

Universidad de Granada

Facultad de Ciencias

Departamento de Química Inorgánica



APLICACION DEL ANALISIS  
TERMICO AL ESTUDIO DE  
MATERIALES INESTABLES

JERONIMO PALACIOS DIAZ



Biblioteca Universitaria de Granada



01533608

Tesis Doctoral

Abril, 1988



UNIVERSIDAD DE GRANADA  
FACULTAD DE CIENCIAS

DON JUAN DE DIOS PEREZ JIMENEZ, PROFESOR TITULAR Y SECRETARIO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNIVERSIDAD DE GRANADA,

Núm. 774

C E R T I F I C O: Que la presente Tesis Doctoral corresponde a la presentada en esta Facultad por D. Jerónimo Palacios Díaz y que fué juzgada por el Tribunal correspondiente - aprobado en Comisión de Doctorado celebrada el día 11 de mayo pasado, siendo el Título: "APLICACION DEL ANALISIS TERMICO AL ESTUDIO DE MATERIAS INESTABLES" y que fué calificada con APTO "CUM LAUDE" el día 1 de junio - del actual mes de junio.

Y para que conste y surta efectos, firmo el presente, con el Visto Bueno del Ilmo. Sr. Decano de esta Facultad, en Granada, a trece de junio de mil novecientos ochenta y ocho.

Vº. Bº.

EL DECANO,



La presente Tesis Doctoral, titulada: "APLICACION DEL ANALISIS TERMICO AL ESTUDIO DE MATERIALES INESTABLES", fue defendida el 1 de Junio de 1988, en el Salon de Grados de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, ante el tribunal formado por:

PRESIDENTE: Dr. D. ANDRES MATA ARJONA  
Catedrático de esta Universidad.

VOCALES: Dr. D. CRISTOBAL VALENZUELA CALAHORRO  
Catedrático de la Universidad de Extremadura

Dr. D. AGUSTIN MARTIN RODRIGUEZ  
Catedrático de la Universidad de Valencia

Dr. D. ANTONIO GARCIA RODRIGUEZ  
Catedrático de esta Universidad

SECRETARIO: Dr. D. GONZALO DIOS CANCELA  
Investigador del C.S.I.C. Granada

Obteniendo la calificación de APTO CUM LAUDE.

completa  
R.34.890

UNIVERSIDAD DE GRANADA  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA INORGÁNICA

BIBLIOTECA	
FACULTAD DE CIENCIAS	
GRANADA	
Estante	16
Tabla	
Núm.	84

T  
13  
7

APLICACIÓN DEL ANÁLISIS TÉRMICO AL  
ESTUDIO DE MATERIALES INESTABLES

Memoria presentada en la  
Facultad de ciencias de la  
Universidad de Granada por  
JERÓNIMO PALACIOS DÍAZ para  
aspirar al grado de Doctor en  
Ciencias (Sección Químicas).

Granada a 9 de Abril de 1988.

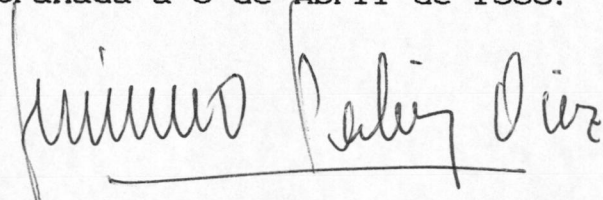
BIBLIOTECA UNIVERSITARIA	
GRANADA	
Nº Documento	619643652
Nº Copia	121184482

APLICACION DEL ANÁLISIS TÉRMICO AL  
ESTUDIO DE MATERIALES INESTABLES

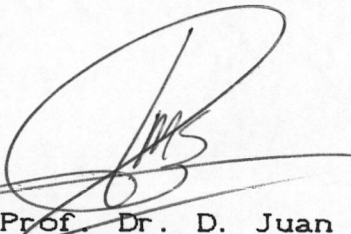
Jerónimo Palacios Díaz.

Memoria presentada para aspirar al grado de  
Doctor en Ciencias (Sección Químicas).

Granada a 9 de Abril de 1988.

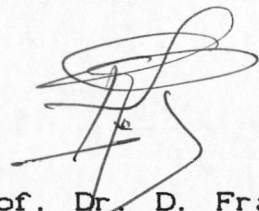


Fdo: Jerónimo Palacios Díaz.  
Ldo en Ciencias (Sección Químicas).



Fdo: Prof. Dr. D. Juan Manuel  
Salas Peregrin Profesor Titular  
de el Departamento de Química  
Inorgánica de la Universidad de  
Granada.

DIRECTORES DE LA TESIS



Fdo: Prof. Dr. D. Francisco de  
Paula Girela Vilchez Profesor de  
Investigación de la Estación Ex-  
perimental del Zaidin (C.S.I.C.)  
Granada.

A mis Padres.

Deseo expresar mi agradecimiento:

Al Prof. Dr. D. Antonio García Rodríguez, Catedrático y Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

Al Prof. Dr. D. Juan Manuel Salas Peregrin, y al Prof. Dr. D. Francisco de Paula Girela Vilchez, Directores de la Tesis, cuyo estímulo y constante guía han sido decisivos en el presente trabajo.

A los miembros del Departamento de Química Inorgánica, y en especial al Prof. Dr. D. José Suarez-Varela Guerra por su colaboración.

Al Prof. Dr. D. Eugenio Miranda Palacios, Profesor Titular del Departamento de de Álgebra de esta Facultad, por su ayuda en el tratamiento informático de datos.

ANTONIO GARCÍA RODRIGUEZ, Catedrático y Director del Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Granada.

CERTIFICO:

Que la presente memoria titulada "APLICACION DEL ANÁLISIS TÉRMICO AL ESTUDIO DE MATERIALES INESTABLES", ha sido realizada por D. Jerónimo Palacios Díaz, en los laboratorios del Departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Granada, bajo la dirección de los Profesores D. Juan Manuel Salas Peregrin y D. Francisco de Paula Girela Vilchez, y constituye su trabajo de Tesis, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias (Sección de Químicas).

Y para que así conste, firmo el presente certificado en Granada a 9 de Abril de 1988.





## INDICE

	<u>Pag</u>
1. - Introducción.....	1
1.1. - Generalidades sobre la descomposición de Esteres Nítricos.....	3
1.2. - Descomposición térmica de los Esteres Nítricos.....	4
1.2.1. - Introducción.....	4
1.2.2. - Termólisis de Esteres Nítricos.....	5
1.2.3. - Descomposición térmica de Mononitratos.....	9
1.2.4. - Descomposición térmica de Poliesteres Nítricos.....	12
1.2.4.1. - Descomposición térmica del Dinitrato de Glicol....	13
1.2.4.2. - Descomposición térmica de la Nitroglicerina.....	14
1.2.4.3. - Descomposición térmica de la Nitrocelulosa.....	16
1.2.5. - Hidrólisis de Esteres Nítricos.....	20
1.3. - Los estabilizantes de las pólvoras. Su modo de actuación y sus derivados.....	24
1.4. - Tendencia actual del estudio sobre estabilizantes.....	33
1.5. - Métodos clásicos usados en el análisis de pólvoras.....	33
1.5.1. - Determinación del contenido en Nitrógeno de la Nitrocelulosa.....	34
1.5.2. - Determinación de derivados nitrados presentes en una pólvora.....	37
1.5.3. - Determinación de estabilizante.....	39
1.5.4. - Ensayos para la determinación de la estabilidad de las pólvoras.....	43
1.5.5. - El análisis térmico aplicado al estudio de pólvoras. Objetivos del presente trabajo.....	48
————— 0 —————	
2. - Materiales y métodos.....	50
2.1. - Materiales.....	51
2.2. - Métodos.....	52
2.2.1. - Preparación de muestras.....	52
2.2.2. - Caracterización.....	52
2.2.3. - Estudios térmicos.....	55
————— 0 —————	
3. - Resultados y discusión.....	59
3.1. - Introducción.....	60
3.2. - Estudios calorimétricos.....	60
3.2.1. - Análisis comparado de los materiales terminados con los de partida.....	123
3.3. - Estudios termogravimétricos.....	138
3.3.1. - Introducción.....	138
3.3.2. - Análisis comparado de los materiales terminados con los de partida.....	177
————— 0 —————	
4. - Conclusiones.....	203
————— 0 —————	

L. H. R.

INDICE DE TABLAS, FIGURAS Y ESQUEMAS.

Tabla 2.1.....	51	Figura 3.1.....	61	Esquema I.....	19
Tabla 2.2.....	57-58	Figuras 3.2-3.3....	62	Esquema II.....	30
Tabla 3.1.....	71	Figuras 3.4-3.5....	63	Esquema III.....	31
Tabla 3.2.....	73	Figuras 3.6-3.7....	64	Esquema IV.....	201
Tabla 3.3.....	75	Figuras 3.8-3.9....	65		
Tabla 3.4.....	77	Figuras 3.10-3.11..	66		
Tabla 3.5.....	79	Figuras 3.12-3.13..	67		
Tabla 3.6.....	81	Figura 3.14.....	68		
Tabla 3.7.....	83	Figura 3.15.....	69		
Tabla 3.8.....	85	Figura 3.16.....	70		
Tabla 3.9.....	87	Figura 3.17.....	72		
Tabla 3.10.....	89	Figura 3.18.....	74		
Tabla 3.11.....	91	Figura 3.19.....	76		
Tabla 3.12.....	93	Figura 3.20.....	78		
Tabla 3.13....	95-96	Figura 3.21.....	80		
Tabla 3.14.....	98	Figura 3.22.....	82		
Tabla 3.15..	100-103	Figura 3.23.....	84		
Tabla 3.16..	106-107	Figura 3.24.....	86		
Tabla 3.17..	123-128	Figura 3.25.....	88		
Tabla 3.18.....	129	Figura 3.26.....	90		
Tabla 3.19.....	133	Figura 3.27.....	92		
Tabla 3.20.....	134	Figura 3.28.....	94		
Tabla 3.21.....	137	Figura 3.29.....	97		
Tabla 3.22-3.26.	146-159	Figura 3.30-3.43.	108-121		
Tabla 3.36..	168-169	Figura 3.44-3.46.	130-132		
Tabla 3.37..	170-172	Figura 3.47-3.60.	139-145		
Tabla 3.38.....	174	Figura 3.61-3.75.	160-167		
Tabla 3.39.....	175	Figura 3.76.....	173		
Tabla 3.40.....	176	Figura 3.77-3.90.	178-191		
Tabla 3.41..	192-196				
Tabla 3.42.....	197				

Sanchemir

INTRODUCCION



## 1. - INTRODUCCIÓN.

Las pólvoras son sustancias explosivas, cuyo régimen normal de funcionamiento es una deflagración estable según capas paralelas (1,2,3), empleándose generalmente como materiales propulsores de proyectiles en armas de fuego, ingenios autopropulsados, cohetes, misiles etc.

Dependiendo de su composición activa, se clasifican a grandes rasgos en tres grupos:

(a).- Pólvoras de simple base.

El constituyente activo es la Nitrocelulosa.

(b).- Pólvoras de doble base.

Los constituyentes activos son Nitrocelulosa y Nitroglicerina en diversas proporciones.

(c).- Pólvoras de triple base.

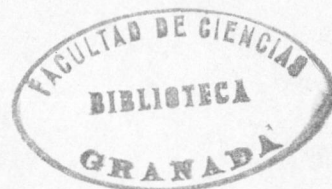
Los constituyentes activos son Nitrocelulosa, Nitroglicerina y Nitroguanidina.

Además de los componentes enumerados anteriormente, se emplean en la fabricación de las mismas, otras sustancias, que en pequeñas cantidades, ejercen efectos estabilizantes, plastificantes, moderadores de combustión etc, cuya principal misión, es asegurar el tiempo de vida útil y eficiencia de una pólvora.

La geometría que presentan los diversos tipos de pólvoras, es función del empleo que se vaya a hacer de las mismas.

La característica que las diferencia de los explosivos, es que en su régimen normal de funcionamiento, no producen ondas de choque ni ejercen efecto rompedor.

La segunda característica fundamental de las pólvoras, viene determinada por su composición. Como ya hemos indicado, los constituyentes fundamentales de las pólvoras, son ésteres nítri-



cos que presentan gran inestabilidad térmica, condicionando la de las pólvoras. Estos, no son estables a temperatura ambiente, sino que sufren una descomposición lenta, espontánea, según un proceso radicalario, exotérmico, que en una fase avanzada, tiene lugar con desprendimiento de gases. Este fenómeno, es de suma importancia en la química de las pólvoras, y justifica por si solo, la necesidad de realizar estudios en este sentido, que permitan estimar "tiempos de vida útil" a partir de los cuales las propiedades de estas, no serán similares a las del material de partida, pudiendo llegar a ser peligrosa su conservación en los locales de almacenamiento.

La descomposición de los ésteres nítricos, se traduce en una disminución del contenido en Nitrógeno, que se pierde en forma de  $\text{NO}\cdot$  y  $\text{NO}_2\cdot$ , en la rotura de cadenas carbonadas con la formación de  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  y en desprendimiento de calor. Este fenómeno, llega a acarrear graves consecuencias, ya que las pólvoras son materiales plásticos, malos conductores del calor. En torno a un punto de descomposición, en el interior de un grano o bloque de pólvora puede haber una acumulación de calor y óxidos de Nitrógeno, que aceleren el proceso de descomposición. De esta forma puede llegarse al extremo de que el material se inflame espontáneamente, desencadenándose un proceso muy violento, que daría lugar a graves consecuencias en los locales de almacenamiento.

En base a esto, es del máximo interés, conocer este proceso de descomposición, de forma que sea posible estimar un tiempo de vida útil, es decir, el tiempo durante el cual, podamos conservar el material sin peligro y con garantías de funcionamiento.

Evidentemente, no es posible esperar años, para ver si una determinada formulación de pólvora resistirá la prueba del tiempo. Se hace preciso, aplicar los conocimientos teóricos a la descomposición de los ésteres nítricos de modo que podamos, estimar de manera rápida el tiempo de vida útil de estos materiales.

En el presente trabajo, hemos empleado como técnica de estudio del proceso de descomposición de las pólvoras, el Análisis

Térmico, resultando esta una técnica que permite determinar de manera rápida, con pocas manipulaciones, muy poca cantidad de material, y con un proceso de cálculo fácilmente automatizable, la cinética global de la descomposición de las pólvoras en función de la temperatura.

### 1.1 GENERALIDADES SOBRE LA DESCOMPOSICIÓN DE ÉSTERES NÍTRICOS.

Con objeto de ilustrar la complejidad de los procesos de descomposición de los ésteres nítricos y hacernos una idea del grado de dificultad que plantea hacer un análisis exhaustivo de los procesos de descomposición que tienen lugar en una pólvora, bien en el periodo de almacenamiento, bien en un envejecimiento acelerado, haremos un comentario sobre la descomposición de los ésteres nítricos.

Ya hemos dicho, que algunos ésteres nítricos se emplean como constituyentes fundamentales de las pólvoras, por ello, han sido motivo de numerosos estudios (4-29, 31-41, 56-71, 62, 63, 88) encaminados a establecer la cinética que sigue el proceso de descomposición de los mismos. Los materiales mas importantes en este sentido son la Nitrocelulosa y la Nitroglicerina.

No obstante, y pese a la gran cantidad de estudios realizados, no se ha podido aclarar completamente la cinética de estos procesos; si bien, es conocida la etapa inicial de la descomposición térmica, no se ha podido establecer con detalle la naturaleza de los procesos secundarios.

Así mismo, se sabe que los ésteres nítricos, sufren procesos de hidrólisis, bien debidos a la humedad que son capaces de adsober del medio o a los productos ácidos formados durante la descomposición de aquellos. Estos procesos, son aún menos conocidos que los de descomposición térmica.

Como norma general, está aceptado que la descomposición de ésteres nítricos, es un proceso muy complejo que no admite un tratamiento cinético sencillo. Por ello, este estudio se ve condi

cionado por varios factores:

(a).- La complejidad del proceso de descomposición debida a las reacciones secundarias que se superponen a la etapa inicial, dando lugar a que dicho proceso se produzca de forma autocatalítica.

(b).- La necesidad de trabajar a temperaturas tales, que se pueda seguir la descomposición en intervalos cortos de tiempo. Esto da lugar a una alteración de la velocidad del proceso de descomposición, que ha de tenerse en cuenta a la hora de extrapolar valores a temperatura ambiente.

(c).- No se conoce un mecanismo general aplicable a la totalidad de los ésteres nítricos.

(d).- La naturaleza de los productos de descomposición, depende de las condiciones en las que se trabaje.

## 1.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LOS ÉSTERES NÍTRICOS.

### 1.2.1 INTRODUCCIÓN.

La hipótesis que generalmente se admite, es que la descomposición de los ésteres nítricos es un proceso radicalario. Se ha señalado, la aptitud de estos para catalizar determinadas reacciones de copolimerización. Esta observación, fue hecha por primera vez por Rogovin y Tsaplina (5), polimerizando Etileno y Metacrilato de Metilo, en presencia de Nitroglicerina, en una proporción de esta última (en peso) del 5% al 10%. A causa del aumento de velocidad, provocado por la presencia de Nitroglicerina, el peso molecular del polimero obtenido, fue inferior al que hubiera tenido en una polimerización mas lenta.

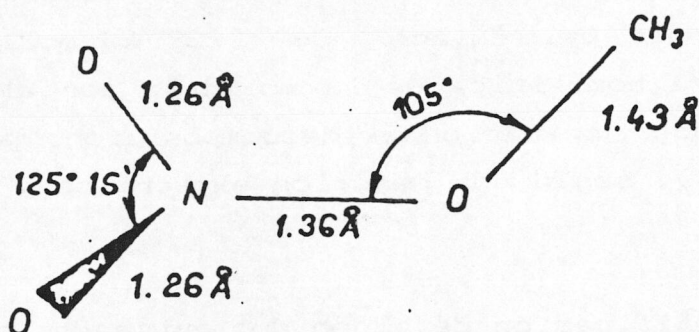
Hicks (6), confirmó estas observaciones para el sistema Metacrilato de Metilo-Dinitrato de Glicol. Despues de una serie de ensayos a 20°C, 60°C, 80°C y 90°C, determinó, que entre 60°C y 90°C tiene lugar una descomposición parcial del Dinitrato de Glicol que

da origen a radicales libres, iniciadores de la polimerización.

### 1.2.2 TERMOLISIS DE ÉSTERES NÍTRICOS.

La cinética de la descomposición de ésteres nítricos, ha sido estudiada por muchos autores (7-20), y en ella juega un papel principal el grupo  $-O-NO_2$  unido a un átomo de carbono.

Las distancias y ángulos de enlace de dicho grupo han podido ser determinados en el Nitrato de Metilo, y se encuentran recogidos en el siguiente esquema:



Esta configuración muestra que el grupo  $-O-NO_2$  se encuentra en el mismo plano, que el átomo de carbono se encuentra en un plano perpendicular al plano que contiene al grupo  $-O-NO_2$  existiendo un plano de simetría definido por los enlaces  $C-O-N$  (21).

Del estudio de una serie de ésteres nítricos (22), tomando como aproximación inicial que:

- los enlaces  $C-H$  son todos iguales a  $1.09 \text{ \AA}$ .
- los ángulos de los carbonos tetravalentes son iguales a  $109^{\circ}28'$ .
- que el grupo  $O_A-NO_2$  es plano y simétrico con relación al plano perpendicular que contiene al enlace  $O_A-N$ .

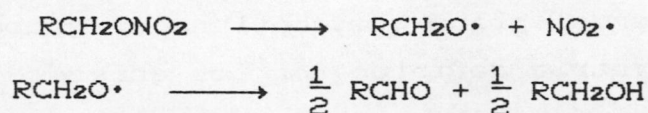


Se ha establecido, que las desviaciones respecto a este modelo inicial son pequeñas. En efecto, las diferencias máximas observadas respecto a los enlaces C-O, O<sub>A</sub>-N y N-O son respectivamente 20E-3 Å, 6E-3 Å y 2E-3 Å; las desviaciones máximas en los ángulos NÔC y OÔNO son, respectivamente, 3° y 1° estando las distancias de los enlaces C-C comprendidas entre 1.486 Å y 1.495 Å.

Los estudios sobre la descomposición de los ésteres nítricos en fase líquida y vapor, sugieren como etapa inicial, la rotura del enlace O-NO<sub>2</sub>, dando NO<sub>2</sub> como producto primario de la misma (10,11).

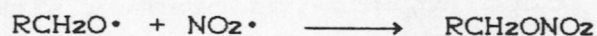
El origen de la inestabilidad térmica de estos compuestos se debe a la baja energía del enlace O-NO<sub>2</sub> (154 kJ/mol) (23) frente a la energía del enlace C-O (238 kJ/mol) (23), lo que favorece la rotura homolítica de la molécula por el enlace O-NO<sub>2</sub>, dando como producto primario de descomposición radicales NO<sub>2</sub>• muy reactivos (24), según una reacción exotérmica y con despreñimiento de gases.

La identificación de aldehidos entre los productos finales de descomposición, indican que esta puede seguir, tal como se supuso para el Nitrato de Metilo (25), y que posteriormente se comprobó (7), el siguiente mecanismo:



Estas reacciones están seguidas por procesos de oxidación - reducción entre el radical NO<sub>2</sub>• y los aldehidos .

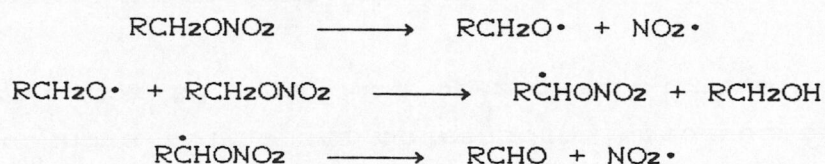
Phillips (10,11), provocando la etapa inicial de la descomposición en presencia NO<sub>2</sub>•, ha comprobado, que está seguida del proceso de recombinación:



observando que se produce un retardo proporcional a la cantidad de de  $\text{NO}_2\cdot$  presente.

Por otra parte, la reacción de dismutación del radical alcoxi, formado en la etapa expuesta anteriormente, si bien se ha comprobado para el Nitrato de Metilo, no se ha podido comprobar para otros ésteres nítricos, ya que implica la colisión entre dos radicales iguales, de muy baja probabilidad.

Para el caso de ésteres superiores, las reacciones que se aceptan con mayor generalidad son:



que justifican también la presencia de aldehidos en los productos de descomposición.

El estudio de los procesos de descomposición, siguiendo la presión de los gases emitidos en función de tiempo, para una gran gama de ésteres nítricos, sigue una cinética de primer orden (20). Este hecho se ve confirmado en nuestro trabajo.

No obstante, los Factores de Frecuencia que se obtienen, en general son muy elevados para ser procesos de orden uno. Estos oscilan desde  $10^{14.7}\text{S}^{-1}$  con una Energía de Activación de 148 kJ/mol, para el Nitrato de n-Propilo, hasta  $10^{20.6}\text{S}^{-1}$ , con una Energía de Activación de 197 kJ/mol, para el Hexanitratato de Manitol. Estos órdenes de magnitud, han sido objeto de diversas hipótesis, fundamentalmente en lo que concierne a la influencia de reacciones en cadena y de la estructura molecular, en el proceso de descomposición, sin llegar a conclusiones satisfactorias. Así, se ha comprobado (26,27), que la velocidad de descomposición de la Nitroglicerina, es la misma en estado líquido que en disolución diluida. Del mismo modo, Phillips concluyó, que no existe gran diferencia entre la velocidad de descomposición de otros polinitratatos en fase líquida y vapor. Esto nos indica, que la

hipótesis de interacciones entre cadenas moleculares, como posible origen de los altos Factores de Frecuencia, no es válida.

De todas maneras, cualquier aproximación teórica para intentar explicar la magnitud de estas constantes cinéticas ha de tomarse con prudencia, ya que el proceso de descomposición no puede reducirse a una sola reacción, sino que implica un gran número de reacciones secundarias.

El orden de reacción aparente, está determinado por la rotura de los enlaces O-NO<sub>2</sub>, que es de primer orden, lo que no justificaria los altos valores de los Factores de Frecuencia.

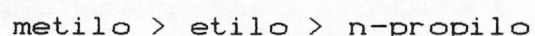
En el estudio realizado por Phillips sobre las primeras etapas de descomposición, bloqueando las etapas siguientes, ha comprobado, que el avance de la descomposición de los polinitratos estudiados es tan lento, que es razonable suponer que solo se encuentra implicada la rotura del enlace O-NO<sub>2</sub>, obteniéndose sin embargo Factores de Frecuencia muy elevados, para los que se asocian a reacciones de orden uno. La explicación mas probable de este hecho (10,11), es que las Entropías de Activación sean positivas, ya que la rotación a lo largo del enlace C-C, asociada a los procesos de descomposición se encuentra impedida.

Nitrato	T <sup>o</sup> C	k (S <sup>-1</sup> )
Dinitrato de Glicol	85-105	10 <sup>15.9</sup> exp(-39000/RT)
Dinitrato de Trimetileno	85-110	10 <sup>15.2</sup> exp(-38100/RT)
Dinitrato de Propilen Glicol	80-100	10 <sup>15.2</sup> exp(-37400/RT)
Nitroglicerina	75-105	10 <sup>17.7</sup> exp(-40300/RT)
Trinitrato de Trimetilol Nitrometano	75-95	10 <sup>15.3</sup> exp(-38400/RT)

El estudio de modelos moleculares de ésteres nítricos, muestra que los grupos nitrato en las posiciones más próximas, se

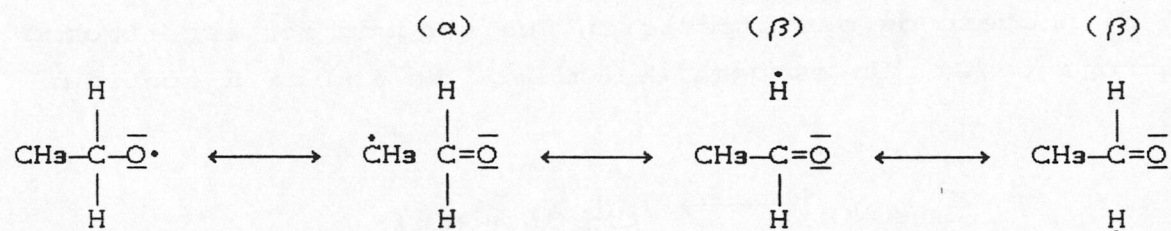
repelen fuertemente como para vencer la barrera de potencial que permita la libre rotación. Esta barrera, desaparece en el estado de transición al relajarse el enlace O-NO<sub>2</sub>. Este efecto, se traduce en una Entropía de Activación alta y positiva, que da lugar a Factores de Frecuencia elevados.

Así mismo se sabe (10,11,20), que la estabilización de los enlaces O-NO<sub>2</sub> para los nitratos de alcohol sigue el orden:



La explicación de este fenómeno, está en la estabilización del radical RCH<sub>2</sub>O• por efecto hiperconjugativo, similar al que han supuesto Polanyi y Butcher (28).

Así, el radical CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O•, tendría las siguientes formas intraresonantes:



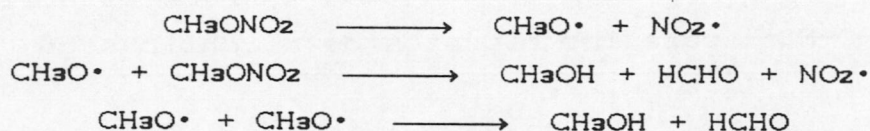
De estas formas, la α es la más probable debido a la diferencia de energía de los enlaces C-C y C-H (346.9 y 414.5 kJ/mol respectivamente). Otros efectos estructurales observados por Phillips (por ejemplo, el efecto desestabilizador de un segundo grupo nitrato, o grupo electronegativo) pueden explicarse del mismo modo.

### 1.2.3 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE MONO-NITRATOS.

Numerosos investigadores (7-16) se han interesado por la descomposición térmica de mono-nitratos.

a. - Descomposición térmica del Nitrato de Metilo.

La descomposición térmica del Nitrato de Metilo, se ha estudiado en fase vapor (13,14), observandose que transcurre a través de una serie de reacciones relativamente simples (13,14).

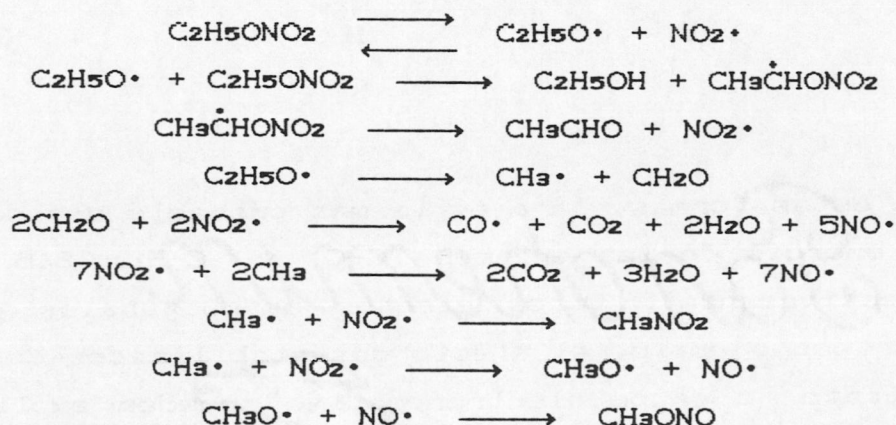


Para este proceso, se determinó una Energía de Activación de 165.5 kJ/mol (14).

b. - Descomposición térmica del Nitrato de Etilo (7,8,9).

Para este proceso, que se estudió en fase vapor, se determinó una Energía de Activación de 172.6 kJ/mol, y un Factor de Frecuencia de  $10^{16.85} \text{S}^{-1}$ .

El proceso de descomposición fue seguido por espectroscopía infrarroja (8,9). Un esquema del mismo, se indica a continuación.



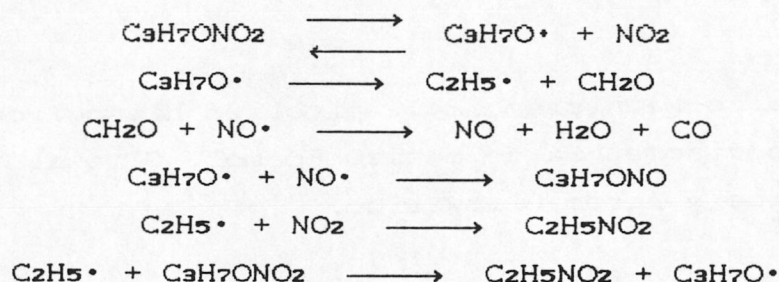
c. - Descomposición térmica del Nitrato de n-Propilo(7,8,9).

Este proceso se ha estudiado entre 165°C - 187°C utilizando una técnica manométrica, resultando ser de orden uno para el

intervalo de temperaturas mencionado. La Energía de Activación es de 153.8 kJ/mol y el Factor de Frecuencia es de  $10^{14.7} \text{S}^{-1}$ , siendo su cinética de descomposición, en muchos aspectos, similar a la del Nitrato de Etilo.

Los principales productos determinados por espectroscopía infrarroja son Nitrito de n-Propilo, Nitrometano, NO y NO<sub>2</sub>.

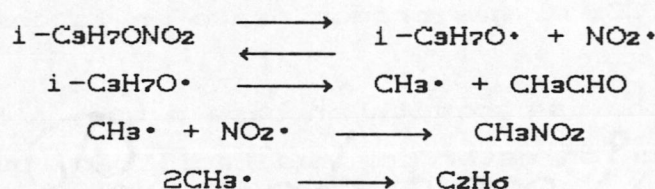
El esquema propuesto para la descomposición es:



d. - Descomposición térmica del Nitrato de iso-Propilo.

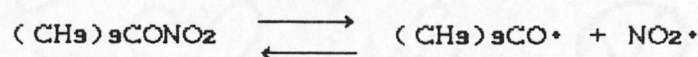
Para este proceso, se ha determinado una Energía de Activación de 169.7 kJ/mol, y un Factor de Frecuencia de  $10^{16.5} \text{S}^{-1}$  (17,18).

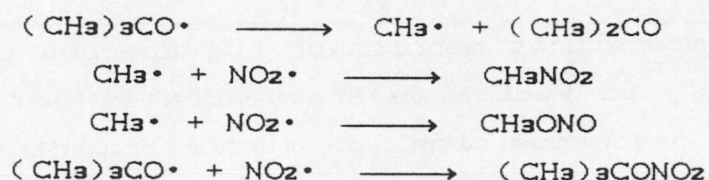
El esquema propuesto para la descomposición es:



d. - Descomposición térmica del Nitrato de terc-Butilo.

Los estudios realizados a  $185^\circ\text{C}$  muestran que los productos de descomposición son Nitrito de Metilo, Acetona, Nitrometano, NO y NO<sub>2</sub>, proponiéndose la siguiente secuencia de descomposición (15):





#### 1.2.4 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE POLIÉSTERES NÍTRICOS.

J. Tranchant (29), realizó el análisis de los gases desprendidos a  $110^\circ\text{C}$  por varios ésteres nítricos, y en todos los casos encontro la presencia de los mismos gases:  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ , y  $\text{H}_2\text{O}$ .

M. Caire-Maurisier (24), pirolizó Nitroglicerina e identificó, por espectrometría de masas, Formol, Glioxal, Acido Oxálico, Acido Fórmico y Acido Glioxílico.

A. Amer, años mas tarde (19,20), volvió a analizar los gases desprendidos en la descomposición de la Nitroglicerina, encontrando los mismos resultados que en los casos anteriores. Asimismo, estudió la evolución de la relación  $\text{CO}_2/\text{NO}_2$  durante el calentamiento de aquella. A  $90^\circ\text{C}$ , esta es menor que 1, cualquiera que sea el tiempo que dure el calentamiento; a  $100^\circ\text{C}$ , esta relación es menor que 1 al comienzo de la descomposición, pero a medida que transcurre el tiempo, llega a hacerse mayor que 1; a temperaturas superiores a  $100^\circ\text{C}$ , esta relación es mayor que 1, llegando a ser el  $\text{CO}_2$  el gas predominante en la descomposición.

Este hecho, se explica en base a que, a bajas temperaturas, se rompe la unión éster con mas facilidad, que la estructura carbonada, mientras que a altas temperaturas, se producen roturas de la estructura molecular en mucha mayor extensión (20,29).

La cromatografía preparativa en capa fina (19,20), ha permitido separar los productos principales de la descomposición en fase condensada de varios ésteres nítricos, los cuales fueron posteriormente identificados por espectroscopía infrarroja y RMN. En esta identificación se detectaron:

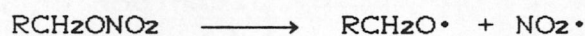
- Mononitrato de Glicol, procedente de la termolisis del Dinitrato de Glicol.

-1,2 y 1,4 - Dinitrato de Butanodiol, el último en mayor cantidad, procedentes de la termolisis del 1,2,4 - Trinitrato de Butanotriol.

-1,3 y 1,2 - Dinitrato de Glicerol, el primero en mayor cantidad, procedentes de la termolisis de la Nitroglicerina.

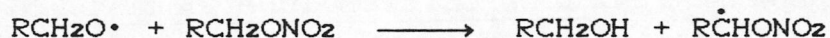
El examen de estos resultados, han permitido establecer las siguientes hipótesis sobre la descomposición de poliésteres nítricos:

(1).- Una etapa inicial radicalaria.

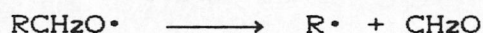


(2).- El radical alcoxi, puede reaccionar de dos maneras (30).

a.- Tomar un proton del éster de partida dando un alcohol



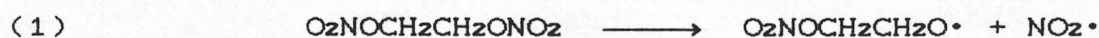
b.- Sufrir rotura del esqueleto carbonado



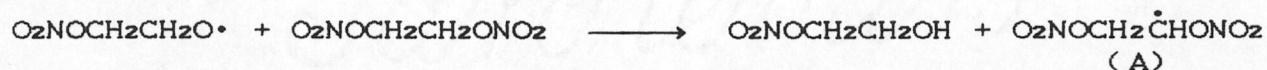
#### 1.2.4.1 Descomposición térmica del Dinitrato de Glicol.

Para este proceso se ha determinado una Energía de Activación de 162.5 kJ/mol y un Factor de Frecuencia de  $10^{15} \cdot \text{s}^{-1}$  (19, 20).

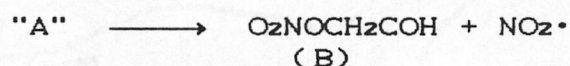
El esquema de descomposición, de acuerdo con las ideas expuestas anteriormente es:



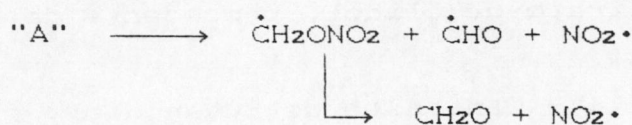
(2-a)



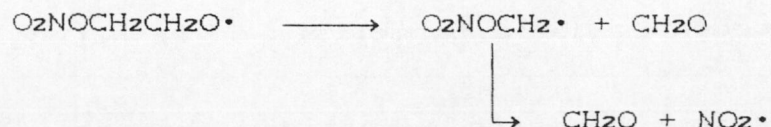
"A" se descompone:







(2-b)



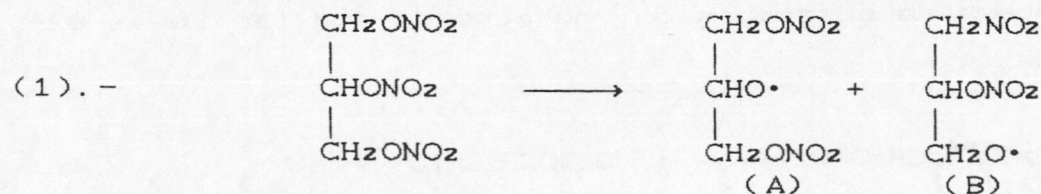
Otros autores (12,31), proponen una secuencia de reacciones del Formol con  $\text{NO}_2\cdot$  para dar  $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ .

Como no se han detectado aldehidos en los productos de descomposición, es probable que (B) se descomponga mas rapidamente que los productos de partida dando Glioxal, Acido Glioxílico, Acido Oxálico y  $\text{CO}_2$  como producto final.

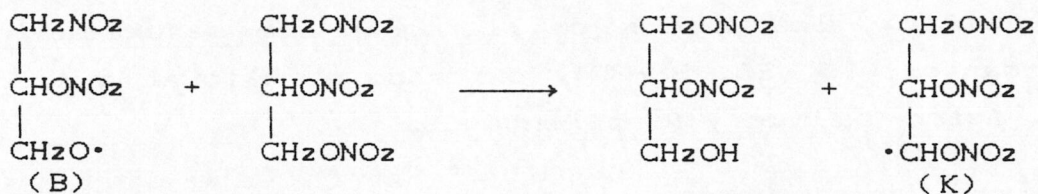
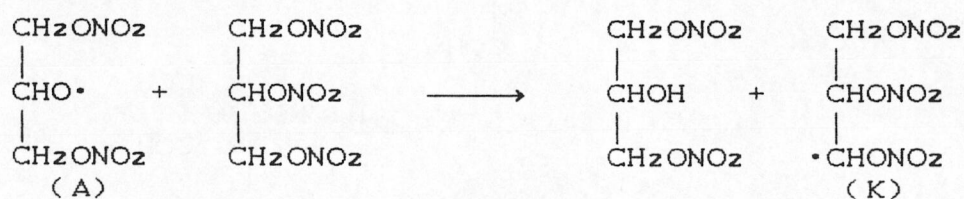
#### 1.2.4.2 DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA NITROGLICERINA.

Para este proceso se determinó una Energia de Activación de 168.5 kJ/mol y un Factor de Frecuencia de  $10^{17.1}\text{S}^{-1}$  (10,11). Mas recientemente, se ha vuelto a determinar la Energia de Activación obteniendose un valor de 173.3 kJ/mol (32).

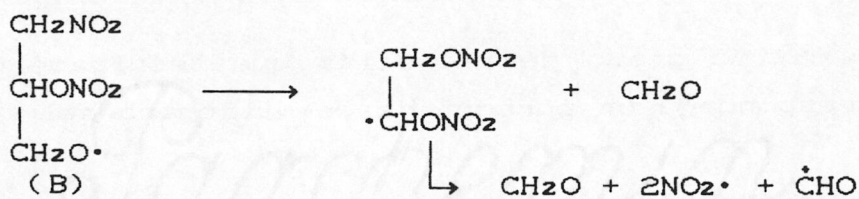
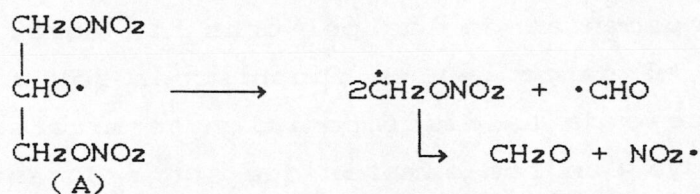
Al igual que en el caso anterior, se ha establecido el siguiente esquema de descomposición (19,20):



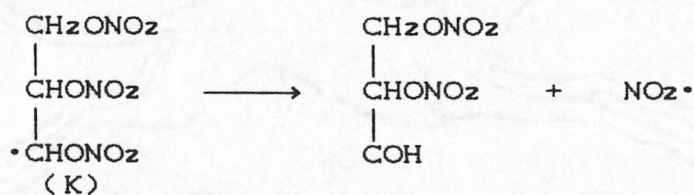
(2-a).- Los radicales A y B reaccionan con la Nitroglicerina.

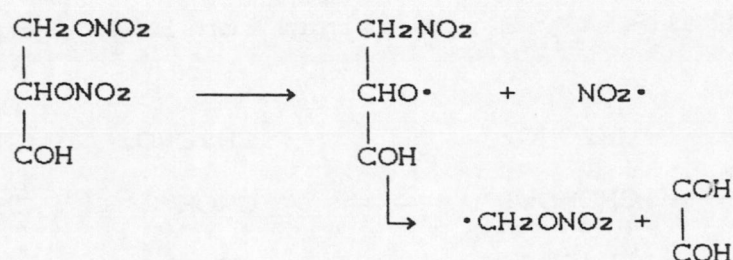


(2-b).- O bien sufren rotura del esqueleto carbonado.



El radical K se descompone:





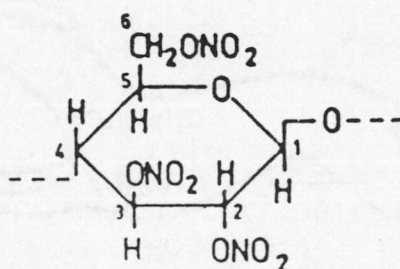
Paralelamente a esta secuencia y fundamentalmente en fase condensada, los óxidos de Nitrógeno que se forman, actúan como oxidantes (19, 20, 33-39), oxidando el Glioxal a Acido Glioxílico, Acido Oxálico y finalmente CO<sub>2</sub>.

#### 1.2.4.3. DESCOMPOSICIÓN TÉRMICA DE LA NITROCELULOSA.

La Nitrocelulosa es el éster nítrico de la Celulosa. Es el componente fundamental de las pólvoras sin humo, y ocupa una situación clave en el campo de los propulsores sólidos. La cinética que sigue el proceso de la descomposición térmica es de considerable importancia, ya que los cambios que sufre durante el almacenamiento, con la consiguiente variación de sus características, ejercerán un efecto notable en la combustión de las pólvoras.

El máximo grado de nitración que teóricamente se puede alcanzar corresponde a un porcentaje de Nitrógeno del 14.14%.

La unidad monomérica es:



La longitud de la cadena de polímero, depende del origen de la celulosa empleada en la nitración, y del tratamiento posterior a que sea sometida.

La descomposición del Nitrato de Celulosa, transcurre se

gún una secuencia radicalaria, a través de unos intermedios de reacción que dan lugar a procesos secundarios muy complejos, que compiten con la etapa inicial de descomposición. La forma en que se manifiesta esta, depende de las condiciones en que se produzca. Así, en ausencia de agentes químicos que la provoquen, esta puede presentarse de varias maneras en función de la cantidad de material y de la temperatura a la que se produzca:

1.- Si se trabaja con grandes cantidades de material, se produce una acumulación de productos de descomposición con incremento de la temperatura, lo cual dá lugar a que la descomposición se produzca de modo autocatalítico y violento.

2.- Si se trabaja en capa fina, esto es con muy poca cantidad de material y molido, no se produce acumulación de productos de descomposición, ni de calor, con lo cual, el efecto autocatalítico se puede controlar perfectamente, controlando la temperatura.

Trabajando a temperaturas inferiores a  $190^{\circ}\text{C}$ , la velocidad de descomposición, se puede controlar manteniendo la temperatura de la fuente de calor.

Entre  $190^{\circ}\text{C}$  y  $200^{\circ}\text{C}$ , la descomposición sucede de manera rápida e incontrolable. Esta se puede presentar de dos formas:

(a).- Deflagración: Se produce cuando el material se coloca en contacto con una fuente externa de calor, provocandose la inflamación del mismo

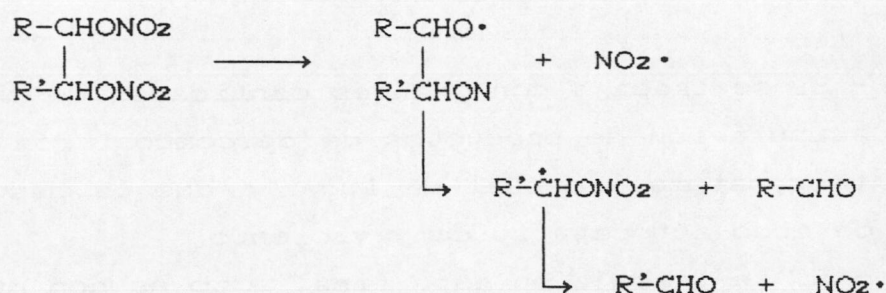
(b).- Detonación: Se produce en las mismas condiciones que el efecto anterior, pero cuando el material se encuentra confinado.

A veces resulta imposible distinguir entre los dos efectos, ya que ambos, suponen una combustión violenta.

El proceso de descomposición térmica de la Nitrocelulosa comienza, al igual que el resto de los ésteres nítricos, con la rotura homolítica del enlace  $-\text{O}-\text{NO}_2$  de los carbonos 2 ó 3 (40,41), seguida, por un lado, de reacción del radical  $\text{NO}_2\cdot$  formado, con el

resto de la cadena molecular, y por otro, de roturas y reorganizaciones de las moléculas.

Así, el esquema general que se acepta para la iniciación de la descomposición, parte de los carbonos vecinales 2 y 3 (41) según la siguiente secuencia:



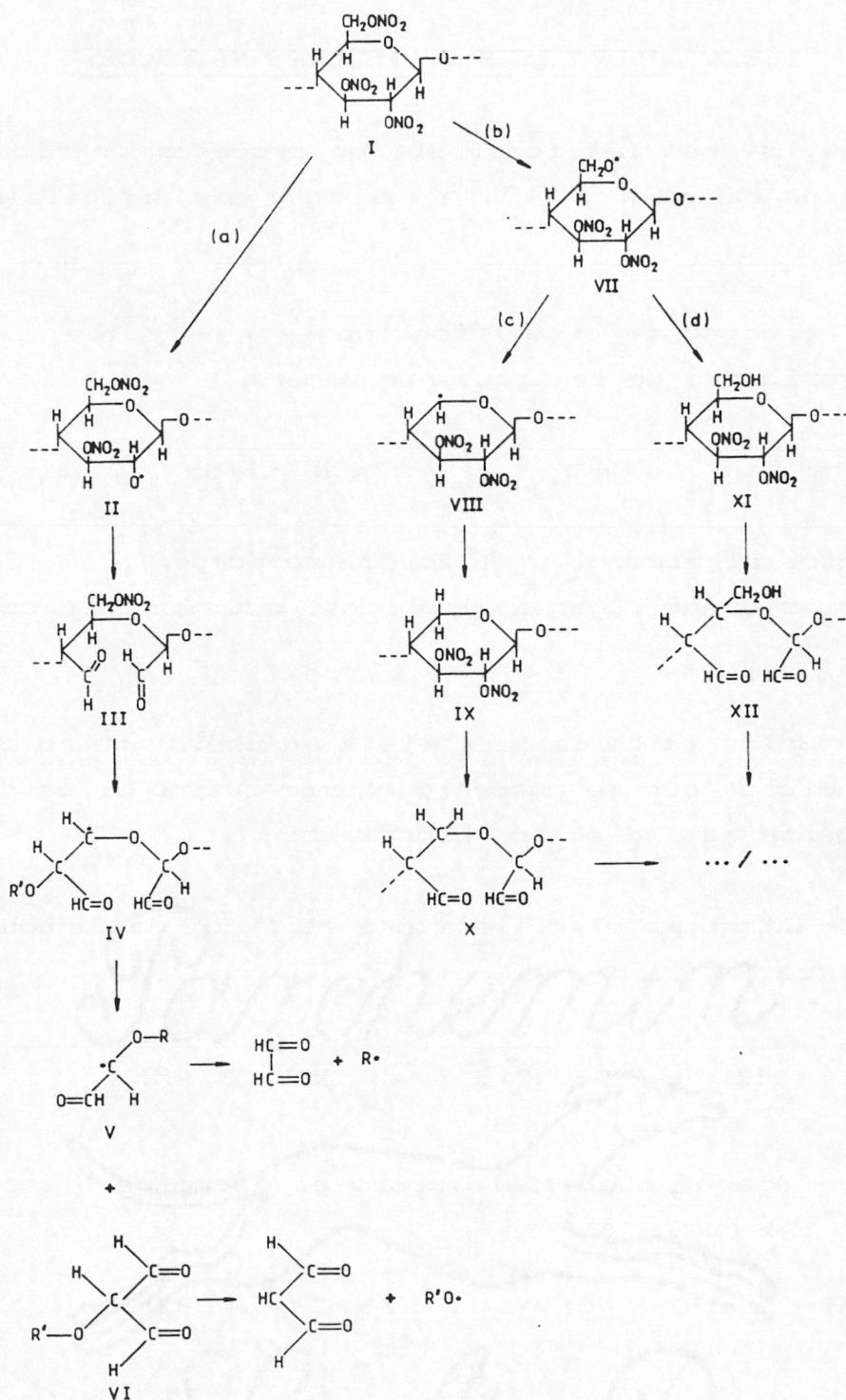
La siguiente secuencia de reacción, como se observa en el esquema I(a) representa el proceso de descomposición inicial de la Nitrocelulosa.

