

EXPLOSÃO EM FASE CONDENSADA

P.E.Pascon

Introdução

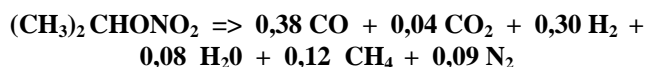
Além dos explosivos tradicionalmente utilizados para fins comerciais ou militares, muitos outros produtos manipulados na indústria também apresentam propriedades explosivas em fase condensada. Somente com testes e avaliações apropriados poderemos identificar estes produtos, e então implementar as medidas de controle necessárias. De uma forma geral, podemos dizer que baseiam-se na consideração da composição química do produto, seu balanço de oxigênio e seu comportamento em testes de inflamabilidade de pequena escala tais como o tubo de ignição e queima em fileira. Compostos considerados como detonantes ou deflagrantes requerem instalações e procedimentos específicos para manufatura; e na prática estão sujeitos à algum tipo de proibição pelas autoridades reguladoras. Muitos produtos químicos comuns, tanto sólidos como líquidos, tais como peróxidos orgânicos e nitrato de amônio, e que possuem propriedades de fase condensada, são utilizados em processos industriais para fins distintos dos explosivos.

Diferença com o fenômeno em fase gasosa

Normalmente, quando se fala de fogo ou explosão estamos nos referindo à uma reação química ocorrendo na fase gasosa. Os mecanismos que conduzem à liberação de energia podem ser oxidativos (envolvendo oxigênio, ar ou cloro), decomposição de um composto endotérmico (ex.: etileno, acetileno, etc...) ou podem ser derivados da associação e recombinação de compostos que contém oxigênio em produtos de combustão. Um exemplo deste último tipo é a decomposição do óxido de etileno, que pode se comportar aproximadamente como:



Esta equação é resultado de testes experimentais e frações menores de outros produtos não estão representadas. Neste caso, apenas uma quantidade limitada de combustão oxidativa é possível uma vez que não existe muito oxigênio no composto original. Se considerarmos o nitrato de isopropila como outro exemplo, onde ocorre um grau muito maior de combustão oxidativa, teremos a seguinte decomposição:



O efeito de uma reação de combustão ótima de um combustível tradicional com ar num vaso fechado, originalmente à pressão atmosférica, é elevar a pressão até um valor na faixa de 6 – 10

atm, dependendo do combustível. Se nós considerarmos uma combustão ótima com oxigênio em condições similares, as pressões finais podem alcançar valores na faixa de 7 – 20 atm.



Fig. 1 – Resultado de uma reação em fase condensada envolvendo H_2O_2 , líquido orgânico e ácido sulfúrico

A pressão desenvolvida resulta do volume aumentado dos gases resultantes da combustão. Se introduzirmos o combustível na fase condensada, ou seja, na forma sólida ou líquida ao invés de vapor, o efeito será relativamente pequeno. O volume inicial diminui pouco porque o combustível ocupa a menor parte do volume inicial numa base molar e o calor da reação é reduzido pelo calor de vaporização do combustível.

Entretanto, se considerarmos tanto o combustível como o suporte da combustão na fase condensada, com por ex.: hidrogênio líquido + ar líquido, nós teremos uma situação bem diferente. O volume inicial dos produtos é agora cerca de 1 milionésimo da condição inicial de volume gasoso, mas o volume ocupado pelo gás final de combustão não mudou muito. Portanto, durante uma explosão desta mistura poderíamos esperar um incremento na pressão em cerca de 1000 vezes.

Se considerarmos o caso da decomposição do acetileno gasoso, o incremento de pressão estará na faixa de 10 - 12 vezes – muito similar a combustão do produto em ar. A decomposição do óxido de etileno também gera incrementos de pressão na faixa de 5 – 9 vezes. Consequentemente, poderíamos esperar que as decomposições explosivas destes produtos em fase

líquida desenvolvessem incrementos de pressão da ordem de 1000 - 10.000 vezes.

