

FORMAÇÃO EM QUÍMICA DE EXPLOSIVOS NA ACADEMIA MILITAR

*João Paulo Sousa **

Professor Associado com Agregação

*João Carlos Martins Rei ***

Major de Engenharia

RESUMO

A formação em Química dos Explosivos aos Cadetes da Academia Militar tem sido ministrada desde a sua constituição, em 1959. Esta disciplina foi leccionada na Academia Militar aos Cadetes das Engenharias (e.g. Militar, Mecânica e Transmissões) e aos das Armas (e.g. Infantaria, Cavalaria e Artilharia) com a designação de Explosivos, Artíficos e Agressivos Químicos até a década de 1980. Desde então, a disciplina passou a designar-se por Química de Explosivos abordando essencialmente os seguintes temas: Pólvoras propulsoras, Explosivos de ruptura, Explosivos iniciadores, Explosivos compostos, Nomenclatura de química orgânica, Explosivos químicos, TNT e derivados, Balanço de oxigénio e Aplicações de explosivos químicos. Com a entrada em vigor da Declaração de Bolonha no presente ano lectivo, a disciplina de Química de Explosivos será ministrada apenas aos cadetes do 2.º Ano dos cursos de Engenharia Militar e Engenharia Mecânica. A Comunicação abordará os conteúdos programáticos ministrados a estes alunos no que concerne à Química de Explosivos do novo programa curricular.

* Docente na Academia Militar das disciplinas de Química, Química de Explosivos e Química orgânica.

** Docente na Academia Militar das disciplinas de Organização do Terreno, Fortificação de Campanha, Física das Construções e Química de Explosivos.

A Academia Militar (AM) é um Estabelecimento de Ensino Superior Militar que funciona na directa dependência do Estado-Maior do Exército, e que tem por finalidade formar Oficiais para os quadros permanentes do Exército e da Guarda Nacional Republicana (GNR).

A actual AM remonta a 1641, logo a seguir à Restauração à “Aula de Artilharia e Esquadria” criada por D. João IV e que funcionou no Paço da Ribeira, no local onde é actualmente a Praça do Comércio. Esta Escola transformou-se na “Aula de Fortificação e Arquitectura Militar”, tomando posteriormente o nome de “Academia Militar da Corte”. Em 1790 esta Academia deu lugar à “Academia Real de Fortificação, Artilharia e Desenho” que funcionou até 1837. Neste mesmo ano, o Marquês Sá da Bandeira criou simultaneamente a “Escola Politécnica” e a “Escola do Exército”, sendo a primeira preparatória e a segunda formativa dos Oficiais do Exército.

Em 1959 a “Escola do Exército” originou a actual Academia Militar (AM), que tem a sua sede situada na Rua Gomes Freire em Lisboa e parte da vertente académica a funcionar no Destacamento da Academia Militar na Amadora (DAMA).

A designação da disciplina de Química dos Explosivos tem vindo a ser alterada em função dos planos de estudo vigentes na Academia Militar (Quadro 1).

Quadro 1 – *Várias designações das cadeiras que antecederam a disciplina “Química de Explosivos”*

Anos	Códigos	Designações
1919 – 1926	22. ^a Cadeira	“Explosivos” “Indústrias Químicas e Explosivos”
1926 – 1938	21. ^a Cadeira	“Indústrias Químicas, Explosivos e Gases de Guerra”
1938 – 1958	14. ^a Cadeira	“Explosivos e Gases de Guerra”
1958 – 1984	11. ^a Cadeira	“Elementos de Química e Explosivos”
1984 – 1999	03A	“Explosivos, Artíficos e Agressivos Químicos”
1999 – 2007	A204 A208	“Química de Explosivos”
2007/08	N222	“Química de Explosivos”

Com a entrada em funcionamento da Declaração de Bolonha na Academia Militar, no ano lectivo de 2007/08, houve a necessidade de alterar as disciplinas e respectivos conteúdos. A “Química dos Explosivos” passa a ser ministrada durante o 1.º Semestre do 2.º Ano aos alunos dos Cursos de Engenharia Militar e de Engenharia Mecânica com uma carga horária de três horas semanais.