Las etapas de iniciación son:

- 1.- Rotura homolítica de los grupos nitrato unidos a los carbonos 2 y 3 (Intermedio II).
- 2.- Reacción de los radicales formados ( $\text{NO}_2\cdot$ ) con los grupos aldehídicos de los carbonos 2 y 3 (Intermedio III).
- 3.- Rotura homolítica del grupo nitrato del carbono 6 (Intermedio IV).
- 4.- Rotura de la cadena celulósica (Intermedios V y VI).

No obstante, Wolfrom y col (33-39), proponen también otra secuencia similar a la anterior, basada en el caso de que la iniciación se produzca por rotura en el grupo nitrato del carbono 6 (esquema 1-b)

En general, el esquema propuesto es muy simple, ya que no tiene en cuenta el efecto de los radicales formados durante la descomposición, que dan lugar a reacciones secundarias de gran complejidad.



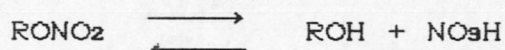
ESQUEMA I

Las desviaciones respecto al esquema indicado, se atribuyen a procesos secundarios, causados por los radicales libres que se forman y al caracter oxidante de los óxidos de Nitrógeno (19,20 33-39).

#### 1.2.4 HIDRÓLISIS DE ÉSTERES NÍTRICOS.

Los ésteres nítricos, sufren procesos de hidrólisis en disoluciones de caracter ácido, alcalino y mas dificilmente en medio neutro.

El proceso de esterificación es reversible. La hidrólisis puede escribirse de la siguiente manera:



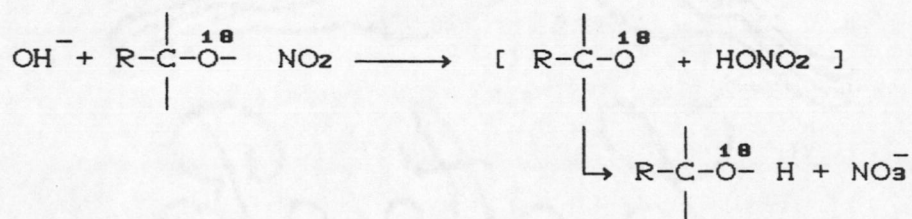
Entre el alcohol y el ácido, se pueden producir reacciones secundarias dando lugar a aldehidos, cetonas, hidrocarburos insaturados etc.

Estudios sobre la hidrólisis en medio neutro ó alcalino (42,43,44) indican, que se pueden producir cuatro tipos de procesos siendo el agente activo el ión Hidroxilo:

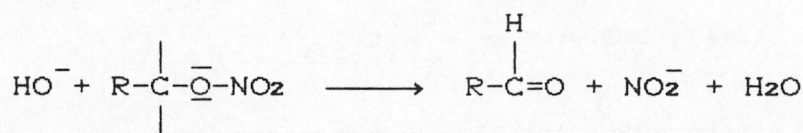
a. - Ataque nucleófilo sobre el átomo de Carbono siguiendo un mecanismo  $\text{SN}_1$  ó  $\text{SN}_2$  (45).



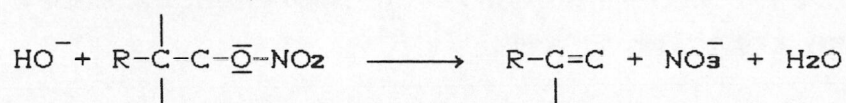
b. - Ataque nucleófilo sobre el átomo de Nitrógeno segun un mecanismo  $\text{SN}_2$  (46).



c.- Ataque nucleófilo sobre el átomo de Hidrógeno en  $\alpha$ , según un mecanismo E2 (47).



d.- Ataque nucleófilo sobre el átomo de hidrógeno en  $\beta$ , según un mecanismo E1 ó E2 (48).



Por consiguiente, el proceso de hidrólisis de los ésteres nítricos puede tener lugar por rotura del enlace C-O, o bien del enlace O-NO<sub>2</sub>.

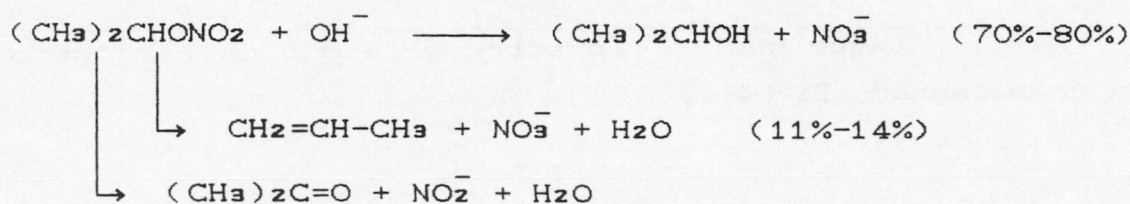
La hidrólisis de los ésteres nítricos es semejante a la de los ésteres carboxílicos en la rotura del enlace alcoxi-oxígeno y el enlace C-O en los ésteres nítricos. Del mismo modo, la rotura del enlace alcoholo-oxígeno de los ésteres carboxílicos es semejante a la del enlace O-N en los ésteres nítricos (49).

#### HIDRÓLISIS ALCALINA.

Los ésteres nítricos primarios, pueden sufrir hidrólisis alcalina según cualquiera de las cuatro vías expuestas anteriormente, pero la cantidad de productos formados por procesos de eliminación es insignificante(42,50), predominando la sustitución (44).

La hidrólisis alcalina de ésteres nítricos secundarios, es mas compleja, resultando importantes los procesos de eliminación (45). Por ejemplo, la hidrólisis alcalina del Nitrato de Isopropilo (42), según un proceso bimolecular, puede representarse por las reacciones siguientes:





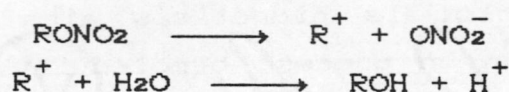
El estudio de la hidrólisis alcalina del 2-Octil-Nitrato, ópticamente activo (43), muestra, por una parte, que la reacción sigue un proceso bimolecular, y por otra, que el ión hidroxilo ataca al átomo de Nitrógeno, con preferencia sobre el átomo de carbono en una relación 2 a 1.

Los ésteres nítricos terciarios, sufren una hidrólisis rápida siguiendo un proceso independiente de la base, con rotura del enlace C-O (42,44,45) para dar bien un alcohol (S<sub>N</sub>1), bien una olefina (E<sub>1</sub>). En este caso, los caminos de reacción (a) y (d) no son diferentes, ya que ambos implican la formación de un ión carbonio terciario. Como excepción, la hidrólisis alcalina del Nitrato de Bencilo, da Benzaldehído (90%) según una reacción del tipo (c) (51).

#### HIDRÓLISIS NEUTRA.

La hidrólisis neutra de los ésteres nítricos primarios y secundarios es muy lenta (42,43,50), produciéndose reacciones semejantes a las de la hidrólisis alcalina y jugando el agua un papel de agente nucleófilo.

La reacción de hidrólisis, en medio neutro del Nitrato de Isopropilo, sigue un proceso independiente del esqueleto carbonado, con formación de un ión carbonio (42).



La hidrólisis neutra de ésteres nítricos primarios ó secundarios lleva unicamente a la formación de alcoholes, mientras que los terciarios forman olefinas según un proceso E<sub>1</sub>. Se ha es-

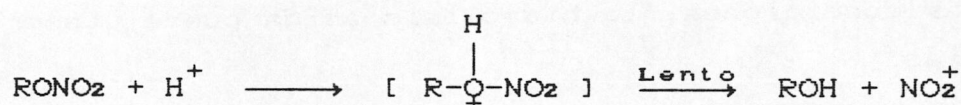
tablecido (43) en estudios con Nitrato de Octilo, que el ataque sobre el átomo de Nitrógeno es un proceso minoritario. Por otra parte, se ha comprobado que la velocidad de hidrólisis en medio neutro de los siguientes compuestos

- Dinitrato de 1,4-Butanodiol
- Dinitrato de 1,3-Butanodiol
- Dinitrato de 2,2-Butanodiol
- Trinitrato de Glicerol

en agua a temperaturas comprendidas entre 50°C y 100°C, disminuye al bajar en la serie anterior, y pueden correlacionarse con las constantes de inducción de Taff de los sustituyentes (52).

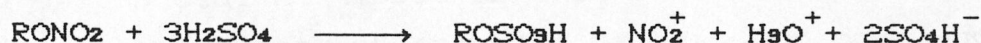
#### HIDRÓLISIS EN MEDIO ÁCIDO.

Los ácidos minerales, no catalizan de manera eficiente la hidrólisis de los ésteres nítricos (53). Estudios realizados en este sentido (54), sugieren el siguiente mecanismo:



Se ha determinado que la hidrólisis del mononitrato de 1,4-Butanodiol, sigue un mecanismo de adición monomolecular (A<sub>1</sub>) en presencia de ácido Sulfúrico (55).

En ácido Sulfúrico concentrado, los ésteres nítricos se encuentran disociados practicamente en su totalidad.



El valor de la constante de Vant'Hoff (i) es mayor de 4 para el Nitrato de Isoamilo y próximo a 5 para el Nitrato de Etilo (56).

El espectro UV de una disolución de Nitrato de Etilo en ácido Sulfúrico es practicamente igual al de una mezcla Sulfonítrica (56).

Según todo lo expuesto, es obvio que la descomposición

de un éster nítrico será un proceso muy complejo, ya que en ella concurren simultáneamente multitud de factores que hacen muy difícil su estudio. Ahora bien, está demostrado que, en ausencia de agentes externos, la etapa inicial de la descomposición es de origen térmico.

También se sabe, aunque esto está muy mal estudiado, que en fases avanzadas del proceso de descomposición, y debido a la acidez que dan al medio los productos formados en la descomposición, se producen fenómenos de hidrólisis que tienen particular importancia en el caso de las pólvoras, como lo demuestra, la falta de estabilidad, llegando incluso a la autoinflamación, de Nitrocelulosas mal lavadas, con restos de mezclas nitrantes (57, 58, 59) ya que la acidez induce la descomposición de las mismas.

Este problema, plantea la necesidad de estabilizar los ésteres nítricos, Nitrocelulosa, Nitroglicerina etc, eliminando cualquier resto de ácidos o mezclas nitrantes de las mismas, ya que en estas condiciones, la hidrólisis ácida puede tener graves consecuencias.

### 1.3 LOS ESTABILIZANTES DE LAS PÓLVORAS. SU MODO DE ACTUACIÓN Y SUS DERIVADOS.

Como ya hemos dicho, la descomposición de los ésteres nítricos y en particular Nitrocelulosa y Nitroglicerina, se produce a temperatura ambiente, de modo espontáneo, según un proceso radicalario. Actualmente, no se conoce el modo de impedirla. Respecto a la Nitrocelulosa, solo se sabe actuar inhibiendo, no la descomposición, sino que esta se produzca de modo autocatalítico.

Esta inhibición, se hace fijando químicamente los óxidos de Nitrógeno producidos, sobre materiales presentes en la composición de la pólvora. Estos, gracias a su estructura química, actúan como estabilizantes y el efecto que se consigue es que la cantidad de radicales libres  $\text{NO}_2\cdot$  presentes en el material sea mínima a las temperaturas de almacenamiento, impidiendo de este modo, que la descomposición se desarrolle de modo autocatalítico.

Los estabilizantes se definen como sustancias, que presentes en pequeñas cantidades en la composición de la pólvora, conservan esta última sin que sufra grandes alteraciones (3, 59-61). Su efecto se basa en la capacidad de estos materiales para reaccionar con los óxidos de Nitrógeno, formados en la descomposición de los ésteres nítricos, dando compuestos estables. Generalmente, estos son aminas aromáticas que reaccionan con los óxidos de Nitrógeno, nitrándose en orto- y para- respecto a la función amina. Esta reacción se produce con una velocidad elevada, y conduce a un estado estacionario con un contenido muy bajo en óxidos de Nitrógeno en forma de radicales libres.

La presencia en orto- ó para- de un grupo mesómero electron atrayente tal como  $-NO_2$  que se conjuga con el par de electrones de la amina, disminuye el carácter básico de la misma y su reactividad frente a productos electrófilos, ya que la carga en orto- y para- se desactiva por transmisión sobre el grupo desactivante  $-NO_2$ . De esto resulta, que la reacción de captación de óxidos de Nitrógeno será cada vez mas lenta a medida que la amina se encuentra mas nitrada y su carácter básico sea menor. De este modo es posible establecer una correlación cualitativa entre carácter básico  $k_b$ , y poder estabilizante. A medida que  $k_b$  sea mayor, mayor será el poder estabilizante. Esto puede verse claramente en el caso de la Difetilamina, Anilina, N-metil-Anilina y sus derivados nitrados (60).

De los valores recogidos en la tabla siguiente se puede observar que el poder estabilizante disminuye a medida que disminuye la constante  $k_b$  (entre paréntesis).

Difenilamina ( $10^{-13.12}$ )
o,p nitro-Difenilamina ( $10^{-16.4}$ )
2,4,dinitro-Difenilamina
-----
Anilina ( $10^{-9.4}$ )
p nitro-Anilina ( $10^{-19}$ )
o nitro-Anilina ( $10^{-14}$ )
2,4 dinitro-Anilina ( $10^{-18.4}$ )
2,4,6 trinitro-Anilina ( $10^{-32.3}$ )
-----
n-metil-Anilina ( $10^{-9.2}$ )

p nitro-metil-Anilina ( $10^{-12.8}$ )  
o nitro-metil-Anilina  
2,4 dinitro-metil-Anilina

En cada caso, a medida que la basicidad es mayor, mejor sera el efecto estabilizante.

Tras esto, podria pensarse que la solución sea, utilizar como estabilizante el que tenga mayor caracter básico. Sin embargo, esto no es válido, de cara a la estabilidad de las pólvoras, ya que los ésteres nítricos presentan un ligero caracter ácido, muy acusado en el caso de la Nitroglicerina, pudiendo llegar a darse un proceso de saponificación del éster. Esta reacción es muy rápida en el caso de la Nitroglicerina-Difenilamina (29), y en presencia de Dietilentetramina ( $k_b = 10^{-3}$ ) esta se produce con inflamación inmediata (60).

Así, los dos procesos a que puede dar lugar el estabilizante (estabilización y saponificación), son nucleófilos, considerando al estabilizante como reactivo, y su velocidad de reacción aumentará al aumentar la constante básica  $k_b$ . Como ejemplos podemos considerar a la Anilina y a la 2,4,6-trinitro-Anilina. La primera, posee un alto valor de  $k_b$ , lo que se traducirá en un elevado poder estabilizante, pero a su vez, aumentará la posibilidad de saponificación del éster, hecho que no ocurriría en el caso de la 2,4,6-trinitro-Anilina.

Esto crea la necesidad de buscar un compromiso, de forma que el material presente, posea el caracter básico suficiente para producir estabilización, pero insuficiente para llegar a provocar una saponificación.

Así, las características que deben presentar estos componentes son:

a).- Han de reaccionar fácilmente con los óxidos de Nitrógeno incluso a temperatura ambiente

b).- Tanto el estabilizante, como sus derivados, han de ser compatibles con el resto de los componentes presentes en las

pólvoras. Esto quiere decir, que no han de reaccionar con ninguno de los componentes presentes en las mismas, de forma que se vean afectadas sus características.

c).- Deben ser insolubles en agua.

d).- No han de ser volátiles. Su tensión de vapor ha de ser muy baja.

e).- Han de poder incorporarse a la pólvora fácilmente y en forma homogénea.

En las pólvoras se emplean estabilizantes puros, tales como la Difenilamina y algunos de sus derivados, o bien, materiales que además de estabilizantes, presentan propiedades plastificantes (gelatinizantes) de la Nitrocelulosa, favoreciendo además las operaciones mecánicas del proceso de fabricación y mejorando las prestaciones mecánicas del material terminado.

Como estabilizantes puros se conocen:

- Difenilamina
- Difenilurea

Como estabilizantes con efecto plastificante se emplean entre otros:

N,N' Dietil, N,N' Difenilurea  
N,N' Dimetil, N,N' Difenilurea  
N Metil, N' Etil, N,N' Difenilurea  
N Metil, N,N' Difenilurea  
N Etil, N,N' Difenilurea  
Difeniluretano  
Etil-feniluretano  
Metil-feniluretano

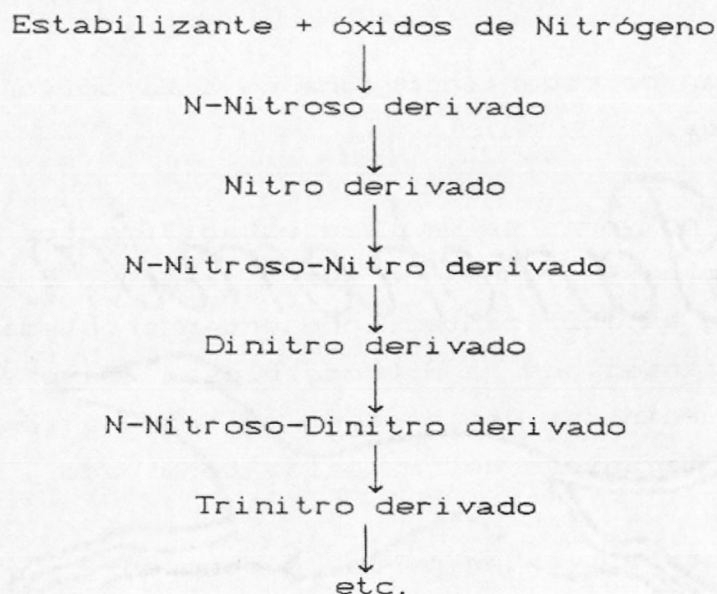
Las condiciones de actuación del estabilizante son (24, 60,61):

a).- Ha de producirse contacto molecular en el seno de la masa de la pólvora, para que se produzca reacción entre el estabilizante y los óxidos de Nitrógeno radicales.

b).- Cada reacción que se produzca entre el estabilizante ó sus derivados, y los óxidos de Nitrógeno radicales, así

como la propia reacción de descomposición, siguen su cinética particular.

El esquema general de actuación del estabilizante es:



El grado de nitración del estabilizante, se toma como índice del estado en que se encuentra la pólvora. A medida que el estabilizante se encuentre mas nitrado, mas avanzada sera la descomposición de la pólvora.

Todo lo expuesto, nos lleva a introducir la idea de tasa o contenido en estabilizante ligada al tiempo de vida útil de las pólvoras. Esta sera tanto mas peligrosa en tanto se haya consumido mayor cantidad de estabilizante (61,62,63,64,65). Cuando el estabilizante se haya agotado (trinitro derivado), la descomposición volvera a tener características autocatalíticas. De todas formas, no es posible poner tal cantidad de estabilizante que puedan fijarse todos los óxidos de Nitrógeno que se puedan formar, ya que este es un componente inerte que afectaria al comportamiento balístico del propulsor.

Esto implica una tasa óptima de estabilizante, que asegure que la pólvora se mantenga útil durante un "tiempo de vida" determinado, almacenada en condiciones adecuadas de humedad y temperatura.

Los estabilizantes mas empleados en las pólvoras son la Difenilamina y la N,N' Dietil N,N' Difenilurea ó Centralita I.

### LA DIFENILAMINA(3).

Es el estabilizante mas comun en las pólvoras de simple base. Es un sólido incoloro, que funde a  $54^{\circ}\text{C}$ , muy poco soluble en agua y muy soluble en alcohol y ácidos. Esta ha sido objeto de numerosos estudios encaminados a conocer el proceso de reacción con los óxidos de Nitrógeno en el seno de la pólvora e identificar los derivados que se forman (62,63,68-72,97,112)

El modo de reacción, se adapta muy bien al esquema expuesto anteriormente. La acción estabilizante se muestra en el esquema II (24,29,61-63,66,72,97,112).

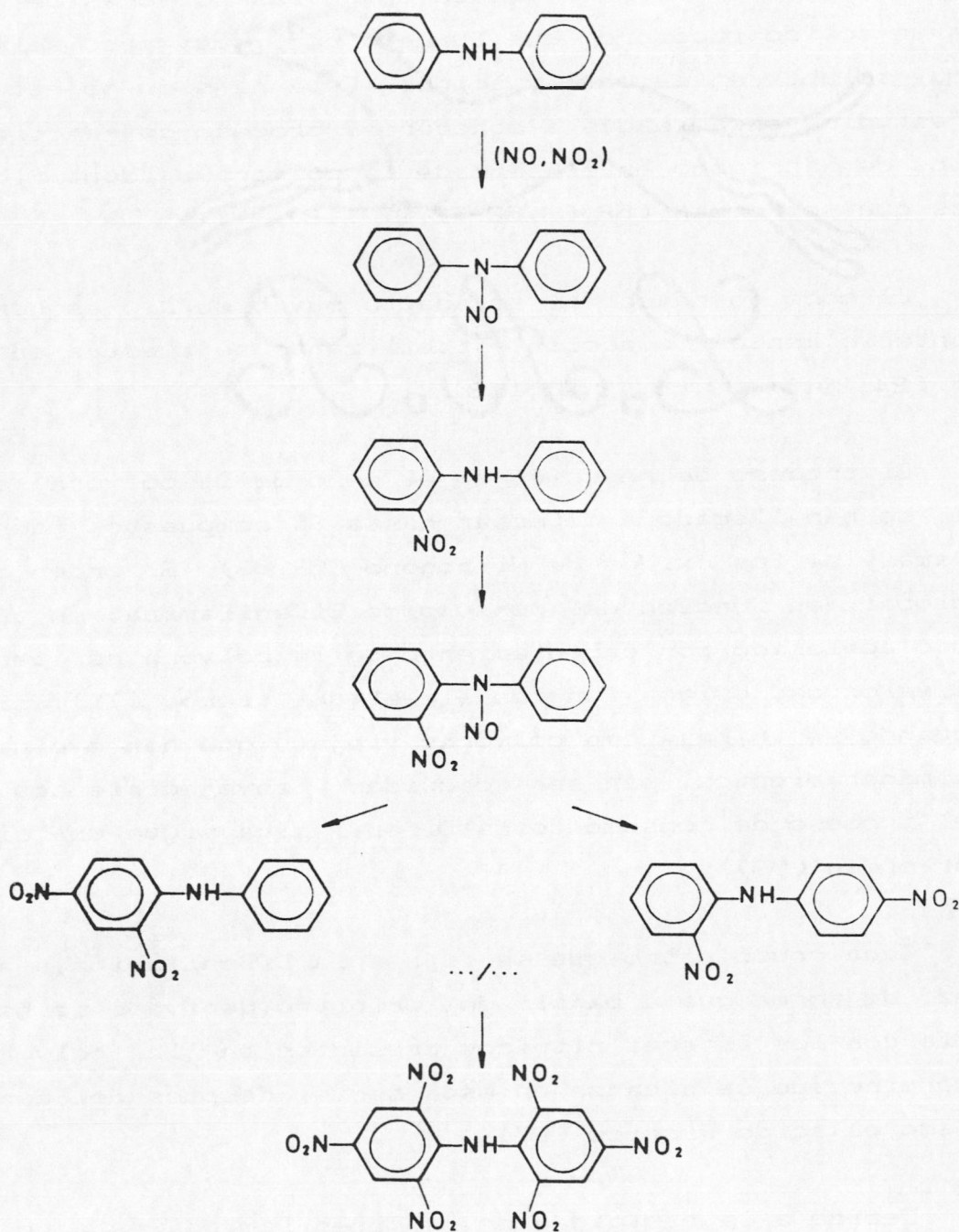
El proceso de reacción en el seno de la pólvora es muy complejo; se han llegado a detectar hasta 30 compuestos derivados de la misma y de los óxidos de Nitrógeno (62,63). El orden de reacción global, en función del consumo de Difenilamina, en un envejecimiento acelerado por calentamiento de la pólvora es cero, es decir la velocidad es una función lineal del tiempo (71), sin embargo, cuando se trabaja con pólvoras viejas, que han evolucionado en los almacenamientos, sin ser sometidas a envejecimientos acelerados, el proceso de consumo de la Difenilamina sigue una cinética de primer orden (69).

Cada grupo nitro que se fija a la Difenilamina, aumenta su acidez, de forma que a partir del trinitro derivado se hace incompatible con los ésteres nítricos presentes en la pólvora. El último término que se alcanza en esta serie, despues del derivado hexanitro es ácido Pítrico (97).

Debido a la basicidad de la Difenilamina, esta no se emplea en pólvoras de Nitroglicerina ya que esta se saponifica, cosa que no ocurre con la Nitrocelulosa. Los primeros derivados nitrados tienen un caracter básico mas atenuado y si pueden emplearse como estabilizantes en este tipo de pólvoras. Concretamente, la N-



Nitroso Difenilamina, la 2-Nitro Difenilamina y la 4-Nitro Difenilamina (24,29,60,68,72,112).

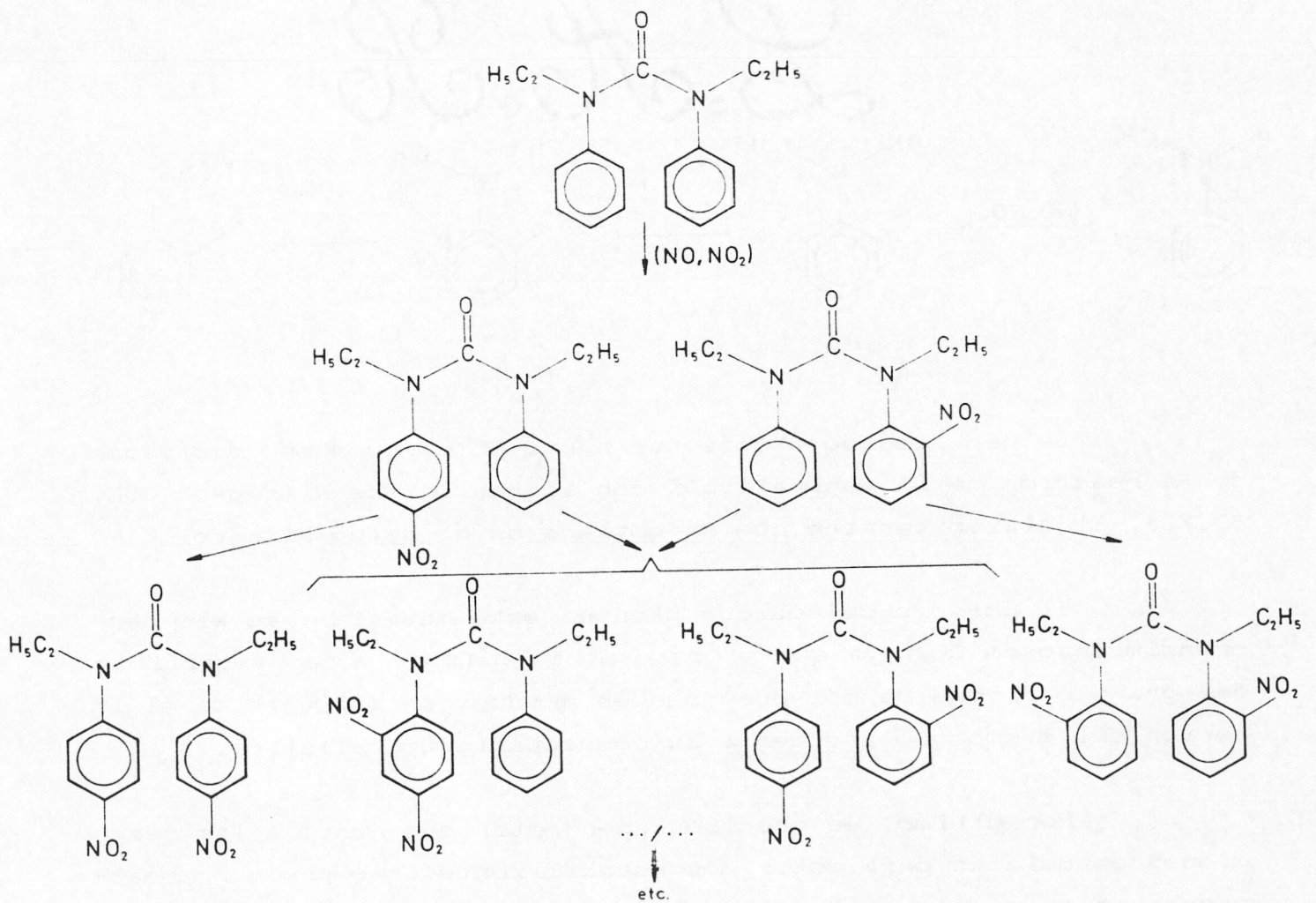


ESQUEMA II

LA N,N' DIETIL, N,N' DIFENILUREA. CENTRALITA I(3).

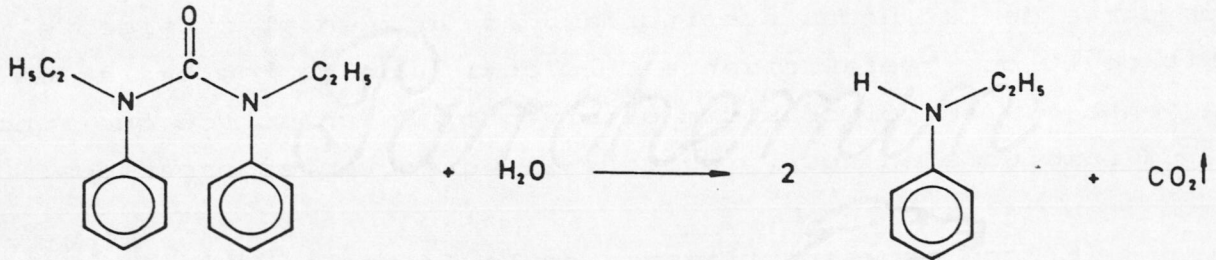
Es el estabilizante que se emplea mas corrientemente en las pólvoras de Nitroglicerina. Tiene caracter néutro, y como la mayor parte de las ureas sustituidas, es un buen plastificante de la Nitrocelulosa (gelatinizante), lo cual hace que se emplee de manera ventajosa en pólvoras sin disolvente. Es un sólido que funde a  $72^{\circ}\text{C}$ , insoluble en agua y soluble en disolventes orgánicos.

El proceso estabilizador de la Centralita, es mas complejo que en el caso anterior, ya que ademas de nitrarse en los anillos aromáticos, sufre rotura de la molécula por acción del agua formada en la descomposición y del agua presente en la pólvora en forma de humedad (29,67).

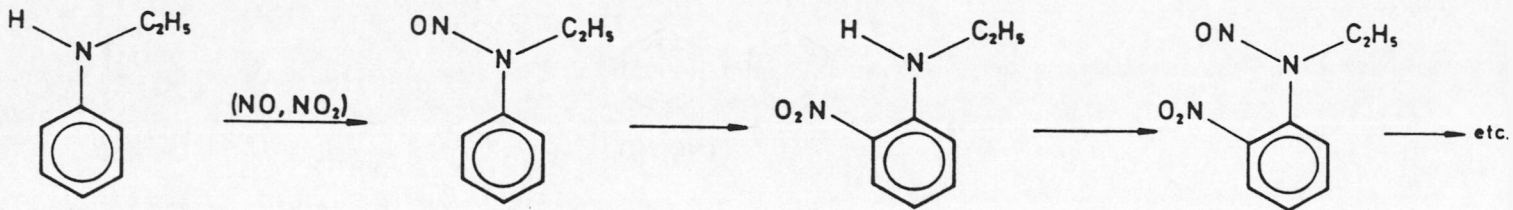


ESQUEMA III

Ademas de estas reacciones, por efecto del agua, sufre rotura de la molécula dando N-Etil Anilina y CO<sub>2</sub> segun la siguiente reacción



La N-Etil Anilina, continua el efecto estabilizante de acuerdo al esquema propuesto anteriormente.



Se han llegado a detectar hasta 25 compuestos derivados de la reacción de la Centralita I con los óxidos de Nitrógeno (62, 63,73). El último término que se obtiene es el ácido Pícrico.

El único problema que plantea este material, es el desprendimiento de CO<sub>2</sub>, ya que si este no se difunde a la superficie del grano ó bloque de pólvora, pueden producirse burbujas en el interior del mismo que afecten a su comportamiento balístico.

Por último, es preciso hacer notar que junto a las reacciones estudiadas para estos dos estabilizantes, se producen reacciones de oxidación mal conocidas, que son responsables de las coloraciones negras que toman las pólvoras con el tiempo, ya que la

Difenilamina y la Centralita I son blancas, los N-nitroso derivados son verdes, los nitro derivados son rojo anaranjados, color que se va acentuando a medida que aumenta el grado de nitración.

#### 1.4 TENDENCIA ACTUAL DEL ESTUDIO SOBRE ESTABILIZANTES.

Actualmente, existen dos tendencias en el estudio de nuevos estabilizantes para pólvoras y ésteres nítricos en general.

Por una parte, existe una línea, que guiada por la misma filosofía sobre el estabilizante que se ha expuesto anteriormente, investiga materiales que no den reacciones de saponificación con los ésteres nítricos, tales como derivados fenólicos (60) y mercaptanos (24), de forma que sean capaces de generar radicales que al reaccionar con los óxidos de Nitrógeno radicales, finalicen la cadena (74).

Por otra parte, y basandose en los esquemas propuestos anteriormente para la descomposición de ésteres nítricos, se plantea la posibilidad de emplear como estabilizantes, radicales libres estables capaces de interaccionar con la cadena molecular sin iniciar la reacción de descomposición (20,75). Este es el caso del radical alcoxi, formado en la escisión del grupo éster, que reacciona con el material de partida para dar otro radical y un alcohol. Parece pues lógico pensar que si el estabilizante, además de actuar sobre los óxidos de Nitrogeno radicales, bloquea también los radicales alcoxi, la estabilización debe mejorar.

#### 1.5 MÉTODOS CLÁSICOS USADOS EN EL ANÁLISIS DE PÓLVORAS.

La determinación del estado en que se encuentra una pólvora, exige seguir la evolución con el tiempo de la mayor parte de sus constituyentes. En este apartado se hace un comentario de los métodos que en la actualidad se emplean en el análisis de las mismas.

Estos se pueden clasificar en cuatro grupos principales

(76):

- Determinación del contenido en Nitrógeno de la Nitrocelulosa.
- Determinación de derivados nitrados.
- Determinación de estabilizantes.
- Ensayos de estabilidad.

#### 1.5.1 DETERMINACIÓN DEL CONTENIDO EN NITRÓGENO DE LA NITROCELULOSA.

El componente fundamental de las pólvoras es la Nitrocelulosa, y es del máximo interés conocer el contenido en Nitrógeno de esta, tanto en el momento de la fabricación, así como su evolución con el tiempo en una pólvora terminada.

Existen varios métodos para llevar a cabo esta determinación; nosotros comentaremos los métodos "Devarda", Titanométrico y el de "Schulze-Tiemen".

##### a. - Método Devarda.

El método se basa en la saponificación de la Nitrocelulosa con sosa ó potasa, después reducir el nitrato formado hasta amoníaco, mediante una aleación de Cobre, Zinc y Aluminio, valorando finalmente el amoníaco formado, mediante una volumetría ácido-base.

Este método garantiza gran precisión, del orden de 1/600 solo cuando se realiza con gran minuciosidad (77,78,79), siendo necesario mantener un estricto control de las concentraciones de las disoluciones de sosa o potasa, del Oxígeno en el agua oxigenada, medio en el que se realiza la saponificación, con el fin de evitar que se formen nitritos, de difícil reducción. La temperatura y el tiempo necesarios para que la reducción sea completa, son también factores de importancia para que la determinación sea válida. El método puede llevarse a cabo en medio acuoso ó acetónico. Así mismo, es necesario disponer de un utillaje con ajustes perfectos para evitar cualquier pérdida.

Devarda en la descripción del método indicó la composición de la aleación reductora:

Al: 45% Cu: 50% Zn: 5%

sin dar una justificación de la misma.

J. Tranchant (29), puso a punto el método, estudiando la influencia de los diferentes factores que concurren en el mismo.

Es un hecho conocido, que la granulometría de la aleación reductora, tiene gran influencia en la forma de producirse la reducción; si esta es muy fina, dá lugar a reducciones violentas que originan salpicaduras y pérdidas de material reaccionante, a través de la trampa, pasando al balón de destilación del amoniaco.

Por otra parte, una aleación reductora de grano grueso da lugar a reducciones lentas e incompletas.

Se estudiaron a la vez el efecto de la composición, el reparto granulométrico y la superficie específica de dicha aleación, ya que, esta no depende necesariamente del tamaño del grano, pudiendo ser estos mas o menos porosos, en función del proceso de colada y molido que hayan seguido en su fabricación. Las muestras utilizadas para este estudio, fueron dos:  $\text{KNO}_3$  químicamente puro (%N=13.856) y Nitrocelulosa (%N=11.76), realizandose todos los ensayos de forma idéntica, en medio acetónico, cambiando solo el aspecto físico y composición de la aleación.

Las conclusiones a las que llegó, fueron las siguientes:

- 1.- El  $\text{KNO}_3$  se reduce mas facilmente que los nitratos procedentes de la saponificación de la Nitrocelulosa.
- 2.- La superficie específica de la aleación, tiene gran importancia. Esta se encuentra relacionada en particular, con el contenido en Zinc y el tamaño del grano.
- 3.- La falta de Zinc, conduce a resultados sin sentido, y el exceso de Zinc da lugar a aleaciones frágiles de gran superficie específica.

4. - El Hierro que pueda estar presente como impureza procedente de la aleación no perturba la determinación.

A la vista de los resultados, se determinó que la composición óptima de la aleación para esta determinación es:

Al: 45% Cu: 53% Zn: 2%

La superficie específica, debe estar comprendida entre 1800 cm<sup>2</sup>/gr a 3200 cm<sup>2</sup>/gr siendo el reparto granulométrico óptimo:

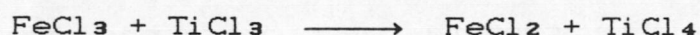
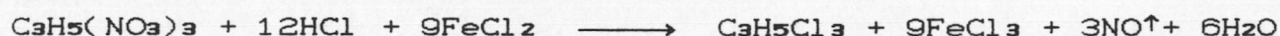
.207mm - .160mm	10%
.160mm - .080mm	65%
.080mm - .050mm	25%

En estas condiciones, el método Devarda, es preciso y da resultados reproducibles, en la determinación del contenido del Nitrógeno de pólvoras y ésteres nítricos.

#### b. - Método Titanométrico.

A pesar de la precisión y sencillez, el método Devarda no siempre es aplicable, en especial en aquellos casos en que hay nitritos o derivados nitrados de difícil reducción. En estos casos, uno de los métodos más generales de reducción es emplear sales ferrosas, valorando luego las sales férricas formadas en la reducción con Cloruro Titanoso, o bien midiendo el NO desprendido.

El proceso es muy conocido (80), empleandose por ejemplo en el caso de la Nitroglicerina:



La reducción, que se realiza en medio acético (70%), se alcanza transcurridos varios minutos; la determinación titanométrica se realiza en el mismo medio, usandose Tiocianato amónico como

indicador. Es necesario eliminar cualquier traza de Oxígeno, para lo cual la valoración se realiza en atmósfera de CO<sub>2</sub> seco.

El empleo de ácido Acético, es favorable desde cualquier punto de vista, ya que extrae los ésteres nítricos presentes en la pólvora sin atacar la Nitrocelulosa, permitiendo que la valoración posterior se realice en el mismo medio.

c. - Método de Schulze-Tiemen o del nitrómetro (76).

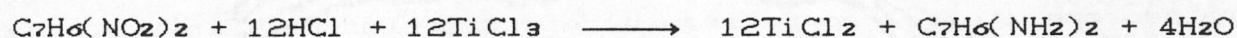
El fundamento de este método es el mismo que el anterior determinandose en este caso el volumen de NO desprendido que reducido a condiciones normales de presión y temperatura, permite determinar el porcentaje de Nitrógeno en la Nitrocelulosa ó éster nítrico que se trate. Al igual que en el caso anterior, es necesario eliminar cualquier resto de Oxígeno presente en el medio de reacción.

#### 1.5.2 DETERMINACIÓN DE DERIVADOS NITRADOS PRESENTES EN UNA PÓLVORA

Las pólvoras pueden contener derivados nitrados alifáticos ó aromáticos (Nitroguanidina ó Dinitrotolueno respectivamente) con frecuencia en presencia de Nitroglicerina. Para realizar la determinación de aquellos no es aplicable el método Devarda ya que la aleación empleada, no es capaz de reducir a los derivados nitrados.

En general, el contenido en derivados nitrados se determina por titanometría, que permite por una parte, valorar los derivados nitrados y por otra, determinar con precisión, la Nitroglicerina presente.

Becker (81), propuso la dosificación de derivados nitrados por reducción titanométrica con Cloruro Titanoso, según la siguiente reacción, indicada para el Dinitrotolueno:



Los derivados nitrados, se extraen de la pólvora con áci



do Acético. En esta solución se añade un exceso de solución valorada de  $TiCl_3$  y se calienta a ebullición durante varios minutos hasta reducción total, valorandose luego el exceso de Cloruro Titanoso con una disolución de sal Férrica de título conocido.

Becker aplica este método a la valoración de mezclas Dinitrotolueno-Nitroglicerina, basandose en el hecho de que si el Cloruro Ferroso reduce a la Nitroglicerina, no es suficientemente activo para reducir, al mismo tiempo, el Dinitrotolueno, por lo cual es necesario emplear la sal Titanosa de mayor poder reductor. Así pues, trabajando en solución acética, se reduce en primer lugar la Nitroglicerina por ebullición en presencia de Cloruro Ferroso; despues de enfriar, se determina el Cloruro Férrico formado, con una solución de Cloruro Titanoso de concentración conocida, obteniendo así el contenido en Nitroglicerina. Despues se reduce el Dinitrotolueno, con una cantidad conocida de solución valorada de Cloruro Titanoso mediante ión férrico. El indicador que se emplea es Tiocianato Amónico.

Sin embargo, este método plantea una serie de dificultades. En primer lugar, si las condiciones de reducción no se controlan entre límites muy estrictos, se puede producir una reducción parcial de los derivados nitrados por la sal ferrosa, dando un valor alto para el contenido en Nitroglicerina y bajo para el contenido en Dinitrotolueno. Por otra parte, los derivados nitrados alifáticos como la Nitroguanidina, se reducen con mas dificultad que los derivados nitrados aromáticos debiendose por tanto, en estos casos, adoptar precauciones adicionales.

Con objeto de evitar este inconveniente, en lo que concierne a las mezclas mencionadas, se ha puesto de manifiesto (29), que no se produce reducción del Dinitrotolueno si se añade una cantidad conocida de solución valorada de sal férrica desde el comienzo de la operación, que naturalmente habra que deducir de la cantidad que se determine por valoración con Cloruro Titanoso. Este método operatorio, no falsea la determinación de Dinitrotolueno, descrita anteriormente.

En cuanto a la determinación de Nitroguanidina, la reducción solo se puede realizar, empleando Citrato Sódico como catalizador (82).

### 1.5.3 DETERMINACIÓN DE ESTABILIZANTES.

Esta cuestión es de vital importancia, ya que es necesario asegurarse del contenido en estabilizante de las pólvoras, tanto en el momento de su fabricación, como a lo largo del tiempo que dure el almacenamiento de la misma. Así mismo, es importante determinar los derivados que se forman por interacción con el estabilizante con objeto de conocer el estado en que se encuentra, tanto el estabilizante como la pólvora.

Estas determinaciones, son objeto de minuciosos controles y puestas a punto, no solo a nivel de investigación sobre mejora de métodos, sino también a nivel de control de fabricación.

El análisis clásico, se basa en la propiedad que tienen, tanto la Difenilamina como la Centralita de dar derivados tetrabromados.

El método más práctico y preciso para determinar la Difenilamina, consiste en saponificar la pólvora, extraer el estabilizante por arrastre en corriente de vapor y luego tratar con exceso de Bromo líquido hasta la formación del tetrabromuro de Difenilamina. El contenido en Difenilamina se determina, bien valorando el exceso de Bromo por Iodometría o bien gravimétricamente, pesando el tetrabromo derivado formado.

Ahora bien, los derivados nitrados aromáticos (Dinitrotolueno y derivados nitrados de la Difenilamina) interfieren, en esta determinación, por lo que es necesario reducirlos con Hidrógeno nascente, y después extraer la Difenilamina con arrastre de vapor y determinarla como derivado tetra bromado.

Es interesante destacar, que con frecuencia se emplean, no un estabilizante, sino mezclas de ellos como pueden ser, Dife-

nilamina-Centralita, o 2-nitro-Difenilamina-Centralita.

La determinación de los dos primeros es posible utilizando el método descrito anteriormente. Una vez terminada la extracción y bien lavado el refrigerante con Éter, se extrae la Centralita y la Difenilamina de la fase acuosa con más Éter. De una parte del extracto se determina el contenido en ambos estabilizantes por evaporación del Éter y de la otra parte, se determina, previa destrucción de la Centralita con ácido sulfúrico concentrado en caliente, se determina la Difenilamina por bromación.

En el caso de que la pólvora contenga 2-nitro-Difenilamina-Centralita, estos se extraen con ácido Acético. Se determina la 2-nitro-Difenilamina colorimétricamente, y posteriormente la mezcla de ambos por bromación.

Actualmente, la cromatografía de líquidos, proporciona métodos potentes, rápidos y precisos para la determinación de los componentes orgánicos de las pólvoras, tanto cualitativa como cuantitativamente. Así, Doali y Juhasz (83-85), han analizado distintos tipos de propulsores, empleando columnas de 100 cm x 3 mm rellenas con Corasil II (37 $\mu$ m-50 $\mu$ m) y detector UV. Nitroglicerina y Etilcentralita se separaron con una fase móvil Ciclohexano/Cloroforno (21:4). Con la misma fase móvil, (9:1) se separaron Difenilamina, Dibutilftalato y Nitroglicerina.

En estas mismas condiciones, se analizaron los extractos en Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, de los componentes de una pólvora de doble base: 2-nitro-Difenilamina y Nitroglicerina, y de otra de simple base: Difenilamina, 2-nitro Difenilamina, N-nitroso Difenilamina y 2,4-dinitro Tolueno. Los mismos autores, realizaron la separación del extracto en Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> de un propulsor de doble base conteniendo 2-nitro Difenilamina, Nitroglicerina, Triacetina y Resorcinol, empleando para ello una columna de acero inoxidable de 100 cm x 2,1 mm con una fase estacionaria de Corasil II y una fase móvil Ciclohexano/Cl<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (4:1) y detector UV (254 nm). En estas condiciones, la Nitroglicerina y el Resorcinol no se eluyen, la Triacetina que si se eluye, es transparente a esta longitud de onda, determinándose la

2-nitro Difenilamina sin ningun tipo de interferencia.