Isto ilustra o aumento no potencial do poder de destruição quando transferimos uma reação na fase gasosa para a fase condensada. Isto foi comercialmente explorado no desenvolvimento de explosivos tradicionais, dos quais nitroglicerina e tri-nitro-tolueno são os exemplos mais conhecidos. Para se conseguir a capacidade máxima de um explosivo, é necessário garantir que a quantidade de oxigênio fornecida entre os componentes esteja aproximadamente balanceada com a quantidade de oxigênio requerida para a oxidação a CO₂ e H₂O. Isto significa que é possível produzir explosivos que desenvolvam incrementos de pressão na faixa de 50.000 – 300.000 vezes. Pressões de 100.000 atm ou mais irão fragmentar qualquer objeto em sua trajetória, e somente além de uma distância considerável a pressão estará reduzida aos níveis de uma explosão em fase gasosa.

Estas pressões tão altas desenvolvidas pelos explosivos de demolição são resultado de uma explosão em fase condensada, onde a velocidade da frente de chama está na faixa de 1 – 10 km/s. Estes valores não são muito mais altos que os valores de velocidade encontrados para explosões na fase gasosa, quais sejam 0,5 – 4,0 km/s, mas devido a massa específica dos produtos a explosão em fase condensada ocorre numa fração de 1/10 – 1/100 do tempo da explosão em fase gasosa.

Muitos explosivos comerciais são formulações envolvendo um ou mais combustíveis, o oxidante e o diluente inerte, e o seu comportamento pode variar consideravelmente quando as proporções dos componentes são variadas. No extremo mais desfavorável de composição teremos um evento relativamente lento, prosseguindo em velocidade subsônica, ou seja, uma deflagração. Na medida em que a formulação é ajustada para alcançar a relação ótima de combustível / oxidante, a reação se torna mais vigorosa até que se alcance os limites de composição para o comportamento de detonação.

Se considerarmos o caso de um composto intrinsecamente explosivo, como por exemplo a nitroglicerina; quando misturada com um composto inerte teremos uma situação similar à inertização do acetileno ou óxido de etileno com nitrogênio. Primeiro perderemos a capacidade de gerar uma detonação, e depois perderemos a capacidade de alcançar o comportamento de deflagração. Um sistema explosivo de três componentes combustível-oxidante-inerte se comportará da mesma maneira geral como num diagrama de fase gasoso combustível-oxidante-nitrogênio.

Muitas características dos sistemas em fase gasosa também são aplicadas aos sistemas multicomponente em fase condensada. Em primeiro lugar, uma mistura que pode detonar é iniciada mais facilmente do que uma mistura que irá apenas deflagrar. Em segundo lugar, a iniciação frequentemente precisa ser bastante energética para disparar uma mistura marginalmente deflagrante. Em terceiro lugar, quanto mais marginal forem as

propriedades explosivas de uma mistura, maior sensibilidade terá a massa a ser testada.

As propriedades de um produto deflagrante são similares à queima de uma mistura combustível – ar. Um pequeno volume de um material como pólvora negra ou cordita na superfície do solo não produzirá qualquer dano explosivo. Entretanto, a mesma quantidade totalmente confinada num pequeno orifício produzirá uma pressão de 4.600 atmosferas. Este valor é consideravelmente mais baixo que a pressão desenvolvida por TNT em confinamento total, embora a energia liberada por grama seja aproximadamente a mesma para TNT e pólvora negra.

A iniciação de produtos em fase condensada ocorre principalmente por calor, fricção ou choque. Explosivos primários usados em detonação, tais como fulminato de mercúrio e nitreto de chumbo, são iniciados por calor e rapidamente aceleram de uma deflagração para detonação. Eles podem também ser disparados por choque ou fricção, e devem ser sempre cuidadosamente manipulados.

Muitos explosivos de demolição comerciais são materiais sólidos ou semi-sólidos e são formulados para não serem sensíveis à fricção ou calor moderado. Eles serão sensíveis à onda de choque produzida por um detonador ativado auxiliado por uma carga de impulso (a base de um explosivo adequado).

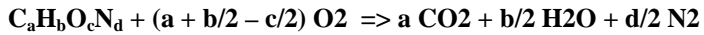
Pólvora negra, cordita, etc... são normalmente disparados por calor ou chama. Quando consideramos líquidos que podem deflagrar, a iniciação pode ocorrer através da compressão adiabática de bolha, como cavitação em bombas ou compressão de bolhas de ar aprisionadas por ondas de choque. Existem também os casos onde um líquido inflamável queimando na superfície pode iniciar uma deflagração em toda a massa a granel.