Para além dos requisitos estabelecidos para o ingresso ao Ensino Superior Militar, os alunos que frequentam a disciplina de “Química dos Explosivos”, obtiveram aproveitamento na disciplina de “Química”, ministrada durante o 1.º Semestre do 1.º Ano curricular das Engenharias na Academia Militar.

Os objectivos da disciplina de “Química de Explosivos” consistem em dotar os alunos de uma formação de base adequada ao desempenho de funções relacionadas com a inspecção de explosivos e armamentos. Pretende-se que os alunos obtenham formação sobre as características gerais dos explosivos, os processos gerais de preparação, propriedades e aplicações dos principais explosivos de ruptura, puros e compostos, o cálculo das cargas, precauções na sua colocação e segurança, aplicações militares e civis dos explosivos de ruptura e, finalmente, conhecimentos sobre os explosivos propulsores.

O programa curricular da disciplina consiste na leccionação das seguintes temáticas:

- Conceitos Fundamentais;
- Nomenclatura de Química Orgânica;
- Reacções de Oxidação;
- Balanço de Oxigénio;
- Propriedades dos Explosivos;
- Termodinâmica;
- Planos de Hugoniot;
- Aplicações dos Explosivos;
- Explosivos Militares.

Quanto ao método de ensino, predomina a metodologia interactiva, em que os alunos são estimulados a colocar questões durante as aulas teóricas e teórico-práticas.

Por uma questão de deficiência de recursos, não é possível realizar trabalhos laboratoriais na disciplina de “Química dos Explosivos”. No passado eram realizados trabalhos de determinação de viscosidades de explosivos, reacções de nitração, síntese de derivados do benzeno e explosões de produtos químicos

realizadas a céu aberto. Contudo, na Escola Prática de Engenharia (EPE), em Tancos, durante o tirocínio os alunos de Engenharia Militar recebem formação em “Explosivos, Minas e Armadilhas”.

Relativamente à metodologia de avaliação, no decurso do Semestre, os alunos têm de realizar um teste teórico-prático que contribui com um factor de ponderação de 55% da classificação final, elaborar uma monografia sobre propriedades e aplicações dos compostos explosivos com uma ponderação de 35% e um factor de ponderação de 10% para a *performance* dos alunos no decurso das aulas. Para obter aproveitamento na disciplina, é necessário obter uma classificação superior a 10 valores.

Conforme consta dos planos de educação vigentes na Academia Militar, depois da efectiva implementação do Processo de Bolonha, a disciplina de “Química de Explosivos”, foram atribuídos 4 ECTS.

A designação de materiais energéticos engloba todas as substâncias químicas ou misturas de substâncias, que quando submetidas a um estímulo (e.g. choque, fricção, aquecimento ou luz) ocorre uma reacção química exotérmica, libertando uma quantidade considerável de energia térmica. A utilização de materiais explosivos iniciou-se com “simulacros” de pólvora negra, que consistia em misturas de salitre, resinas, ceras, enxofre, carvão, areias betuminosas ou outras substâncias combustíveis análogas, para fins festivos e como meios rudimentares de combate (e.g. produção de fogos e cortinas de fumo).

Tradicionalmente, atribui-se à China (1000 aC) a descoberta da pólvora, o que parece natural face à existência abundante de nitrato de potássio natural, mas persistem algumas reservas sobre o facto de ter sido nesse país a sua primeira aplicação como agente propulsor de projecteis. Estes materiais transitaram da china para os Árabes, que os introduziram na Europa no séc. XII-XIII.

O fabrico de pólvora negra (mistura de nitrato de potássio, enxofre e carvão vegetal, em proporções mássicas de 6:1:1), foi constantemente evoluindo, nomeadamente na composição e no carácter físico com inerentes reflexos na potência balística, até ao último quartel do séc. XIX, permitindo o seu emprego na indústria mineira. Com a descoberta da nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) em 1846 por Sobrero, esta é introduzida na indústria de explosivos por Alfred Nobel, em 1863, com a designação de “óleo explosivo”. Em 1867, Nobel desenvolveu a dinamite, que veio revolucionar o campo de aplicação dos compostos explosivos no sector mineiro e no sector das rochas ornamentais.