Con objeto de establecer las posibles interferencias de derivados nitrados de la Difenilamina, en la determinación de esta última, se tomó una muestra de esta y se hizo reaccionar con óxidos de Nitrógeno separando a continuación los derivados dinitrados 2,2'-, 2,4- y 2,4'- Difenilamina y colectando las fracciones correspondientes por cromatografía de Líquidos e identificandolas por Infrarrojos, que todos ellos se separaron muy bien de la 2-nitro Difenilamina. El estudio de la 2-nitro Difenilamina y de sus derivados, se hizo empleando 2,4-dinitro-Tolueno como patron interno.

Posteriormente, estos mismos autores, hicieron un estudio comparativo de varias columnas y condiciones de trabajo para el análisis de distintos propulsores. Trabajando en condiciones isocráticas, compararon las siguientes fases estacionarias:

Corasil II, Zorbax-Sil, Phermaphase ETH y ODS,  
Micropak-NHz y Micropak-CN

De todas estas fases estacionarias, la que dió mejores resultados fue la última Micropak-CN, ya que dió las mejores separaciones en condiciones muy amplias de trabajo, lo que permitió optimizar tres métodos de trabajo en función del propulsor de que se trate, trabajando en condiciones isocráticas con columnas de 25cm x 2,1 mm.

#### 1.- Propulsores de simple base.

Se estudiaron dos clases de propulsores de simple base de los cuales se separaron los siguientes componentes:

- a.- Difenilamina, 2-nitro Difenilamina y 2,4-dinitro-Tolueno. (Condiciones de trabajo A.)
- b.- Difenilamina, 2,4-dinitro Tolueno, Dibutilftalato. (Condiciones de trabajo B.)

#### 2.- Propulsores de doble base.

Se estudiaron tres clases de propulsores de doble base de los cuales se separaron los siguientes componentes:

c. - Difenilamina, Dibutilftalato y Nitroglicerina.  
(Condiciones de trabajo B.)

d. - Difenilamina, Dietilftalato y Nitroglicerina.  
(Condiciones de trabajo B.)

e. - Nitroglicerina y Etilcentralita.  
(Condiciones de trabajo C.)

3. - Propulsor de triple base.

De este último se separaron los siguientes componentes:

f. - 2-nitro-Difenilamina, Dibutilftalato y Nitroglicerina. (Condiciones de trabajo B.)

Las condiciones de trabajo mencionadas anteriormente son:

A: Hexano/ $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  (80:20); temperatura ambiente.

B: Hexano/ $\text{Cl}_2\text{CH}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (79.5:20:0.5); T ambiente.

C: Hexano/ $\text{Cl}_2\text{CH}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (78:20:2); T = 38°C.

Como resultado de estos trabajos, se ha desarrollado un método mediante el cual, trabajando con la misma columna, pero con gradiente de elución, se puede separar una serie de componentes muy comunes en las pólvoras, pudiéndose, de una manera fácil, analizar cualitativamente los componentes de un propulsor.

Las condiciones operatorias del método son:

1. - Seis minutos en condiciones isocráticas con una fase móvil Hexano/ $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  (80:20).

2. - A continuación un gradiente de elución lineal entre el 0% y el 2% de  $\text{CH}_3\text{CN}$  a un 1% por minuto.

3. - Una vez transcurrido este tiempo, continuar en las condiciones finales.

De esta forma es posible separar: Difenilamina, 2-nitro-Difenilamina, 2,4-dinitro Tolueno, Nitroglicerina, Dibutilftalato, Etilcentralita y Metilcentralita.

El método expuesto, es uno de los muchos que se pueden encontrar en la bibliografía especializada en análisis de pólvoras sobre el empleo de técnicas cromatográficas en este sentido.

#### 1.5.4 ENSAYOS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA ESTABILIDAD DE LAS PÓLVORAS (76,89,112).

Estos ensayos sirven para determinar ó estimar el estado actual de estabilidad química de una pólvora. Generalmente se basan en provocar un envejecimiento acelerado de las mismas y observar el cambio de determinadas propiedades, indicativas del estado en que se encuentra la muestra ensayada.

Las características que han de cumplir este tipo de prueba son: fidelidad, precisión, rapidez y seguridad.

Los métodos para determinar la estabilidad de las pólvoras se pueden dividir a grandes rasgos en dos grupos:

a.- Pruebas para control de la estabilidad actual de las pólvoras, bien nuevas o procedentes de almacenamientos.

b.- Pruebas para estudio de la conservación que permitan estimar la vida previsible de una pólvora.

Estos dos tipos de pruebas, se basan en los mismos principios generales, sin embargo, las primeras han de ser cortas, sencillas y aptas para ser realizadas por un personal poco cualificado, pero bien entrenado. Mientras que las segundas, son pruebas de estudio para las que estos imperativos juegan un papel secundario. La gran dificultad, consiste en ligar los resultados de ambos tipos de pruebas con objeto de poder establecer la duración o tiempo de vida útil de una pólvora a temperaturas ordinarias.

1. - Pruebas relacionadas con la emisión de gases.

Una gran parte de las pruebas empleadas actualmente, se encuentran relacionadas, por procedimientos mas o menos complicados, con los gases emitidos por la pólvora con motivo de un calentamiento a una temperatura determinada.

a. - Prueba de estabilidad ABEL.

Se realiza calentando la muestra a  $65^{\circ}\text{C}$  ó  $80^{\circ}\text{C}$ , según se trate de pólvoras ó Nitrocelulosas. Se determina el tiempo que tarda en virar un papel indicador al Cloro-Ioduro de Zinc.

b. - Prueba de VIEILLE.

Se realiza a  $90^{\circ}\text{C}$  ó  $108.5^{\circ}\text{C}$  según se trate de pólvoras de doble ó simple base, pudiendose utilizar igualmente para Nitrocelulosa. Consiste en medir el tiempo de viraje de un papel de tornasol calibrado.

c. - Prueba del Violeta de Metilo.

Se realiza a  $120^{\circ}\text{C}$  ó  $134.5^{\circ}\text{C}$  según se trate de polvora de doble ó simple base. El papel indicador, está impregnado de Violeta de Metilo y Acetato de Rosanilina. Al igual que las anteriores consiste en controlar el tiempo que tarda en producirse el viraje del indicador.

d. - Prueba de BERGMAN-YUNK.

Se realiza a  $132^{\circ}\text{C}$ . Se calienta la muestra, pólvora ó Nitrocelulosa en un tubo provisto de una copela que contiene agua oxigenada o agua, de la cual se valora el óxido de Nitrógeno formado.

e. - Prueba "Alemana".

Se calienta la pólvora a  $100^{\circ}\text{C}$  en un tubo cerrado por un

tapon de fibra de vidrio, se mide el tiempo que tardan en formarse vapores nitrosos de color rojo.

f. - Prueba de SIMON-THOMAS.

Consiste en medir la pérdida de peso que experimenta 100 gramos de pólvora calentados en un tubo abierto durante 8 horas a  $80^{\circ}\text{C}$  ó  $100^{\circ}\text{C}$ .

g. - Prueba TALIANI.

Se calienta a vacío la Nitrocelulosa ó pólvora, a  $135^{\circ}\text{C}$ , y se mide el tiempo necesario para que se alcance una presión de 100 mm de Hg.

h. - Prueba de estabilidad a vacío.

Se calienta la muestra a  $110^{\circ}\text{C}$  bajo vacío en un tubo cerrado provisto de un tubo manométrico calibrado, midiéndose el volumen de gas desprendido después de 4 horas de calentamiento.

2. - Pruebas relacionadas con la conservación de las pólvoras.

a. - Prueba de vigilancia a  $65.5^{\circ}\text{C}$ .

La pólvora se calienta a esta temperatura hasta la aparición de vapores nitrosos. La duración de esta prueba es variable, dependiendo del tipo de pólvora que se estudie, pudiendo llegar a ser superior a un año en el caso de pólvoras nuevas.

En general se admite que no hay riesgo inminente cuando no aparecen vapores antes de los veinte primeros días, ya que se sabe que los vapores nitrosos se producen con la desaparición del estabilizante.

b. - Control del contenido en estabilizante.

Esta es una prueba que se aplica como control y estudio. se trata de determinar el contenido en estabilizante de una pólvora.



ra nueva ó procedente de un almacenamiento, o bien estudiar la evolución del contenido en estabilizante de una pólvora determinada despues de calentamientos a temperaturas fijas durante tiempo conocido. Esta prueba tiene un gran valor, ya que es la que nos permite estimar el tiempo de vida útil de las mismas.

Esta prueba es relativamente compleja y debe ser realizada por personal cualificado.

En general, se estima que la pólvora deja de ser útil, cuando se ha consumido la mitad del estabilizante inicial.

c.- Evolución del peso molecular de la Nitrocelulosa.

Esta prueba se realiza bien por medidas de viscosidad ó por cromatografía de permeación sobre gel, con objeto de establecer el estado de degradación en el que se encuentra la cadena de Nitrocelulosa, bien de una pólvora que ha seguido un envejecimiento acelerado, o bien de una pólvora procedente de un almacén.

d.- Prueba de desnitración.

Se trata de ver la disminución del contenido en Nitrógeno de la Nitrocelulosa tras un envejecimiento acelerado, ó bien procedente de un almacenamiento.

COMENTARIO A LOS ENSAYOS DESCRITOS ANTERIORMENTE(66,87,112).

Los ensayos basados en la emisión de gases, tras un calentamiento mas o menos prolongado, de la pólvora hasta ver el viraje de un indicador o alcanzar una presión determinada, no tienen valor para la estimación de tiempo de vida útil ya que no es posible establecer con certeza una relación entre los resultados del ensayo y el estado en que se encuentra la pólvora. Con frecuencia se observa que los valores obtenidos para una pólvora antigua, son mejores de cara a su estado de conservación, que en el caso de una pólvora nueva.

Por otra parte, en un envejecimiento acelerado de una

pólvora, no solo se desprenden óxidos de Nitrógeno, sino que también se desprende CO<sub>2</sub>, gas al que no son sensibles los indicadores y que sin embargo, su origen se encuentra en un estado relativamente avanzado de degradación de la Nitrocelulosa. En estos casos, no se produce el viraje del indicador antes, sino que es posible que este tarde más tiempo.

Las determinaciones basadas en el estado de degradación de la Nitrocelulosa, son difíciles de correlacionar con el estado de conservación de las pólvoras ya que estas varían muy rápidamente al principio de la descomposición, siendo menor estas variaciones en fases más avanzadas de la descomposición, dando normalmente valores excesivamente altos para los tiempos de vida útil (88).

La determinación de la variación del contenido en Nitrógeno de la Nitrocelulosa, sigue fielmente el proceso de envejecimiento de la pólvora, siendo una determinación válida. Sin embargo, en lo que concierne a la vigilancia de las pólvoras, es preciso hacer las siguientes observaciones:

a.- El contenido en Nitrógeno, se determina sobre la Nitrocelulosa, no obteniéndose información sobre la descomposición de la Nitroglicerina, en el caso de pólvoras de doble base.

b.- La determinación de Nitrógeno en pólvoras antiguas es muy delicada.

c.- La variación del contenido en Nitrógeno, a lo largo del envejecimiento es muy pequeño.

Teniendo en cuenta el comentario anterior, la medida del contenido en Nitrógeno de la Nitrocelulosa, se puede considerar como una prueba para estudio de pólvoras, pero no como prueba de evaluación de estabilidad.

Por último, queda la prueba de medida del contenido en estabilizante residual. La evolución del estabilizante, sigue fielmente la degradación de la pólvora, considerándose esta, la determinación más válida, que puede permitir caracterizar la estabili-

dad de las pólvoras. Esta prueba, realizada con el auxilio de la cromatografía de líquidos de alta presión es la que mejor garantiza un buen seguimiento del estado y evolución de las pólvoras.

#### EL ANÁLISIS TÉRMICO APLICADO AL ESTUDIO DE PÓLVORAS.

Los materiales energéticos, tales como pólvoras y explosivos, por efecto de calentamiento, evolucionan sufriendo cambios, que pueden terminar en un proceso de inflamación ó detonación. Esto hace necesario controlar la temperatura, calentamientos que puedan sufrir en cualquier momento de su fabricación, control ó almacenamiento.

Los métodos de análisis térmico, se encuentran especialmente adaptados para determinar los cambios que puedan sufrir estos materiales en su comportamiento térmico, al ser sometidos a cualquier acción externa (89). Así mismo, permiten conocer y estudiar la estabilidad térmica, el poder explosivo y la reactividad del material, para poder prevenir problemas asociados a una eventual explosión térmica.

Las técnicas de análisis térmico pues, representan una gran ayuda en la caracterización cualitativa y cuantitativa del comportamiento térmico de este tipo de materiales (90-94), y entre ellas, las mas empleadas son la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), Análisis Térmico Diferencial (ATD) y Termogravimetría (TG).

En los últimos años, estas técnicas han evolucionado enormemente, permitiendo el desarrollo de métodos de trabajo cuantitativos que proporcionan una gran información acerca del comportamiento de estos materiales.

#### OBJETIVOS DEL PRESENTE TRABAJO.

Son varios los objetivos que se han intentado alcanzar con el trabajo experimental llevado a cabo en la presente Memoria. Para ello hemos empleado tres técnicas de análisis térmico diferenen

tes que han dado resultados claros respecto al comportamiento térmico de las pólvoras.

#### Termogravimetría.

En condiciones dinámicas, esta técnica nos ha permitido determinar las temperaturas máximas de descomposición de las muestras y las temperaturas de realización de las isotermas. En condiciones isotermas, ha permitido estudiar la evolución de las pólvoras, en relación con los gases que se emiten en la descomposición.

#### Calorimetría Diferencial de Barrido.

Esta técnica nos ha permitido determinar las temperaturas máximas de descomposición de las muestras estudiadas.

#### Calorimetría diferencial en condiciones isotermas.

Trabajando en condiciones isotermas, nos ha permitido estudiar la cinética del proceso de descomposición de la pólvora y determinar tiempos de vida útil de las mismas.

El conjunto de estas técnicas, nos han permitido establecer la evolución de las pólvoras estudiadas en función de la temperatura y determinar periodos de inducción, de descomposición, tiempos de estabilización y de vida útil. Estas técnicas son de fácil manejo, y no requieren conocimientos especiales sobre manejo de aparatos, se trabaja con muy poca cantidad de muestra y necesitan procesos de cálculo, que son fácilmente automatizables.

Estas facilidades, contrastan con la potencia en cuanto a resultados que puede proporcionar, una vez determinado y puesto a punto el método operatorio y procedimiento de cálculo mas adecuado para los materiales que se van a estudiar, como es el caso del presente trabajo.

## 2. MATERIALES Y MÉTODOS.

En la elaboración de la presente memoria, se han empleado los materiales y métodos que se indican a continuación.

### 2.1 MATERIALES.

Los materiales que han sido objeto de estudio en la presente memoria, pueden clasificarse en dos grupos claramente diferenciados. El primer grupo, engloba a diferentes tipos de sustancias que, como la Nitrocelulosa y Nitroglicerina, son componentes esenciales de un gran número de pólvoras. En el segundo grupo, se incluyen diferentes tipos de pólvoras. Las composiciones de las diferentes muestras estudiadas, se recogen en la tabla 2-I.

TABLA 2-I

Composición en % de las diferentes muestras estudiadas

	M-1	M-2	M-3	M-4	M-5	M-6
Nitrocelulosa	100	70.00	55.34	42.54	32.83	23.91
% Nitrógeno	13.46	12.60	12.60	12.60	12.60	12.60
Nitroglicerina	0	30.00	44.66	57.46	67.27	76.09

(continuación)

	M-7	M-8	M-9	M-10	M-11	M-12	M-13	M-14
Nitrocelulosa	98.00	83.27	96.57	66.00	77.00	60.13	58.00	29.10
% Nz	13.17	13.16	13.22	13.20	12.60	12.89	12.44	12.50
Nitroglicerina				26.00	27.00	38.43	41.00	22.00
Nitroguanidina								47.00
Dinitrotolueno		10.00						
Difenilamina	1.00	1.00	1.00			.63		
Centralita			1.50	6.40	2.00	.67	1.00	1.50
Dibutilftalato		5.00			4.00			
KNO <sub>3</sub>				.50				
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>				.50				
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1.00	.70						
Criolita Sodica								.30
Oxalato Sodico			.75	.40				
Grafito		.03	.18	.20		.14		.10

## 2.2 MÉTODOS.

### 2.2.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.

(a).- La muestra M1 es una Nitrocelulosa con un 13.46% en Nz, producto intermedio en la fabricación de pólvoras de simple base. Dicha muestra, fue secada en estufa a 60°C durante dos horas.

(b).- Las muestras M2 a M6, se han preparado, partiendo de una Nitrocelulosa del 12.60% de Nz, previamente seca en estufa tal como de ha indicado anteriormente.

Distintas porciones de esta Nitrocelulosa, se mezclaron con cantidades crecientes de una disolución de Nitroglicerina en Tetracloruro de Carbono. La mezcla resultante, se agita durante varias horas, dejándose reposar durante una semana. En este tiempo, se evapora la mayor parte del Cl<sub>4</sub>C. La eliminación total del mismo se hizo calentando las diferentes mezclas en estufa a 40°C hasta constancia de peso (95).

(c).- El resto de las muestras (M7-M14), son materiales acabados. Previamente a su estudio térmico, estos se han molido y tamizado, tomándose para el estudio, los tamaños de partículas comprendidas entre .5mm y .2mm. La elección de estos tamaños de partículas, ha venido condicionada por el hecho experimental de que con granos de tamaño superior a .5mm, la descomposición puede que no se produzca en capa fina, mientras que para tamaños inferiores a .2mm la muestra puede que no sea suficientemente homogénea.

### 2.2.2 CARACTERIZACIÓN.

#### (a).- Nitrocelulosas.

La caracterización de este componente, se ha realizado utilizando el método de Schulze-Tiemen (96), uno de los diferentes métodos existentes en la bibliografía para la determinación del Nitrógeno en la misma.

(b).- Mezclas Nitrocelulosa/Nitroglicerina.

La determinación del contenido en Nitroglicerina en cada una de las muestras que la contienen, se ha realizado por cromatografía de líquidos de alta presión, empleando un aparato Perkin-Elmer modelo Serie II con un procesador de datos Sigma 10, equipado con una columna de 25 cm de longitud x 4 mm de diámetro interior, con un relleno HC-ODS de 10  $\mu$  de tamaño de partículas.

El método seguido para la determinación en el caso de las muestras M2-M6 ha consistido en la extracción con  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  de la Nitroglicerina contenida en un peso conocido de mezcla e inyectando varias veces la disolución obtenida en el cromatógrafo.

(c).- Pólvoras.

El análisis de las muestras M7-M14, se ha realizado partiendo de una cantidad conocida de muestra ( $\cong 10$  gr). El proceso de extracción de los componentes de la muestra, se realizó con  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  en un Soxhlet, durante 24 horas. El extracto se empleó para el análisis cromatográfico de los componentes de las pólvoras, y el residuo, constituido por Nitrocelulosa y Grafito, se utilizó para determinar el porcentaje de Nitrógeno de la Nitrocelulosa. Para ello, se disolvió este en acetona, se dejó reposar durante 24 horas, con objeto de que el Grafito presente, sedimente en el fondo del recipiente. A continuación, la solución se vertió con cuidado de no remover el fondo, sobre otro recipiente con agua, agitando la mezcla para precipitar la Nitrocelulosa de la disolución acetónica. La suspensión obtenida, se filtró y secó a  $100^\circ\text{C}$  durante 2 horas. El contenido en Nitrógeno de la Nitrocelulosa, se determinó de la forma mencionada anteriormente (96).

Los componentes orgánicos de las pólvoras tales como estabilizantes, plastificantes etc, se determinaron por cromatografía de alta presión empleando el mismo aparato que en el apartado anterior.

Los disolventes y muestras empleadas para preparar los

patrones y extraer los componentes de las pólvoras, son de calidad "para análisis". El Metanol empleado como eluyente es especial para HPLC. El agua empleada como eluyente, ha sido desmineralizada y filtrada a través de un filtro de  $\cong .5 \mu$  de tamaño de poro.

#### MÉTODO GENERAL DE TRABAJO.

Se han tomado aproximadamente tres gramos (exactamente pesados) de pólvora molida. La muestra, se coloca en un cartucho de papel de filtro, agregándole a éste una cantidad conocida de patrón interno. Se cierra el cartucho, se introduce en el cuerpo del extractor Soxhlet y se somete a extracción con  $\text{Cl}_2\text{CH}_2$  durante 24 horas aproximadamente.

Así mismo, se prepara una disolución patrón, que contenga los componentes de la pólvora a estudiar, y el patrón interno en cantidades similares (exactamente conocidas) de forma que podamos calibrar exactamente la respuesta del cromatógrafo. Para las inyecciones, se ha empleado una jeringuilla de  $10 \mu\text{l}$ , inyectándose siempre  $1 \mu\text{l}$ .

A modo de resumen, se indican a continuación las condiciones experimentales empleadas en el análisis de las muestras M7 a M14.

#### Análisis de las muestras M7, M8 y M9.

Fase móvil: Metanol/Agua (55:45).  
Flujo: 1 ml/minuto.  
Temperatura del horno:  $50^\circ\text{C}$ .  
Longitud de onda: 230 nm.

Los tiempos de retención (orientativos) de los componentes estudiados en estas condiciones son:

Dinitrotolueno	2.05 minutos.
Difenilamina	3.38 "
Etilcentralita	5.37 "
Dibutilftalato	9.50 "

En el análisis de las muestras 7 y 8, se ha empleado co-



mo patrón interno Etilcentralita y en el de la muestra 9 Dinitrotolueno.

Análisis de las muestras M10, M13 y M14.

Fase móvil: Metanol/Agua (50:40).

Flujo: 1 ml/minuto.

Temperatura del horno: 48°C.

Longitud de onda: 220 nm.

Los tiempos de retención (orientativos) de los componentes estudiados en estas condiciones son:

Nitroglicerina	2.25 minutos.
Etilfeniluretano	3.45 "
Etilcentralita	8.80 "

En el análisis de estas muestras, se ha empleado Etilfeniluretano como patrón interno.

Análisis de las muestras M11 y M12.

Fase móvil: Acetonitrilo/Agua (41:59).

Flujo: 1 ml/minuto.

Temperatura del horno: 50°C.

Longitud de onda: 220 nm.

Los tiempos de retención (orientativos) de los componentes estudiados en estas condiciones son:

Dinitrotolueno	2.38 minutos.
Nitroglicerina	2.70 "
Difenilamina	4.40 "
Etilcentralita	5.63 "
Dibutilftalato	13.50 "

Para estas determinaciones, se ha empleado como patrón interno Dinitrotolueno.

ESTUDIOS TÉRMICOS.

El estudio térmico llevado a cabo sobre las muestras antes indicadas, ha tenido por objeto, analizar el comportamiento de las mismas frente a un envejecimiento térmico. Los parámetros a los que se ha seguido su evolución son:

# Panohemim

(a).- Estudio del proceso de descomposición de descomposición, observando el intercambio energético que realiza la muestra con el medio, en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $145^{\circ}\text{C}$ - $185^{\circ}\text{C}$ .

(b).- Estudio termogravimétrico del proceso de descomposición en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $145^{\circ}\text{C}$  y  $210^{\circ}\text{C}$ .

(c).- Variación de Calores específicos a presión constante en el intervalo de temperaturas comprendidos entre  $35^{\circ}\text{C}$ - $140^{\circ}\text{C}$ .

Este conjunto de estudios, se ha llevado a cabo con un equipo Mettler TA 3000, provisto de un calorímetro diferencial de barrido DSC-20, una termobalanza TG-50 y un microprocesador TC-10.

Los estudios de las muestras, se han llevado a cabo en condiciones dinámicas y estáticas, realizando cuatro tipos diferentes de ensayos:

(a).- Un primer ensayo, realizado en condiciones dinámicas, consistente en calentar la muestra a una velocidad de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  hasta descomposición total. Este ha servido para establecer las temperaturas a las que se realizaran los estudios de descomposición en condiciones estáticas, tanto las seguidas por CDS como por TG.

(b).- Un segundo ensayo en condiciones dinámicas a  $5^{\circ}\text{C}$  por minuto, entre  $35^{\circ}\text{C}$  y  $140^{\circ}\text{C}$ , seguido por CDS, que nos ha servido para la determinación de los valores del calor específico a presión constante y ver la variación del mismo con la temperatura.

(c).- Un tercer ensayo, en condiciones estáticas (isotermas) seguido por CDS, que nos ha servido para determinar la cinética que sigue la descomposición termica de la pólvora.

(d).- Un cuarto ensayo, en condiciones estáticas (isotermas) seguido por TG, que nos ha servido también para determinar la cinética de la descomposición termogravimétrica de la pólvora.

Los pesos de muestra, e intervalos de temperaturas, utilizados en los ensayos anteriores, se han recogido en la tabla 2-II. Hay que indicar, que en todos los ensayos, se añadió a la muestra, cantidad suficiente de  $Al_2O_3$ , previamente calcinada, con objeto de que el calentamiento de la muestra fuera lo mas homogéneo posible, y evitar proyecciones de la misma.

Todos los ensayos, se realizaron a presión atmosférica, con crisoles abiertos.

TABLA 2-II

(a). - Estudios CDS.

Pesos de muestra (mg) y temperaturas ( $^{\circ}C$ ) empleados en los diferentes ensayos realizados.

$T^{\circ}C$	M1	M2	M3	M4	M5	M6
185	2.26	2.81	2.10	1.98	1.02	1.42
180	3.37	3.25	3.62	3.94	3.80	3.83
175	3.22	5.05	4.07	4.23	4.65	5.42
170	3.81	7.61	6.07	5.59	5.82	6.98
165	4.30	10.16	7.65	6.95	7.82	9.12
160		10.32	9.66	8.52	8.67	9.58
155		13.65	10.80	9.84	10.86	11.25

(continuación)

$T^{\circ}C$	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14
185	2.40	4.41	3.74					
180	3.64	4.28	4.41					
175	4.46	5.01	6.74		2.54	3.88		
170	6.55	10.12	9.20		5.33	6.18	2.95	2.44
165	6.09	11.20	10.34	4.70	5.09	9.90	6.69	5.21
160				7.40	9.20	11.43	7.79	7.97
155				8.68	13.56	13.00	10.10	10.87
150				12.77			12.56	15.20
145				12.25				

TABLA 2-II

(b). - Estudios TG.

Pesos de muestra (mg) y temperaturas ( $^{\circ}\text{C}$ )  
empleados en los diferentes ensayos realizados.

$T^{\circ}\text{C}$	M1	M2	M3	M4	M5	M6
210		1.706	2.437	2.734		
205	1.284	2.340	3.949	3.490		
200	1.797	2.866	4.437	4.399	1.325	3.426
195	2.373	3.218	4.970	5.015	2.398	5.133
190	2.575	4.594	5.075	5.735	3.073	6.082
185	3.484				3.220	6.732
180					3.724	7.214

(continuación)

$T^{\circ}\text{C}$	M7	M8	M9	M10	M11	M12	M13	M14
195	1.467	1.274	1.734					
190	2.383	1.580	1.242					
185	3.008	1.938	2.038					
180	2.666	3.050	2.821					
175	6.741	4.462	2.288		5.282	1.904	2.244	3.573
170					5.572	3.152	3.833	5.000
165				1.205	6.190	4.722	5.216	7.204
160				1.482	6.443	5.087	7.835	8.976
155				2.372	8.422	5.398		
150				3.765				
145				4.046				

RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. INTRODUCCION

En el presente capítulo se describen los resultados obtenidos en los estudios calorimétricos y gravimétricos de las muestras de hidrocarburos y sus derivados (M1 a M4) y los valores obtenidos en los análisis.

Las técnicas utilizadas para el estudio de las muestras han sido la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la Termogravimetría (TG y DTG). Los aspectos fundamentales observados han sido:

- Comportamiento térmico
- Determinación de tiempos de vida útil
- Determinación de parámetros cinéticos

**RESULTADOS Y DISCUSION**

Con objeto de facilitar la exposición de los resultados vamos a dividir el mismo en dos grandes apartados:

- (a) - Estudios calorimétricos
- (b) - Estudios termogravimétricos

3.2. ESTUDIOS CALORIMÉTRICOS

La descomposición de una pólvora a hidrocarburos se puede seguir utilizando la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Si tratamos en condiciones isocóricas, los diagramas que se obtienen presentan, al menos, un efecto exotérmico que se produce al tiempo que tarda en detectarse la respuesta de la muestra, de donde se deduce la temperatura a la que se lleva a cabo el experimento.

Del estudio comparado de los diagramas de DSC obtenidos para una misma muestra, a diferentes temperaturas, se puede obtener información acerca de:

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

### 3.1. INTRODUCCIÓN.

En el presente capítulo, se presentan y discuten los resultados obtenidos en los estudios termoanalíticos llevados a cabo sobre catorce muestras: mezclas de Nitrocelulosa y Nitroglicerina (M1 a M6), y pólvoras terminadas (M7 a M14).

Las técnicas utilizadas para el estudio de las mismas, han sido la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y la Termogravimetría (TG y DTG). Los aspectos fundamentales estudiados han sido:

- Comportamiento cinético.
- Determinación de tiempos de vida útil.
- Determinación de parámetros termodinámicos

Con objeto de facilitar la exposición de nuestro trabajo vamos a dividir el mismo en dos grandes apartados

- (a).- Estudios calorimétricos.
- (b).- Estudios termogravimétricos.

### 3.2. ESTUDIOS CALORIMÉTRICOS.

La descomposición de una pólvora o Nitrocelulosa, se puede seguir utilizando la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Si trabajamos en condiciones isoterma, los diagramas que se obtienen presentan, al menos, un efecto exotérmico, cuya anchura de pico y tiempo que tarda en detectarse la respuesta de la muestra, dependen de la temperatura a la que se lleva a cabo la experiencia.

Del estudio comparado de los diagramas de DSC, obtenidos para una misma muestra, a diferentes temperaturas, se puede obtener información acerca de:

- La cinética de descomposición del material
- Los parámetros termodinámicos involucrados en dicha descomposición.
- El tiempo de vida útil del material.
- La estabilización de las pólvoras.

El método seguido por nosotros para obtener información de tipo cinético a partir de los diagramas de DSC de cada una de las muestras estudiadas, ha sido el mismo en todos los casos, y ha consistido en seguir la evolución de la energía desprendida en el proceso de envejecimiento de una pólvora, en función del tiempo, en condiciones isoterms. Para seleccionar las distintas temperaturas de trabajo a las que se realizaron los DSC isoterms, previamente se registraron los DSC dinámicos de cada una de las diferentes muestras estudiadas (Figuras 3.1 a 3.14) y una vez conocida la forma y el intervalo de temperaturas a las que aparece el máximo de descomposición, se seleccionaron las temperaturas a las que se realizarían los ensayos isoterms, los cuales se han indicado en la tabla 2-II.

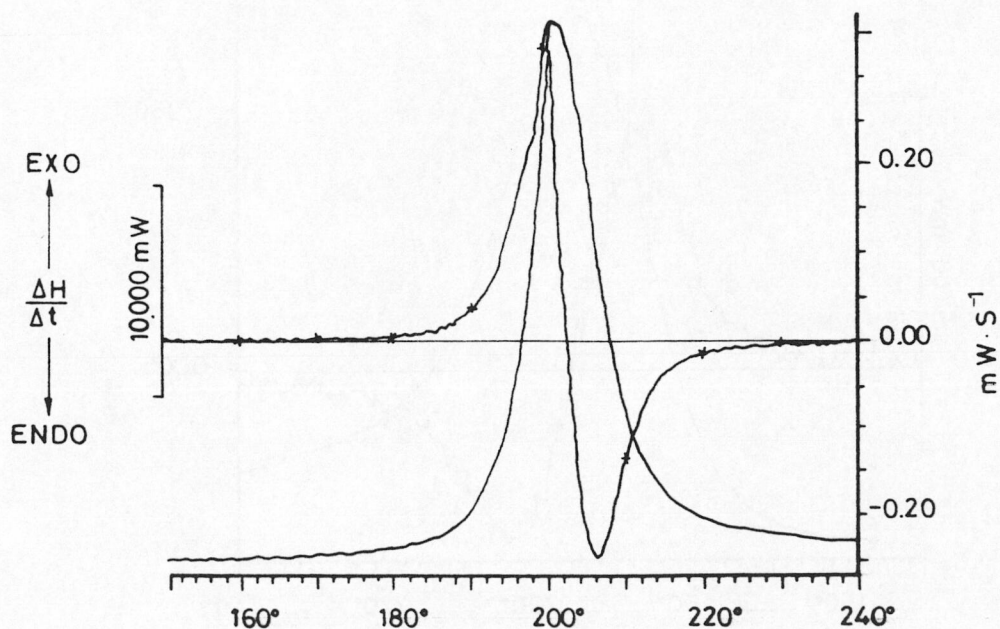


Figura 3.1: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M1 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC ( $\text{mW}, T$ ). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo ( $\text{mW}/\text{S}, T$ ).

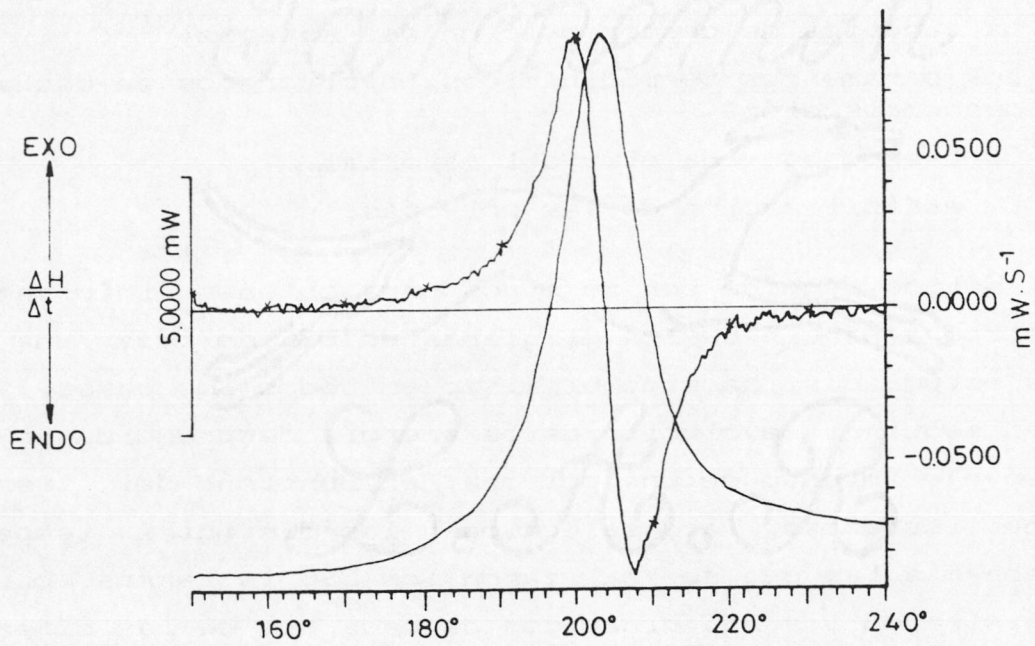


Figura 3.2: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M2 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC ( $\text{mW}, T$ ). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo ( $\text{mW}/\text{S}, T$ ).

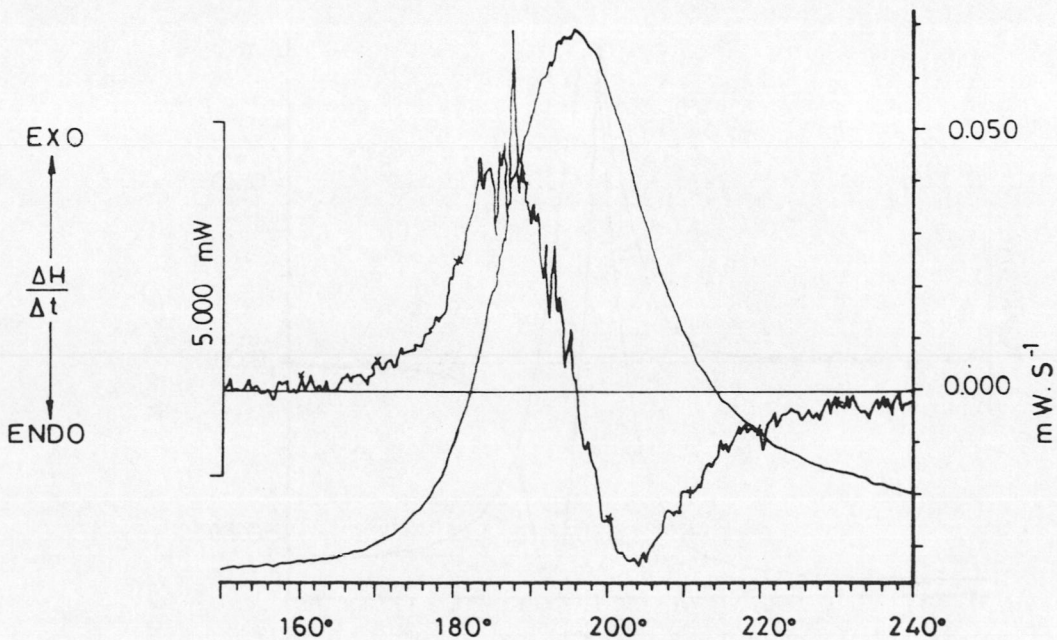


Figura 3.3: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M3 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC ( $\text{mW}, T$ ). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo ( $\text{mW}/\text{S}, T$ ).



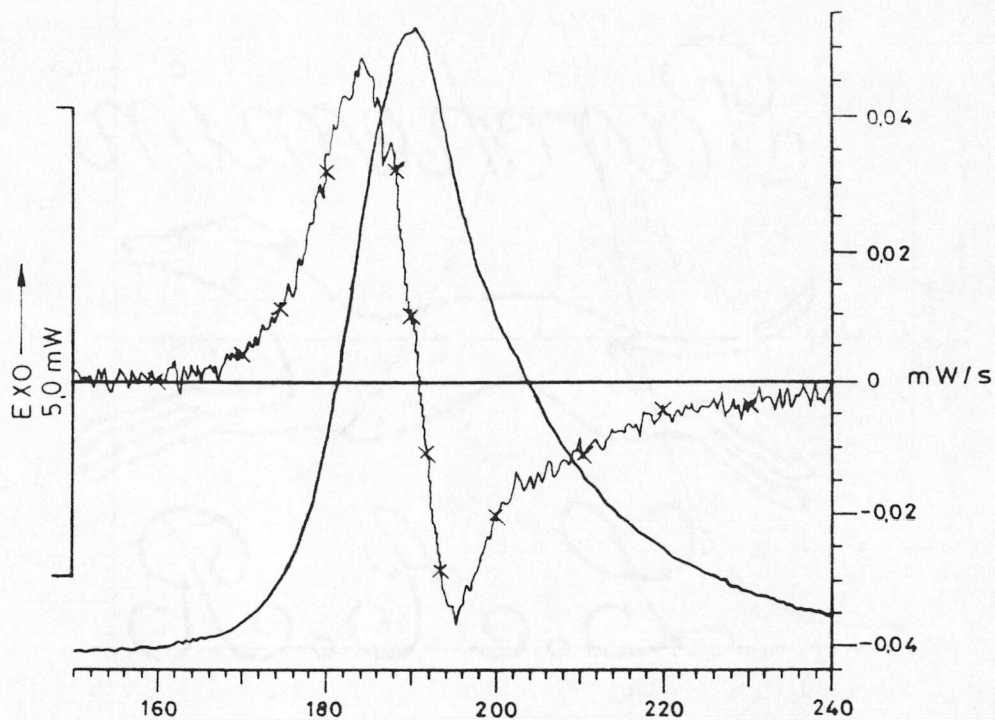


Figura 3.4: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M4 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

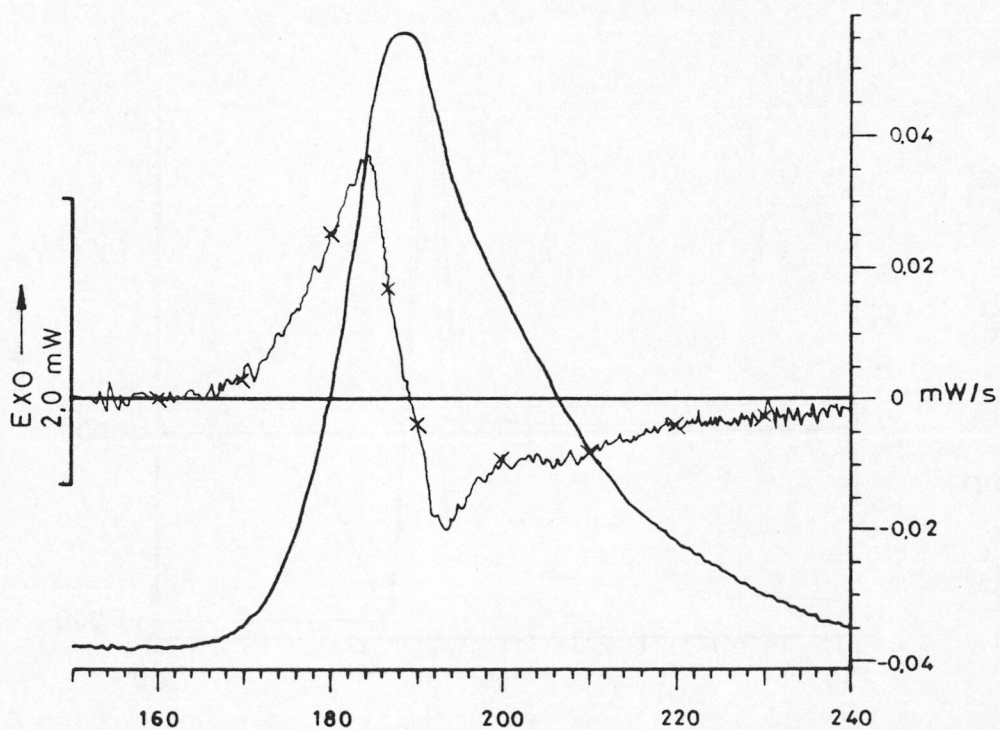


Figura 3.5: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M5 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

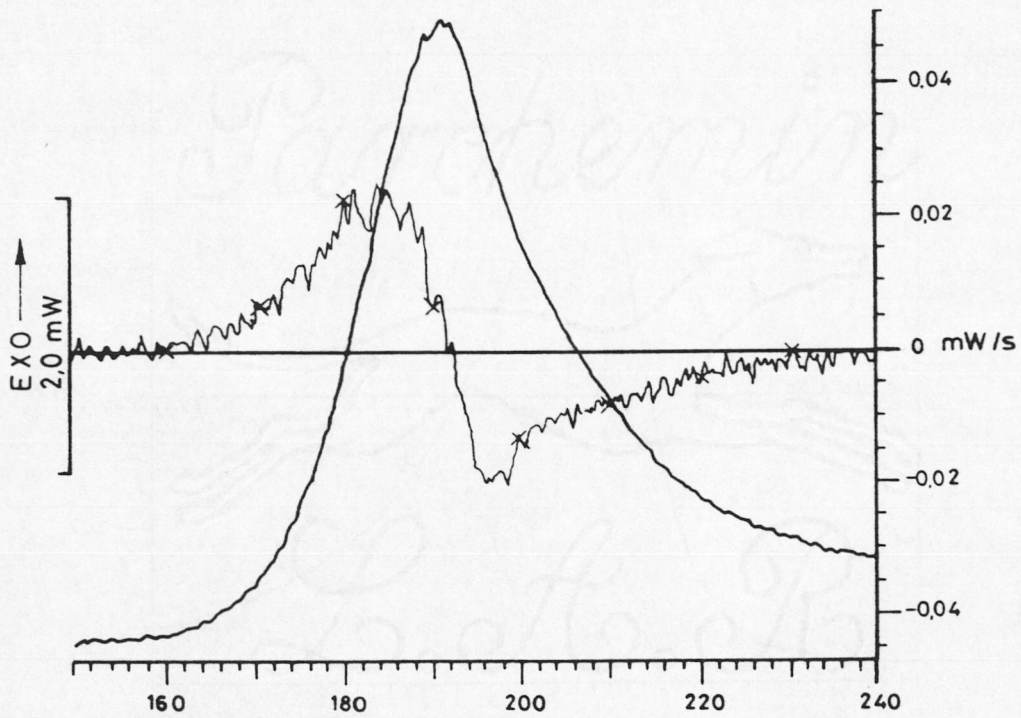


Figura 3.6: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M6 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

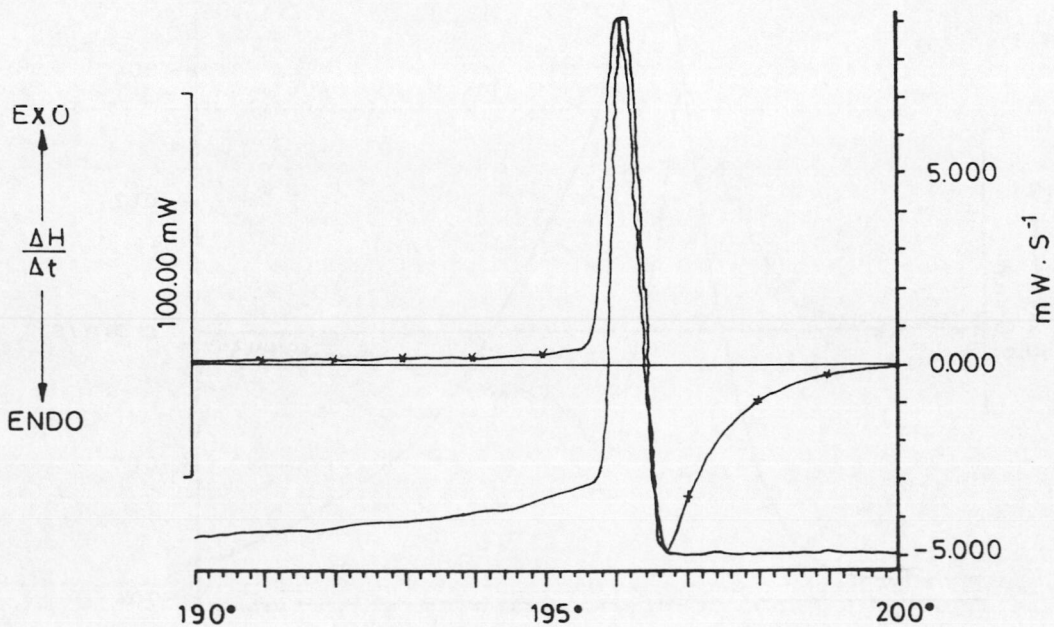


Figura 3.7: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M7 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

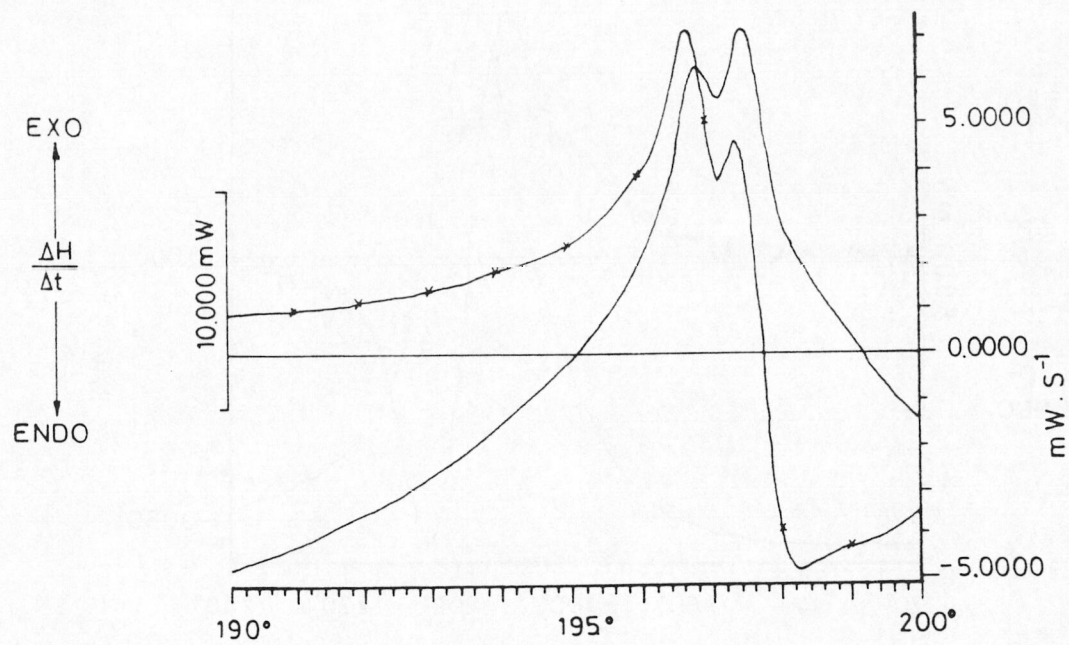


Figura 3.8: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M8 registrado en condiciones dinámicas (5°C/min). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

