirar a todas amostras a pesagem do vidro Petri sem nada, e também da amostra 15 que tem vazo.

No gráfico 4.2 está representado massa da amostra inicialmente com humidade e na tabela 4.1 têm o respectivo peso das amostras. A massa para limpeza foi quase toda recuperada dos 50,41 gramas inicial na realização da purificação

## 5. CONCLUSÕES

Os explosivos é utilizado para formação de produtos na nanotecnologia melhorando em muitas vezes em relação aos matérias de uso comum, se deve a sua estrutura cristalina colocado enorme de interesse de construção de equipamentos outras soluções

Como programa cálculo de previsão de produtos Thor, determinamos com pressão e temperatura de detonação, e massas os reagentes podemos, obter os produtos de óxidos metálicos obtidos (nano cerâmicos) por detonação.

A purificação da zirconia com acido nítrico ocorreu de sagração dos carbonos nas decantações ocorridas demonstrado pelos aumentos da fissuras nas amostras com aumento da duração dos testes de purificação.

**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**

---

## 6. BIBLIOGRAFIA

Al-Hazmi, M. H., 2005. Synthesis, Characterization and applications of zirconia and sulfated zirconia derived from single source precursors p. 234.

AZoM.com - An AZoNetwork Site. [Online] Available at: <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=54>[Acedido em 2014].

Albu Sergiu , Vorgelet Von 2012. Morphology and Growth of Titania Nanotubes. Nanostructuring and Applications

Al-Sanabani Fadhel et al, 2014. Alumina ceramic for dental applications: A review article. American journal of Materials Research, pp. 26-34.

Bousquet C, Controlled synthesis of alumina nanopowders using supercritical fluids for ceramics applications

Rüdiger, C. et al., 2012. Surface analytical study of carbothermally reduced titania films for electrocatalysis application. elsevier, pp. 1-9.

Campos, J., Duraes, L., Campos Andrade, 2006, Portugal A. & A., Predicting combustion and detonation properties using thermodynamic code THOR.

Campos, J. et al., 2008. Predicted kinetic mechanism of ceramic formation from detonation of metal/nitrate compositions

Cooper, D. et al., Zirconia.

Davis, K., 2010. Material Review: Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Han Xiguang, et al, 2009. Synthesis of Titania Nanosheets with a High Percentage of Exposed (001) Facets and Related Photocatalytic Properties. Journal of the american chemical Society, pp. 3152-3153.

Hazmi, M., 2005. Synthesis characterization and applications of zirconia and sulfated zirconia derived from single source precursors.

Hsin-Hung Ou, Lo S., Review of titania nanotubes synthesized via the hydrothermal treatment: Fabrication, modification, and application.

Riekstina D. Veveris O., Skvortsova V., ,Application of INAA for Aluminium Magnesium Oxide Materials Investigation. s.l.:Institute of Solid State Physics, University of Latvia.



### 3.

## 4. BIBLIOGRAFIA

Al-Hazmi, M. H., 2005. Synthesis, Characterization and applications of zirconia and sulfated zirconia derived from single source precursors p. 234.

AZoM.com - An AZoNetwork Site. [Online] Available at: <http://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=54>[Acedido em 2014].

Albu Sergiu , Vorgelet Von 2012. Morphology and Growth of Titania Nanotubes. Nanostructuring and Applications

Al-Sanabani Fadhel et al, 2014. Alumina ceramic for dental applications: A review article. American journal of Materials Research, pp. 26-34.

Bousquet C, Controlled synthesis of alumina nanopowders using supercritical fluids for ceramics applications  
Rüdiger, C. et al., 2012. Surface analytical study of carbothermally reduced titania films for electrocatalysis application. elsevier, pp. 1-9.

Qu, Yandong et al, 2007 Titania Nanocrystalline Prepared by Detonation Method and Calculation of Detonation Parameters. Propellants Explosives Pyrotechnics.

Juan L et al., 2012. Recent progress in mesoporous titania materials: adjusting morphology for innovative applications. Science and technology of advanced materials.

J. FeltrinI, I. et al.,. 2013. Superfícies fotocatalíticas de titânia em substratos cerâmicos. Parte I: Síntese, estrutura e fotoatividade Photocatalytic surfaces of titania on ceramic substrates.

LEE, J. H. S., 2008. The detonation phenomenon McGill University

Liao, G., He, K., Li, L. & Jiang, M., 2004. Study On Application Of Alumina In High-Purity Andalusite Based Refractory. Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering,, pp. 81-89.

García Martínez-, et al. Mechano-synthesis of porous magnesium oxide powders with possible application as a hydrogen storage material.

Moraes, M., 2004. Microestrutura e propriedades mecânicas de compostos alumina-zirconia para próteses dentárias, instituto militar de engenharia militar de engenharia.

Dolan J., Langer.S. 2004, Explosives service of man, The Royal Society of Chemistry

S. Cava, et al., 2007. Structural characterization of phase transition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanopowders obtained by polymeric precursor method. Materials Chemistry and Physics, pp. 394-399.

Sanju Rani,, 2010. Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays:RSC.

Sanju Rani, 2010. Synthesis and applications of electrochemically self-assembled titania nanotube arrays. Physical Chemistry Chemical Physics, pp. 2780-2800.

Siobhan , S., 2014. Alumina and its many uses. alumina and its many industrial minerlas

Suriyachat, D., 1992. Zirconium solvent extraction using organophosphorous compounds.

Froschl T.,et al., 2012. High surface area crystalline titanium dioxide: potential and limits in electrochemical energy storage and catalysisw. Chem Soc Rec, pp. 5313-5360.

Vidyasagar, P., On the applications of special alumina – future trends. Sri Raghavendra, Plot No. 13, Akashnagar, New Bowenpally, Hyderabad – 500 011, India, p. 2.

Walsh, et al Application of Hierarchical Titanate and Titania nanotubes in Dye Sensitized Solar Cells. Southampton:

Tovar AHA, 2001 Obtencion de la espinela aluminato de magnesio sinterizada a baja temperatura ciudad universitaria

**Erro! A origem da referência não foi encontrada.**

---