No início do séc. XX é implementada a síntese industrial do trinitrotolueno ($C_7H_5N_3O_6$) que conjuntamente com o desenvolvimento dos detonadores derivados

do chumbo (e.g. fulminato e nitreto de chumbo) alargaram o espectro de aplicação quer dos explosivos químicos quer dos explosivos físicos, nomeadamente nas aplicações militares, industriais e civis. Desde então, tem-se verificado uma constante tendência evolutiva centrada no desenvolvimento de processos produtivos e de formulação de novos compostos, vocacionados para aplicações específicas, que permitem uma maior eficácia da relação eficácia *versus* estabilidade. A evolução tecnológica, quer das matérias-primas utilizadas, quer dos processos de fabrico exige a existência de um regime jurídico e normativo conducente à prevenção de acidentes nos postos de trabalho.

O conceito de material explosivo está relacionado com a capacidade de produzir calor e libertar gases para o meio envolvente.

Explosivo é uma substância, ou mistura, susceptível de sofrer uma transformação realizada num intervalo de tempo muito curto e no decorrer da qual são produzidos um grande volume de gases e uma grande quantidade de energia, geralmente libertada sob a forma de calor. Essa transformação (explosão) é devida à acção de um estímulo, geralmente pequeno (e.g. percussão, fricção, chama, etc.). O explosivo é em geral um sólido (ou misturas de sólidos), raramente um líquido e muito mais raramente um gás.

Da repentina libertação de energia e de gases resulta uma pressão enorme sobre o ambiente envolvente. Nos casos mais pacíficos pode ter lugar um simples deslocamento de objectos, como por exemplo projecteis, foguetes, etc. Nos casos mais violentos ocorre a destruição, muitas vezes total, dos objectos situados dentro de um raio mais ou menos extenso.

As explosões podem ser classificadas segundo vários critérios. Podemos considerar as explosões pneumáticas, as eléctricas, as nucleares e as químicas. No âmbito da disciplina de “Química de Explosivos” interessa especialmente as de natureza química.

A velocidade de transformação permite classificar os explosivos químicos em reacções explosivas de primeira ordem ou detonações e reacções de segunda ordem ou deflagrações. Nas detonações a libertação de energia e o desenvolvimento de gases verifica-se num espaço de tempo muito rápido. Nas deflagrações o desenvolvimento dos gases e a libertação de energia tem lugar de forma mais ou menos progressiva e a decomposição propaga-se, comparativamente, com uma certa lentidão, o que dá origem a perda de parte do calor por condução e por radiação. As temperaturas obtidas no decorrer do processo são mais baixas. De uma explosão detonante resulta, em geral, a ruptura dos objectos circundantes,

enquanto que de uma explosão deflagrante resulta geralmente a deslocação dos objectos atingidos.

Nas detonações a decomposição explosiva propaga-se com uma velocidade de 2 a 10 km por segundo enquanto que nas deflagrações a velocidade oscila entre 1 a 50 cm por segundo.

Há explosivos susceptíveis de produzirem deflagrações ou detonações, mediante tratamento prévio adequado, que afecta essencialmente a velocidade de decomposição. Quanto maior for o estado de divisão em que se encontra o explosivo maior é, geralmente, a velocidade de propagação da decomposição explosiva. O efeito é particularmente pronunciado no caso das pólvoras sem fumo, em que a explosão decorre mais lentamente em pólvoras de grãos grandes e mais rapidamente em amostras de grãos finos.

As substâncias ou misturas explosivas podem ser classificadas segundo vários critérios. Temos os explosivos químicos constituídos por uma substância química bem definida que contém na sua molécula elementos combustíveis e comburentes, estes fazendo parte de grupos atómicos instáveis, ditos grupos explosivos. A explosão destas substâncias consiste numa recombinação dos seus átomos para formar produtos mais estáveis. São exemplos a nitroglicerina, o ácido pícrico, o trinitrotolueno (TNT) e os compostos derivados do benzeno. Os explosivos físicos (ou mecânicos, ou de mistura) são constituídos por uma mistura íntima de substâncias que não possuem, quando isoladas, propriedades explosivas. Uma vez misturadas, a circunstância de possuírem características complementares (umas são comburentes e outras combustíveis) confere-lhes um comportamento explosivo.