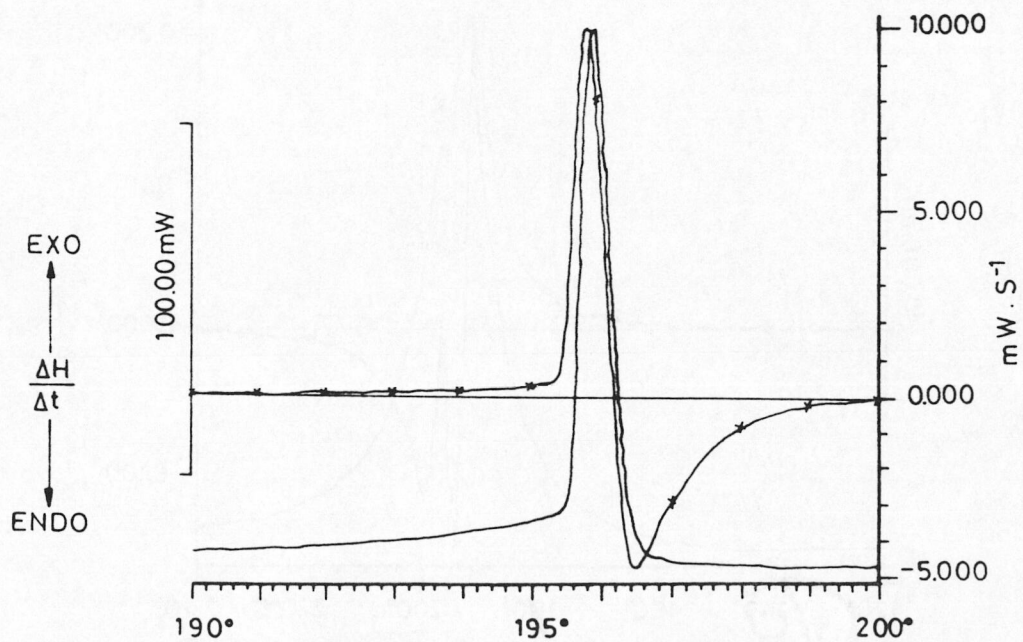


Figura 3.9: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M9 registrado en condiciones dinámicas (5°C/min). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

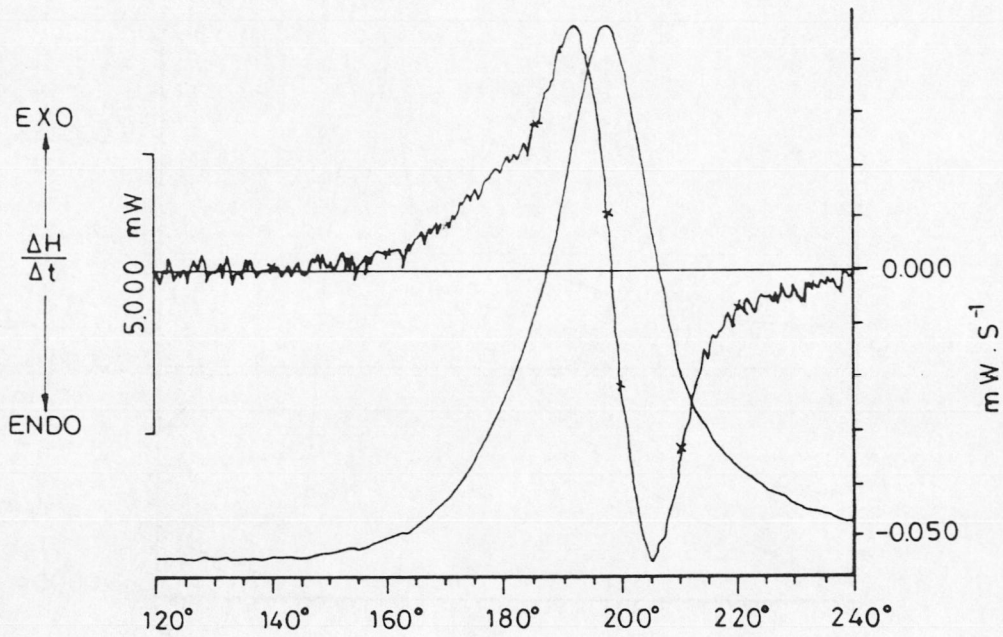


Figura 3.10: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M10 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

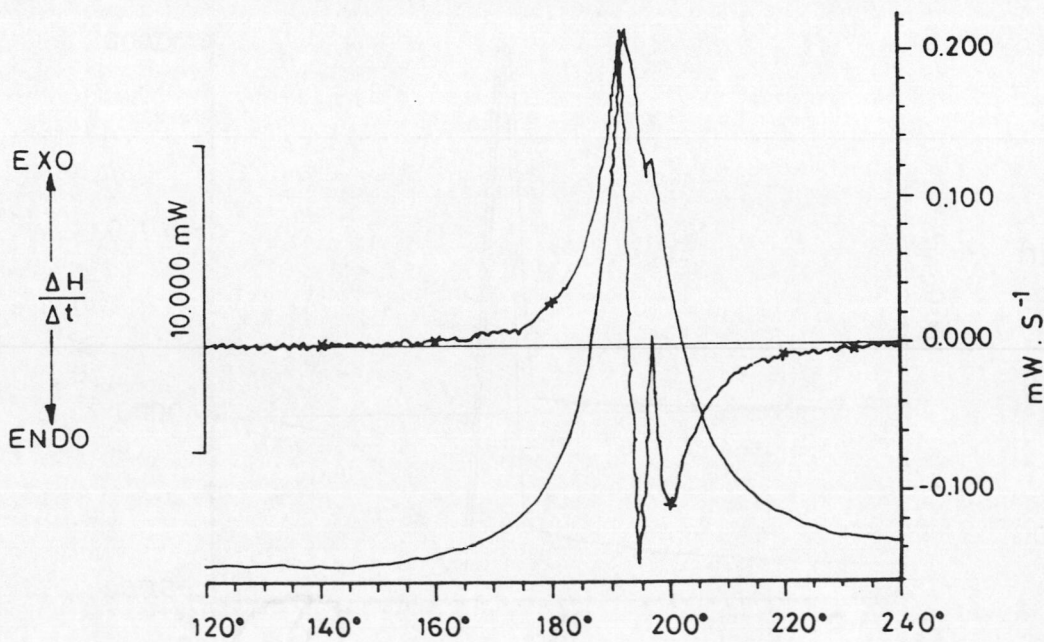


Figura 3.11: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M11 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

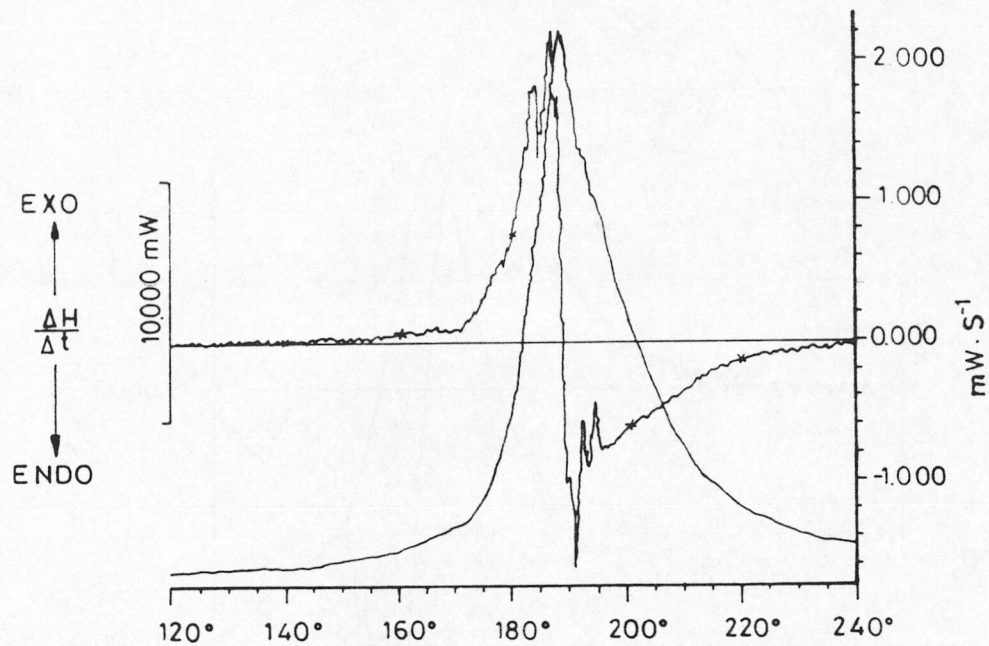


Figura 3.12: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M12 registrado en condiciones dinámicas (5°C/min). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

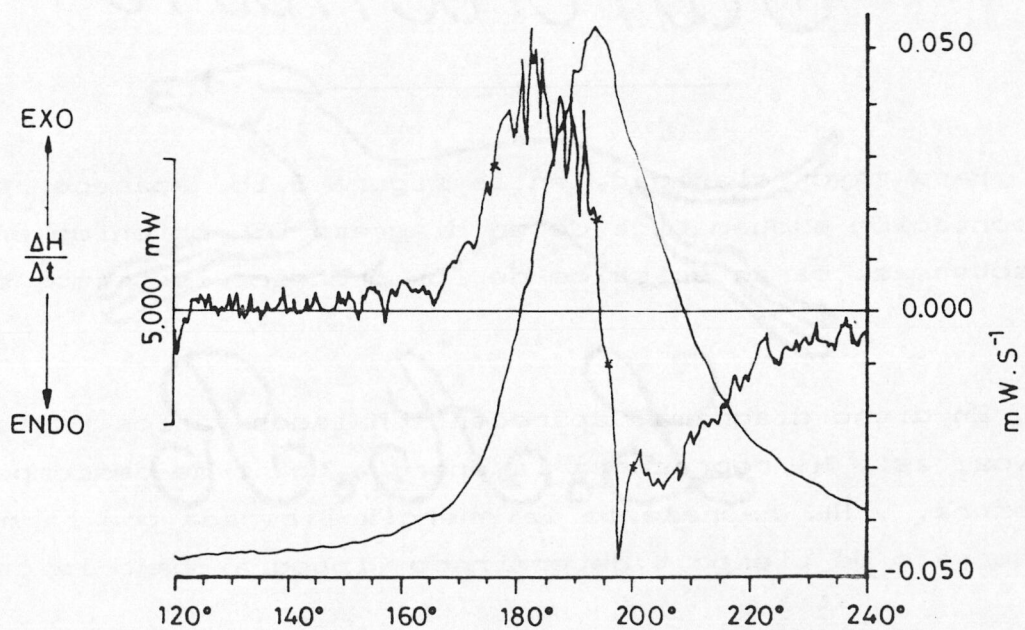


Figura 3.13: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M13 registrado en condiciones dinámicas (5°C/min). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

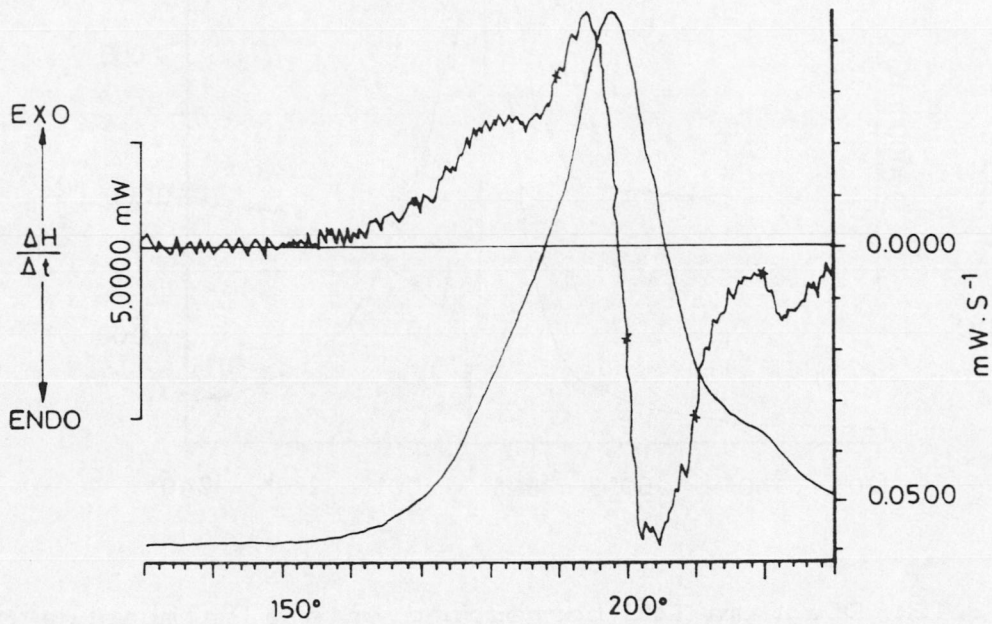


Figura 3.14: Diagrama DSC correspondiente a la muestra M14 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea con tinua: DSC (mW,T). Línea con asterisco: Derivada con respecto al tiempo (mW/S,T).

Para mayor claridad, en la figura 3.15, aparece recogida la representación esquemática de un diagrama DSC obtenido en condiciones isotermas, característico de los procesos isotermos estudiados.

En dicho diagrama, aparecen señalados varios puntos significativos; así,  $H_m$  representa la energía total de descomposición de la muestra, y  $H_t$ , representa la energía liberada por la muestra en un intervalo de tiempo  $t$  determinado (integral bajo la curva).

Hechas estas indicaciones, se puede definir el grado de descomposición de la muestra ( $\alpha$ ) en un tiempo dado ( $t$ ) como:

$$\alpha_t = H_t/H_m \quad \text{para} \quad 0 \leq t \leq t_m$$

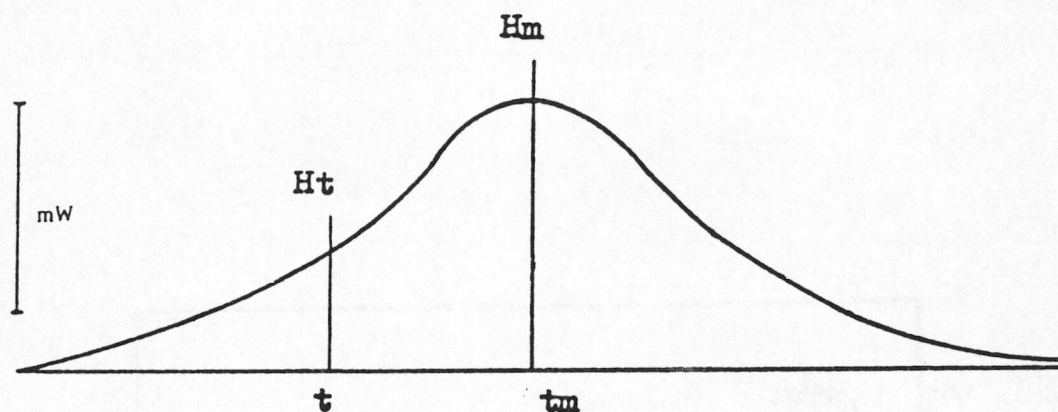


Figura 3.15: Representación esquemática de un diagrama de DSC, obtenido en condiciones isoterma. En ordenadas: Potencia calorífica desarrollada por la muestra. En abscisas: tiempo.

De este modo, integrando la mitad izquierda del pico exotérmico, a distintos intervalos de tiempo, y determinando la relación existente entre la energía calculada  $H_t$  y  $H_m$ , determinaríamos el valor del grado de descomposición,

$$\alpha_0 = 0; \alpha_1 = (H_1/H_m); \alpha_2 = (H_2/H_m); \dots \alpha_m = 1 \quad [3.1]$$

para cada uno de los intervalos de tiempo considerados.

Para la determinación de los distintos valores de  $\alpha$ , se obtuvieron los diagramas de DSC que aparecen recogidos en las figuras 3.16 a 3.29. Las condiciones experimentales en las que se han registrado dichos diagramas, aparecen recogidas en la tabla (2.2). A partir de dichos diagramas y de acuerdo con lo indicado anteriormente, se obtuvieron los diferentes valores de  $H_t$  y  $H_m$ , recogidos en las tablas 3.1 a 3.14.

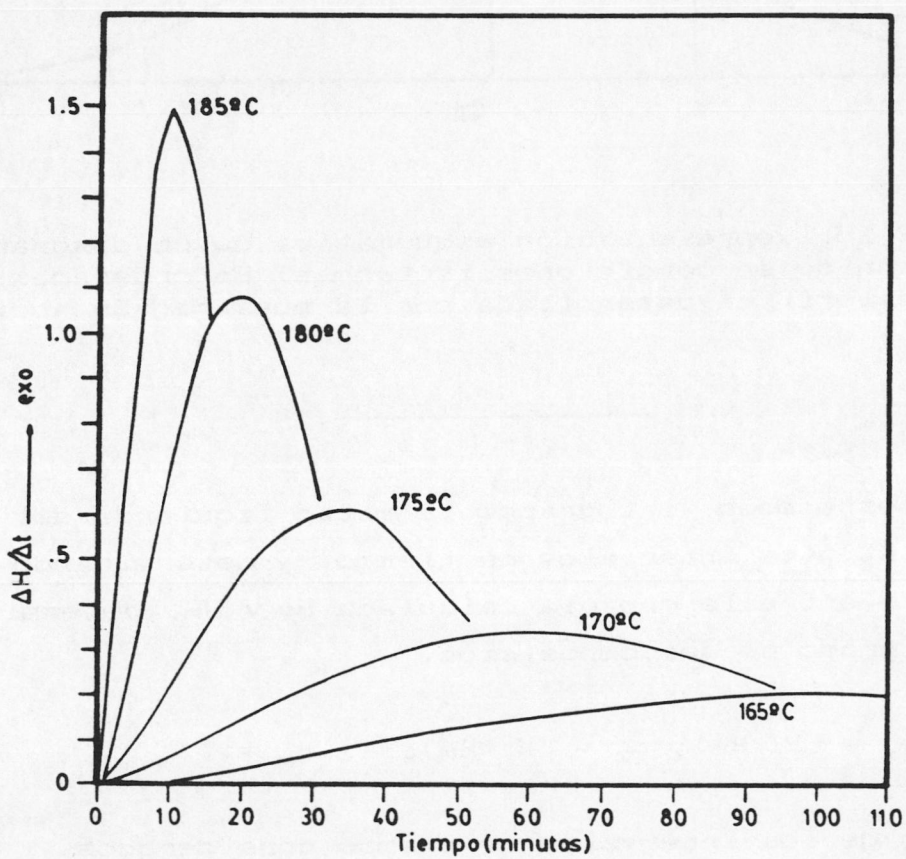


Figura 3.16: Diagramas de DSC en condiciones isotermas de la muestra M1. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.



TABLA 3.1

Muestra M1. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.16.

Ht(Jul/g)

t(min)	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C
2	5.75				
3	21.99	9.89	5.39		
4	52.27				
5	98.66	35.88	15.48		
6	160.49			8.96	
7	236.09	81.81	29.68		
8	323.76				
9	419.40	148.91	49.04		
10	*518.59			22.32	
11		235.41	74.68		
13		339.23	107.52		
14				40.83	
15		456.92	147.38		
17		528.33	193.82		
18				66.23	
19		*706.59	254.82		18.42
21			302.85		
22				100.34	
23			364.55		
25			429.97		33.44
26				143.26	
27			498.64		
29			569.36		
30				193.88	
31					54.63
32			*712.39		
34				250.96	
37					82.25
38				314.15	
42				382.18	
43					116.47
46				454.07	
49					157.25
50				529.05	
54				605.97	
55					204.33
58				*683.44	
61					257.29
67					315.58
73					378.50
79					445.30
85					515.14
91					587.16
97					660.48
103					*734.18

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

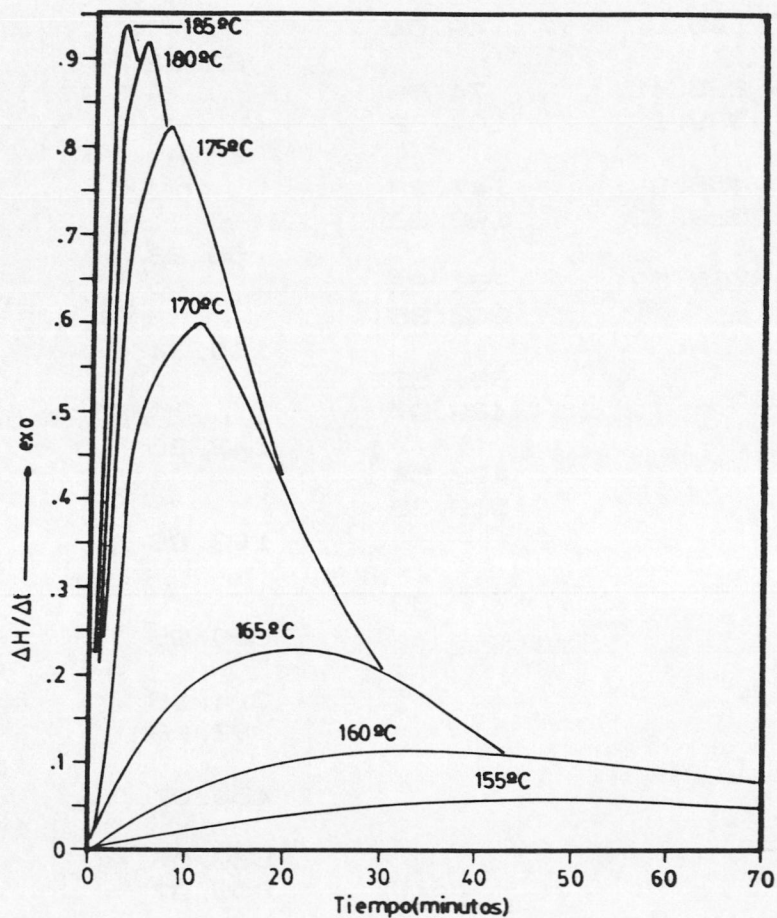


Figura 3.17: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M2. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.2

Muestra M2. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.17.

Ht(Jul/g)

t(min)	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C
1.20	1.96						
1.25		1.47					
1.40	7.55						
1.50		5.76	6.92				
1.60	16.13						
1.75		12.43					
1.80	27.19						
2.00	40.19	21.02	17.36	12.35	2.29		
2.20	54.79						
2.25		31.29					
2.40	70.53						
2.50		42.94	30.88				
2.60	89.98						
2.75		55.74					
2.80	103.79						
3.00	*120.56	69.57	47.08	30.94	6.61		
3.25		84.20					
3.50		99.48	67.55				
3.75		115.24					
4.00		131.23	85.74	53.68	12.22	2.16	
4.25		147.41					
4.50		163.58	107.68				
4.75		179.72					
5.00		*195.82	130.83	79.94	19.19		
5.50			154.86				
6.00			179.72	108.76	27.21	6.95	1.13
6.50			204.94				
7.00			230.37	140.44	36.13		
7.50			255.61				
8.00			*280.91	173.69	46.04	13.82	
9.00				208.46	56.45		
10.0				244.63	67.43	21.94	6.03
11.0				*281.58	79.19		
12.0					91.24	31.47	
13.0					103.61		
14.0					116.20	41.76	13.49
15.0					129.30		
16.0					142.59	52.92	
17.0					155.96		
18.0					169.32	65.00	22.45
19.0					182.86		
20.0					*196.21	77.00	
22.0						89.37	32.50
24.0						102.22	
26.0						115.21	43.55
28.0						128.33	
30.0						*141.39	55.45
34.0							67.93
38.0							80.84
42.0							94.06
46.0							107.53
50.0							*120.80

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

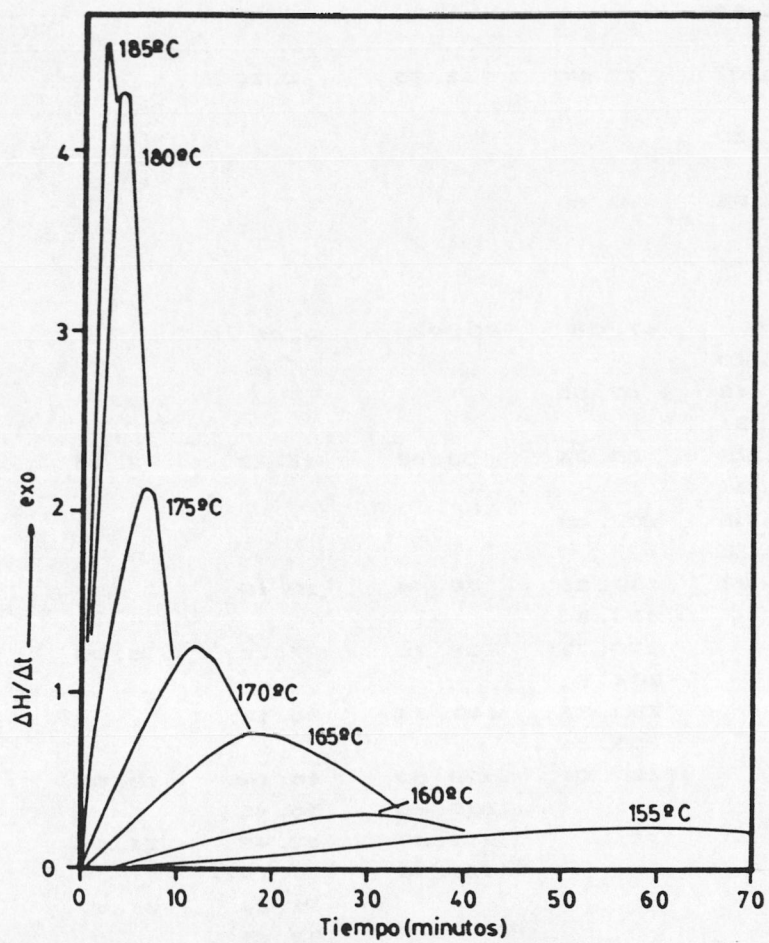


Figura 3.18: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M3. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.3

Muestra M3. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.18.

Ht(Jul/g)

t(min)	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
.60	1.51						
.75		5.95					
.80	13.67						
1.00	36.73	20.22	1.01				
1.20	66.92						
1.25		41.12					
1.40	101.33						
1.50		69.91	10.01				
1.60	141.70						
1.75		104.92					
1.80	189.41						
2.00	245.36	144.72	26.55	8.40	2.49		
2.20	306.61						
2.25		188.67					
2.40	*369.74						
2.50		236.36	50.92				
2.75		287.45					
3.00		341.82	82.51	27.05	9.43		
3.25		399.09					
3.50		458.94	120.61				
3.75		529.83					
4.00		*580.58	165.00	53.58	19.85	3.18	
4.50			215.53				
5.00			271.87	87.36	33.13		
5.50			333.20				
6.00			397.90	127.60	49.28	10.40	
6.50			*463.57				
7.00				174.37	68.46		
8.00				227.33	90.59	20.67	10.42
9.00				286.80	115.81		
10.0				352.33	144.17	33.99	
11.0				422.90	175.68		
12.0				*496.52	210.31	50.35	24.37
13.0					247.95		
14.0					287.95	69.67	
15.0					329.28		
16.0					371.49	91.69	42.37
17.0					414.13		
18.0					*456.82	117.18	
20.0						145.25	64.35
22.0						176.24	
24.0						210.13	90.28
26.0						246.66	
28.0						284.67	120.53
30.0						*323.83	
32.0							154.92
36.0							193.55
40.0							237.05
44.0							284.45
48.0							334.96
52.0							387.93
56.0							441.89
60.0							*495.84

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

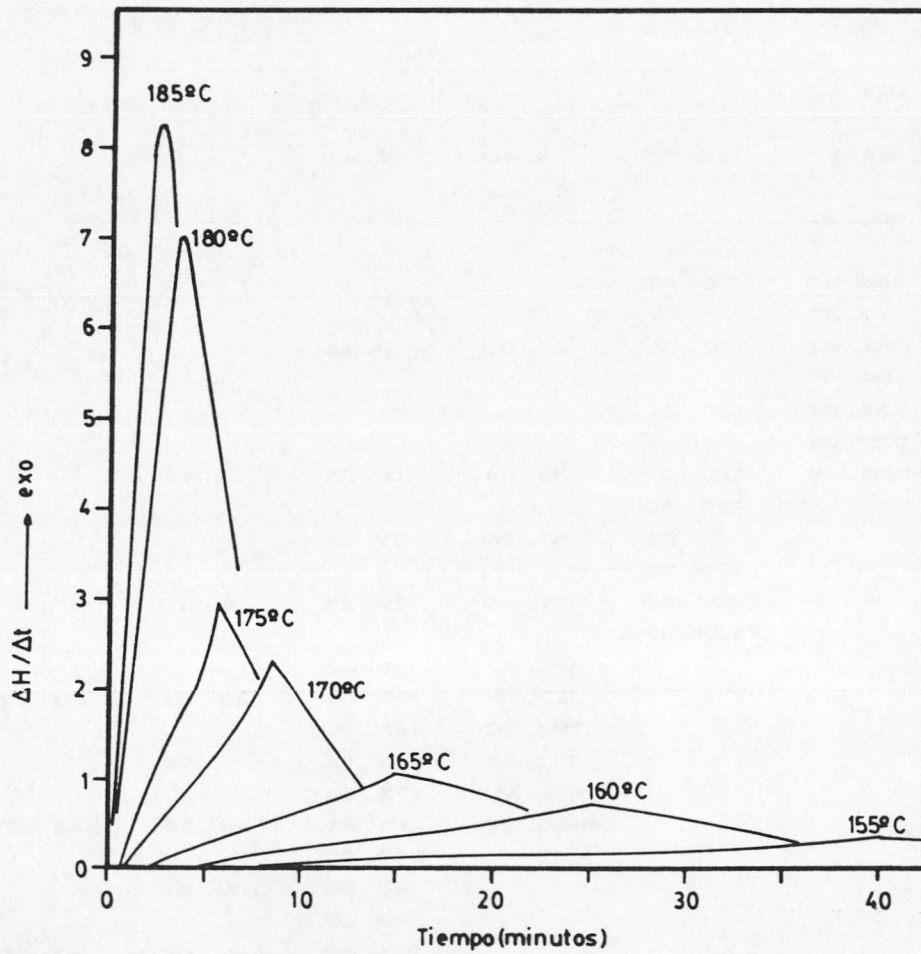


Figura 3.19: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M4. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.4

Muestra M4. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.19.

Ht(Jul/g)

t(min)	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C
.60	2.91						
.75		10.19					
.80	22.75						
1.00	54.58	34.66					
1.20	91.39						
1.25		67.15					
1.40	144.04						
1.50		104.81	8.95	4.73			
1.60	200.19						
1.75		147.26					
1.80	263.59						
2.00	333.26	195.02	30.70	14.89			
2.20	409.04						
2.25		248.30					
2.40	490.63						
2.50	*532.06	308.16	56.95	29.55			
2.75		374.70					
3.00		448.93	95.81	48.57	6.18	3.76	
3.25		535.07					
3.50		*633.18	139.14	70.99			
4.00			191.68	96.51	15.64		
4.50			245.63	124.81			
5.00			330.49	156.12	30.02	13.96	
5.50			*422.06	190.94			
6.00				229.49	49.40		
6.50				272.50			
7.00				319.59	73.58	29.31	5.13
7.50				372.92			
8.00				435.09	102.13		
8.50				*504.39			
9.00					135.35	50.40	
10.0					173.06		12.54
11.0					214.00	78.22	
12.0					258.84		
13.0					308.29	113.06	22.98
14.0					362.52		
15.0					*418.54	154.86	
16.0							36.75
17.0						202.89	
19.0						258.17	54.69
23.0						393.71	
25.0						*468.88	104.66
28.0							137.64
31.0							176.13
34.0							220.83
37.0							270.26
40.0							*327.02

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

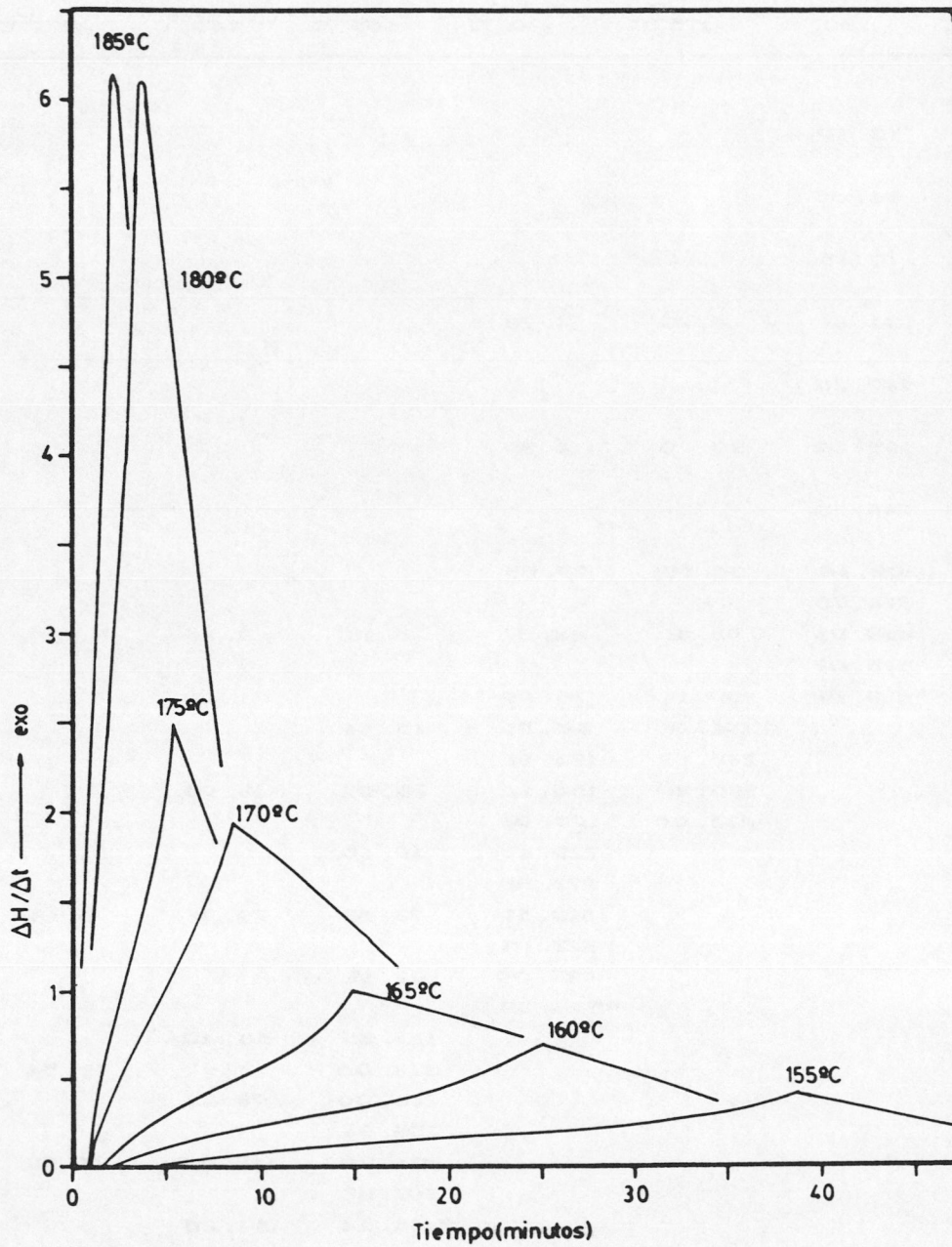


Figura 3.20: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M5. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.



TABLA 3.5

Muestra M5. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.20.

Ht(Jul/g)

t(min)	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
.60	2.56						
.75		9.43					
.80	19.26						
1.00	45.35	31.21					
1.20	77.89						
1.25		58.91					
1.40	116.67						
1.50		90.72	6.83	5.57			
1.60	161.36						
1.75		126.54					
1.80	212.56						
2.00	269.12	166.48	22.41	17.68	1.11		
2.20	328.83						
2.25		210.54					
2.40	*390.38						
2.50		258.50	54.02	39.02			
2.75		310.44					
3.00		366.44	74.27	50.58	9.23	3.61	
3.25		427.03					
3.50		493.86	110.64	70.27			
4.00		*641.77	155.46		23.23		.75
4.50			210.76	116.52			
5.00			278.58	143.38	41.07	17.03	
5.50			*360.93	173.29			
6.00				206.35	61.54		
6.50				242.97			
7.00				283.82	87.60	39.68	5.89
7.50				329.11			
8.00				386.65	110.35		
8.50				*492.08			
9.00					139.38	70.96	
10.0					171.91		16.01
11.0					208.14	106.34	
12.0					247.81		
13.0					292.34	144.32	31.17
14.0					343.88		
15.0					*400.37	185.04	
16.0							54.04
17.0						228.55	
19.0						274.33	78.86
21.0						323.50	
22.0							111.18
23.0						378.44	
25.0						*440.33	147.48
28.0							187.71
31.0							231.76
34.0							280.69
37.0							337.51
40.0							*404.00

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

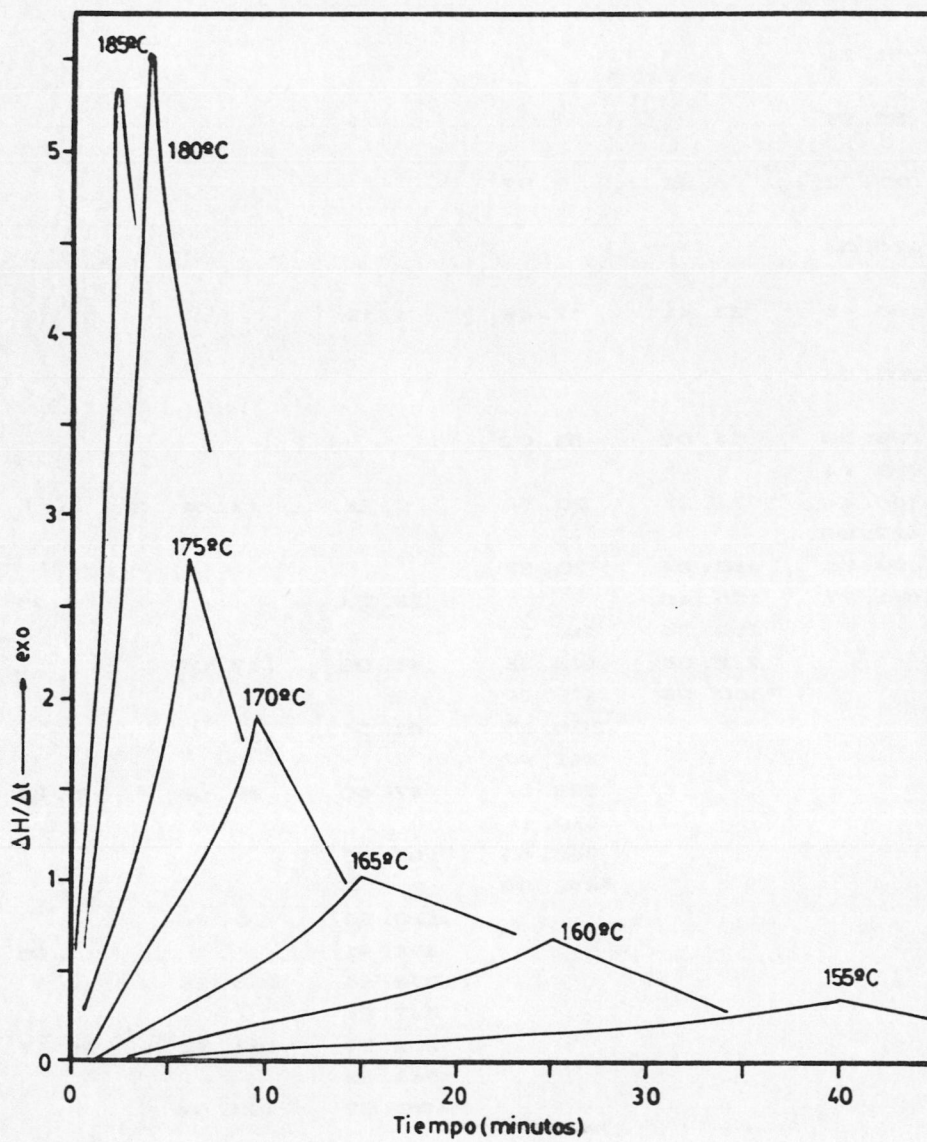


Figura 3.21: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M6. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.6

Muestra M6. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.21.

Ht( Jul/g)

t(min)	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
.60	2.12						
.75		9.40					
.80	14.14						
1.00	32.32	27.30					
1.20	55.48						
1.25		49.58					
1.40	83.12						
1.50		75.49	5.65	3.04			
1.60	115.37						
1.75		104.56					
1.80	152.26						
2.00	194.04	136.77	19.26	9.43	1.23		
2.20	240.33						
2.25		172.36					
2.40	289.10						
2.50	*314.61	211.66	36.20	18.35			
2.75		254.51					
3.00		300.68	65.28	29.39	7.69	3.18	
3.25		349.85					
3.50		403.17	97.62	42.58			
3.75		462.61					
4.00		*528.35	136.44	57.96	17.66		.57
4.50			182.35	75.61			
5.00			239.17	95.68	30.57	14.49	
5.50			309.96	118.09			
6.00			*393.49	142.87	46.94		
6.50				170.14			
7.00				200.35	66.59	34.04	6.55
7.50				234.07			
8.00				272.27	89.51		
8.50				316.39			
9.00				369.22	115.67	53.70	
9.50				*427.35			
10.0					145.04		19.15
11.0					177.81	79.62	
12.0					214.49		
13.0					256.06	110.17	36.89
14.0					305.97		
15.0					*367.32	145.05	
16.0							57.50
17.0						184.55	
19.0						229.17	81.13
21.0						281.01	
22.0							107.75
23.0						344.03	
25.0						*423.03	137.40
28.0							169.89
31.0							205.40
34.0							244.31
37.0							288.80
40.0							*343.98

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

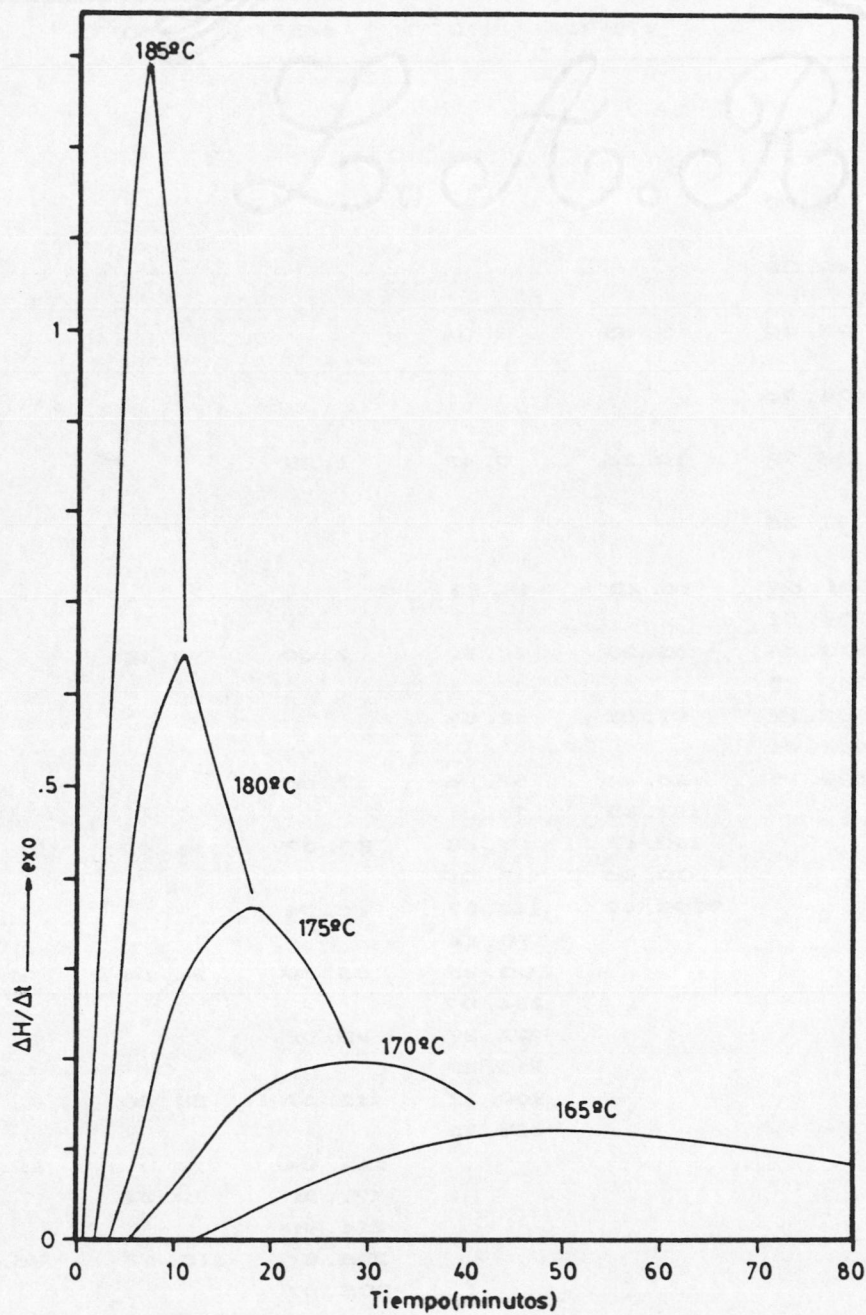


Figura 3.22: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M7. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.7

Muestra M7. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.22.

t(min)	Ht(Jul/g)				
	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C
1.5	3.99				
2.0	10.97				
2.5	22.86				
3.0	40.28	1.93			
3.5	63.61				
4.0	92.07	9.54	.72		
4.5	124.41				
5.0	154.48	24.03	2.29		
5.5	196.60				
6.0	235.24	46.18	7.46		
6.5	274.67				
7.0	*314.65	74.51	9.49		
8.0		107.08	23.30	1.52	
9.0		142.37	26.59		
10.0		179.39	50.08	5.88	
11.0		*216.96	57.43		
12.0			84.84	13.66	.41
13.0			100.63		
14.0			124.58	25.06	
15.0			147.07		
16.0			167.07	40.43	3.41
17.0			183.51		
18.0			*210.99	59.00	
20.0				79.22	10.41
22.0				100.55	
24.0				122.58	22.17
26.0				145.20	
28.0				*167.95	38.82
32.0					59.39
36.0					82.21
40.0					106.54
44.0					132.19
48.0					158.51
52.0					*185.02

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

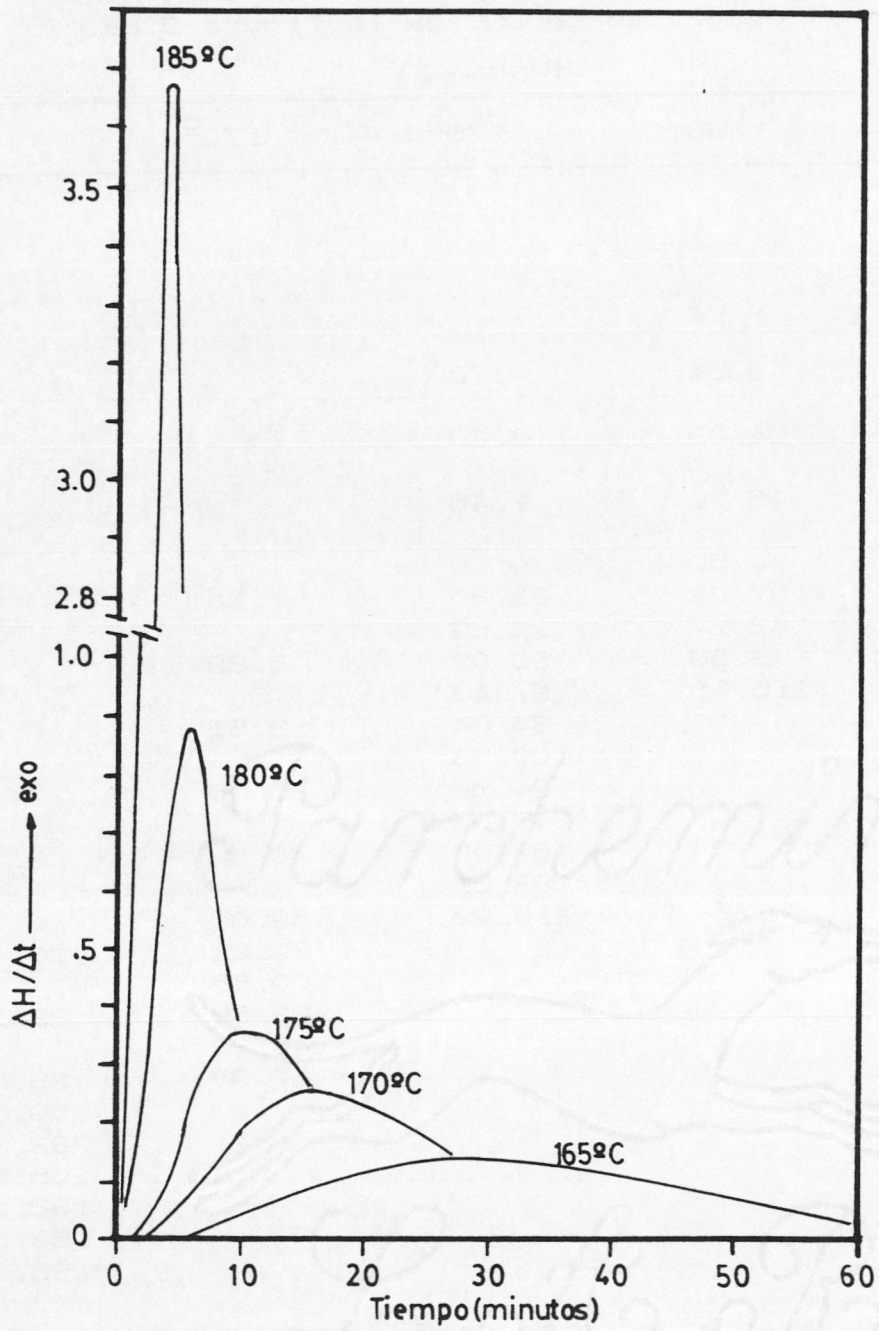


Figura 3.23: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M8. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.8

Muestra M8. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.23.

t.(min)	Ht(Jul/g)				
	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C
1.00	19.13				
1.25	32.75				
1.50	53.31	1.15			
1.75	80.07				
2.00	103.19	4.08			
2.25	149.02				
2.50	174.51	10.18			
2.75	248.86				
3.00	268.76	20.38	1.83		
3.25	315.27				
3.50	380.70	34.50			
3.75	387.26				
4.00*	500.24	52.27	6.84		
4.50		72.91			
5.00		95.83	16.45	2.15	
5.50		120.56			
6.00		*146.12	30.09	5.10	.12
7.00			46.86	10.59	
8.00			65.82	15.68	1.33
9.00			85.94	26.91	
10.00			*106.59	35.54	4.84
11.00				49.18	
12.00				63.48	11.12
13.00				75.63	
14.00				93.36	20.11
15.00				103.92	
16.00				116.28	31.22
17.00				*132.72	
18.00					44.15
20.00					58.45
22.00					73.66
24.00					89.50
26.00					105.69
28.00					*122.04

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

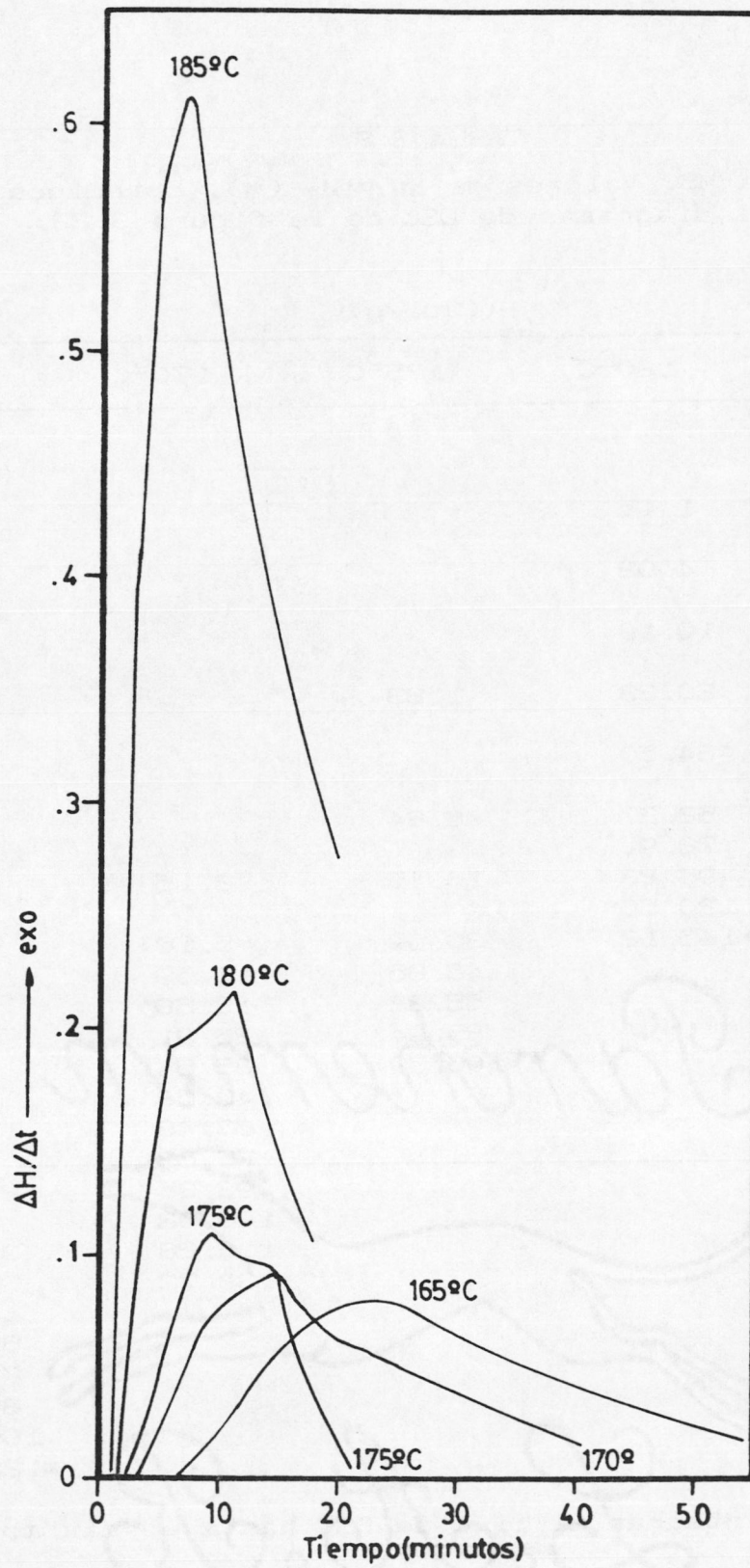


Figura 3.24: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M9. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.