Avaliação

O número de misturas com potencial para produzir explosões em fase condensada é surpreendentemente ampla, e tende a aumentar na medida que novas moléculas são desenvolvidas. O quadro abaixo mostra algumas das misturas mais comuns na indústria química:

- Tricloreto de nitrogênio e cloro
- Oxigênio líquido e óleos
- Nitrometano e solventes clorados
- Nitrato de isopropila e solventes clorados
- Polímero do cloreto de vinilideno e seu peróxido
- Cloroacetilenos e líquidos orgânicos
- Cloro líquido e líquidos orgânicos
- Solventes clorados e metais finamente divididos
- Peróxidos orgânicos
- Peróxido de hidrogênio e combustíveis

Muitos grupos químicos são conhecidos por reduzir a estabilidade e possivelmente conferir propriedades explosivas a um determinado composto químico. Dentre estes podemos citar os grupos peróxido, nitro e clorato. Entretanto, nem todos os compostos contendo estes grupos apresentarão propriedades explosivas; o que dependerá diretamente do balanço de oxigênio na molécula em questão. Para um grupo nitro ou ester nitrato, este balanço é calculado como:



Balanço de Oxigênio = $-16(2a + b/2 - c)$ 100 / peso mol.

Compostos contendo os grupos nitro ou ester nitrato e que possuem balanços de oxigênio maior que -100 provavelmente serão explosivos detonantes; e aqueles com balanço entre -100 e -150 podem apresentar propriedades detonantes na condição de confinamento. Se o balanço de oxigênio resultar em menos que -200 , o composto provavelmente não apresentará propriedades explosivas.

A avaliação das propriedades potenciais de fase condensada é um assunto especializado e que pode demandar o uso de vários testes a fim de estabelecer as condições mais críticas para a iniciação. Também ocorrem problemas no “scale-up” dos resultados obtidos através dos testes, que na maioria dos casos são desenvolvidos com até 10 g de produto; para quantidades práticas industriais, as quais podem estar na faixa de 10 – 1000 ton.

Estas condições de descontrole são normalmente tratadas definindo-se uma temperatura limite de segurança. Este valor é dependente das dimensões e também está sujeito a reduções sensíveis no caso da presença de impurezas como catalisadores, agentes sensibilizadores e produtos de corrosão. Além disso, fatores como aquecimento por radiação térmica e estado de confinamento influenciam diretamente o fenômeno.

O Caso do Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂)

Soluções de peróxido de hidrogênio isoladas e na ausência de agentes catalisadores não apresentam um sério perigo de explosão na fase líquida. Por exemplo, soluções a 70% não são explosivas mesmo quando em ebulição à pressão atmosférica. Soluções a 80% ou mais podem ser conduzidas à explosão mas com dificuldade. H₂O₂ puro (100% em solução) a 100 oC é menos sensível do que nitrato de amônio à temperatura ambiente.

Mas propriedades explosivas podem surgir se soluções de peróxido com concentrações acima de 45% são misturadas com compostos orgânicos. Soluções ternárias contendo peróxido, água e um orgânico podem explodir se a composição atingir certas faixas; e da mesma forma as dispersões de orgânicos

imiscíveis em soluções de peróxido de hidrogênio. Até mesmo “combinações” tais como peróxido absorvido em resinas de troca iônica, ou cartuchos filtrantes de fibra plásticas molhados com peróxido podem ser explosivas.

O conteúdo energético destas misturas é muito mais alto do que o do peróxido sozinho, vindo a energia adicional da combustão do hidrogênio e carbono do orgânico pelo oxigênio disponível do peróxido. Uma grama de H₂O₂ em decomposição liberará apenas 382 cal, enquanto que uma grama de uma mistura estequiométrica de etanol e H₂O₂ tem uma energia disponível de 1520 cal.