Os efeitos de uma explosão dependem de vários factores tais como o calor desenvolvido, o volume de gases libertado, as temperaturas e pressões máximas atingidas. Estes factores encontram-se relacionados com a correspondente reacção química e frequentemente podem ser calculados a partir da equação de decomposição explosiva. É necessário conhecer as fórmulas químicas das substâncias explosivas e dos seus produtos de decomposição. O caso mais simples é o da decomposição de uma molécula nos seus elementos, tal como acontece com o nitreto de chumbo (PbN_6) ou com o tri-iodeto de azoto (NI_3). Estas reacções de decomposição ocorrem por fricção, choque ou ignição.

O conhecimento das características dos explosivos é essencial para a sua manipulação. Um grande número de características é previsível e, por vezes, susceptível de ser calculado se forem conhecidas as fórmulas químicas dos

explosivos e das substâncias produzidas pela sua decomposição. O carácter explosivo das substâncias químicas depende da existência nas moléculas de certos grupos atômicos instáveis, provenientes de fracas ligações entre átomos com pequenas diferenças de electronegatividades. Os explosivos consistem em sistemas químicos metaestáveis e as explosões representam a ruptura de uma situação de equilíbrio precário com a consequente formação de substâncias mais estáveis.

Entre as ligações interatómicas de fraca estabilidade existem os nitroderivados, os nitratos, as nitraminas, compostos diazócicos, azidas, fulminatos, cloratos, percloratos, peróxidos e cloroaminas. Com toda a variedade de substituintes, torna-se necessário ministrar aos alunos alguns conhecimentos de nomenclatura de compostos orgânicos. A instabilidade química, intimamente associada à sensibilidade, é ainda favorecida se na proximidade dos grupos instáveis coexistirem outros átomos susceptíveis de constituir com eles ligações fortes. Tal é a influência que os átomos de carbono (C) e de hidrogénio (H) exercem, por exemplo, na nitroglicerina. Estes elementos apresentam uma maior afinidade para o oxigénio, conduzindo à formação de dióxido de carbono (CO₂) e vapor de água (H₂O) e a libertação, sob a forma elementar, de azoto e de oxigénio remanescentes.

A decomposição de substâncias explosivas é uma reacção de oxidação-redução em que ocorre transferência de electrões, na qual uns átomos perdem electrões e outros recebem. Na grande maioria das decomposições explosivas o oxidante é por excelência o oxigénio e a explosão consiste numa combustão. A extraordinária velocidade é possível graças a uma íntima mistura do comburente (fornecedor de oxigénio) com o combustível. Nos explosivos químicos o oxigénio faz parte das respectivas moléculas sob a forma de grupos atômicos instáveis (essencialmente NO₂⁻).

A quantidade de oxigénio presente no explosivo tem um papel de grande importância porque se existir em excesso representa uma quantidade de comburente que não será aproveitado, mas se em quantidades insuficientes uma parte do combustível não arde completamente. Este facto, além de constituir um desperdício, pode conduzir à formação de gases tóxicos, sendo o mais importante o monóxido de carbono (CO). O balanço de oxigénio (Bo), para um composto do tipo C_xH_yN_wO_z, representa o excesso ou deficiência deste elemento no explosivo. Exprime-se, geralmente, em percentagem que consiste em converter para gramas de oxigénio em excesso (Bo > 0) ou em falta (Bo < 0) por cada 100 gramas de explosivo.

O Bo é facilmente calculado quando se conhece a fórmula química do explosivo quando puro ou as percentagens dos componentes e suas fórmulas químicas quando em misturas.