TABLA 3.9

Muestra M9. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.24.

t(min)	Ht(Jul/g)				
	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C
1.50	1.75(12)				
1.75	5.08(12)				
2.00	7.48(12)				
2.50	12.28(2)				
2.50	17.16(12)				
2.75	21.35(2)				
3.00	29.13(12)	2.77(12)			
3.25	32.95(2)				
3.50	42.61(12)	6.30(2)			
4.00	57.07(1)	9.42(12)	1.28		
4.50	72.29(1)	14.07(2)	2.21		
5.00	88.32(1)	18.99(12)	3.53	.91	.14
5.50	105.31(1)	21.51(2)	5.39		
6.00	123.09(1)	29.88(12)	7.86	2.37	
6.50*	141.26(1)		10.50		
7.00		40.97(1)	13.40	5.52	
7.50			16.68		
8.00		52.09(1)	19.62	7.62	3.25
8.50			21.99		
9.00		63.62(1)	*26.01	13.24	
10.00		75.56(1)		17.14	5.40
11.00		*87.63(1)		22.17	
12.00				28.86	
13.00				32.40	13.13
14.00				38.00	
15.00				*42.94	20.72
18.00					33.56
20.00					41.97
23.00					56.21
25.00					*64.62

(1) Datos correspondientes al termograma completo.

(2) Datos tomados para hacer el ajuste.

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

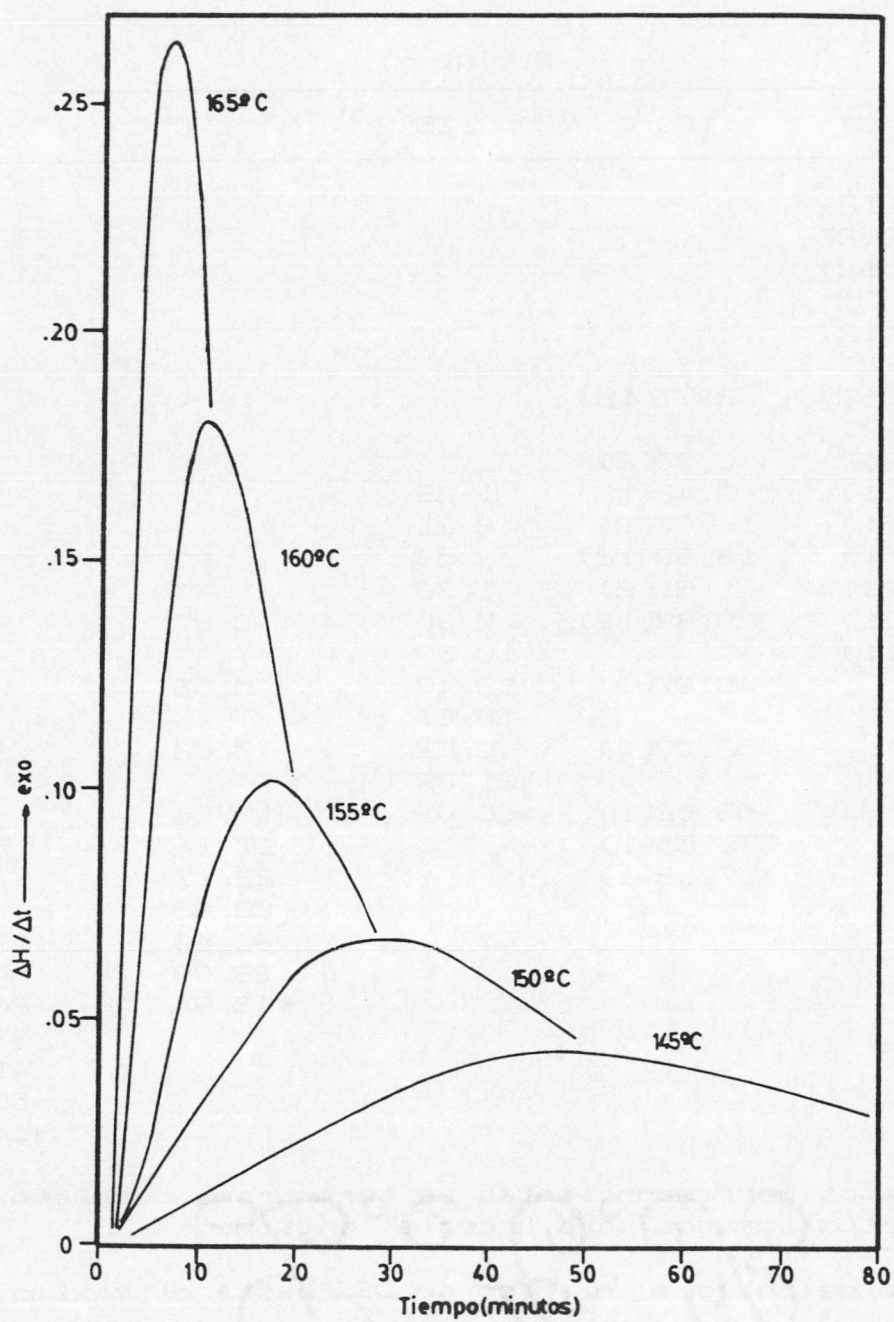


Figura 3.25: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M10. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.10

Muestra M10. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.25.

t(min)	Ht( Jul/g)				
	165°C	160°C	155°C	150°C	145°C
2.5	3.79				
3.0	7.43	1.30			
3.5	11.93				
4.0	17.20	4.42	.64	.63	
4.5	23.42				
5.0	30.09	9.32			1.16
5.5	37.42				
6.0	44.94	15.96	3.71	2.48	
6.5	52.70				
7.0	*60.49	23.94			
8.0		33.08	9.05		
9.0		43.22		6.76	4.04
10.0		53.87	16.76		
11.0		*64.75			
12.0			26.25	13.03	
13.0					7.96
14.0			37.12		
15.0				21.29	
16.0			48.96		
17.0					12.83
18.0			*60.95	31.36	
21.0				43.24	18.90
24.0				56.29	
25.0					26.14
27.0				69.88	
29.0					34.46
30.0				*83.78	
33.0					43.79
37.0					53.92
41.0					64.51
45.0					*75.53

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

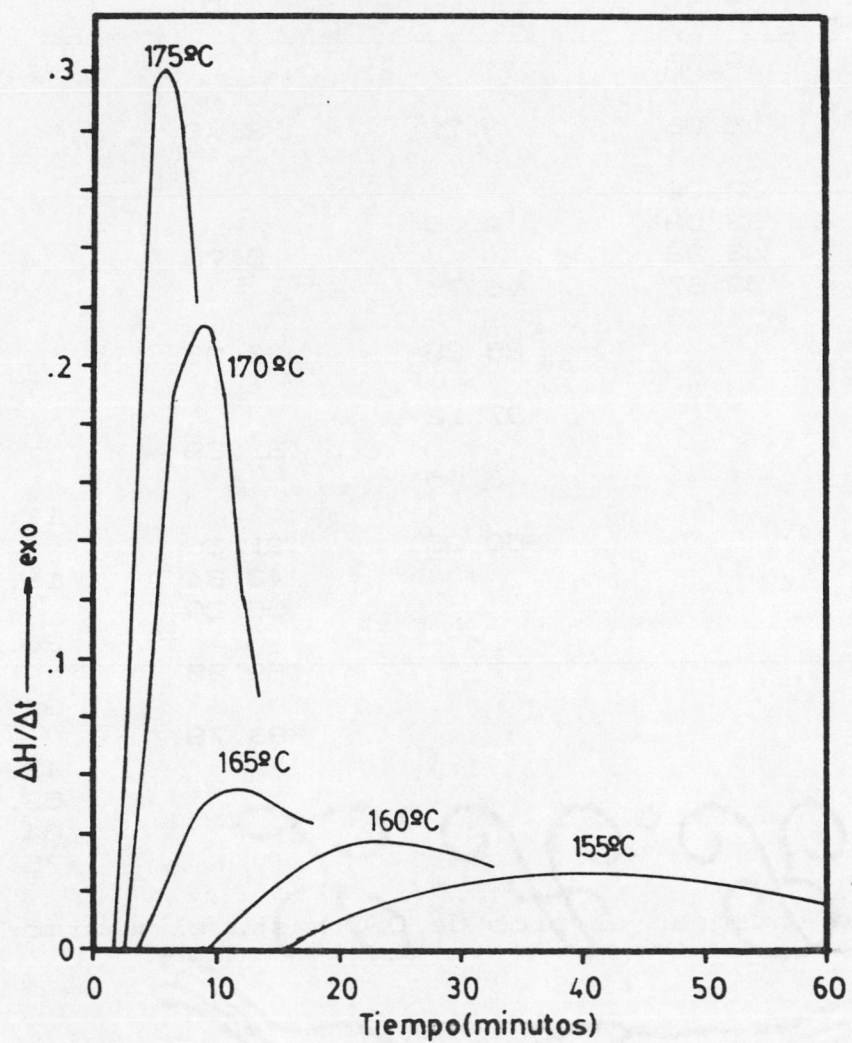


Figura 3.26: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M11. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.11

Muestra M11. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.26.

t(min)	Ht(Jul/g)				
	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
2.5	.59				
3.0	3.35				
3.5	8.28				
4.0	14.89	1.42			
4.5	22.64	3.59			
5.0	31.07	6.81			
5.5	39.77	10.79			
6.0	*48.63	15.58			
6.5		20.74	1.29		
7.0		26.24	2.25		
7.5		32.09	3.27		
8.0		38.25	4.46		
8.5		44.61	5.93		
9.0		*51.05	7.60		
9.5			9.29		
10.0			11.22		
10.5			13.05		
11.0			15.01	.97	
11.5			16.94		
12.0			*18.94	1.89	
13.0				3.09	
14.0				4.50	
15.0				6.03	
16.0				7.67	
17.0				9.45	
18.0				11.26	1.21
19.0				13.33	
20.0				15.37	6.64
21.0				17.42	
22.0				19.98	4.45
23.0				21.74	
24.0				23.84	6.43
25.0				*25.95	
26.0					8.66
28.0					11.08
30.0					13.76
32.0					16.61
34.0					19.65
36.0					22.77
38.0					25.90
40.0					*29.07

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

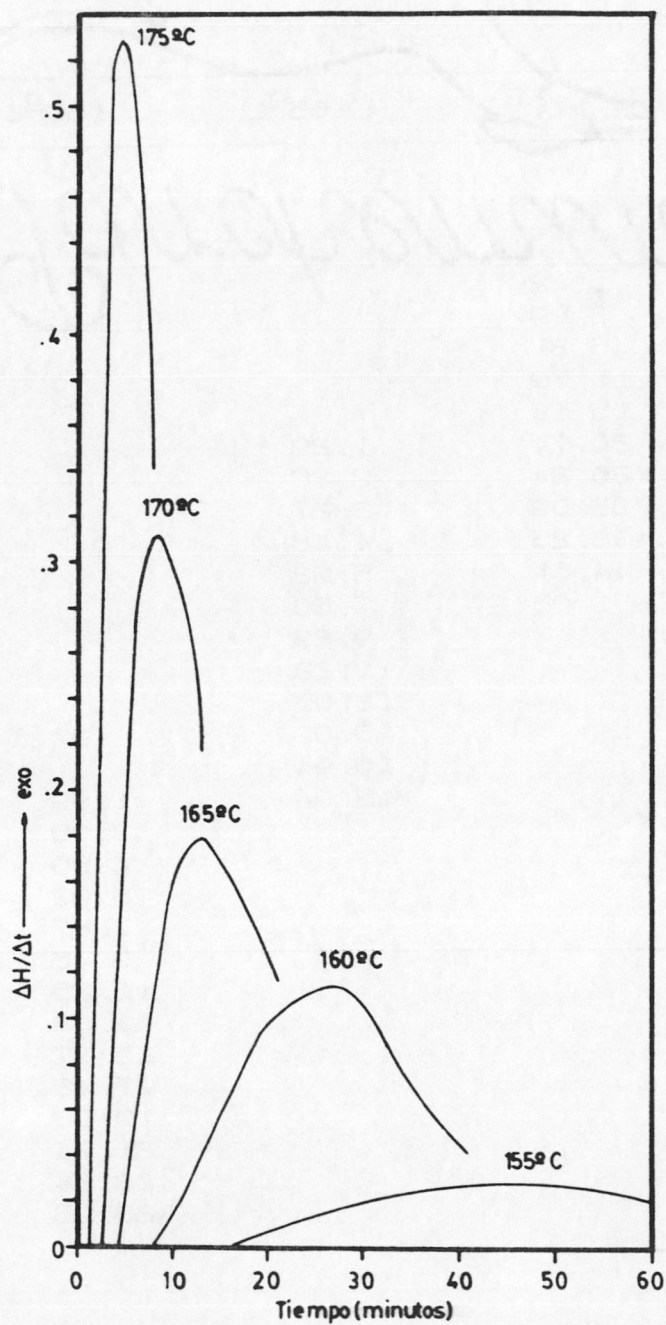


Figura 3.27: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M12. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.12

Muestra M12. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.27.

t (min)	Ht (Jul/g)				
	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
1.75	.33				
2.00	1.64				
2.25	4.26				
2.50	8.44				
2.75	13.41				
3.00	18.25				
3.25	25.62				
3.50	32.78	1.43			
3.75	40.05				
4.00	47.38	4.46			
4.25	54.79				
4.50	*62.01	9.09			
5.00		15.08	.18		
5.50		22.01	.73		
6.00		29.55	1.77		
6.50		37.95	3.33		
7.00		46.73	5.40		
7.50		55.67	7.97		
8.00		*64.74	11.15		
8.50			14.83		
9.00			18.91	.61	
9.50			23.42		
10.00			28.12		
10.50			33.18		
11.00			38.50	2.61	
11.50			43.95		
12.00			49.56		
12.50			55.16		
13.00			*60.82	6.66	
15.00				12.87	
17.00				21.04	.24
19.00				30.86	.71
21.00				42.13	1.48
23.00				54.29	2.62
25.00				67.09	4.07
27.00				*86.22	5.86
29.00					7.94
31.00					10.34
33.00					13.01
35.00					15.91
37.00					18.97
39.00					22.27
41.00					25.68
43.00					29.25
45.00					*32.90

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

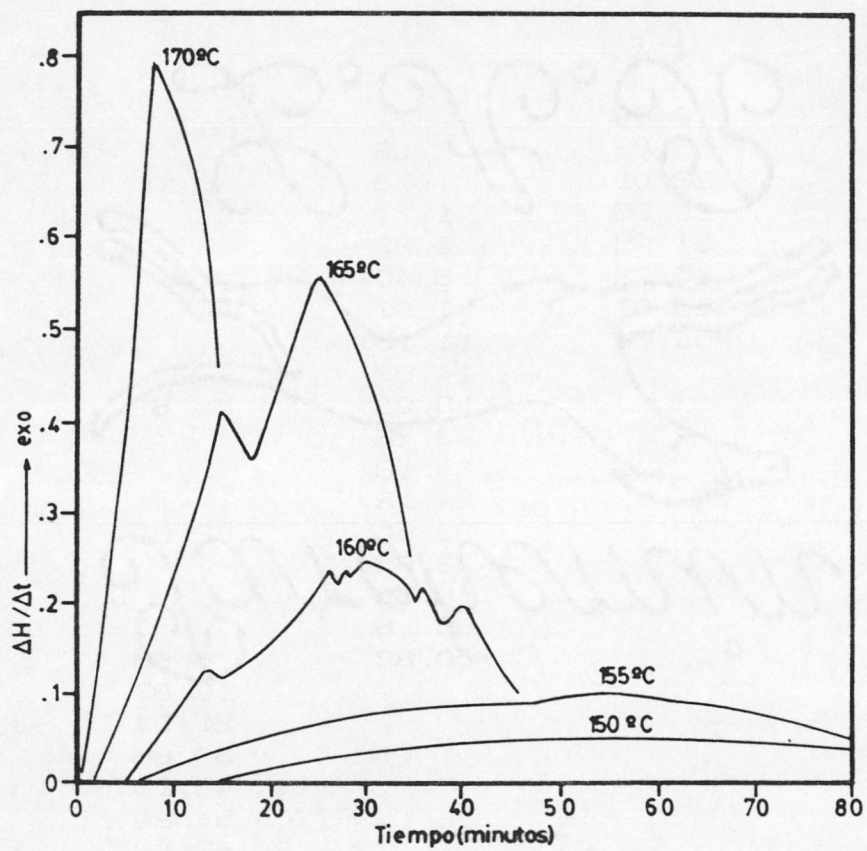


Figura 3.28: Diagramas de DSC en condiciones isoterma de la muestra M13. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.



TABLA 3.13

Muestra M13. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.28.

t(min)	Ht(Jul/g)				
	170°C	165°C	160°C	155°C	150°C
2.00	.81				
2.25	1.99				
2.50	3.66				
2.75	5.86				
3.00	8.34	.73(12)			
3.25	11.19				
3.50	14.48				
3.75	18.03				
4.00	21.84	1.51(12)			
4.25	26.00				
4.50	30.35				
4.75	34.82				
5.00	39.58	6.03(12)			
5.25	44.64				
5.50	50.33				
5.75	56.50				
6.00	63.31	12.74(12)	.28		
6.25	70.79				
6.50	79.09				
6.75	87.76				
7.00	97.01	22.31(12)	1.71(12)		
7.25	106.73				
7.50	116.43				
7.75	126.56				
8.00*	136.90	33.76(12)	3.95(12)		
9.00		46.48(12)	6.88(12)	.85(12)	
10.00		61.02(12)	10.43(12)		
11.00		78.08(12)	14.51(12)	2.91(12)	
12.00		98.23(12)	19.47(12)		
13.00		120.41(12)	24.74(12)	6.03(12)	.45
14.00		142.11(1)	30.18(12)		
15.00		164.97(1)	35.73(12)	10.13(12)	1.31
16.00		186.11(1)	41.56(12)		
17.00		206.72(1)	47.85(12)	15.21(12)	2.60
18.00		229.79(1)	54.78(12)		
19.00		253.83(1)	62.18(12)	21.16(12)	4.34
20.00		280.34(1)	70.50(12)		
21.00		309.07(1)	79.77(12)	27.44(12)	6.54
22.00		339.32(1)	89.42(1)		
23.00		370.90(1)	100.17(1)	34.75(12)	9.11
24.00		401.77(1)	111.57(1)		
25.00		*432.55(1)	124.19(1)	42.67(12)	12.18
26.00			136.56(1)		
27.00			148.58(1)	51.14(12)	15.47
28.00			161.07(1)		
29.00			173.46(1)	60.02(12)	19.00
30.00			*185.82(1)		
31.00				69.12(12)	22.84

TABLA 3.13  
(continuación)

t (min)	Ht (Jul/g)				
	170°C	165°C	160°C	155°C	150°C
33.00				78.44(12)	26.88
34.00				82.98(2)	
35.00				87.65(1)	31.36
37.00				97.31(1)	36.05
39.00				107.13(1)	41.05
41.00				117.49(1)	46.21
43.00				127.70(1)	51.54
45.00				137.98(1)	57.15
47.00				148.73(1)	62.56
49.00				159.39(1)	68.22
51.00				170.59(1)	73.87
53.00				182.14(1)	79.56
55.00				*193.73(1)	*85.32

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

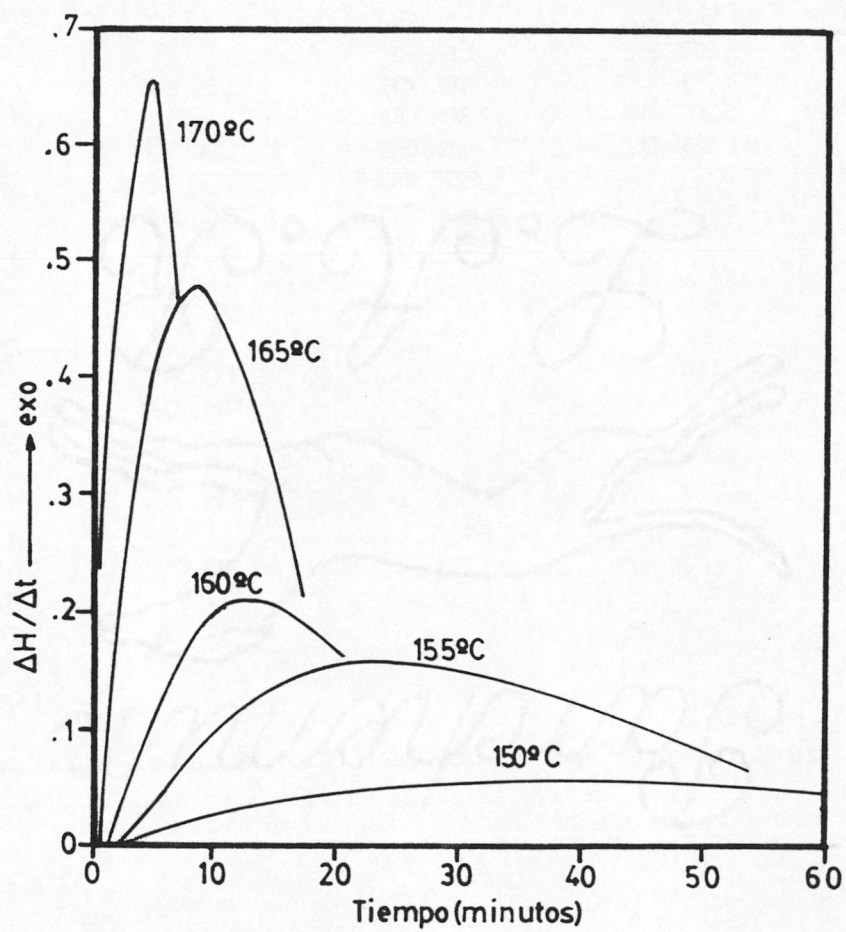


Figura 3.29: Diagramas de DSC en condiciones isotermas de la muestra M14. Composición: tabla 2.1. Condiciones de trabajo: tabla 2.2.

TABLA 3.14

Muestra M14. Valores de Ht y Hm (\*), obtenidos de los diagramas de DSC de la figura 3.29.

t (min)	Ht (Jul/g)				
	170°C	165°C	160°C	155°C	150°C
1.5	7.63				
2.0	17.95	5.27			
2.5	30.67				
3.0	45.68	17.94	2.09		
3.5	62.23				
4.0	79.98	35.47	6.05		.63
4.5	97.94				
5.0	*115.73	57.22	11.50	4.30	
6.0		82.27	18.28		
7.0		109.46	26.48	10.55	
8.0		137.69	36.00		5.07
9.0		*166.07	46.59	18.77	
10.0			57.90		
11.0			69.85	29.02	
12.0			*82.15		11.83
13.0				41.45	
15.0				55.57	
16.0					20.57
17.0				70.87	
19.0				86.92	
20.0					30.80
21.0				103.31	
23.0				120.02	
24.0					42.65
25.0				*136.77	
28.0					56.20
32.0					70.50
36.0					85.25
40.0					*100.02

(\*) Resultado de integrar el pico de DSC hasta el máximo.

Utilizando los datos recogidos en las tablas 3.1 a 3.14, se obtuvieron, a cada temperatura, los valores del grado de descomposición ( $\alpha$ ), para diferentes intervalos de tiempo, operando tal y como se ha indicado en [3.I]. Los valores así obtenidos, se ha comprobado que se ajustan a una ecuación del tipo:

$$\alpha = ax^2 - b \quad [3.II]$$

donde:  $x = t/t_{\max}$

a y b: parametros de ajuste a determinar en cada caso

En la tabla 3.15, aparecen recogidos los resultados de estos ajustes a cada una y a todas las temperaturas de trabajo, así como las desviaciones típicas y coeficiente de correlación de cada uno de los ajustes.

La ecuación [3.II], representa una cinética cuya velocidad de descomposición es una función lineal del tiempo, aumentando esta al avanzar la descomposición. Este hecho indica, que durante la descomposición, se producen especies que autocatalizan el proceso de descomposición térmica. En efecto, derivando [3.II] respecto al tiempo, se tiene:

$$\frac{d\alpha}{dt} = (2a/t_{\max}^2)t = (2a/t_{\max})x \quad [3.III]$$

Por otra parte, la ecuación [3.II], nos permite determinar el tiempo al que empieza a detectarse la descomposición de la pólvora en estudio. En efecto, para  $\alpha = 0$ , tendremos:

$$t_0 = t_{\max} \sqrt{\frac{b}{a}} \quad [3.IV]$$

Los valores de  $t_0$  calculados a partir de esta expresión, nos han permitido determinar, por una parte, el tiempo de vida útil de cada una de las pólvoras estudiadas, y por otra, los parámetros termodinámicos involucrados en la descomposición de las mismas.

TABLA 3.15

Resultados de los ajustes a la ecuación [3.II].

1. - Muestra M1

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	Todas T
a	1.0569	1.0344	1.0267	1.0205	1.0348	1.0321
b	.0573	.0160	8.97E-4	7.18E-3	.0144	.0144
$\sigma$	.0127	.0100	.0102	.0122	.0084	
r	.9993	.9995	.9995	.9993	.9996	.9982

2. - Muestra M2

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	1.2076	1.0951	1.0292	.9837	1.0081	1.0109	1.0041	1.0231
b	.1966	.0529	.0321	.0634	-.0594	-.0518	-.0555	-.0207
$\sigma$	.0112	.0187	.0300	.0312	.0356	.0356	.0353	
r	.9995	.9983	.9955	.9950	.9935	.9937	.9939	.9816

3. - Muestra M3

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	1.0773	1.0483	1.0449	1.0161	1.0252	1.0165	1.0062	1.0260
b	.0842	.0179	.0370	1.8E-3	2.3E-3	6.3E-3	-.0195	.0130
$\sigma$	.0094	.0139	.0071	.0074	.0082	.0037	.0111	
r	.9996	.9991	.9998	.9997	.9997	.9999	.9994	.9973

4. - Muestra M4

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	1.0710	1.0136	1.0472	1.0033	1.0380	1.0079	1.0182	1.0181
b	.0645	.0263	.0788	.0325	.0436	.0218	.0468	.0378
$\sigma$	5.4E-3	6.0E-3	.0175	.0105	6.8E-3	9.7E-3	.0202	
r	.9999	.9998	.9985	.9993	.9998	.9995	.9980	.9966

TABLA 3.15

Resultados de los ajustes a la ecuación [3.II].  
(continuación)

5. - Muestra M5

	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C	Todas T
a	1.0762	1.0146	1.0496	.9942	1.0003	.9909	1.0071	1.0088
b	.0661	3.4E-3	.0936	.0151	.0125	-.0272	.0250	.0194
$\sigma$	5.3E-3	8.8E-3	.0254	8.4E-36	5.8E-3	.0259	8.8E-3	
r	.9999	.9995	.9968	.9996	.9998	.9996	.9996	.9953

6. - Muestra M6

	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C	Todas T
a	1.0665	1.0049	1.0362	.9849	.9888	.9769	.9944	1.0015
b	.0651	8.1E-4	.0859	.0397	.0338	6.5E-3	8.8E-4	.0284
$\sigma$	4.4E-3	7.8E-3	.0267	.0215	.0157	.0120	8.7E-3	
r	.9999	.9997	.9964	.9976	.9977	.9993	.9996	.9953

7. - Muestra M7

	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	Todas T
a	1.0736	1.1098	1.1016	1.1254	1.1045	1.1008
b	.0535	.0999	.0979	.1106	.0910	.0891
$\sigma$	.0124	.0141	.0258	.0149	.0169	
r	.9993	.9991	.9969	.9990	.9987	.9977

8. - Muestra M8

	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	Todas T
a	1.0218	1.0958	1.1140	1.1250	1.0996	1.0891
b	.0367	.1090	.1065	.1021	.0882	.0857
$\sigma$	.0107	.0223	.0127	.0206	.0172	
r	.9993	.9978	.9992	.9981	.9987	.9973

## 11. - Muestra M11

	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	1.2355	1.2440	1.3502	1.2234	1.2232	1.2405
b	.2298	.2400	.3494	.2026	.2136	.2366
c	.0145	9.2E-3	.0102	8.7E-3	5.3E-3	
r	.9991	.9996	.9994	.9996	.9999	.9957

## 12. - Muestra M12

	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	1.2340	1.2449	1.2273	1.1596	1.1981	1.2111
b	.2252	.2403	.2478	.1709	.2251	.2233
c	.0192	.0108	.0265	.0222	.0261	
r	.9983	.9994	.9963	.9987	.9967	.9962



TABLEA 3.15

Resultados de los ajustes a la ecuación [3.11].  
(continuación)

9. - Muestra 9

	185°C(2)	180°C(2)	175°C	170°C	165°C	Todas T	185°C(1)	180°C(1)
a	1.1519	1.1946	1.2191	1.1502	1.0818	1.1300	1.0469	1.0496
b	.1841	.2053	.2244	.1152	.0677	.1403	.0147	1.3E-4
σ	.0215	.0106	.0170	.0227	.0196	.0206	.0206	.0339
r	.9975	.9994	.9985	.9976	.9984	.9904	.9978	.9944

10. - Muestra M10

	165°C	160°C	155°C	150°C	145°C	Todas T
a	1.0911	1.0829	1.0662	1.0298	1.0011	1.0394
b	.0699	.0694	-.0450	4.9E-3	-.0251	.0242
σ	.0104	.0087	.0107	.0120	.0138	.0138
r	.9994	.9996	.9995	.9993	.9990	.9962

TABLA 3.15

Resultados de los ajustes a la ecuación [3.III].  
(continuación)

13. - Muestra M13

	170°C	165°C(2)	160°C(2)	155°C(2)	155°C	Todas T
a	1.0542	1.0683	1.0903	1.0925	1.0923	1.0786
b	.0992	.1044	.1078	.0813	.0741	.0923
$\sigma$	.0231	.0236	8.8E-3	7.7E-3	8.9E-3	
r	.9970	.9975	.9996	.9997	.9996	.9968

14. - Muestra M14

	170°C	165°C	160°C	155°C	150°C	Todas T
a	1.0341	1.0279	1.0548	1.0136	1.0110	1.0266
b	-3.3E-3	-9.7E-3	.0380	-.0237	-.0342	-.0071
$\sigma$	.0234	.0236	8.1E-3	.0816	.0265	
r	.9972	.9974	.9997	.9980	.9967	.9960

### 3.1.1 ESTIMACIÓN DEL TIEMPO DE VIDA ÚTIL PROBABLE DE LAS PÓLVORAS.

Como ya hemos comentado, las pólvoras son materiales intrínsecamente inestables, que se descomponen espontáneamente, con desprendimiento de calor.

Uno de los objetivos de este trabajo, ha sido estimar el tiempo de vida útil probable, durante el cual, las características del material no sufran variaciones apreciables, o por lo menos, que las que sufra, no lo hagan inútil para el fin al que esta destinado.

Para hacer la estimación de tiempos de vida útil, se calcularon previamente los valores de  $t_0$  de cada una de las muestras, a todas las temperaturas a las que se han realizado las isoterms, empleando el ajuste medio a todas las temperaturas. Los resultados obtenidos, recogidos en la tabla 3.16, se han ajustado a la ecuación de BERTHELOT (29,66), la cual establece una dependencia lineal entre el logaritmo de la constante de reacción y la temperatura

$$\ln K = aT + b \quad [3.V]$$

K: Constante de reacción.  
T: Temperatura  
a y b: Parámetros de ajuste

La elección de esta ecuación, se ha hecho atendiendo a dos razones fundamentales:

- (1).- Los datos que se obtienen en este tipo de trabajos se ajustan muy bien a ella (29,66).
- (2).- Los resultados de este ajuste, extrapolados a temperaturas ambientes, son mas reales, que los obtenidos utilizando la ecuación de ARRHENIUS.

Para poder determinar tiempos de vida útil, hay que transformar la ecuación [3.V]. Teniendo en cuenta que:

$$K = c/t \quad [3.VI]$$

y sustituyendo esta última en [3.V] tendremos que:

$$\ln (c/t) = aT + b \quad [3.VII]$$

$$-\ln t = aT + d \quad [3.VIII]$$

$$\text{siendo: } d = (b - \ln c)$$

Sustituyendo en la ecuación [3.VIII],  $t$ , por cada uno de los valores obtenidos para  $t_0$ , según la relación [3.IV], a cada temperatura de trabajo, se pueden obtener tiempos de vida útil. Sin embargo, el método más usual para esta determinación, se basa en calcular previamente el coeficiente de temperatura  $A_T$ , operando tal y como se indica a continuación.

A partir de la ecuación [3.VIII], conocidos los tiempos a los cuales se produce el mismo grado de descomposición, a dos temperaturas distintas  $T_1(t_1)$  y  $T_2(t_2)$ , tendremos:

$$\begin{aligned} -\ln t_1 &= aT_1 + d ; t_1 = e^{-(aT_1 + d)} \\ -\ln t_2 &= aT_2 + d ; t_2 = e^{-(aT_2 + d)} \end{aligned}$$

La relación entre  $t_1$  y  $t_2$  será:

$$t_1/t_2 = e^{a(T_2 - T_1)}$$

Multiplicando y dividiendo por 10 el exponente:

$$t_1/t_2 = A_T^{(T_2 - T_1)/10} ; A_T = e^{10a} \quad [3.IX]$$

Donde  $A_T$  es el coeficiente de temperatura, que se interpreta como la relación existente entre los tiempos que tarda en producirse el mismo efecto, a dos temperaturas que se diferencian diez grados. La ecuación (3.IX) es la que normalmente se emplea para extrapolar tiempos de vida útil a temperatura ambiente, conocido  $A_T$ .

En nuestro estudio, hemos determinado tiempos de vida útil para las muestras M7 a M14 empleando la ecuación [3.VIII], sustituyendo  $t$  por el valor  $t_0$  obtenido de [3.IV]. Estos valores se encuentran recogidos en la tabla 3.16.

TABLA 3.16

Valores del tiempo al que empieza a detectarse la descomposición,  $t_0$  (minutos), obtenidos para todas muestras estudiadas a cada temperatura, según la relación [3.IV].

1. - Muestra M1

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C
M1	1.0690	2.0311	3.5277	6.2002	11.0107

2. - Muestras M2 a M6.

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
M2	.2175	.3625	.5800	.7975	1.4500	2.1750	3.6250
M3	.2704	.4503	.7317	1.3508	2.0261	3.3769	6.7538
M4	.4766	.6672	1.0485	1.6204	2.8595	4.7659	7.6255
M5	.3329	.5548	.7629	1.1790	2.0805	3.4675	5.5480
M6	.4208	.6733	1.0099	1.5990	2.5247	4.2079	6.7326

En el caso de la muestra M2, esta determinación se ha realizado con el ajuste polinómico a todas las temperaturas, ya que el término independiente del ajuste presentado en el apartado 2 de la tabla 3.15, es negativo.

3. - Muestras M7 a M9.

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C
M7	1.9915	3.1295	5.1210	7.9660	14.7941
M8	1.1220	1.6830	2.8050	4.7685	7.8540
M9	1.1333	2.1142	3.1713	5.2854	8.8091

En el caso de la muestra M9 el valor de  $t_0$  se ha determinado de los ajustes 185(II) y 180(II).

4. - Muestra M10

	165°C	160°C	155°C	150°C	145°C
M10	1.0681	1.6785	2.7466	4.5776	6.8664

5. - Muestras M11 y M12.

	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
M11	2.6204	3.9305	5.2407	10.9181	17.4690
M12	1.9320	3.4347	5.5814	11.5922	19.3203

6. - Muestras M13 y M14

	170°C	165°C	160°C	155°C	150°C
M13	2.3402	3.8029	6.1431	9.9460	16.0892
M14	.5185	.9333	1.2444	2.5925	4.1480

En el caso de la muestra M13 el valor de  $t_0$  se ha determinado a partir de los ajustes 165(II) 160(II) y 155(II).

En el caso de la muestra M14, esta determinación se ha realizado con el ajuste polinómico a todas las temperaturas, ya que el término independiente del ajuste presentado en el apartado 14 de la tabla 3.15, es negativo.

Por otra parte, el tiempo de vida útil de estos materiales, está relacionado con su estabilidad química. La estabilización de las pólvoras, tal y como se ha indicado en la introducción de esta memoria, se consigue adicionando a la Nitrocelulosa diferentes compuestos (Difenilamina, Etilcentralita etc), cuya misión ya vimos que era la de inhibir la descomposición autocatalítica de los ésteres nítricos y en particular de la Nitrocelulosa.

La estabilización de una pólvora, puede seguirse a partir del estudio comparativo de los diagramas DSC, registrados en condiciones isoterma, de muestras de Nitrocelulosa o mezclas de Nitrocelulosa-Nitroglicerina (materiales de partida en la fabricación de las pólvoras) y pólvoras terminadas. A partir de dichos diagramas, se han obtenido las representaciones de  $\alpha$  vs la relación  $t/t_{max}$ , que aparecen recogidas en las figuras 3.29 a 3.42.