A sensibilidade destas misturas ternárias aumenta com a temperatura e com o teor de peróxido na solução aquosa que é misturada com o orgânico. Soluções na faixa de concentração de 45 – 55% tendem a ser relativamente sensíveis à temperatura ambiente, e capazes apenas de deflagrar; e somente irão produzir uma detonação se confinadas. Em geral, misturas com uma energia disponível calculada entre 450 – 900 cal/g irão apenas deflagrar.

Por outro lado, misturas ternárias com H₂O₂ em maior concentração podem detonar mesmo em sistemas abertos e sem confinamento. Especificamente, isso se refere a misturas com uma energia disponível calculada maior que 900 cal/g (como um ponto de referência, este é o nível de energia de uma mistura estequiométrica de etanol e H₂O₂ a 65%.

Misturas com concentrações maiores de H₂O₂ podem ser comparadas com explosivos tradicionais – mas podem ser mais sensíveis em alguns casos. Temos um relato histórico, onde se acredita que uma explosão com uma mistura de H₂O₂ a 70% e propileno glicol tenha sido iniciada simplesmente pelo fechamento de uma válvula.

Conseqüências

Quando temos liberação de energia de alguma reação química, esta normalmente ocorrerá dentro de algum equipamento. Certos tipos de equipamentos podem ser projetados para conter um certo nível de liberação explosiva de energia, mas isto pode se tornar impraticável com equipamentos de grande porte. Esta energia deverá então ser liberada através de sistemas de alívio apropriados ou tubulações anexas; caso contrário, novos caminhos de escape serão formados com a ruptura parcial ou catastrófica do equipamento.

Além de ruptura, os altos níveis de pressão bem como as taxas de elevação de pressão (dP/dt) produzidos por explosões em fase condensada podem produzir fraturas localizadas naquelas partes dos equipamentos imediatamente adjacentes ao centro da reação. Da fragmentação do equipamento poderemos ter a produção de mísseis que podem alcançar até 200 – 600 m da posição original. Por outro lado, uma falha localizada num cordão de solda do fundo de um tanque poderá resultar numa

eficiente decolagem do tipo foguete. De forma similar, a falha na solda de um tampo de um vaso horizontal resultará em 2 mísseis viajando horizontalmente. Falhas localizadas em extremidades, plugs, válvulas, etc... também produzem mísseis que podem viajar em velocidades similares a um projétil de revólver.

Estes fragmentos podem atingir e matar pessoas, danificar dramaticamente outros equipamentos ou iniciar outros eventos perigosos se houver pessoas ou instalações na sua trajetória. Suportes para tubovias e outras estruturas são bastante vulneráveis aos esforços produzidos e podem ceder. Uma vez que o envelope de pressão foi rompido, temos também uma liberação rápida dos produtos da explosão. Estes produtos se expandem na atmosfera, criam uma onda de choque e aquecem qualquer objeto ou ser vivo no caminho. Pulmões cheios com gases quentes de uma combustão são normalmente fatais. As vezes os produtos liberados ainda carregarão material em chama e poderão afetar outras plantas nas vizinhanças.

Desta forma, a explosão em fase condensada é um evento que deve ser identificado e analisado antecipadamente em qualquer análise de risco, para que a planta em epígrafe seja provida com as medidas de controle adequadas.

Autor :

Paulo E. Pascon, Eng. Químico, faz parte da equipe profissional da **Processos - Soluções de Engenharia Ltda.**, empresa especializada nas disciplinas de segurança de processos, prevenção de perdas e proteção ambiental (www.processos.eng.br / processos@processos.eng.br).

Referências :

- 1- Chemical Reaction Hazards : A Guide to Safety
J. Barton and R. Rogers
2nd edition – IChemE – Rugby – U.K. – 1997
- 2- Bretherick´s Handbook of Reactive Chemical Hazards
P. Urben and L. Bretherick
6th edition – AICHE – New York – U.S.A. –1999
- 3- Chemical Risk Analysis : A Practical Handbook
B. Martel
1st edition – Penton Press – Paris – France – 2000
- 4- Considerations for the Safe Design of Processes Using Hydrogen Peroxide and Organics
J. Mackenzie (Interox America)
Plant Operations Progress - U.S.A.- July 1991 Issue

Fig. 2 – Devastação provocada num armazém após uma explosão em fase condensada envolvendo H₂O₂ e um líquido orgânico