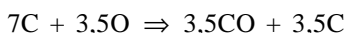
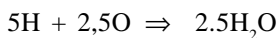
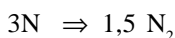
Para um explosivo de fórmula genérica $C_xH_yN_wO_z$, quando este detona o reagente separa-se completamente nos seus átomos individuais de acordo com a equação química genérica:



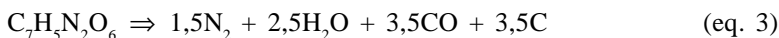
Os átomos finais, depois recombina-se para formarem os produtos finais da reacção, de acordo com as seguintes regras:

- Todo o azoto forma N_2 ;
- Todo o hidrogénio forma H_2O ;
- Todo o oxigénio disponível após a formação da H_2O , queima com o carbono para formar CO ;
- Todo o oxigénio disponível após a formação do CO , forma CO_2 ;
- Todo o restante oxigénio forma O_2 ;
- Nos produtos da reacção forma-se sempre óxidos mistos de azoto (NO_x) em teores vestigiais (e.g. < 1%)

A reacção de oxidação do trinitrotolueno (TNT) é:

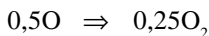
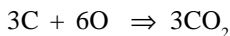
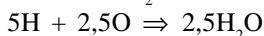
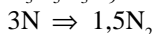
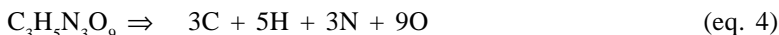


Sendo a reacção global traduzida pela seguinte equação química:

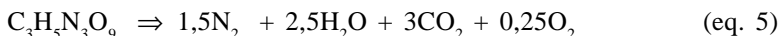


Efectuando os cálculos dos balanços mássicos, constata-se que o TNT é uma substância suboxidada ($Bo < 0$), apresentando uma carência química de oxigénio de -74%.

A nitroglicerina ($C_3H_5N_3O_9$) é uma substância sobreoxidada que apresenta um excesso de oxigénio ($Bo = +3,5\%$). A equação química global é a seguinte:



A reacção global da nitroglicerina é:



O composto conhecido comercialmente como RDX (ciclo-1,3,5-trimetil-2,4,6-trinitroamina) cuja fórmula química é $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$ é um composto suboxidado ($\text{Bo} < 0$), cuja reacção de decomposição é:



Apresenta um valor de $\text{Bo} = -21,6\%$.

Quando se trata da velocidade de explosão (v), isto é, a velocidade com que se propaga ao longo da massa do explosivo a decomposição deflagrante ou detonante, é também uma das características mais importantes, por condicionar fortemente as suas propriedades propulsoras ou de ruptura. Quando se trata de uma deflagração, em que o fenómeno explosivo é nitidamente químico, a velocidade de decomposição depende da concentração dos gases e, conseqüentemente, da respectiva pressão, bem como da temperatura atingida.

Para alguns explosivos inorgânicos, ou seja, não possuem hicarbonetos na formação básica das moléculas, sendo geralmente ácidos iónicos, bases ou sais, apresenta-se no Quadro 2 as suas principais propriedades.

Quadro 2 – *Propriedades físicas de alguns explosivos inorgânicos.*

Nome	Densidade teórica (g/cm ³)	Ponto de fusão (°C)	Velocidade de detonação (mm/ms)
Fulminato de mercúrio ($\text{HgO}_2\text{N}_2\text{C}_2$)	4,43	Decompõe-se	4,25
Azida de chumbo (PbN_6)	4,80	Decompõe-se	4,63
Azida de prata (AgN_3)	5,10	251,0 w/d	4,00
Nitrato de amóni a (NH_4NO_3)	1,72	169,6	5,27

Como o TNT possui um balanço de oxigénio negativo ($Bo < 0$), oxidantes como os nitratos e os compostos explosivos sobreoxidados ($Bo > 0$), são utilizados como aditivos. No Quadro 3 apresenta-se a percentagem (%) de aditivos para misturas utilizadas como explosivas.