A la vista de dichas figuras, se puede observar, que los valores de  $\alpha$  para cada muestra y a una relación de tiempos determinada, son practicamente iguales, con excepción de las muestras M9 y M13

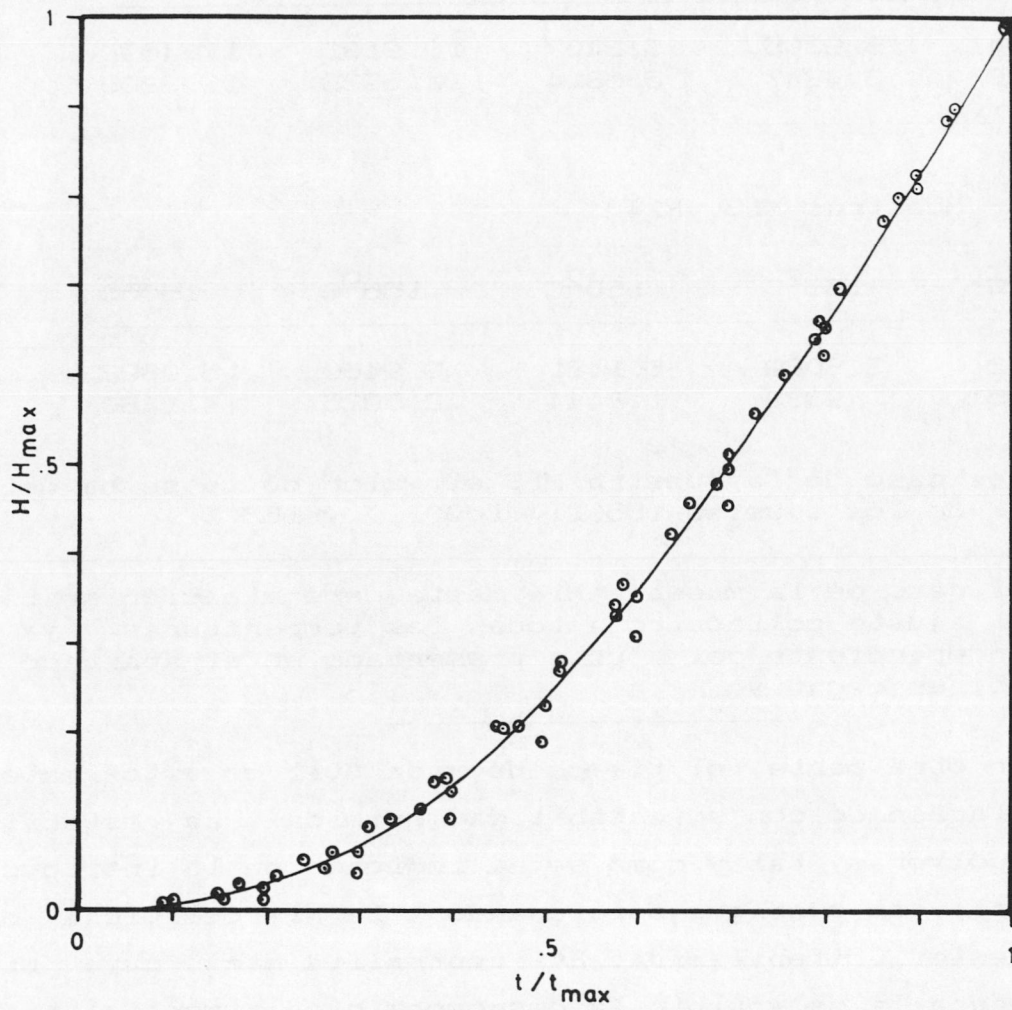


Figura 3.30: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M1

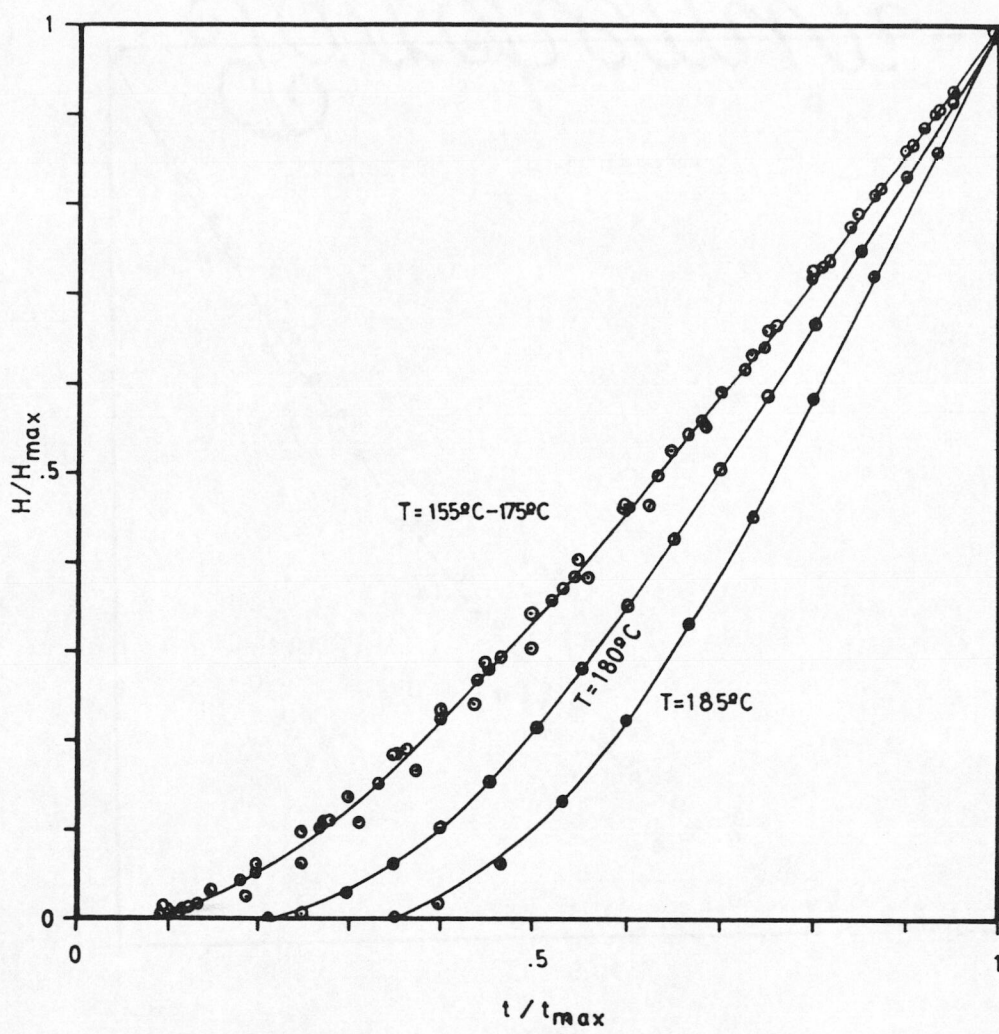


Figura 3.31: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M2



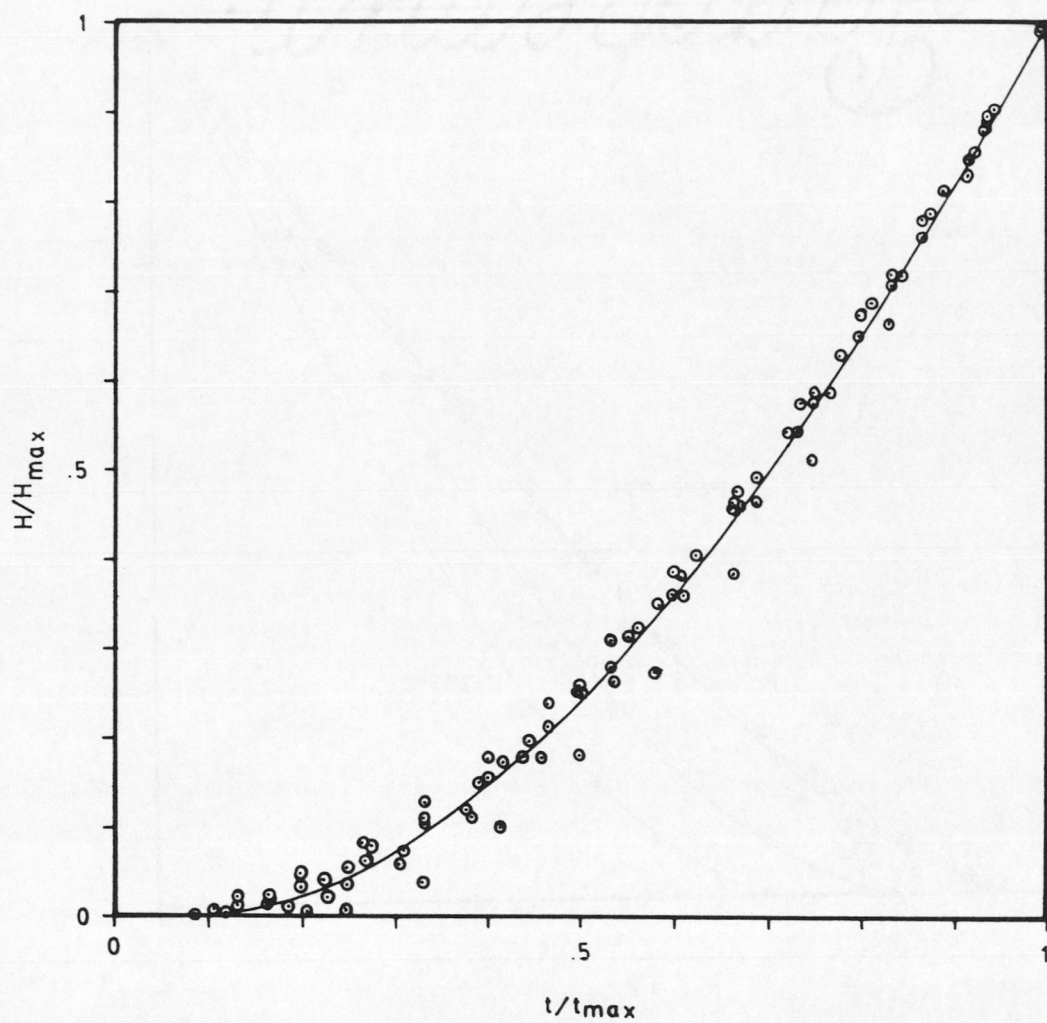


Figura 3.32: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\max}$  para la muestra M3

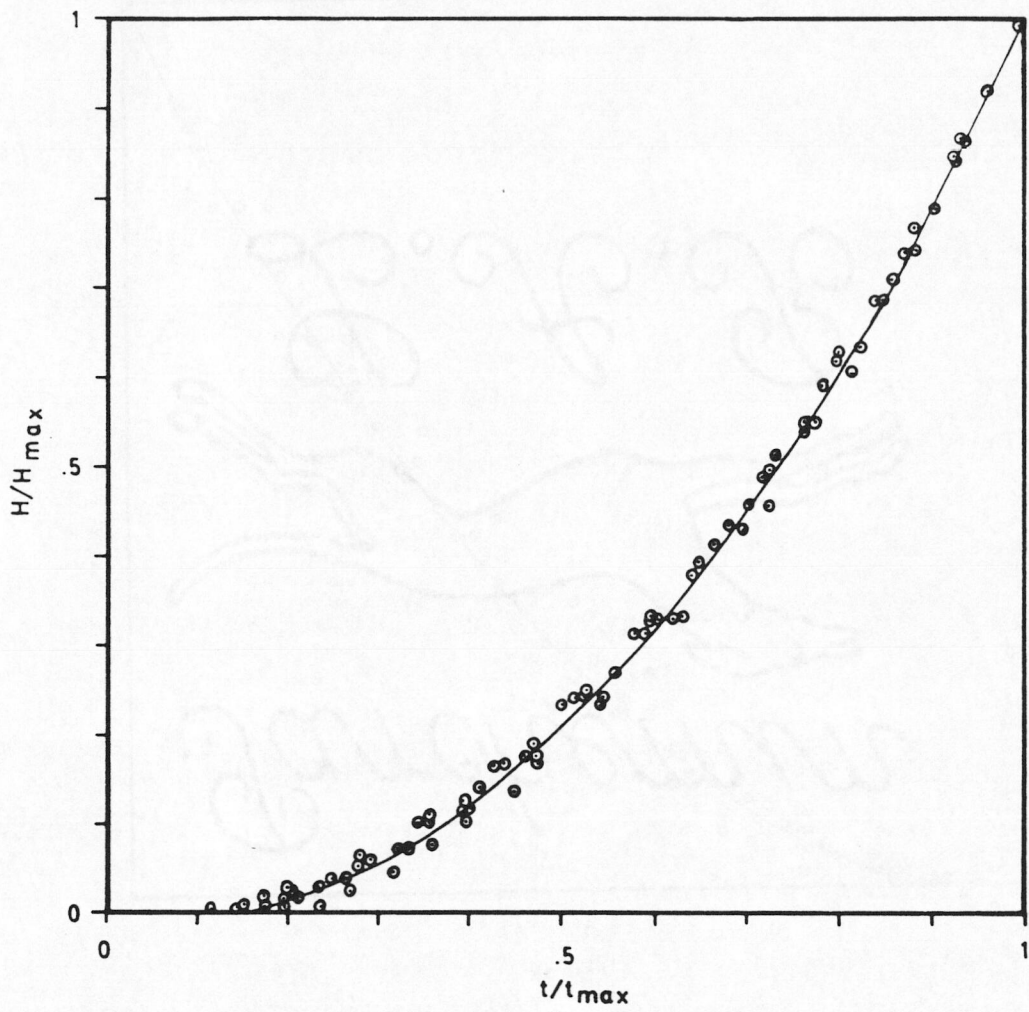


Figura 3.33: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M4

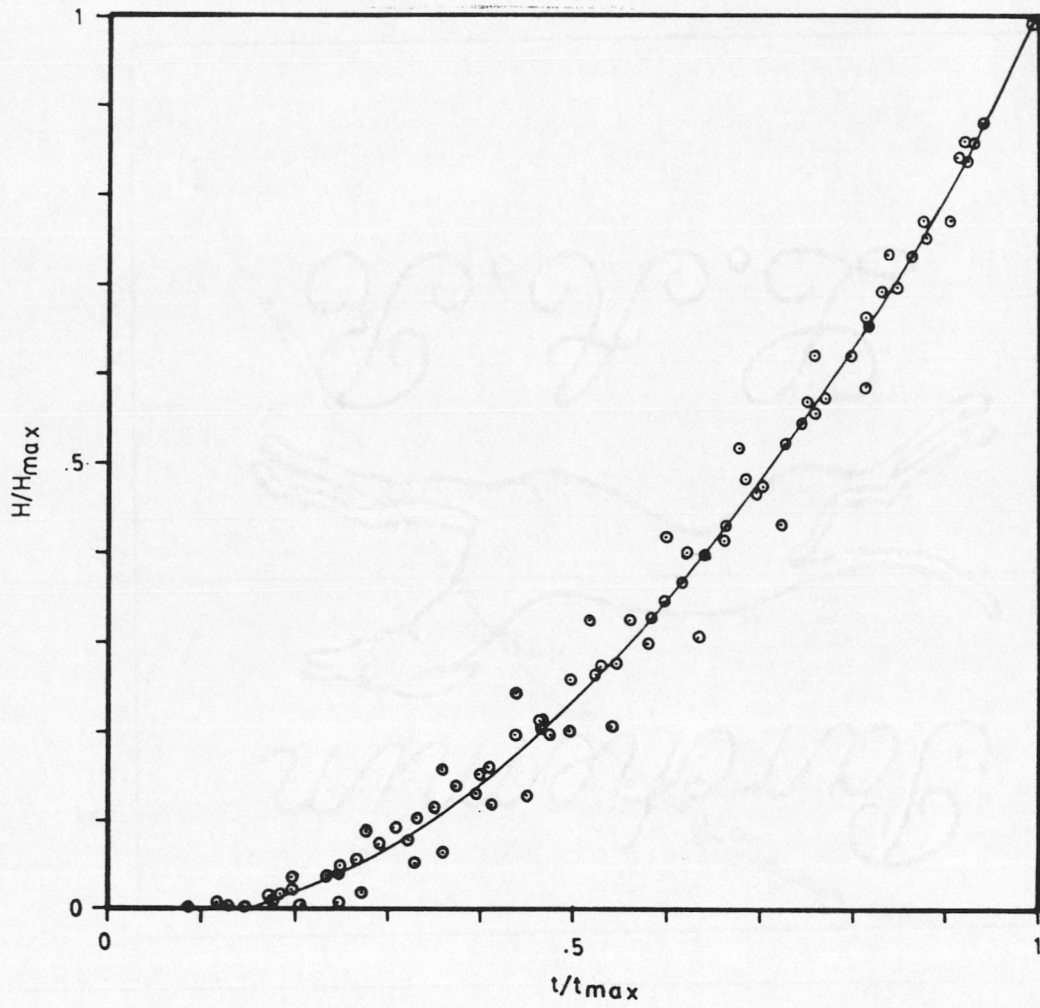


Figura 3.34: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M5

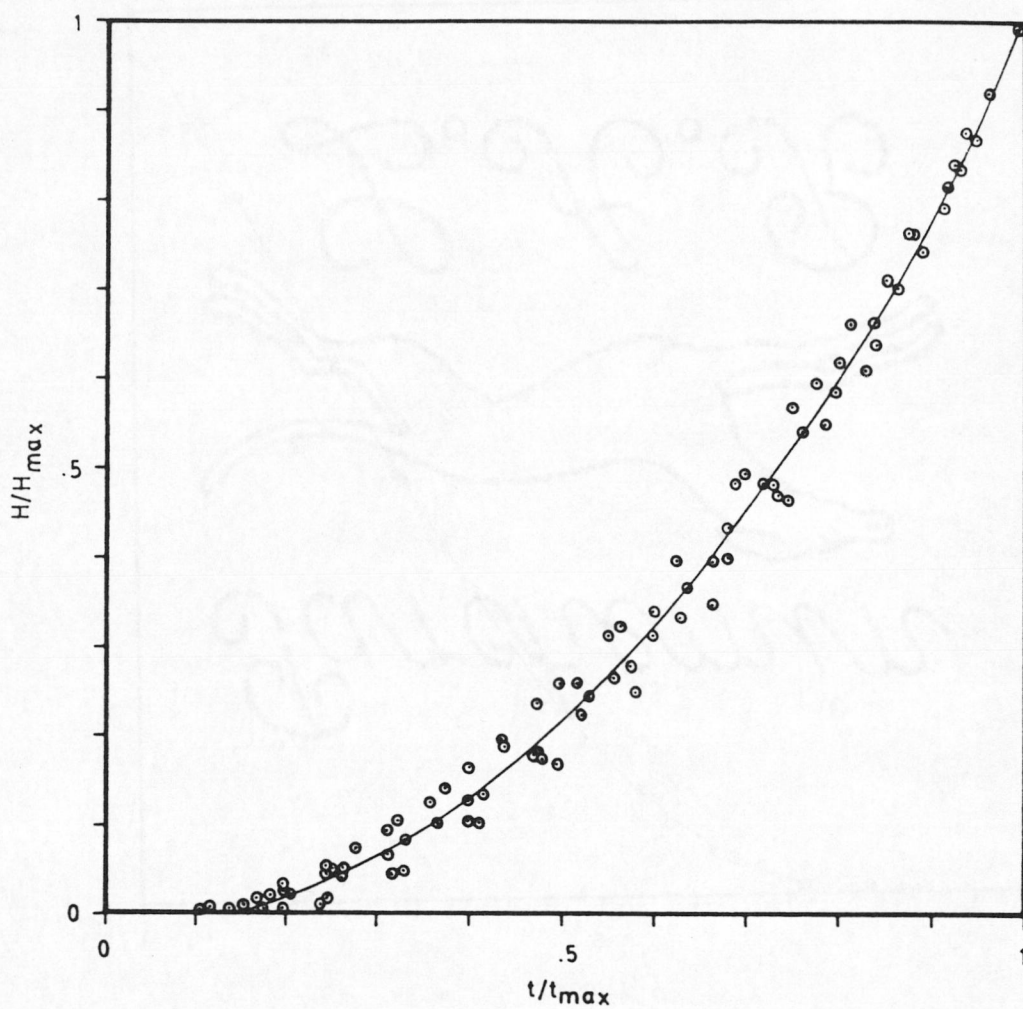


Figura 3.35: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\max}$  para la muestra M6

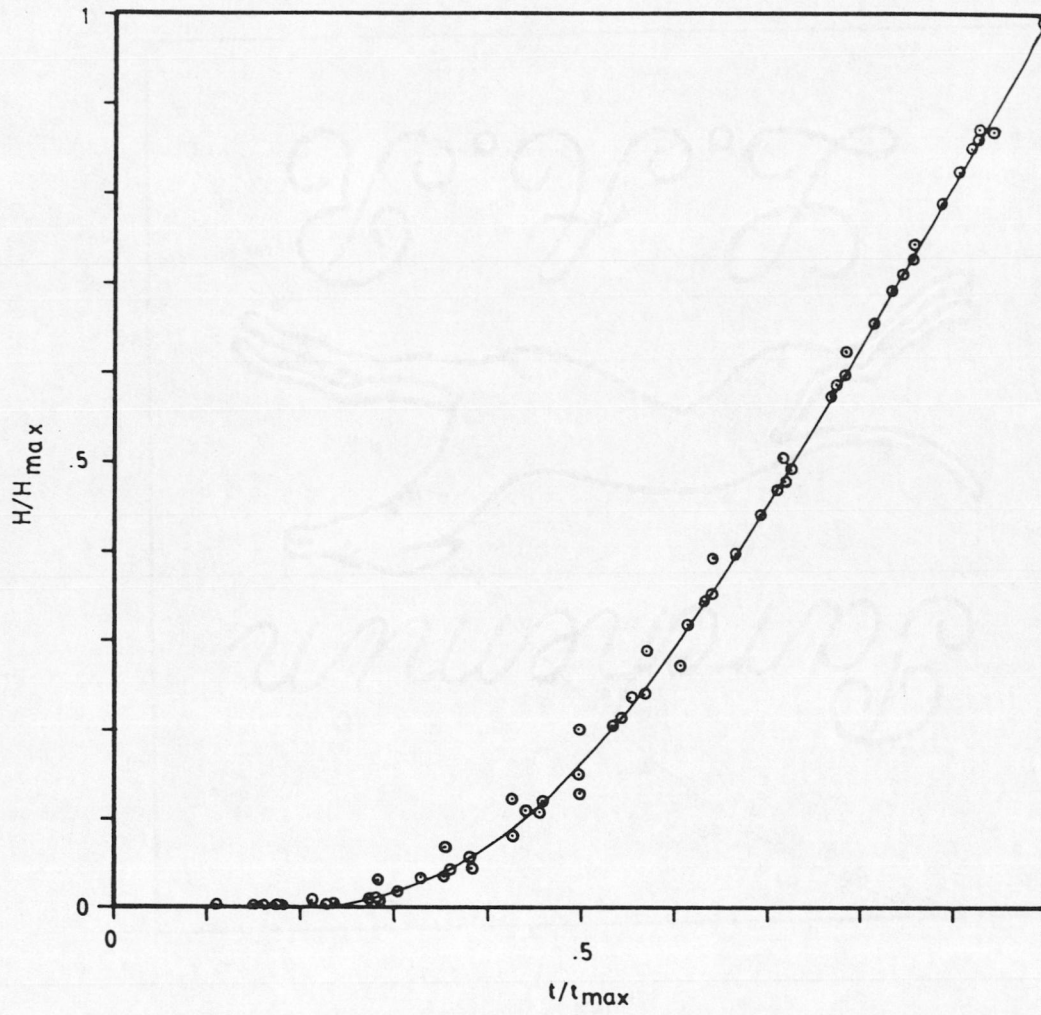


Figura 3.36: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M7

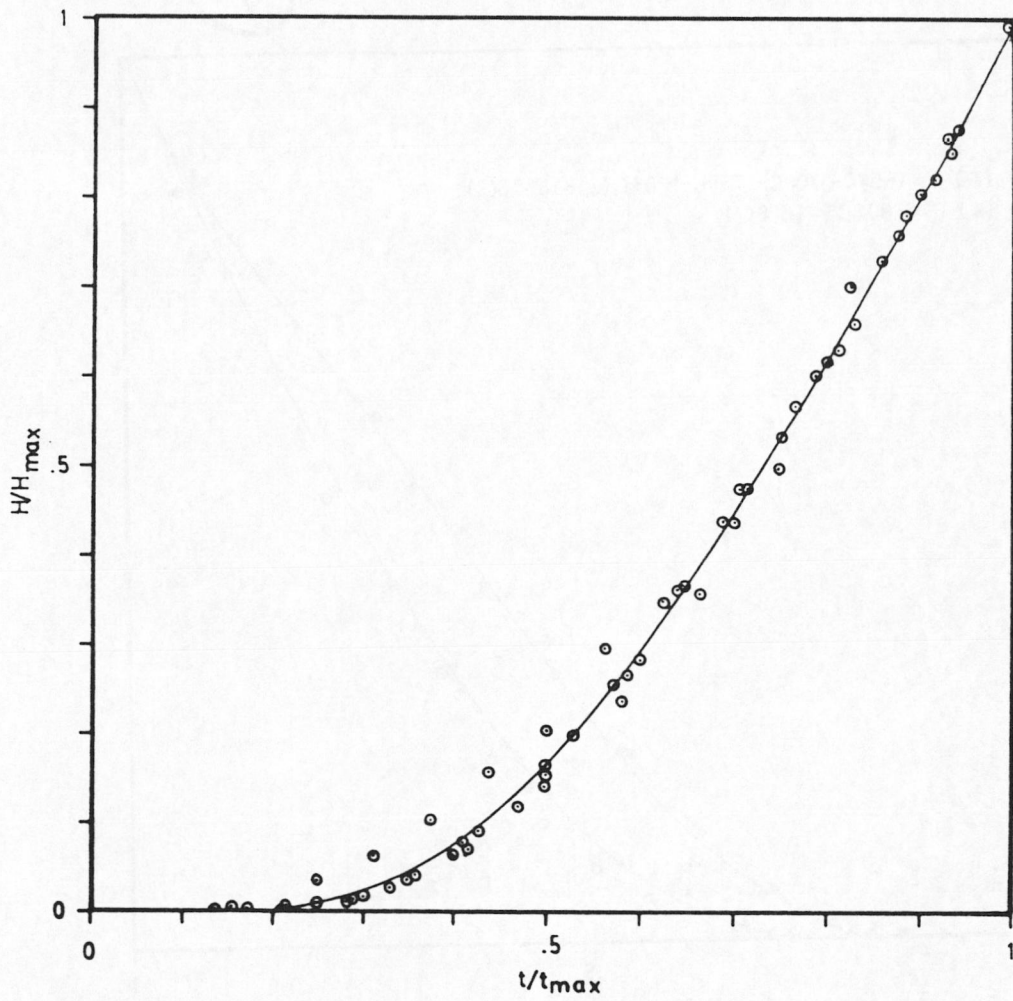


Figura 3.37: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M8

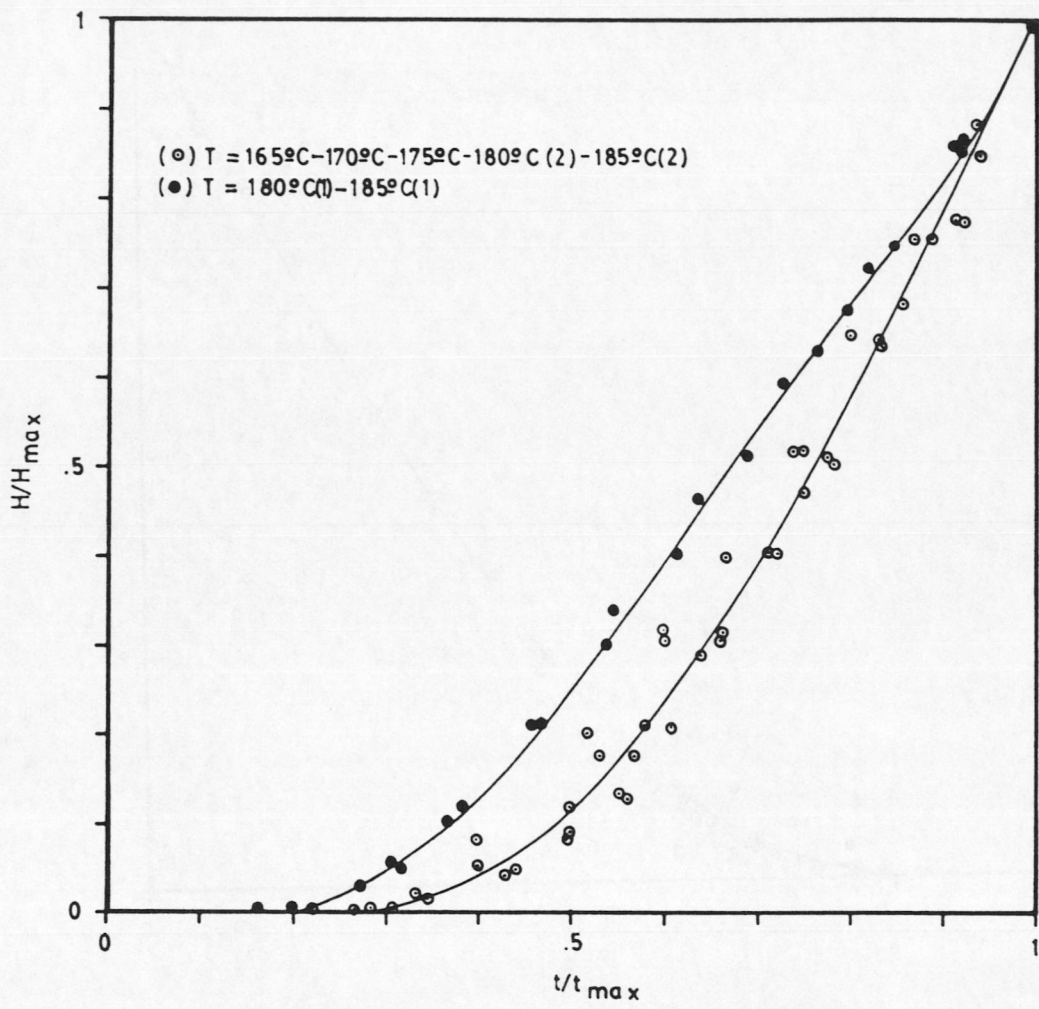


Figura 3.38: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M9

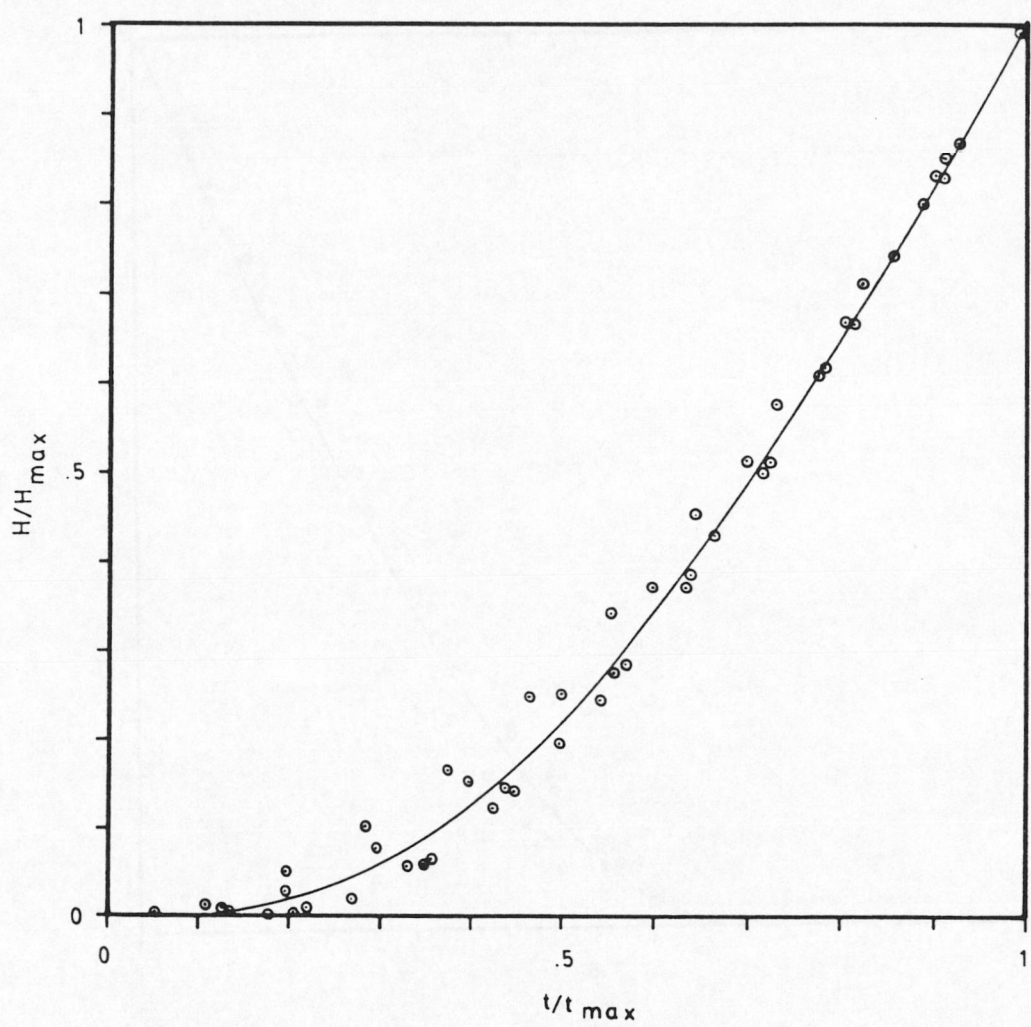


Figura 3.39: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M10



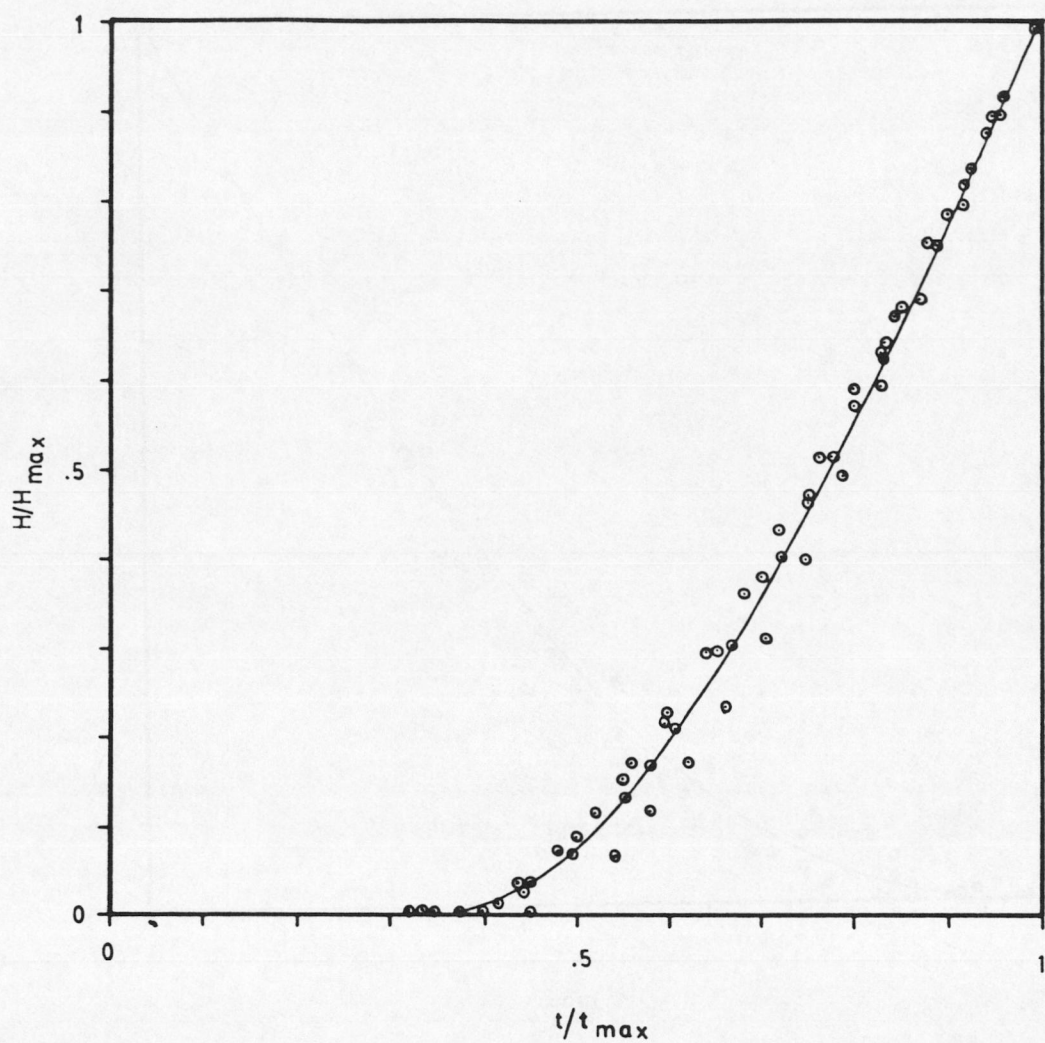


Figura 3.40: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M11

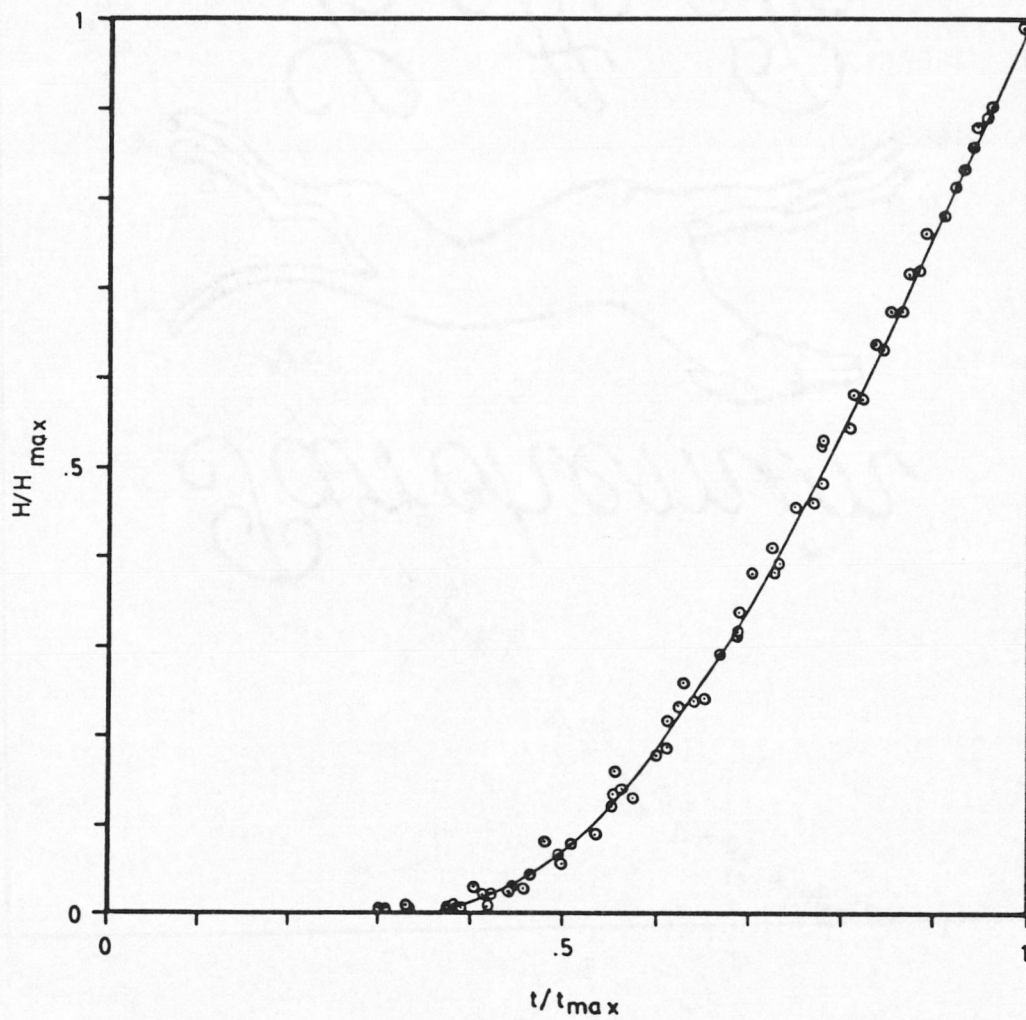


Figura 3.41: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M12

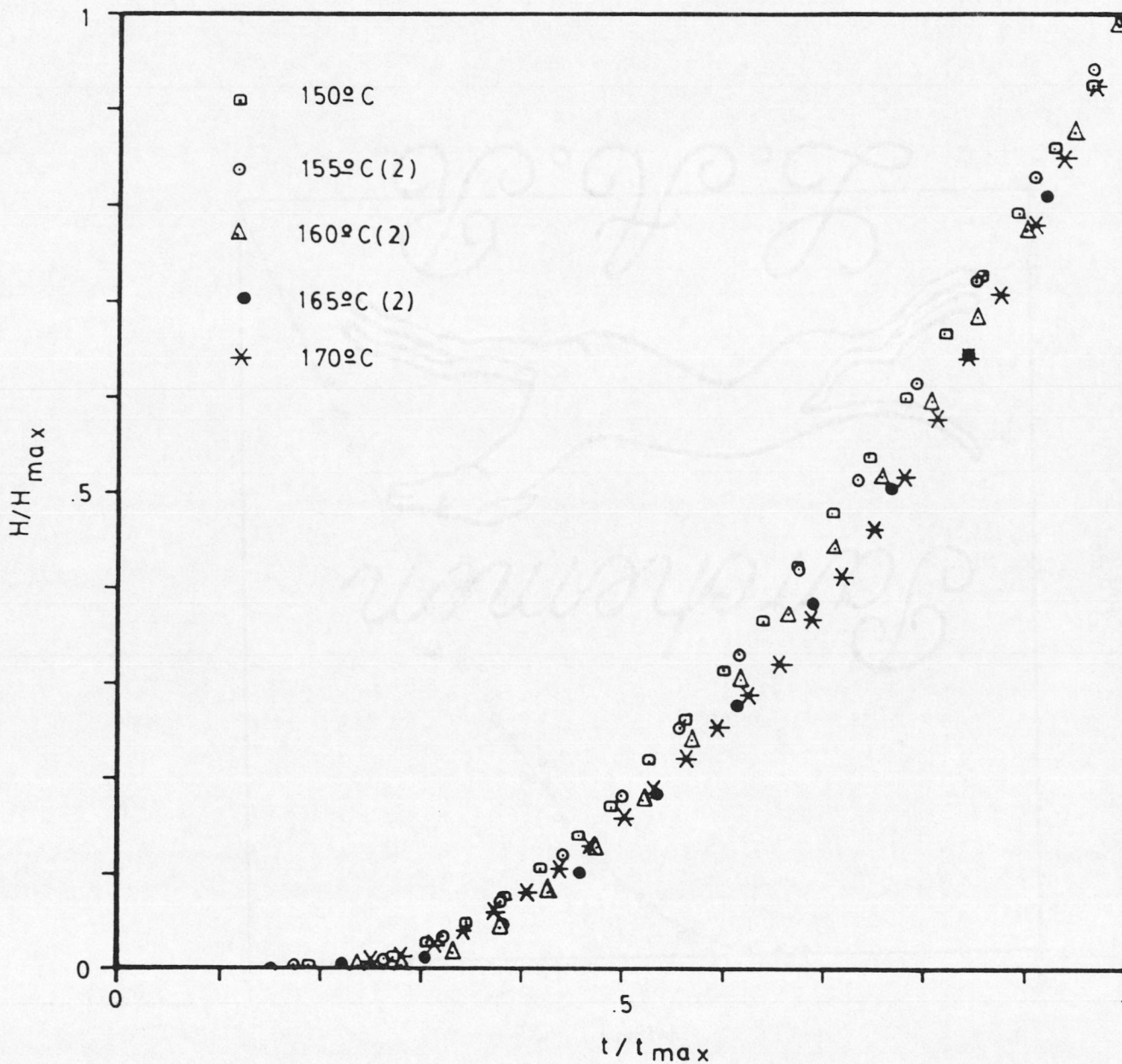


Figura 3.42: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M13

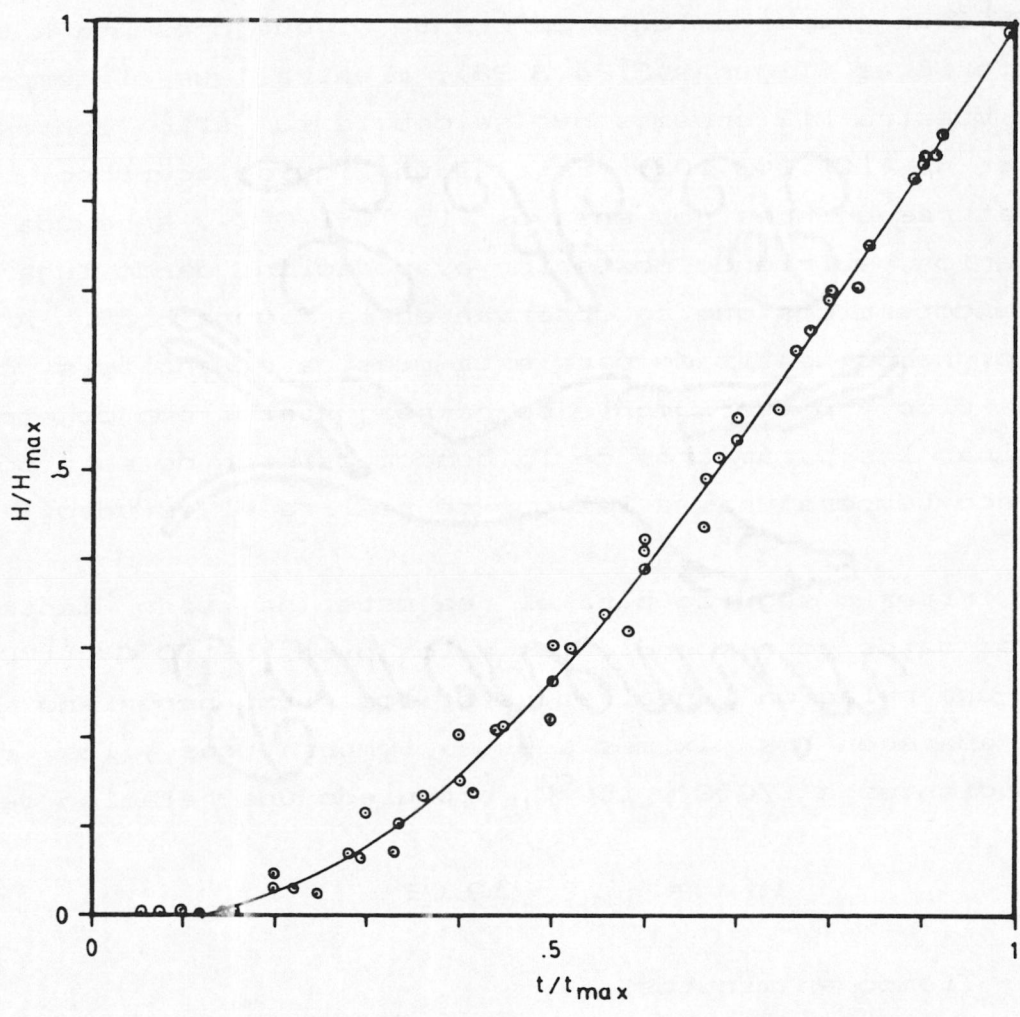


Figura 3.43: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{max}$  para la muestra M14

El anómalo comportamiento de la muestra M9, ha sido justificado previamente (100) debiéndose a la presencia de Etilcentralita en la composición de la misma, lo que le hace presentar a 180°C y a 185°C un comportamiento diferente al que presenta a temperaturas inferiores (figuras 3.24,3.38), mientras que el comportamiento de la muestra M13 creemos que se debe a su alto contenido en Nitroglicerina (101,102,103). Esta es un líquido aceitoso, que a las temperaturas de nuestros ensayos (150°C-170°C), se exuda en parte al exterior, sufriendo posterior evaporación, dando lugar a los efectos endotérmicos que se observan en la figura 3.28. A la vista de ello, hemos realizado para esta muestra el análisis completo de cada pico y posteriormente se ha reajustado, con objeto de poder determinar los parámetros de la descomposición de esta pólvora, a las cinco temperaturas a las que se realiza el estudio.

El criterio seguido para el reajuste, ha sido mantener constantes los datos correspondientes a los picos a 150°C y 170°C, y establecer una relación lineal entre el logaritmo neperiano del tiempo a que aparecen los máximos a estas temperaturas y los tiempos correspondientes a 170°C y 150°C, obteniendo una relación de la forma:

$$\ln t = -.1T + 19.08$$

t: Tiempo en minutos.

T: Temperatura en °C

Con esta línea, interpolamos tiempos a las temperaturas intermedias:

T = 155°C	t = 35 minutos
T = 160°C	t = 21 minutos
T = 165°C	t = 13 minutos

Con estos tiempos, se hace un nuevo análisis de la parte correspondiente del termograma. En la tabla 3.13, se distinguen con (1) los datos correspondientes al termograma completo, y con (2), los datos tomados para el ajuste mencionado anteriormente.

3.2.1. -ANÁLISIS COMPARADO DE LOS MATERIALES TERMINADOS  
CON LOS DE PARTIDA.

Si comparamos adecuadamente las representaciones recogidas en las figuras 3.30 a 3.43, podemos obtener información acerca del efecto de los diferentes estabilizantes sobre el material terminado. Para ello, cada una de las representaciones recogidas en las citadas figuras, se ha ajustado a un polinomio de la forma:

$$\alpha = ax^5 + bx^4 + cx^3 + dx^2 + ex + f \quad [3.X]$$

donde  $x = t/t_{max}$ .

Este ajuste, es el que mejor describe la evolución de  $\alpha$  respecto a la relación  $t/t_{max}$ .

TABLA 3.17.

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.

(1).- Muestra 1

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	Todas T
a	.3254	.1798	.4744	.6764	-.5307	.4703
b	-1.9216	-1.2268	-1.9118	-2.3652	.7803	-1.9660
c	2.7787	1.5710	2.1256	2.4613	-.4263	2.2849
d	-.1754	.5028	.2472	.1208	1.3043	.1706
e	-6.68E-3	-2.67E-2	6.56E-2	.1082	-.1288	4.09E-2
f	-2.56E-5	-5.21E-5	-1.05E-3	-1.35E-3	5.13E-4	-6.73E-4
$\sigma$	.2E-3	.2E-3	.5E-3	.5E-3	1.8E-3	
r	1	1	1	1	1	

(2).- Muestra 2.

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	1.4611	3.5900	6.2E-3	-.9142	-.5638	-.2255	-.7002	-.3838
b	-6.9187	-10.1253	.2927	2.8952	1.8536	1.0955	2.3630	1.4370
c	9.7988	9.3221	-1.4236	-3.8142	-2.7766	-2.3140	-3.4940	-2.5100
d	-3.7371	-1.8551	2.3871	3.0291	2.6000	2.6401	3.0729	2.6446
f	-2.7E-3	9.2E-4	8.3E-4	-1.6E-4	2.9E-4	5.3E-4	1.5E-3	6.9E-4
$\sigma$	3.4E-3	2.2E-3	1.6E-3	.6E-3	.4E-3	.7E-3	.7E-3	
r	1	1	1	1	1	1	1	

TABLA 3.17.

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(3). - Muestra 3.

	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C	Todas T
a	1. 6880	1. 1625	. 3643	-. 5116	-1. 0247	-. 6740	-1. 1597	-. 1421
b	-4. 8038	-3. 1593	-1. 4027	1. 3594	2. 0646	1. 5496	2. 5547	. 0697
c	4. 7652	2. 4740	1. 5062	-1. 5277	-1. 5532	-1. 3639	-2. 0909	-. 0287
d	-. 5952	. 6550	. 6484	1. 8469	1. 6216	1. 6069	1. 7310	1. 2250
e	-. 0536	-. 1319	-. 1164	-. 1673	-. 1090	-. 1188	-. 0353	-. 1240
f	1. 8E-3	1. 2E-3	3. 4E-4	4. 8E-4	-1. 2E-5	3. 2E-4	-3. 4E-4	8. 1E-4
$\sigma$	4. 2E-3	1. 6E-3	9. 6E-3	. 5E-3	1. 4E-3	. 3E-3	. 4E-3	
r	. 9999	1	. 9997	1	1	1	1	

(4). - Muestra 4.

	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C	Todas T
a	2. 5638	. 9259	2. 2493	1. 2602	. 8324	-. 5649	-1. 3964	. 8117
b	-7. 0431	-1. 4205	-5. 2599	-2. 2382	-2. 3587	1. 3248	3. 1681	-1. 8466
c	6. 5415	. 2344	-4. 4726	1. 1340	-2. 3064	-. 9277	-2. 0574	1. 4842
d	-1. 0693	1. 4874	-. 4271	. 9886	. 2782	1. 2480	1. 3963	. 6603
e	8. 0E-3	-. 2297	-3. 5343	-. 1456	-. 0581	-. 0796	-. 1107	-. 1100
f	1. 3E-3	3. 5E-3	1. 3E-3	2. 0E-3	7. 7E-4	-1. 4E-4	3. 8E-4	1. 7E-4
$\sigma$	2. 7E-3	3. 2E-3	2. 3E-3	1. 1E-3	. 9E-3	1. 0E-3	. 6E-3	
r	1	. 9997	1	1	1	1	1	

(5). - Muestra 5.

	185 <sup>o</sup> C	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C	Todas T
a	2. 1205	. 2832	1. 7467	-. 7814	. 0842	. 9686	2. 3338	. 9262
b	-6. 0320	. 0305	-4. 0044	2. 9772	. 6957	-1. 3027	-5. 4616	-1. 6889
c	5. 7308	-1. 1034	3. 5975	-3. 5803	-1. 5682	-. 5419	4. 3773	. 7217
d	-. 7899	2. 0436	-. 3023	2. 6921	2. 0138	2. 0622	-. 2744	1. 2051
e	-. 0298	-. 2570	-3. 7836	-. 3071	-. 2272	-. 1870	. 0258	-. 1654
f	2. 1E-3	3. 7E-3	1. 3E-3	3. 3E-3	2. 4E-3	1. 4E-3	-7. 1E-3	2. 2E-3
$\sigma$	3. 5E-3	1. 9E-3	1. 8E-3	2. 1E-3	1. 3E-3	. 0171	1. 5E-3	
r	. 9999	1	1	1	1	. 9999	1	

TABLA 3.17.