Quadro 3 – Explosivos fundidos de base TNT

Nome comercial (%)	TNT (%)	NH_4NO_3 (%)	$Ba(NO_3)_2$ (%)	RDX (%)	Al_2O_3 (%)	Cera (%)
Amatex	50	50				
Amatol	60	40				
Amonal	67	22			11	
Baronal	35		50		15	
DBX	40	21		2,5	18	
HBX-1	38			40	17	5
PTX-1	20	38		42		
Torpex	40,5			40,5	18	1

Quanto aos aditivos da nitroglicerina, estes podem ser absorventes (e.g. serrim de madeira, farinha de milho, garapa e óxido de zinco), oxidantes (e.g. nitrato de amónia, nitrato de sódio e nitrato de potássio) e outros como por exemplo o carbonato de cálcio, cloreto de sódio e parafina. As dinamites utilizadas para fins militares, não possuem nitroglicerina, mas sim TNT e RDX.

Os explosivos militares diferem no tamanho do cartucho mas não na sua composição. São geralmente designados por M1 (1,25 in. diâmetro por 4 in. de comprimento), M2 (1,5 in. de diâmetro e 8 in. de comprimento) e M3 (1,5 in. de diâmetro e 12 in. de comprimento). Estes materiais explosivos, geralmente, são impregnados em papel de parafina, de forma a poderem ser usados, mesmo depois de imersos 24 horas em água.

Exemplos de explosivos militares, comercialmente disponíveis, encontram-se no Quadro 4.

Quadro 4 – Exemplos de explosivos militares

Nome comercial	Composição (%)	Densidade e (g/cm ³)	Velocidade de detonação (m/s)	Pressão (GPa)	Energia (MJ/Kg)
Ácido pícrico	100	1,77	7 350	23,9	4,396
TNT	100	1,65	6 900	22,2	4,396
Composto B	60 RDX 40 TNT	1,65	7 800	24,4	4,995
Composto C-4	90 RDX 10 Poliisobutileno	1,72	8 040	25,7	5,852
Octol	76 HMX 24 TNT	1,81	8 476	34,3	4,497
PBX-9501	95 HMX 2,5 Estano 2,5 BDNPF	1,84	8 800	36,5	—————
HNS	100	1,72	7 000	26,2	5,695

Os principais explosivos militares utilizados em combate são os trinitrobenzenos polissubstituídos [e.g. trinitroxileno (TNX), trinitrocresol, triaminotrinitrobenzeno (TATB), ciclotrimetilenotrinitroamina (RDX) e ciclotetrametilenotetranitroamina (HMX)] e os explosivos inorgânicos (e.g. fulminato de mercúrio, azida de chumbo, nitrato de amónia e azida de prata).

O Decreto-Lei n.º 139/2002, de 17 de Maio, aprova o Regulamento de segurança dos estabelecimentos de fabrico e de armazenamento de produtos explosivos, que pretende ser imperativo nas questões de segurança intrasigíveis e flexíveis nos aspectos que só uma apreciação técnica casuística pode determinar a melhor solução em prol da segurança. Este diploma legal compatibiliza a legislação nacional e comunitária em matéria ambiental, de transporte de matérias perigosas e de segurança e higiene do trabalho.

O Decreto-Lei n.º 137/2002, de 16 de Maio, que altera a composição, as competências e o funcionamento da Comissão de Explosivos, prevê que esta Comissão seja um órgão de consulta do Ministro da Administração Interna e do director nacional da Polícia de Segurança Pública em matéria de licenciamento, regulação e fiscalização das actividades de fabrico, armazenagem, comércio e utilização de produtos explosivos. É da competência da Comissão

elaborar estudos e pareceres em matéria de segurança sobre os produtos, os processos de fabrico e os procedimentos de armazenagem, transporte e manuseamento de produtos explosivos e respectivas matérias-primas, bem como das instalações e dos equipamentos conexos com aquelas actividades.

Bibliografia:

- BARROS, Pereira (1984). *Explosivos Artíficos e Agressivos Químicos*, Academia Militar.
- COOPER, P.W. (1989). *Explosives Engineering*, Wiley-VCH, New York.
- PERSSON, P. e LEE, J. (1990). *Rock Blasting and Explosives Engineering*, Per-Anders Persson, New York.