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(6).- Muestra 6.

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	1.6441	.2703	1.7639	1.3242	1.7518	.8284	1.2701	1.2559
b	-4.5629	.1358	-3.8177	-2.1709	-3.3917	-.7988	-2.0824	-2.2969
c	4.2863	-1.2138	3.2191	1.1453	2.1989	-.4066	.5434	1.2516
d	-.2920	2.0445	-.1064	.8007	.5008	1.4820	1.4015	.9125
e	-.0755	-.2393	-.0589	-.0992	-.0607	-.1054	-.1340	-.1238
f	2.5E-3	2.5E-3	1.5E-3	8.6E-4	1.3E-3	-2.0E-3	7.4E-4	1.5E-3
$\sigma$	3.1E-3	1.4E-3	2.0E-3	2.0E-3	1.1E-3	.9E-3	1.4E-3	
r	1	1	1	1	1	1	1	

(7).- Muestra 7.

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	Todas T
a	1.8523	2.5774	2.3763	3.0732	3.2862	2.5824
b	-5.9729	-8.5550	-8.7036	-10.1564	-10.3781	-8.6430
c	6.2632	9.5519	10.3909	11.3306	11.0912	9.6472
d	-1.2279	-2.8239	-3.4334	-3.5925	-3.2905	-2.8534
e	.0857	.2495	.3668	.3448	.2914	.2650
f	-4.2E-4	-5.7E-5	-1.0E-3	-2.1E-4	-2.1E-4	-5.7E-4
$\sigma$	.9E-4	.6E-4	.0143	1.3E-3	1.1E-3	
r	1	1	.9991	1	1	

(8).- Muestra 8.

	185°C	180°C	175°C	170°C	165°C	Todas T
a	.5872	.7494	1.9778	3.1132	3.0656	1.8568
b	-1.3958	-3.7117	-7.0007	-10.5145	-9.6960	-6.3038
c	1.1330	5.3964	8.1996	11.7426	10.3659	7.1533
d	.7712	-1.5685	-2.3769	-3.7136	-2.9854	-1.86653
e	-.0997	.1345	.2001	.3653	.2502	.1581
f	-2.7E-4	-4.6E-4	-1.2E-4	-1.1E-3	-9.8E-5	-5.5E-4
$\sigma$	8.6E-3	1.1E-3	.0E-3	9.5E-3	.7E-3	
r	.9996	1	1	.9996	1	



TABLA 3.17.

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(9). - Muestra 9.

	185 <sup>o</sup> C(2)	180 <sup>o</sup> C(2)	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	Todas T	185 <sup>o</sup> C(1)	180 <sup>o</sup> C(1)
a	5.0375	3.6295	1.7241	3.9193	-1.3882	1.4080	2.9175	4.7546
b	-13.9276	11.1305	-7.8576	-12.9953	1.7601	-6.1689	-7.3565	-11.8317
c	14.0737	12.3288	11.2570	14.3723	.1032	-6.1689	5.7253	9.1551
d	-4.6550	-4.2644	-4.7213	-4.7883	.6484	-3.0763	-.1758	-1.0251
e	.4644	.4340	.5879	.4903	-.1217	.3421	-.1094	-.0517
f	-3.1E-3	-3.1E-3	-3.4E-3	-2.4E-3	9.4E-4	1.5E-3	6.5E-4	4.0E-3
$\sigma$	.0169	.0112	.0101	.0123	.0119		3.1E-3	4.3E-3
r	.9983	.9993	.9995	.9993	.9994		.9999	.9999

(10). - Muestra 10.

	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C	150 <sup>o</sup> C	145 <sup>o</sup> C	Todas T
a	1.0740	1.3176	1.1652	-.3406	-1.2108	.7289
b	-3.6617	-4.4109	-3.9508	.3488	2.7977	-2.7363
c	3.7912	4.7277	4.0660	-.1675	-2.4258	3.0453
d	-.0769	-.6081	-.3464	1.2607	1.8699	-.0489
e	-.1265	-.0261	-.0340	-.1016	-.0305	.0109
f	4.7E-5	1.0E-4	2.3E-4	-1.7E-4	-1.3E-3	5.8E-5
$\sigma$	.8E-3	.7E-3	.9E-3	.7E-3	1.3E-3	
r	1	1	1	1	1	

(11). - Muestra 11.

	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	145 <sup>o</sup> C	Todas T
a	-1.1405	-.3098	-4.2213	1.6021	1.6560	-.3139
b	-.8163	-2.5800	6.9261	-7.4487	-7.2511	-2.7191
c	5.2058	6.4534	-.9254	10.4034	10.0381	6.7337
d	-2.5743	-2.9268	-.9965	-4.0039	-3.8700	-3.0837
e	.3270	.3645	.2145	.4507	.4318	.3851
f	-5.5E-3	-6.2E-3	-5.1E-3	-6.8E-3	-6.3E-3	-6.4E-3
$\sigma$	6.5E-3	6.5E-3	4.9E-3	4.5E-3	4.1E-3	
r	.9998	.9998	.9999	.9999	.9999	

TABLA 3.17.

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(12). - Muestra 12.

	175°C	170°C	165°C	160°C	145°C	Todas T
a	-1.1290	-.5351	-2.2155	.0328	-.8665	-1.2019
b	-1.0034	-2.1451	2.3241	-2.7194	-.4079	-.1414
c	5.4533	6.2198	2.3794	5.6157	4.0019	4.2259
d	-2.6309	-2.9026	-1.7379	-2.2086	-1.9742	-2.1566
e	.3102	.3650	.2514	.2412	.2475	.2746
f	-4.7E-3	-6.1E-3	-4.7E-3	3.4E-3	-4.1E-3	-4.6E-3
$\sigma$	5.4E-3	5.6E-3	3.5E-3	2.3E-3	2.6E-3	
r	1	1	1	.9999	.9999	

(13). - Muestra 13.

	170°C	165°C(2)	160°C(2)	155°C(2)	150°C	Todas T
a	-.6021	3.7061	6.2969	1.6539	1.4502	2.0627
b	1.8940	-10.0004	-16.5178	-5.3131	-4.7685	-5.7524
c	-1.6487	9.8562	15.2745	5.6403	5.0264	5.6945
d	1.6791	-2.7996	-4.4343	-.9837	-.6661	-1.0021
e	-.3187	.2394	.3825	3.8E-3	-.0417	-9.0E-4
f	1.4E-3	5.9E-5	1.1E-4	4.2E-4	4.4E-4	6.1E-4
$\sigma$	3.8E-3	3.0E-3	1.5E-3	1.8E-3	1.5E-3	
r	1	1	1	1	1	

(continuación)

	165°C(1)	160°C(1)	155°C(1)
a	2.6639	-2.9082	2.1901
b	-6.1485	7.2173	-5.1688
c	4.3574	-6.1964	3.3973
d	.2466	3.3773	.7555
e	-.1148	-.4894	-.1732
f	2.3E-3	1.5E-3	1.3E-3
$\sigma$	4.5E-3	3.1E-3	1.4E-3
r	.9999	1	1

TABLA 3.17.

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(14).- Muestra 14.

	170°C	165°C	160°C	155°C	150°C	Todas T
a	.4477	.2949	.4295	.4955	-1.1081	.3059
b	-1.2793	-.8196	-1.5542	-1.5505	2.8037	-1.0258
c	.4691	.0762	1.4835	1.0400	-3.0217	.5679
d	1.6387	1.6631	.8006	1.1029	2.4673	1.2958
e	-.2761	-.2147	-.1596	-.0880	-.1415	-.1443
f	1.5E-4	2.2E-4	2.0E-4	-2.0E-4	-9.8E-5	5.1E-4
$\sigma$	1.0E-3	.7E-3	.8E-3	.8E-3	1.0E-3	
r	1	1	1	1	1	

Una vez realizados estos ajustes, se procedió a comparar cada una de las representaciones correspondientes a los materiales terminados, con los de sus correspondientes materiales de partida. La comparación se lleva a cabo, determinando para cada valor de  $t/t_{max}$ , la diferencia existente entre el grado de descomposición del material de partida ( $\alpha_n$ ), y la pólvora ( $\alpha_p$ ), y observando como evoluciona ésta en función de la relación  $t/t_{max}$ . Estas diferencias, se pueden visualizar en las figuras 3.44 a 3.46, donde se ha representado en abcisas la relación de tiempos  $t/t_{max}$ , y en ordenadas el valor de D, siendo D:

$$D = 1 - (\alpha_n - \alpha_p)$$

Los valores de D se encuentran recogidos en la tabla 3.18. Todos los gráficos que aparecen en las figuras 3.44 a 3.46, con la excepción de la correspondiente a la muestra M14 (figura 3.46), presentan un mínimo para el valor de D a una relación  $t/t_{max}$  dada. Este mínimo, corresponde a la máxima diferencia de estabilidad entre el material terminado y sus componentes de partida, y aparece a un valor de  $t/t_{max}$ , a partir del cual, se pueden determinar tiempos de vida útil.

TABLA 3.18

Comparación del comportamiento de las diferentes muestras con el material de base usado como patrón, según la expresión:

$$D(n,p) = 1 - (\alpha_n - \alpha_p)$$

$\alpha_n$ : Grado de descomposición del material base ( Nitrocelulosa ó mezcla de Nitrocelulosa/Nitroglicerina ).

$\alpha_p$ : Grado de descomposición de la pólvora en estudio.

n, p: Números de las muestras comparadas. Composición: tabla I

x: Relación de tiempos (  $t/t_{max}$  ).

x	D(1,7)	D(1,8)	D(1,9)	D(2,10)	D(2,11)	D(3,12)	D(3,13)	D(3,14)
.05	.9979	.9979	1	1	1	1	1	1
.10	.9928	.9928	1	.9975	.9941	.9994	.9994	.9994
.15	.9839	.9862	.9902	.9854	.9758	.9903	.9903	.9998
.20	.9729	.9745	.9728	.9696	.9491	.9752	.9752	1.0017
.25	.9581	.9626	.9530	.9524	.9151	.9539	.9602	1.0045
.30	.9450	.9516	.9332	.9356	.8748	.9267	.9490	1.0083
.35	.9347	.9425	.9148	.9205	.8293	.8935	.9397	1.0128
.40	.9278	.9358	.8994	.9082	.7916	.8690	.9325	1.0177
.45	.9246*	.9317	.8877	.8992	.7641	.8487	.9277	1.0226
.50	.9251	.9302*	.8804	.8939	.7453	.8340	.9250	1.0274
.55	.9288	.9311	.8777*	.8925*	.7365*	.8291	.9242*	1.0315
.60	.9351	.9342	.8796	.8948	.7381	.8256*	.9250	1.0367
.65	.9432	.9391	.8859	.9006	.7501	.8327	.9272	1.0371
.70	.9523	.9453	.8959	.9094	.7718	.8471	.9304	1.0371
.75	.9617	.9524	.9092	.9209	.8019	.8680	.9346	1.0357
.80	.9707	.9602	.9249	.9344	.8387	.8938	.9409	1.0323
.85	.9788	.9685	.9420	.9495	.8798	.9229	.9492	1.0269
.90	.9858	.9772	.9598	.9657	.9220	.9515	.9608	1.0194
1.0	1	1	1	1	1	1	1	1

Para ello, a partir de los valores de  $t/t_{max}$ , correspondientes al mínimo de cada una de las curvas (marcados en la tabla 3.18 con un asterisco), se determinó el valor de t, a cada temperatura, utilizando los valores de  $t_{max}$  obtenidos a partir de los diagramas DSC, realizados en condiciones isotérmicas los cuales aparecen recogidos en las tablas 3.1 a 3.14, marcados con un asterisco (\*).

A partir de los valores de  $t/t_{max}$ , se calcularon los valores de t (tiempo en el que la estabilización es máxima), para cada temperatura.

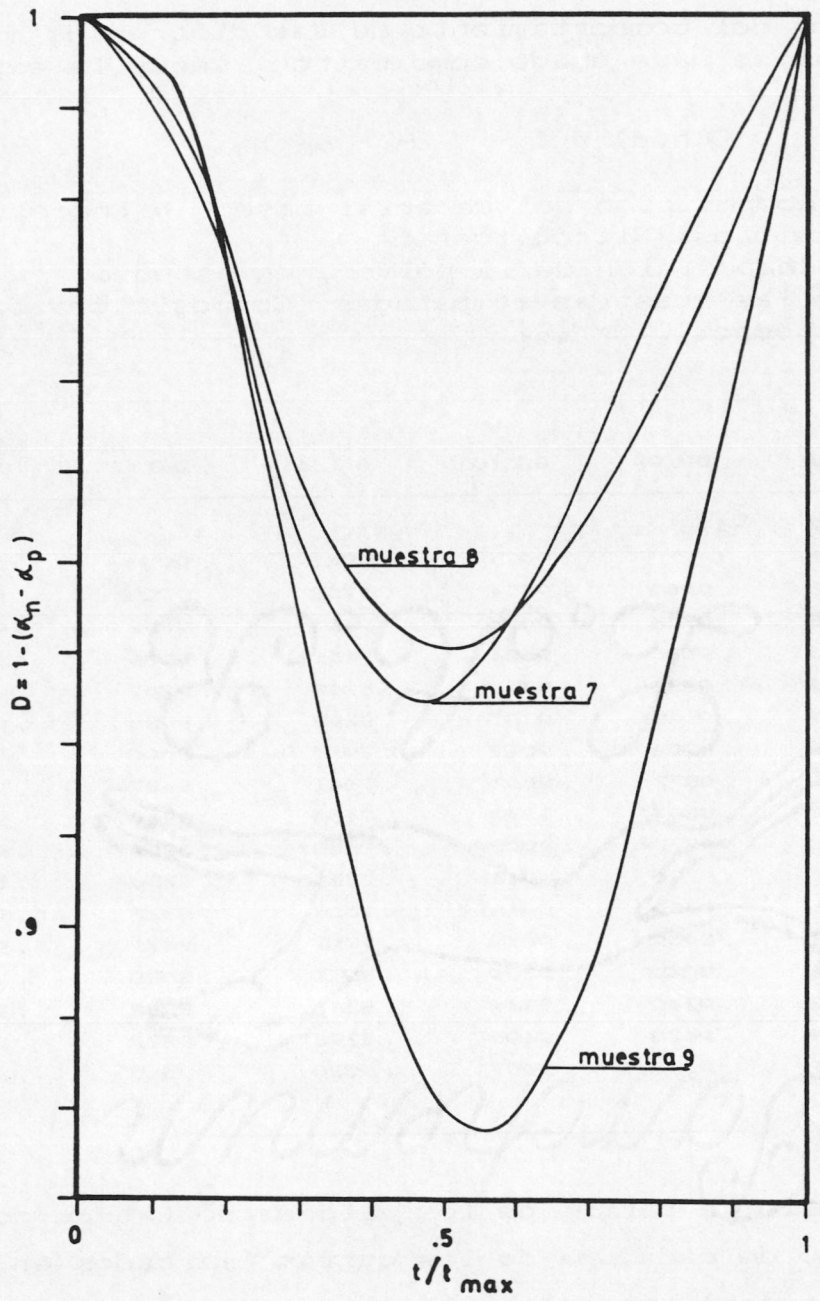


Figura 3.44: Representación de los datos de la tabla 3.18 para las muestras 7, 8 y 9.

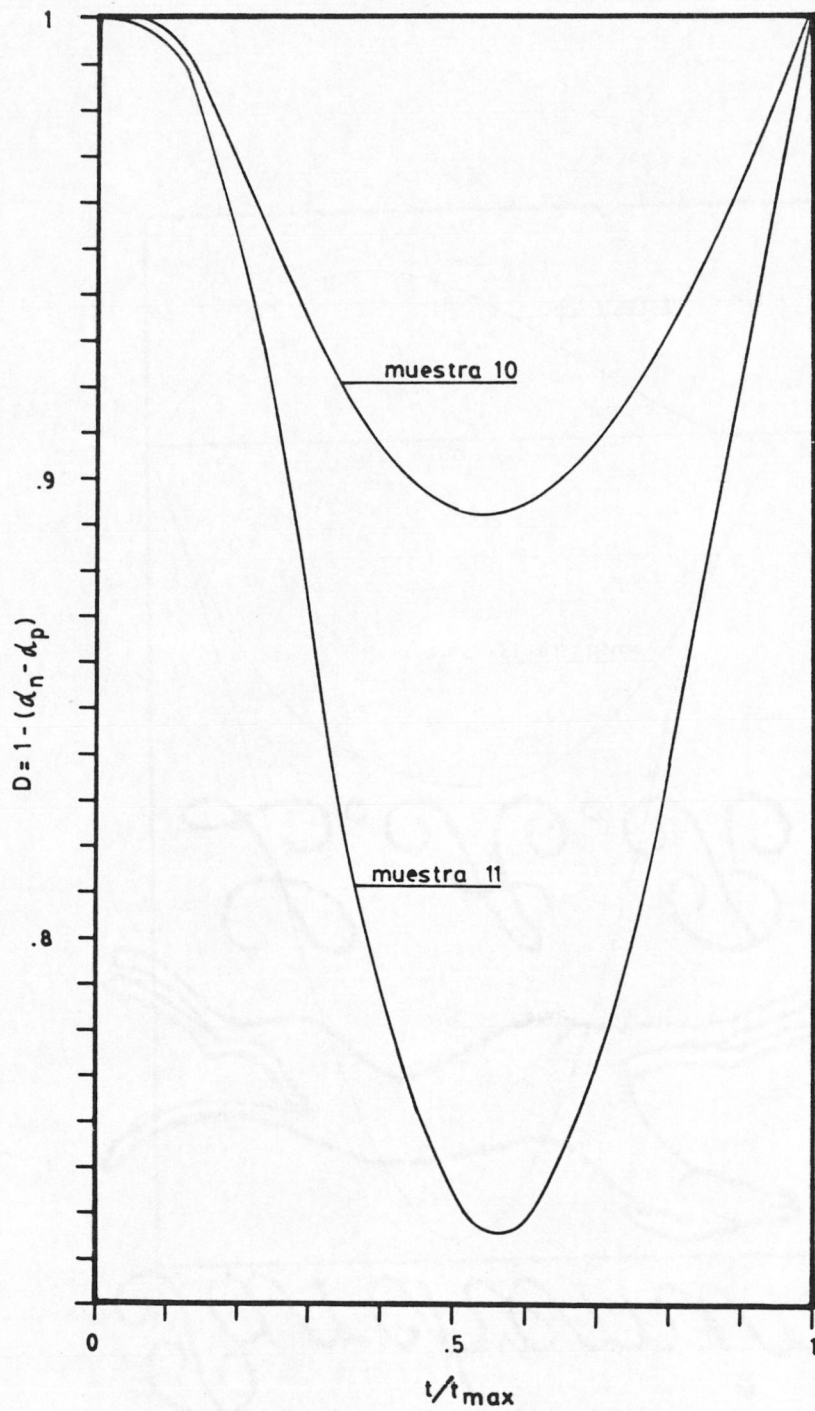


Figura 3.45: Representación de los datos de la tabla 3.18 para las muestras 10 y 11.

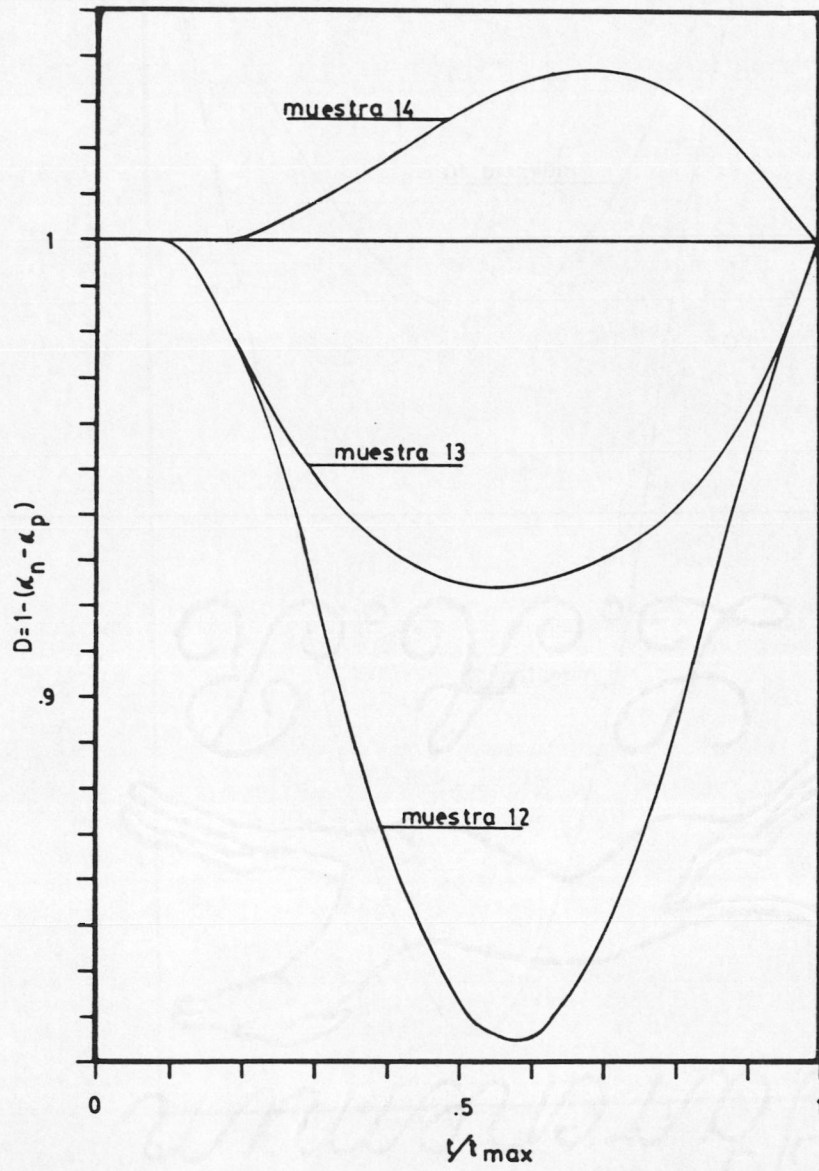


Figura 3.46: Representación de los datos de la tabla 3.18 para las muestras 12,13 y 14.

Los valores de  $t_{easí}$  determinados, fueron posteriormente ajustados a la ecuación de BERTHELOT [3.VIII], habiéndose encontrado para los parámetros  $a$  y  $b$  de dicha ecuación, los valores que se muestran en la tabla 3.19, en la que también se incluyen los obtenidos para dichos parámetros al ajustar los valores de  $t_o$  obtenidos según la ecuación [3.IV].

El ajuste de los valores de  $\ln t_e$  vs  $T$ , permitió obtener para cada una de las muestras, el valor del coeficiente de temperatura,  $A_T$ , valores que aparecen recogidos en la tabla 3.19. Asimismo, en dicha tabla, aparecen recogidos, también, los valores de los tiempos de vida útil, para cada una de las muestras M7 a M14, determinados según los dos criterios seguidos: en función del tiempo  $t_o$  al que comienza a detectarse la respuesta de la muestra [3.IV], y en función del tiempo al que se produce la máxima estabilización de la pólvora terminada respecto al material de partida  $t_e$  (tabla 3.18).

TABLA 3.19

Parámetros de la ecuación de BERTHELOT, coeficiente de correlación  $r$ , tiempos de vida útil probable extrapolado (años) y coeficiente de temperatura  $A_T$ , obtenidos según: (1) tiempo  $t_o$  al que empieza a detectarse la respuesta de la muestra en estudio [3.IV], y (2) tiempo  $t_e$ , al que se produce la máxima estabilización (tabla 3.18).

	a	b	r	años		$A_T$
				15°C	21°C	
M7 (1)	.0989	18.4540	.9982	73.5	40.6	2.68
(2)	.0989	19.4124	.9982	116.4	64.3	
M8 (1)	.0987	18.3245	.9990	39.3	21.7	2.68
(2)	.0987	18.9025	.9990	70.1	38.8	
M9 (1)	.0970	18.1602	.9992	34.2	19.1	2.63
(2)	.0970	18.6057	.9909	53.5	29.9	
M10(1)	.0945	15.6552	.9994	2.9	1.5	2.57
(2)	.0945	16.9375	.9994	10.7	6.0	
M11(1)	.0963	17.7402	.9896	22.7	12.6	2.62
(2)	.0963	17.9701	.9896	28.6	16.1	
M12(1)	.1164	21.0160	.9983	444.8	221.2	3.20
(2)	.1164	21.3505	.9983	621.2	308.9	
M13(1)	.0963	17.2305	.9999	13.6	7.7	2.62
(2)	.0963	17.2305	.9999	25.6	14.4	
M14(1)	.1036	17.1277	.9938	11.0	5.9	2.82
(2)	No presenta estabilización respecto al material de partida					



Los valores del tiempo de vida útil determinados por diferentes autores, siguiendo otros métodos son:

TABLA 3.20

(a) Pólvoras de simple base (muestras M7 a M9)

años		Método seguido (referencia bibliográfica).
15°C	21°C	
138	65	Disminución del contenido en estabilizante tras un envejecimiento a alta temperatura (71).
23	10	idem (88).
50		Disminución del contenido en estabilizante determinado sobre pólvoras viejas procedentes de almacenamientos en condiciones idóneas (69).

(b) Pólvoras de doble base (muestras M10 a M14)

años		Método seguido (referencia bibliográfica).
15°C	21°C	
315	147	Disminución en el peso molecular de la Nitrocelulosa (88).
226	97	Disminución del contenido en estabilizante tras un envejecimiento a alta temperatura (88).
399	198	idem (66).
2E6 a 60°C		DSC en condiciones dinámicas (104).

Si comparamos nuestros resultados (tabla 3.19), con los obtenidos otros autores (tabla 3.20), se observa que los nuestros son sensiblemente mejores, y están más en línea con los obtenidos por STALDER y col (69) quienes dan para las pólvoras de simple base, mantenidas en condiciones adecuadas de almacenamiento, tiempos de vida útil comprendidos entre 50 y 55 años.

En lo que concierne a las muestras M10 a M13, que contienen como estabilizante Etilcentralita, llaman la atención los resultados obtenidos. Así, los valores del tiempo de vida útil de las muestras M10 y M12 son, el primero excesivamente bajo, y el segundo excesivamente alto, no habiendo encontrado en ninguno de los casos, una justificación satisfactoria, a estos valores anómalos.

En lo que respecta a las muestras M11 y M13, los valores del tiempo de vida útil determinados por nosotros, son más reales

que los obtenidos por otros autores (tabla 3.20-b).

Finalmente, en lo que respecta a la muestra M14, hay que hacer un comentario aparte. Si observamos la figura 3.46 veremos que a diferencia de las otras dos muestras (M12 y M13), esta no presenta estabilización. Este fenómeno lo hemos achacado a la presencia, en la muestra M14, de Nitroguanidina, cuya misión es disminuir el calor de combustión de la pólvora y que al realizar nuestras experiencias, debe interaccionar con los materiales constituyentes de esta, desestabilizándola en nuestras condiciones de trabajo. No obstante, hemos determinado el tiempo de vida útil de esta muestra, basándonos en la variación del contenido en estabilizante. El tiempo de vida útil obtenido por este método, resultó ser de 25 años.

### 3.1.2 DETERMINACIÓN DE PARÁMETROS TERMODINÁMICOS (98).

ARRHENIUS estableció, que la velocidad de un proceso químico, está relacionada con la temperatura absoluta a la que se produce el mismo por una ecuación de la forma:

$$K = Ae^{-(E_a/RT)} \quad [3.XI]$$

en la que:

- K: Constante de reacción.
- A: Factor de frecuencia.
- $E_a$ : Energía de Activación.
- R: Constante de los gases.
- T: Temperatura absoluta.

En el caso de la descomposición de las pólvoras, no es posible determinar "a priori" el valor de K, por lo que la ecuación [3.XI] ha de transformarse (29,66).

Sabemos que la constante de reacción se encuentra relacionada con el tiempo de la forma indicada en la ecuación [3.VI]. Sustituyendo [3.VI] en [3.XI], y tomando logaritmos tendremos que:

$$-\ln t = b - \frac{E_a}{RT} \quad [3.XII]$$

Esta ecuación representa una recta cuya ordenada en el origen sera  $b = \ln (A/c)$ , y pendiente  $(-E_a/R)$  y nos va a permitir determinar la energía de activación, sin necesidad de conocer K.

Nosotros hemos trabajado con sustancias que son mezclas complejas, y el proceso de descomposición, se ha realizado en fase sólida, por ello pensamos, que el concepto de Energía de Activación pierde su valor absoluto. Para evitar interpretaciones erróneas, en lo que sigue, denominaremos  $E_a$  a la Energía de Activación aparente (29). Esta misma consideración ha de extenderse a todos los parámetros termodinámicos que se calcularan.

Para el cálculo de las Energías de Activación involucradas en cada uno de los procesos de descomposición estudiados, se procedió tal y como se indica a continuación: se representaron los valores de  $t_0$ , recogidos en la tabla 3.16, frente al inverso del valor de la temperatura en grados Kelvin. Dichas representaciones, conducen, en todos los casos, a líneas rectas, a partir de cuyas pendientes, una vez ajustados los datos a una recta de regresión, por mínimos cuadrados, se determinaron los correspondientes valores de la Energía de Activación. Estos, y los coeficientes de correlación resultantes del ajuste a la ecuación [3.XII] se han recogido en la tabla 3.21. A la vista de dicha tabla, se observa, que los valores de la Energía de Activación en los distintos procesos de descomposición estudiados, oscilan entre 150 kJ/mol, y 192 kJ/mol. Estos valores, estan de acuerdo con los encontrados por P. Gray (23)(146 kJ/mol y 167 kJ/mol, para la energía del enlace O-NO<sub>2</sub>) y con los calculados por diversos autores en muestras análogas a las aquí estudiadas (4,29,32,68,71,88,105-111).

Por otra parte, y con objeto de completar nuestro cálculo de magnitudes termodinámicas, se han obtenido los valores del Factor de Frecuencia, a partir de la expresión (98):

$$A = e(kT/h)e^{(\Delta S_a/R)} \quad [3. XIII]$$

Los valores de A, se encuentran recogidos en la tabla 3.21, y oscilan entre  $2E13 \text{ S}^{-1}$  y  $4E13 \text{ S}^{-1}$ . Estos valores, estan en

total acuerdo con los obtenidos por otros autores (4, 29,32,68,71, 88,105-111).

TABLA 3.21

Parámetros de la ecuación de ARRHENIUS [3.XI].

$E_a$  = Energía de Activación kJ/mol

$r$  = Coeficiente de correlación del ajuste a la ecuación [3.XII].

$A$  = Factor de Frecuencia  $S^{-1}$ .

	$E_a$	$r$	$A$
M1	192	.9993	2E13
M2	151	.9987	2E13
M3	171	.9988	2E13
M4	154	.9988	2E13
M5	152	.9985	2E13
M6	150	.9999	2E13
M7	165	.9987	2E13
M8	164	.9994	4E13
M9	161	.9993	2E13
M10	143	.9991	2E13
M11	153	.9909	2E13
M12	182	.9984	2E13
M13	150	.9999	2E13
M14	161	.9942	2E13

### 3.3 ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS.

#### 3.3.1 INTRODUCCIÓN.

La descomposición de una pólvora se puede seguir termogravimétricamente en condiciones isoterma, observando como evoluciona el proceso de emisión de gases. Este efecto, se produce a temperatura superior a la que tiene lugar la descomposición térmica, siendo esta, la diferencia fundamental respecto al estudio de la descomposición térmica. Esta última, apenas supone pérdida de peso, mientras que la descomposición termogravimétrica, supone siempre una pérdida notable de peso, debida a una combustión parcial del material, presentandose con una cinética totalmente diferente a la estudiada hasta ahora. Este proceso, sería la última fase, en la descomposición de una pólvora.

Este estudio, se ha realizado sobre todas las muestras enumeradas (M1-M14), siguiendo las condiciones expuestas en el capítulo segundo (tabla 2-II(b)). En cada una de las experiencias de envejecimiento, se ha considerado como pérdida máxima de peso, el valor que se alcanza en el momento que se estabiliza la primera derivada.

En las figuras 3.47 a 3.60 aparecen recogidos los diagramas termogravimétricos (TG y DTG) registrados en condiciones dinámicas de las muestras M1 a M14. En dichos diagramas, el hecho mas significativo es la presencia, en el intervalo de temperaturas comprendido entre  $180^{\circ}\text{C}$ - $220^{\circ}\text{C}$ , de un fuerte efecto de pérdida de peso. Este efecto, va acompañado de un proceso de emisión de gases, fundamentalmente  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$  (19,20,29,33-39).

A partir de los diagramas TG, registrados en condiciones dinámicas, se establecieron las temperaturas a las cuales se llevaron a cabo los ensayos en condiciones isoterma. Para cada muestra se han realizado un total de cinco ensayos isoterma. Los resultados obtenidos aparecen recogidos en las tablas 3.22 a 3.35. Los valores indicados en estas tablas, se han determinado directamente sobre los diagramas TG, la pérdida de peso en función del tiempo, a cada temperatura.

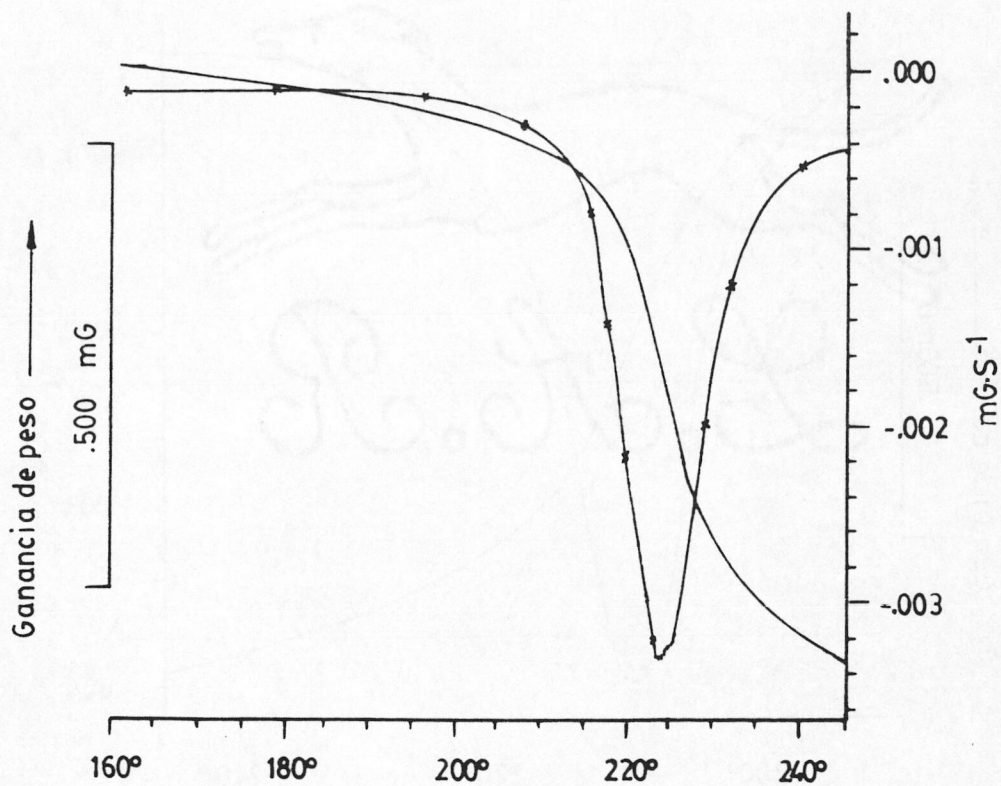


Figura 3.47: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M1 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

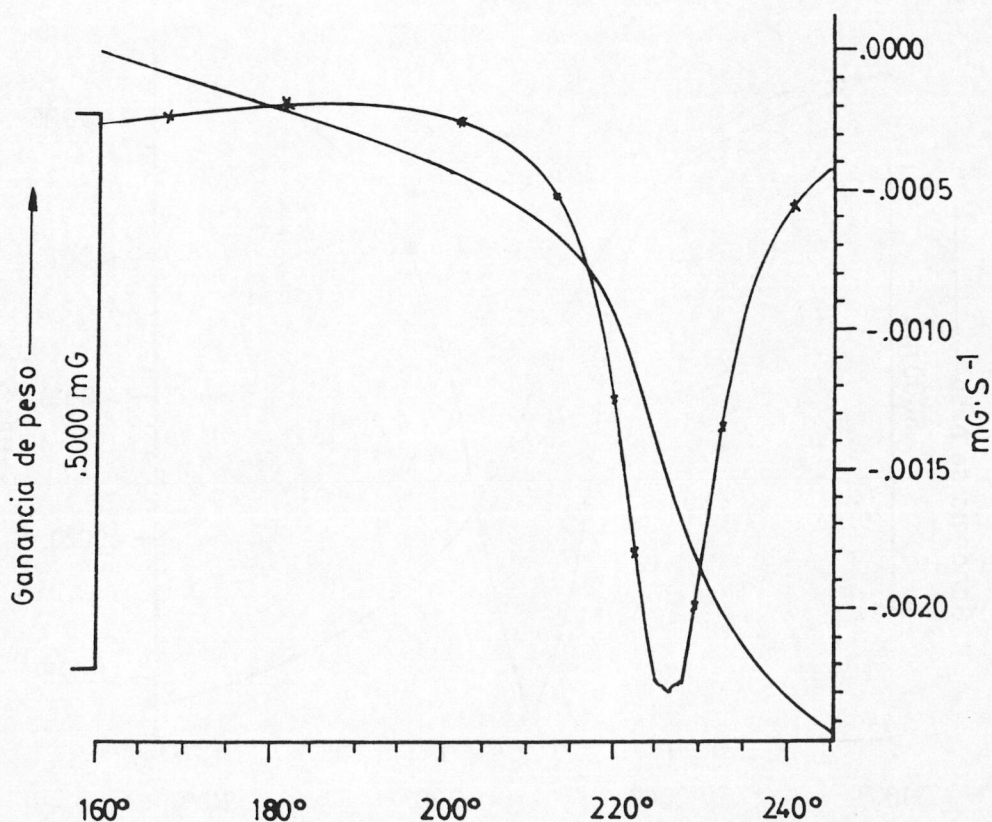


Figura 3.48: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M2 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

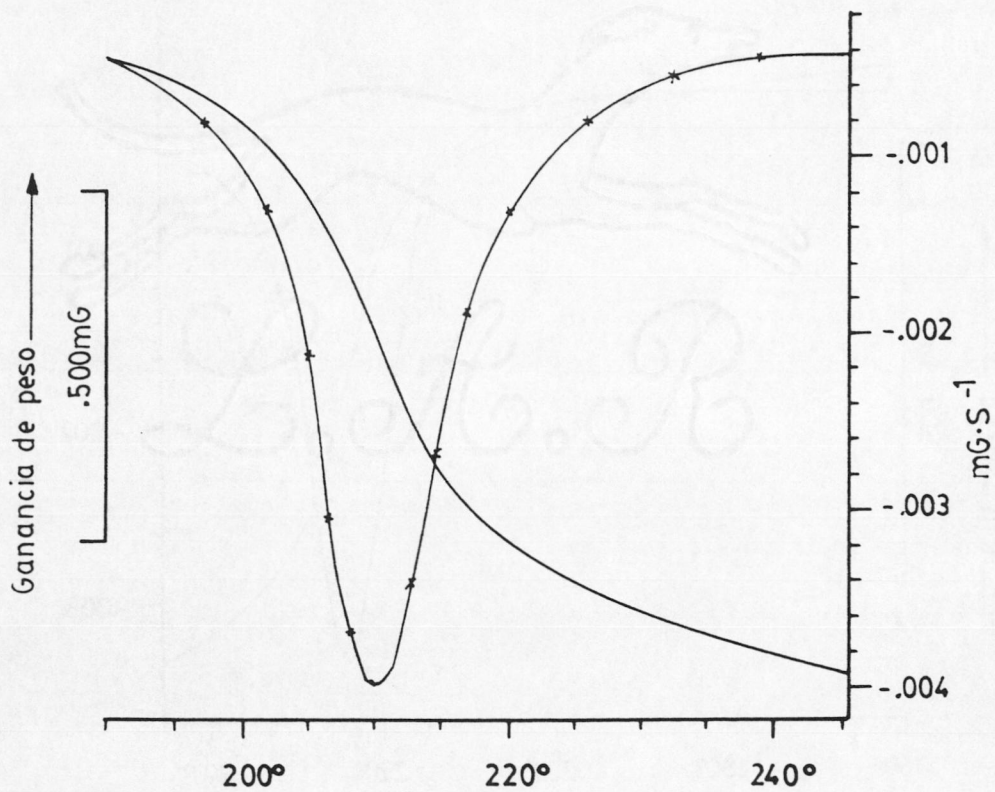


Figura 3.49: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M3 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

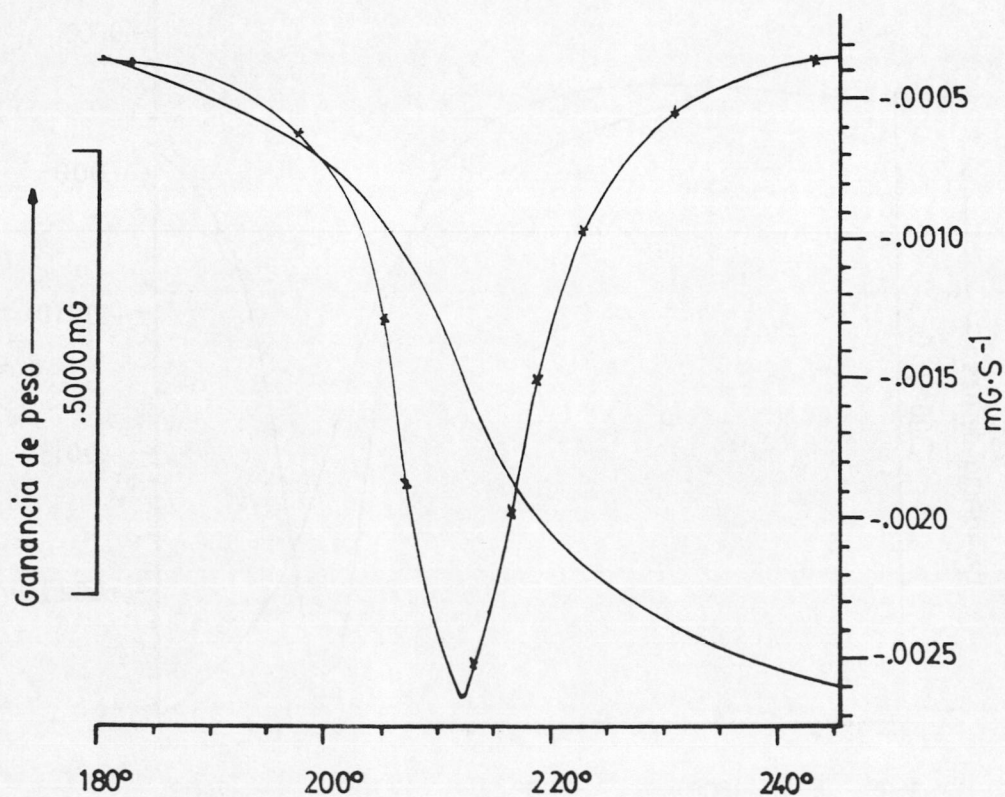


Figura 3.50: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M4 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

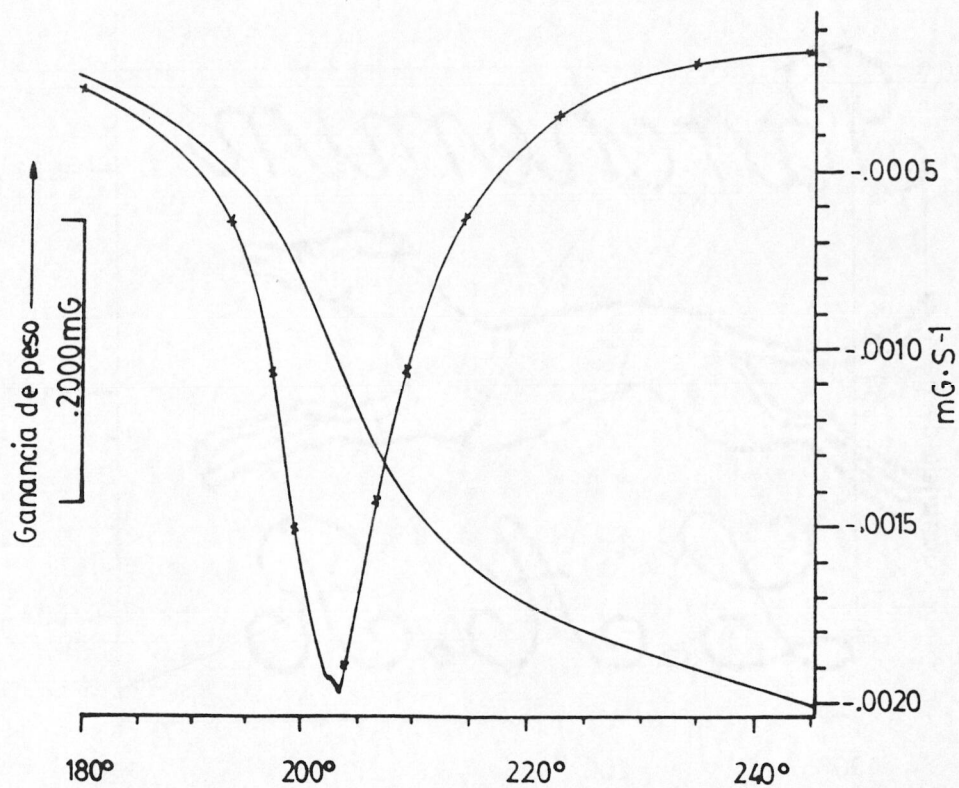


Figura 3.51: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M5 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

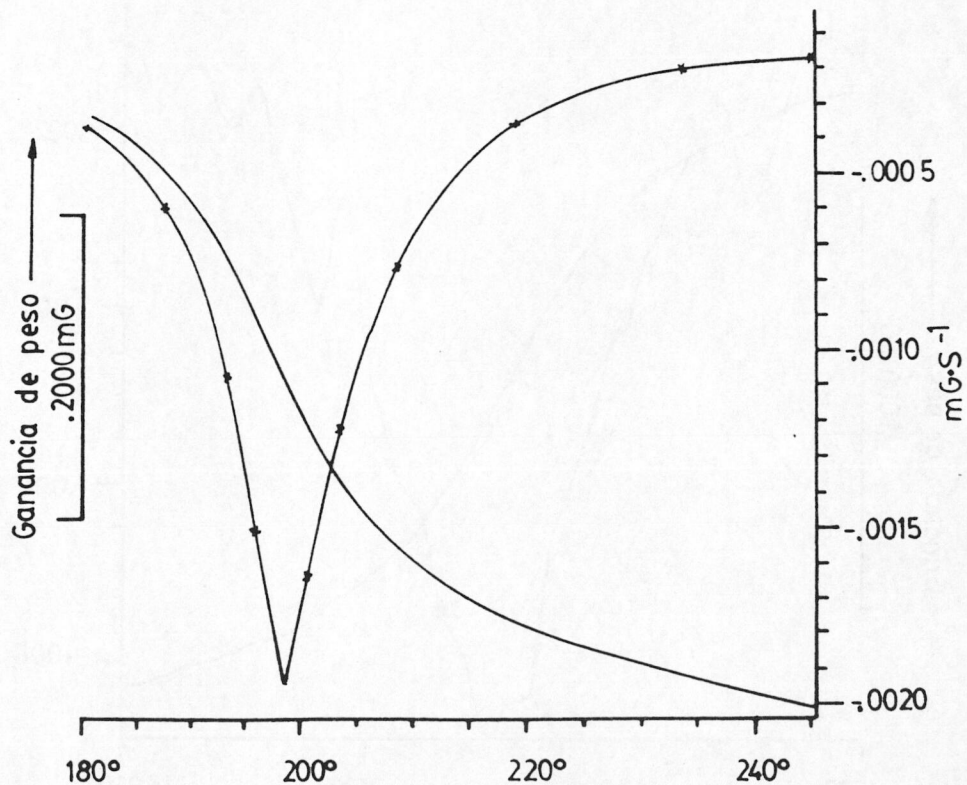


Figura 3.52: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M6 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).



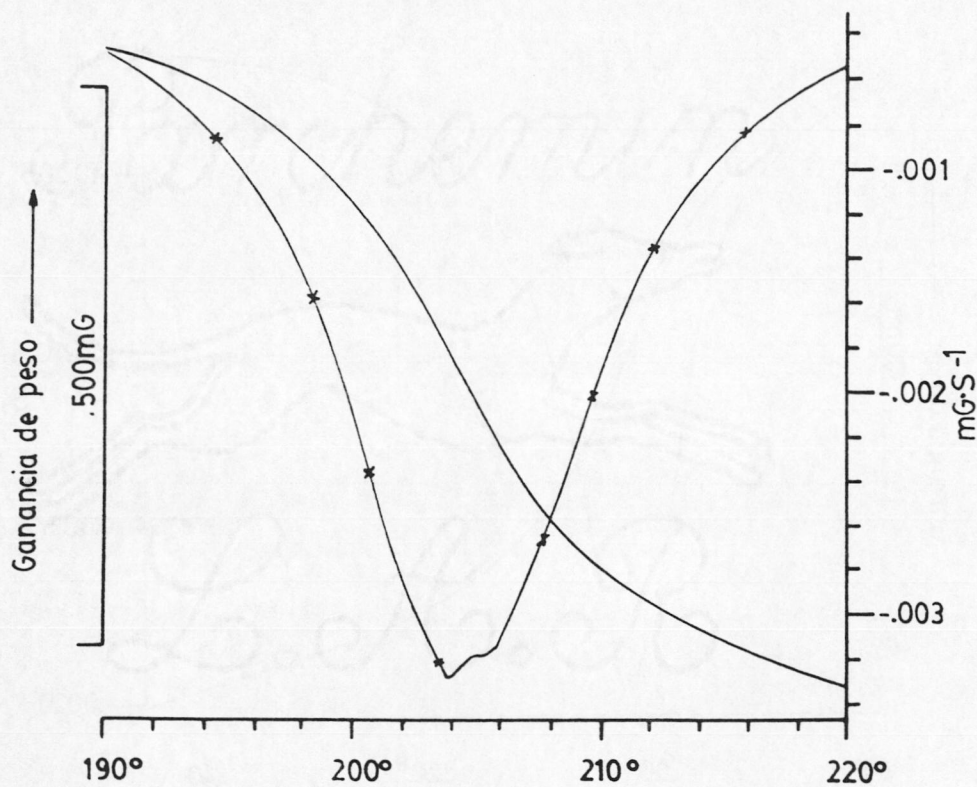


Figura 3.53: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M7 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea punteada: DTG (mg/S,T).

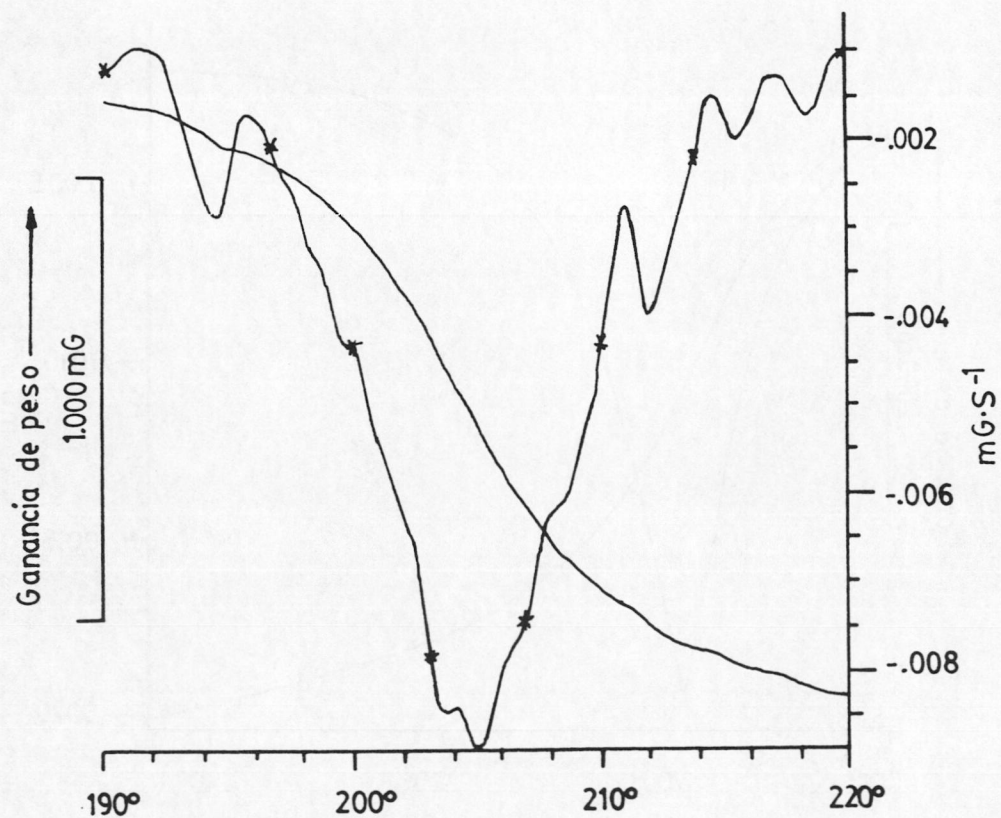


Figura 3.54: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M8 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

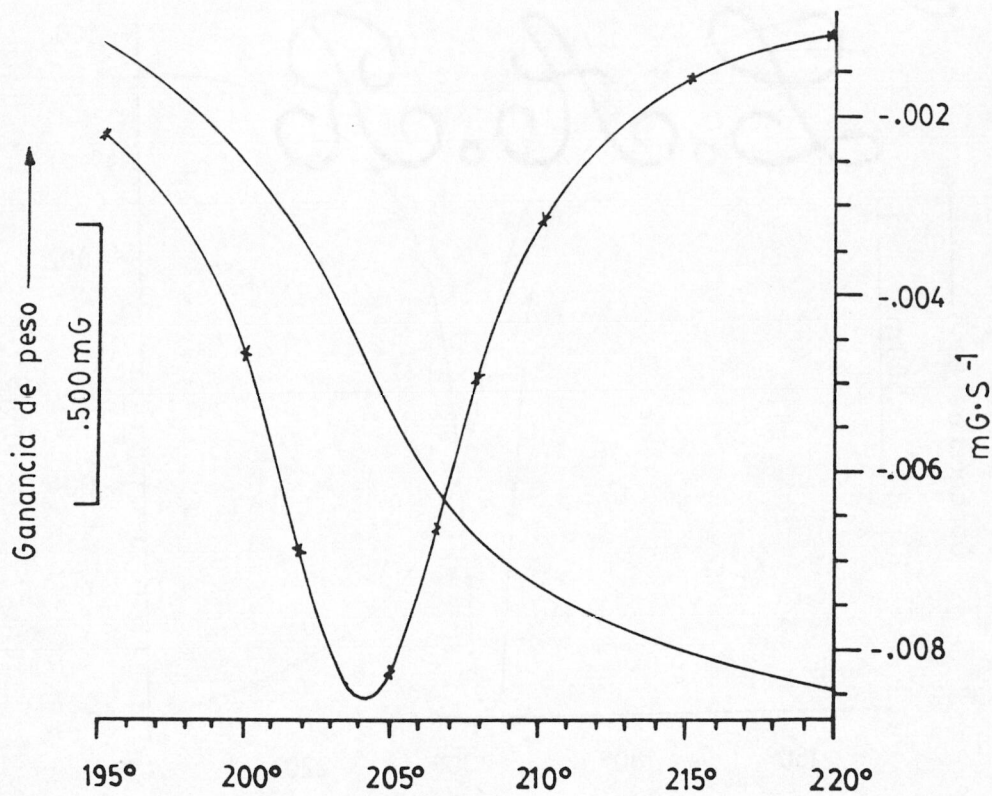


Figura 3.55: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M9 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

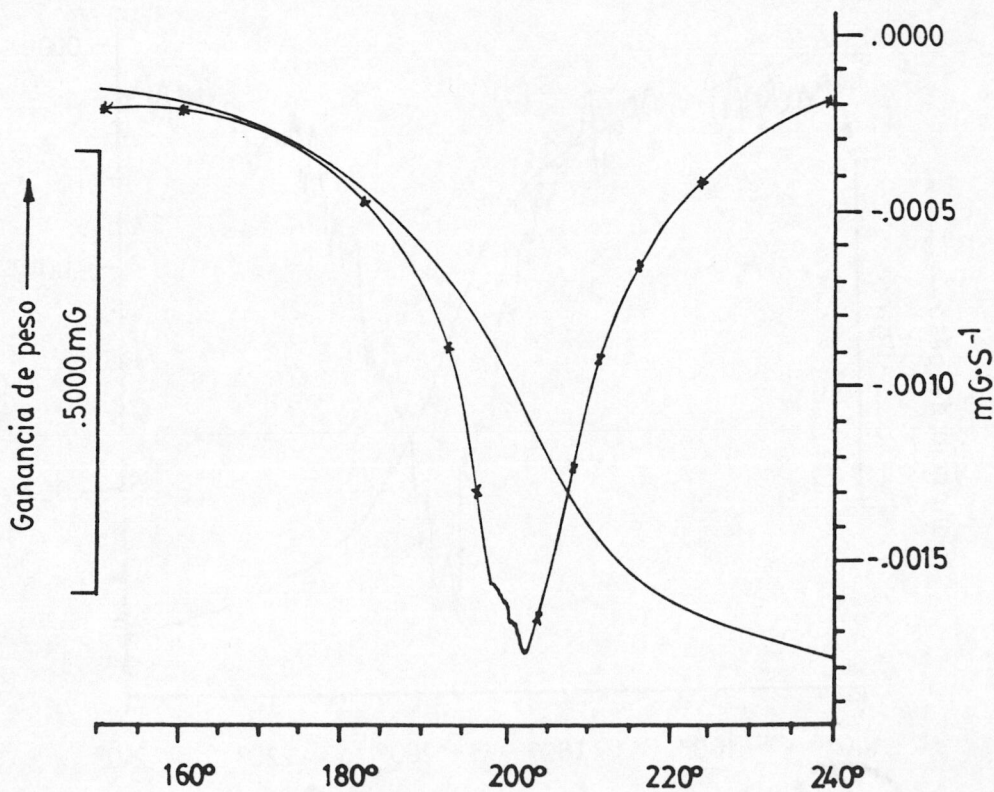


Figura 3.56: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M10 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

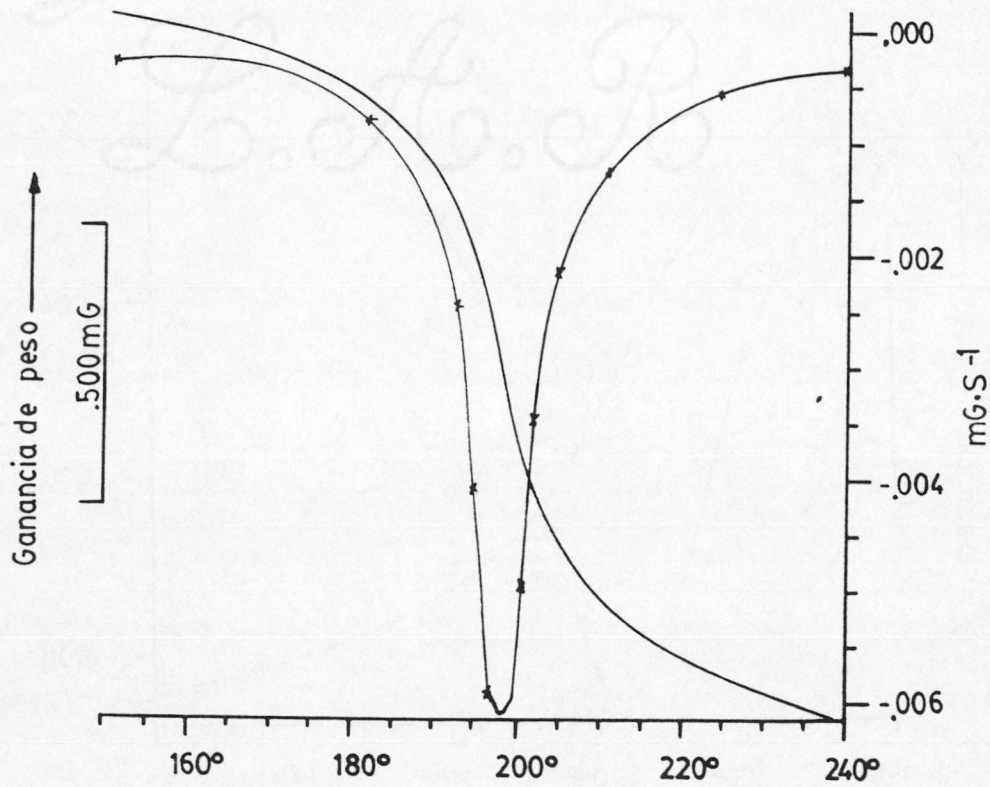


Figura 3.57: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M1 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

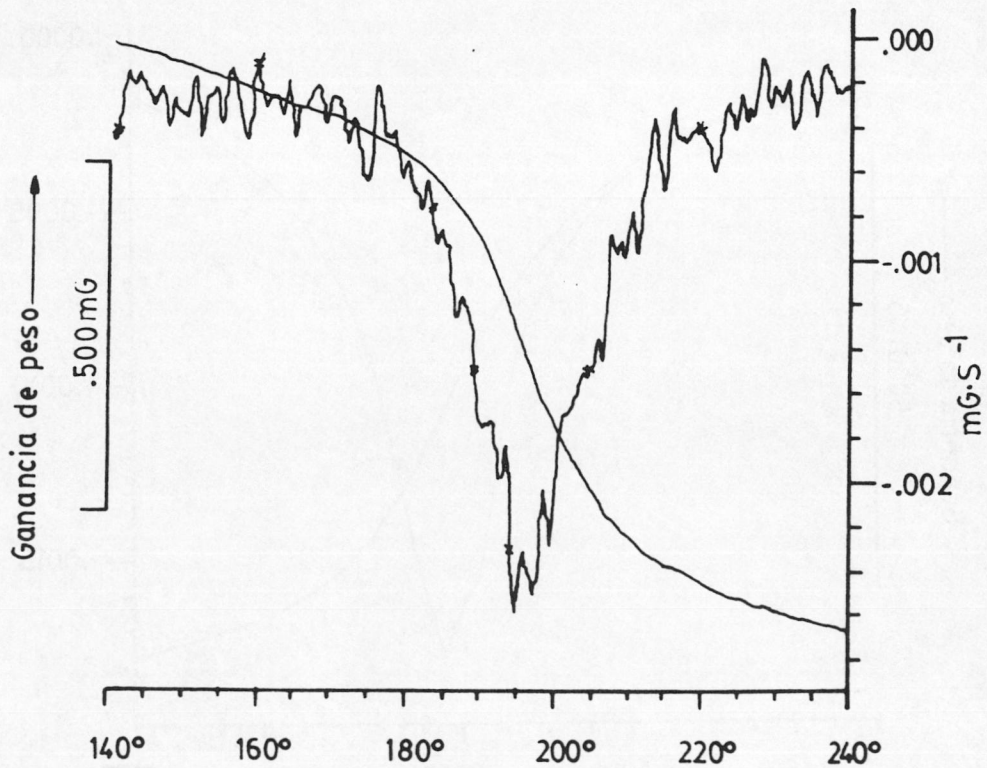


Figura 3.58: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M12 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

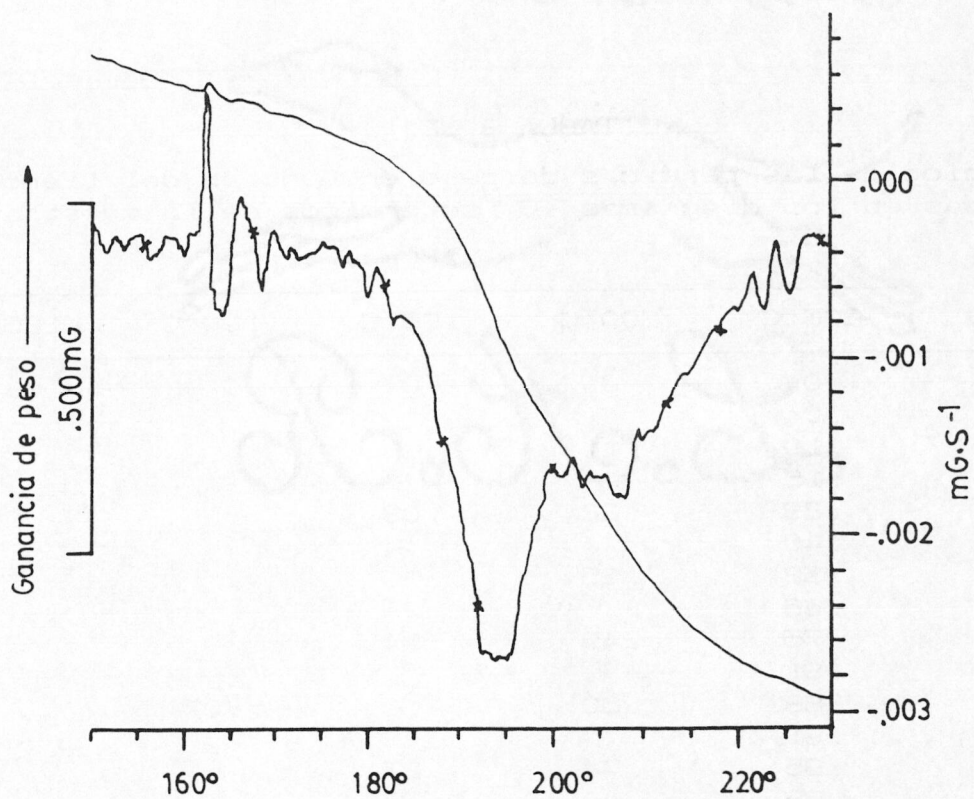


Figura 3.59: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M13 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea punteada: DTG (mg/S,T).

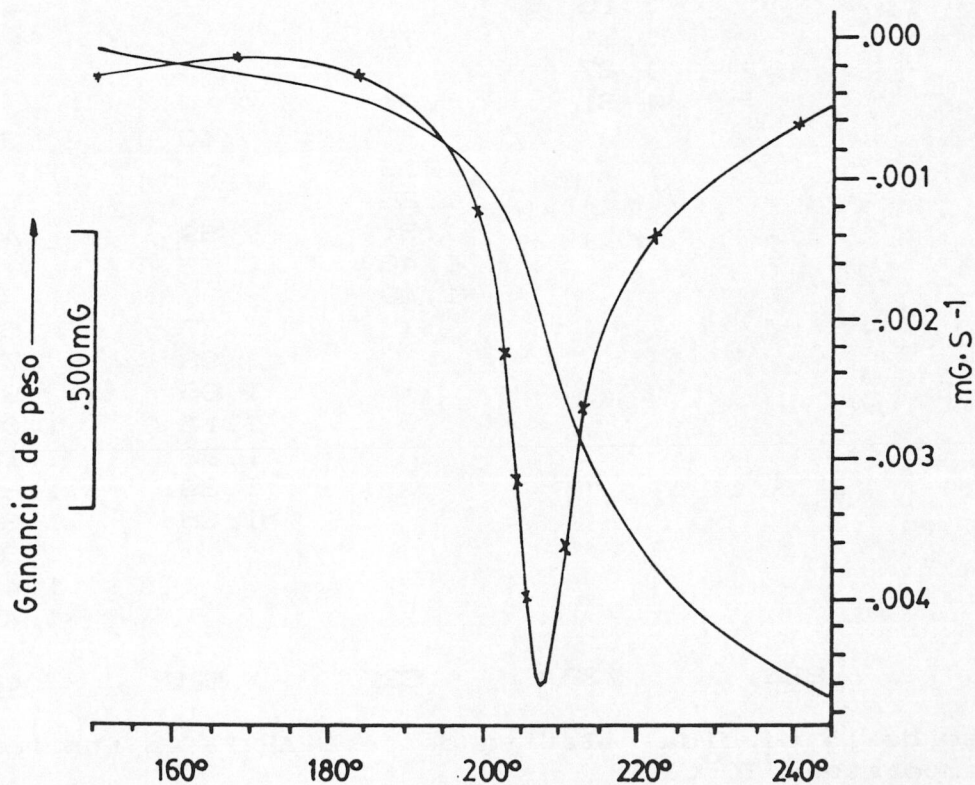


Figura 3.60: Diagrama TG-DTG, correspondiente a la muestra M14 registrado en condiciones dinámicas ( $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ). Línea continua TG (mg,T). Línea con asterisco: DTG (mg/S,T).

TABLA 3.22.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M1.

t (min)	$\Delta P$ (mg)				
	205°C	200°C	195°C	190°C	185°C
0	0	0	0	0	0
.5	.04				
1.0	.10	.11			
1.5	.15				
2.0	.29	.22	.08		
2.5	.40				
3.0	.58	.35			
3.5	.66				
4.0	.75	.49	.14		
4.5	.81				
5.0	.88	.60		.07	
5.5	.91				
6.0	.95	.74	.27		
6.5	.98				
7.0	1.01	.86			
7.5	1.03				
8.0	*1.06	.95	.42		
9.0		1.05			
10.0		1.11	.61	.23	.18
11.0		1.16			
12.0		1.21	.75		
13.0		1.27			
14.0		*1.31	.94		
15.0				.40	.31
16.0			1.13		
18.0			1.26		
20.0			1.34	.59	.47
22.0			1.42		
24.0			*1.49		
25.0				.77	.63
30.0				.93	.79
35.0				1.06	.93
40.0				1.16	1.06
45.0				1.23	1.16
50.0				1.29	1.25
55.0				*1.35	1.31
60.0					1.37
65.0					1.42
70.0					*1.47
$\Delta P/P_0$	.826	.732	.631	.525	.423

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = .0203 \cdot T - 3.3249$$

$$r = .9998$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.23.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M2.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C
0	0	0	0	0	0
1	.16	.13			
2	.32	.32	.27	.30	.27
3	.48	.51			
4	.64	.72	.55	.51	.54
5	.78	.93			
6	.92	1.07	.82	.73	.80
7	1.04	1.23			
8	1.14	1.37	1.12	.91	1.06
9	1.22	1.48			
10	1.28	1.55	1.39	1.06	1.31
11	1.33	1.62			
12	1.37	1.67	1.58	1.20	1.56
13	*1.42	1.73			
14		1.77	1.76	1.41	1.80
15		1.80			
16		1.83	1.94	1.60	2.02
17		*1.86			
18			2.05	1.76	2.22
20			2.13	1.89	2.40
21			*2.17		
22				1.99	2.56
24				2.10	2.69
26				2.23	2.80
28				*2.32	2.88
30					2.95
32					3.02
34					3.09
35					*3.14
$\Delta P/P_0$	.835	.797	.759	.722	.684

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = 7.5E-3 \cdot T - .7486$$

$$r = 1$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.24.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M3.

t (min)	$\Delta P$ (mg)				
	210 <sup>o</sup> C	205 <sup>o</sup> C	200 <sup>o</sup> C	195 <sup>o</sup> C	190 <sup>o</sup> C
0	0	0	0	0	0
1	.62	.46			
2	1.28	1.01	.71	.71	.52
3	1.67	1.78			
4	1.79	2.19	1.28	1.37	1.01
5	1.87	2.46			
6	1.94	2.66	2.36	1.92	1.46
7	1.99	2.81			
8	2.01	2.91	2.73	2.37	1.85
9	2.05	2.97			
10	*2.08	3.04	2.92	2.71	2.18
11		3.10			
12		3.13	3.11	2.96	2.46
13		3.16			
14		*3.19	3.25	3.13	2.68
16			3.35	3.24	2.86
18			3.42	3.31	2.99
20			*3.48	3.37	3.08
22				3.42	3.15
24				3.46	3.21
26				*3.49	3.25
28					3.29
30					3.32
32					3.35
34					3.37
35					*3.38
$\Delta P/P_0$	.856	.809	.786	.703	.667

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(<sup>o</sup>C).

$$\Delta P/P_0 = 9.6E-3 \cdot T - 1.1643 \quad r = .9856$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.25.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M4.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C
0	0	0	0	0	0
1	.62	.63			
2	1.23	1.11	1.00	.85	.70
3	1.71	1.59			
4	1.94	2.03	1.86	1.62	1.37
5	2.12	2.27			
6	2.23	2.45	2.50	2.26	1.97
7	2.31	2.57			
8	2.36	2.69	2.95	2.77	2.49
9	2.42	2.75			
10	*2.46	2.84	3.20	3.13	2.92
11		2.89			
12		2.93	3.36	3.39	3.27
13		2.98			
14		*3.02	3.46	3.55	3.54
16			3.56	3.66	3.74
18			3.66	3.74	3.89
20			*3.71	3.82	3.99
22				3.91	4.08
24				3.98	4.14
26				*4.02	4.21
28					4.28
30					4.35
32					4.41
34					4.45
35					*4.46
$\Delta P/P_0$	.901	.868	.845	.801	.779

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = 6.2E-3 \cdot T - .4007 \quad r = .9951$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.



TABLA 3.26.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M5.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	200°C	195°C	190°C	185°C	180°C
0	0	0	0	0	0
1	.59	.44			
2	.84	.94	.53		
3	1.00	1.32		.71	
4	1.08	1.53	1.24		.90
5	1.14	1.70			
6	1.17	1.80	1.77	1.14	
7	1.20	1.89			
8	1.22	1.97	2.11		1.57
9	1.26	2.03		1.61	
10	*1.28	2.07	2.34		
11		2.12			
12		2.16	2.49	1.97	2.04
13		2.18			
14		2.20	2.61		
15		*2.22		2.24	
16			2.70		2.37
18			2.77	2.42	
20			2.82		2.60
21			*2.84	2.56	
24				2.65	2.75
27				2.74	
28					2.86
30				*2.79	
32					2.96
36					3.04
40					3.10
44					*3.14
$\Delta P/P_0$	.969	.930	.925	.867	.846

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = 6.2E-3 \cdot T - .2707 \quad r = .9765$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.27.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M6.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	200°C	195°C	190°C	185°C	180°C
0	0	0	0	0	0
1	1.01	.87			
2	1.74	1.65	1.39		
3	2.25	2.26		1.64	
4	2.59	2.74	2.55		1.72
5	2.84	3.12			
6	2.99	3.42	3.34	2.86	
7	3.08	3.63			
8	3.16	3.82	3.92		3.09
9	3.20	3.95		3.77	
10	*3.26	4.06	4.36		
11		4.11			
12		4.19	4.65	4.39	4.06
13		4.23			
14		4.30	4.77		
15		*4.45		4.79	
16			4.93		4.68
18			5.01	5.09	
20			5.07		5.18
21			*5.26	5.24	
23				5.38	
24					5.50
27				5.47	
28					5.75
30				*5.67	
32					5.91
36					6.02
40					6.11
44					*6.24
$\Delta P/P_0$	.953	.868	.865	.843	.865

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = 4.0E-3 \cdot T - .1146 \quad r = .7449$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.28.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M7.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C
0	0	0	0	0	0
1	.18				
2	.26	.19			
3	.34		.16		
4	.48	.40			
5	.68			.13	
6	.81	.74	.26		
7	.92				
8	1.03	.99			
9	1.10		.43		
10	1.15	1.25		.26	.26
11	1.20				
12	1.24	1.43	.68		
13	*1.28				
14		1.59			
15			.90	.42	
16		1.71			
17			1.10		
18		1.80			
19			1.29		
20		1.88		.59	.55
21			1.49		
22		1.93			
23		*1.96			
24			1.66		
25				.78	
27			1.77		
30			1.87	.94	.83
33			1.94		
35				1.08	
36			2.02		
37			*2.04		
40				1.22	1.08
45				1.33	
50				1.45	1.31
55				1.55	
60				1.63	1.53
65				1.70	
66				*1.73	
70					1.73
80					1.91
90					2.08
100					2.24
110					2.40
120					2.53
130					2.68
131					*2.73
$\Delta P/P_0$	.877	.825	.680	.650	.402

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = .0255 \cdot T - 3.4757 \quad r = .9584$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.29.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M8.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C
0	0	0	0	0	0
1.0	.15	.07			
2.5			.10		
3.0	.50	.36			
4.0	.63	.48			
5.0	.76	.59	.27	.22	.10
6.0	.91	.70			
7.0	.95	.82			
7.5			.42		
8.0	1.01	.90			
9.0	1.05	.96			
10.0	1.11	1.02	.59	.50	.24
11.0	*1.15	1.06			
12.0		1.11			
12.5			.71		
13.0		1.16			
14.0		1.22			
15.0		1.24	.84	.75	.40
16.0		*1.28			
17.5			.92		
20.0			1.00	.98	
22.5			1.07		
25.0			1.13	1.10	.69
27.5			1.18		
30.0			1.23	1.31	.83
32.5			1.27		
35.0			*1.31	1.46	1.00
40.0				1.57	1.13
45.0				1.68	1.24
50.0				1.77	1.38
55.0				1.84	1.49
60.0				1.90	1.56
65.0				*1.95	1.67
70.0					1.76
75.0					1.86
80.0					1.94
85.0					2.01
90.0					2.09
95.0					2.14
99.0					*2.18
$\Delta P/P_0$	.904	.811	.676	.639	.490

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = .0200 \cdot T - 2.9960$$

$$r = .9889$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.30.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M9.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C
0	0	0	0	0	0
2	.21	.11			
4	.46	.21	.18		
5	.64			.17	
6	.75	.31			
8	.91	.40	.39		
10	1.08	.48		.33	.15
12	1.20	.56	.61		
14	1.28				
15	1.32			.48	
16	1.36	.70	.79		
18	*1.40	.76			
20		.82	.93	.64	.31
22		.87			
24		.92	1.05		
25				.79	
26		.97			
28		*.98	1.14		
30				.92	.45
32			1.27		
35				1.03	
36			1.33		
40			1.37	1.14	.59
44			*1.42		
45				1.21	
50				1.31	.71
55				1.36	
60				1.43	.81
65				1.48	
68				*1.49	
70					.90
80					1.00
90					1.07
100					*1.31
$\Delta P/P_0$	.811	.796	.697	.531	.573

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = .0148 \cdot T - 2.0501$$

$$r = .9216$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.31.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M10.

t (min)	$\Delta P$ (mg)				
	165°C	160°C	155°C	150°C	145°C
0	0	0	0	0	0
.5	.09				
1.0	.17	.16	.19		
1.5	.20				
2.0	.28	.24	.28		
2.5	.30				
3.0	.35	.34	.35	.35	
3.5	.40				
4.0	.43	.40	.44		.30
4.5	.46				
5.0	*.49				
6.0		.47	.54	.58	
7.0		.49	.57		
8.0		.51	.60		.51
9.0		*.54	.64	.71	
10.0			.67		
11.0			.68		
12.0			.71	.80	.66
13.0			.73		
14.0			*.75		
15.0				.86	
16.0					.75
18.0				.90	
20.0					.80
21.0				.95	
24.0				*.97	.85
28.0					.88
32.0					.91
36.0					.94
40.0					*.96
$\Delta P/P_0$	.414	.364	.316	.260	.238

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = 9.1E-3 \cdot T - 1.0952$$

$$r = .9927$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.32.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M11.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
0	0	0	0	0	0
1.0	.61	.37			
2.0	1.03	.65	.38		
2.5				.33	
3.0	1.33	.88			
4.0	1.56	1.07	.58		
5.0	1.75	1.23		.52	.41
6.0	1.90	1.36	.81		
7.0	2.03	1.47			
7.5				.68	
8.0	2.14	1.58	.97		
9.0	*2.24	1.67			
10.0		1.75	1.08	.82	.71
11.0		1.83			
12.0		1.89	1.19		
12.5				.94	
13.0		1.96			
14.0		2.01	1.31		
15.0		*2.06		1.04	.92
16.0			1.42		
17.5				1.12	
18.0			1.51		
20.0			1.58	1.18	1.12
22.0			*1.65		
22.5				1.25	
25.0				1.33	1.23
27.5				1.37	
30.0				1.42	1.32
32.5				1.45	
35.0				*1.49	1.42
40.0					1.49
45.0					1.55
50.0					1.60
55.0					*1.65
$\Delta P/P_0$	.424	.370	.268	.232	.196

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = .0119 \cdot T - 1.6612$$

$$r = .9797$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.33.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M12.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C	155 <sup>o</sup> C
0	0	0	0	0	0
1	.34	.32			
2	.55	.54	.40		
3	.71	.71		.46	
4	.83	.84	.67		
5	.95	.94			
6	1.06	1.03	.90	.74	
7	1.16	1.12			
8	1.25	1.20	1.06		
9	*1.33			.96	
10		1.36	1.25		.97
11		1.43			
12		1.49	1.42	1.11	
13		1.55			
14		*1.61	1.56		
15				1.21	1.20
16			1.71		
18			1.85	1.33	
20			*1.96		1.34
21				1.46	
23				1.55	
25					1.48
27				1.64	
30				*1.74	1.60
35					1.70
40					1.80
45					*1.88
$\Delta P/P_0$	.701	.512	.415	.342	.348

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(<sup>o</sup>C).

$$\Delta P/P_0 = .0175 \cdot T - 2.4246$$

$$r = .9276$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.



TABLA 3.34.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M13.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	180 <sup>o</sup> C	175 <sup>o</sup> C	170 <sup>o</sup> C	165 <sup>o</sup> C	160 <sup>o</sup> C
0	0	0	0	0	0
2	.30				
3		.33	.32		
4	.51			.37	
5					.48
6	.72	.58	.58		
8	.89			.64	
9		.84	.81		
10	1.02				.85
12	1.19	1.10	1.02	.86	
14	1.26				
15		1.32	1.23		1.1 1
16	1.34			1.04	
18	1.42	1.53	1.43		
19	*1.45				
20				1.21	1.29
21		1.70	1.61		
24		1.81	1.78	1.36	
25					1.45
27		*1.98	1.91		
30			2.02		1.58
32				1.65	
33			2.11		
35					1.73
36			2.19	1.77	
38			*2.26		
40				1.88	1.87
44				1.96	
45					1.98
48				2.04	
50					2.06
52				2.13	
54				*2.19	
55					2.17
60					2.26
65					2.35
70					2.46
75					2.53
77					*2.61
$\Delta P/P_0$	.650	.618	.590	.420	.334

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(<sup>o</sup>C).

$$\Delta P/P_0 = .0166 \cdot T - 2.2996$$

$$r = .9523$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

TABLA 3.35.

Variación de las pérdidas de peso en función del tiempo, observadas en los diagramas TG isotérmicos de la muestra M14.

t(min)	$\Delta P$ (mg)				
	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C
0	0	0	0	0	0
1	.38	.31			
2	.63	.54	.40	.45	
3	.78	.71			
4	.88	.83	.69	.65	.28
5	.93	.91			
7	.99	1.01			
8	1.02	1.04	.92	.93	.64
9	1.04	1.06			
10	*1.06	1.08	.95	.99	
11		1.10			
12		1.12	.99	1.04	.90
13		1.14			
14		*1.15	1.02	1.10	
16			1.06	1.13	1.04
18			1.08	1.16	
20			*1.10	1.81	1.13
22				1.19	
24				1.20	1.19
26				1.22	
28				*1.23	1.22
32					1.26
36					1.29
40					*1.31
$\Delta P/P_0$	.298	.258	.221	.171	.147

Ajuste de la pérdida relativa de peso  $\Delta P/P_0$  en función de la temperatura T(°C).

$$\Delta P/P_0 = 7.8E-3 \cdot T - 1.1071 \quad r = .9962$$

(\*) Valor de la pérdida máxima de peso.

Si llamamos  $\Delta P_{max}$  a la pérdida de peso máxima, y  $\Delta P_t$  a la pérdida de peso para un tiempo  $t$ , comprendido entre el inicio y el final del registro del termograma (ver figura 3.61), el grado de descomposición  $\alpha_t$  vendría definido por la expresión:

$$\alpha_t = (\Delta P_t / \Delta P_{max}) \quad 0 \leq t \leq t_{final}$$

El cálculo de los valores de  $\alpha$  se ha realizado a partir de los valores de pérdida de peso obtenidos de los correspondientes diagramas termogravimétricos, y se encuentran recogidos en las tablas 3.22 a 3.35 en las que, así mismo, se recoge el ajuste de la variación de la pérdida relativa de peso en función de la temperatura. La representación de los valores de la pérdida relativa de peso a cada temperatura, en función del tiempo, aparece en las figuras 3.62 a 3.75.

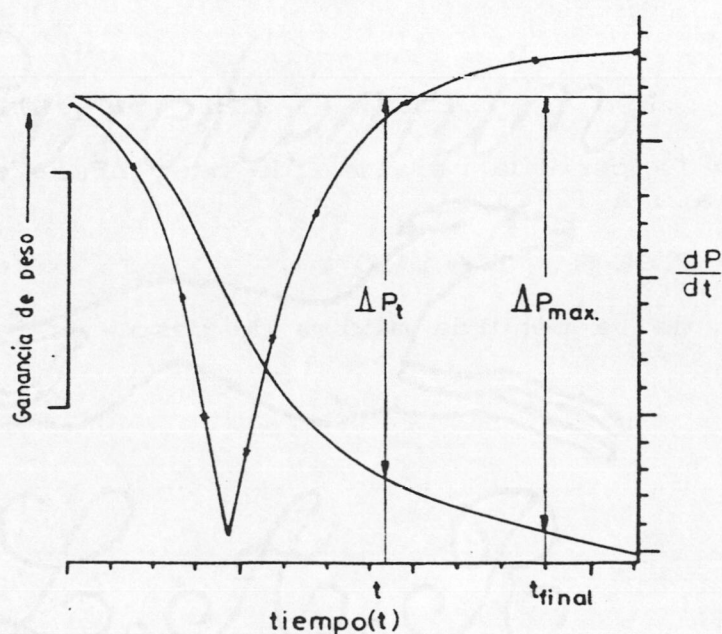


Figura 3.61: Representación esquemática del análisis de una termogravimetría, correspondiente a una isoterma dada. En ordenadas: variación de peso (mg). En abcisas: Tiempo

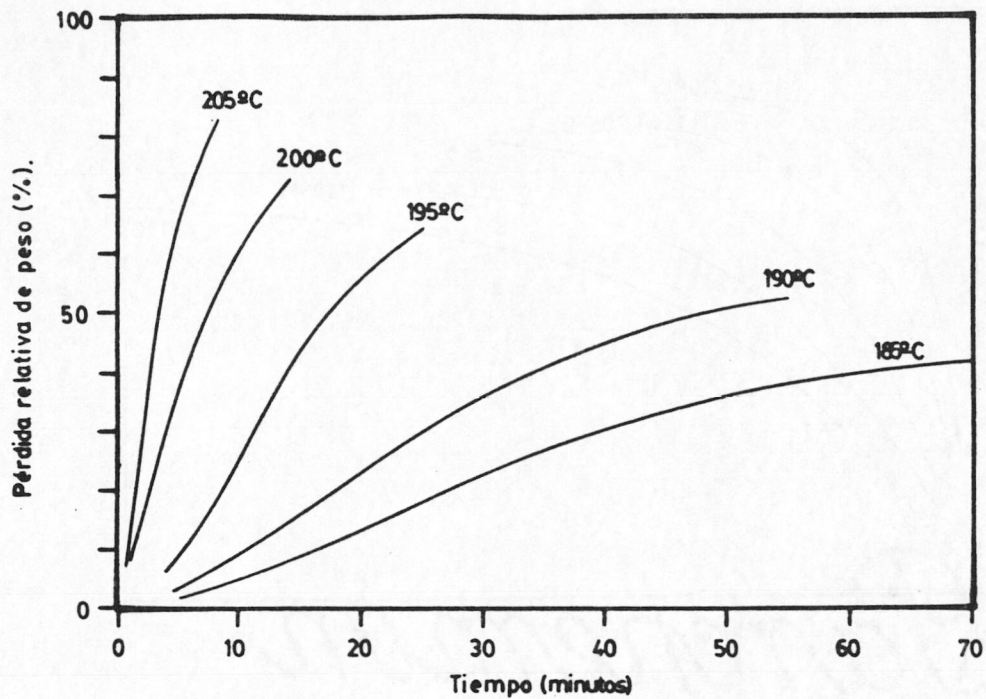


Figura 3.62: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M1.

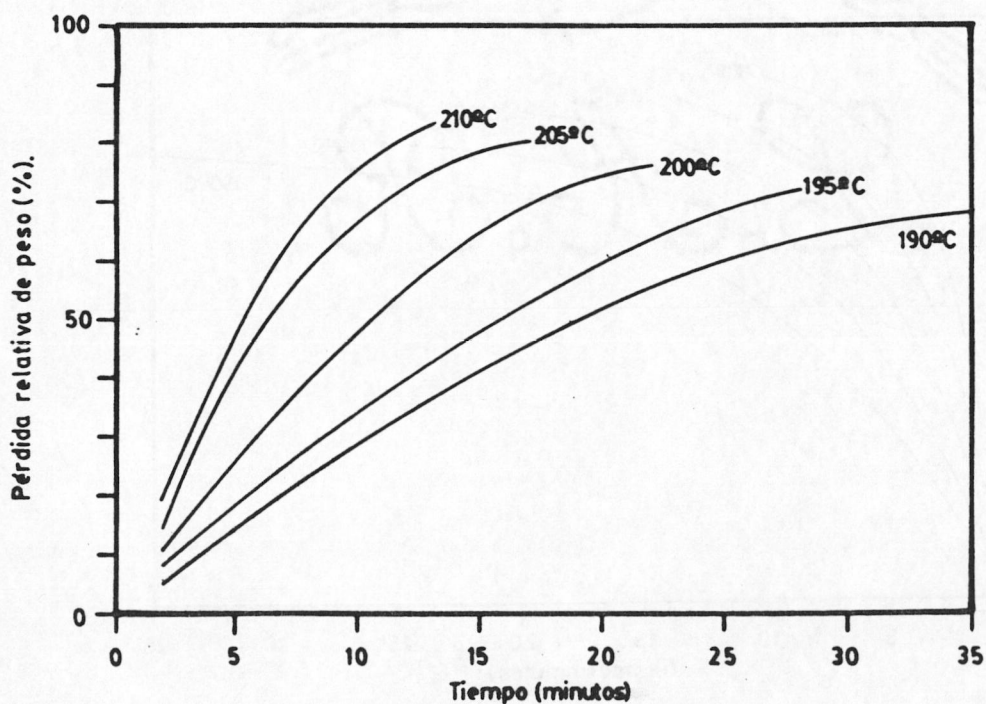


Figura 3.63: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M2.

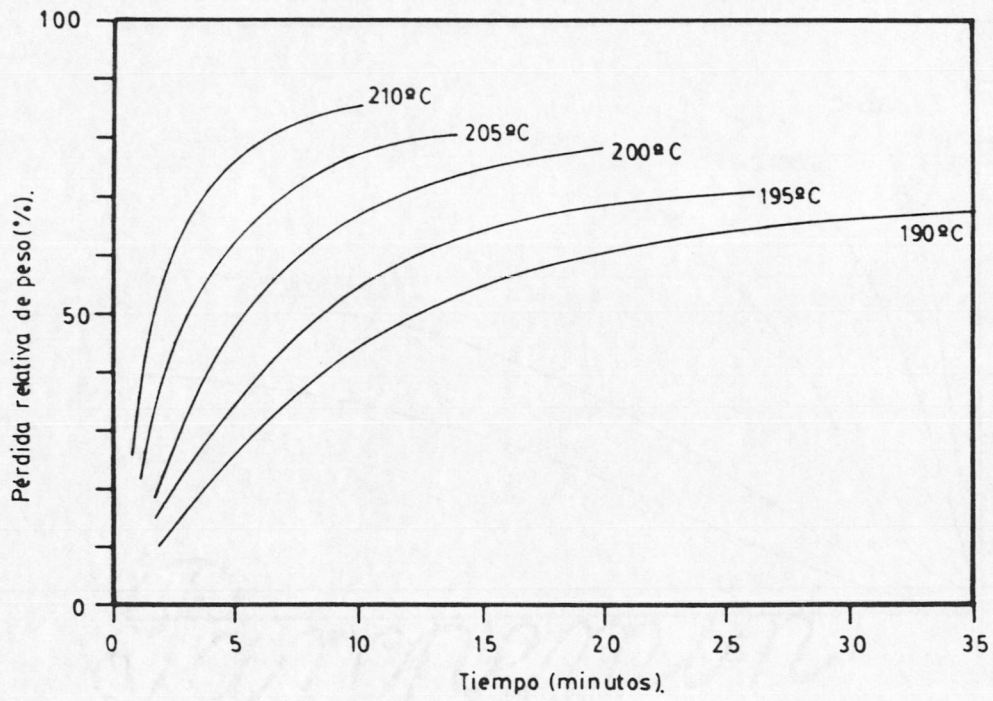


Figura 3.64: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M3.

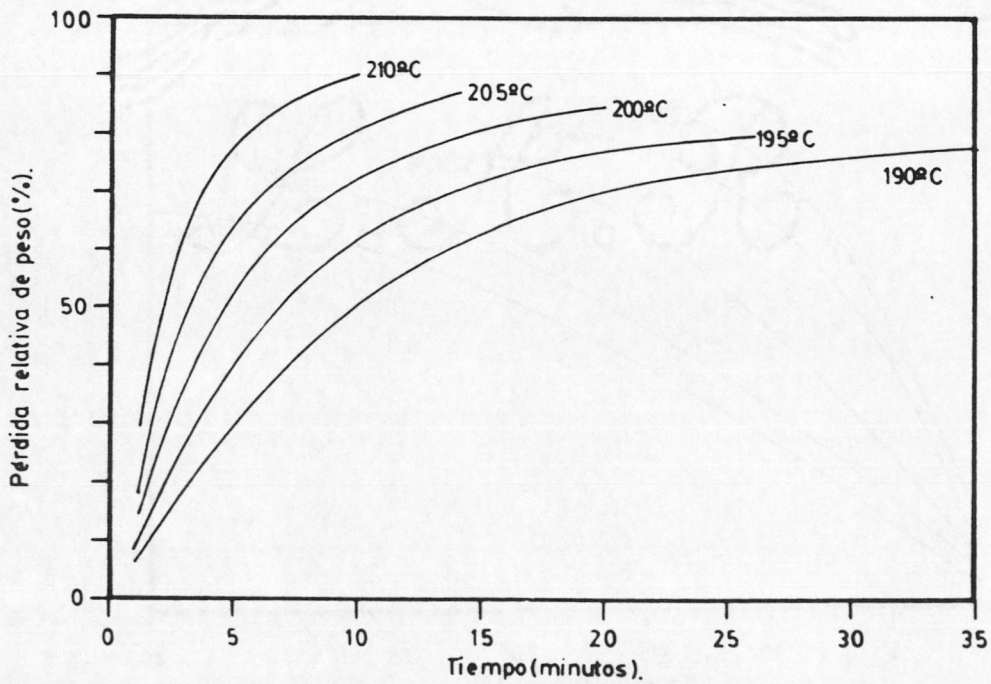


Figura 3.65: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M4.

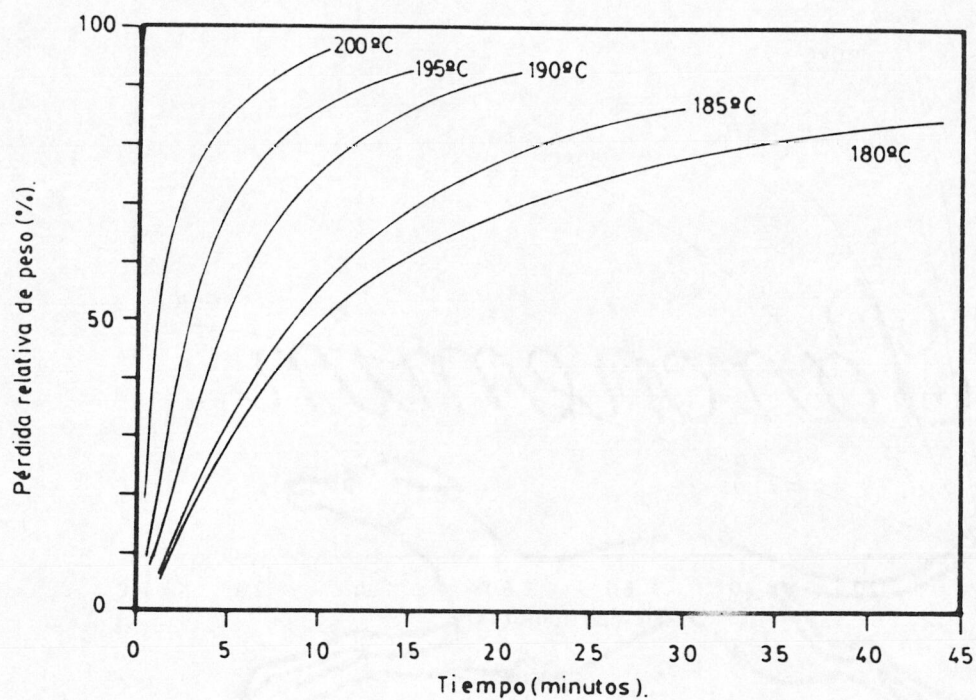


Figura 3.66: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M5.

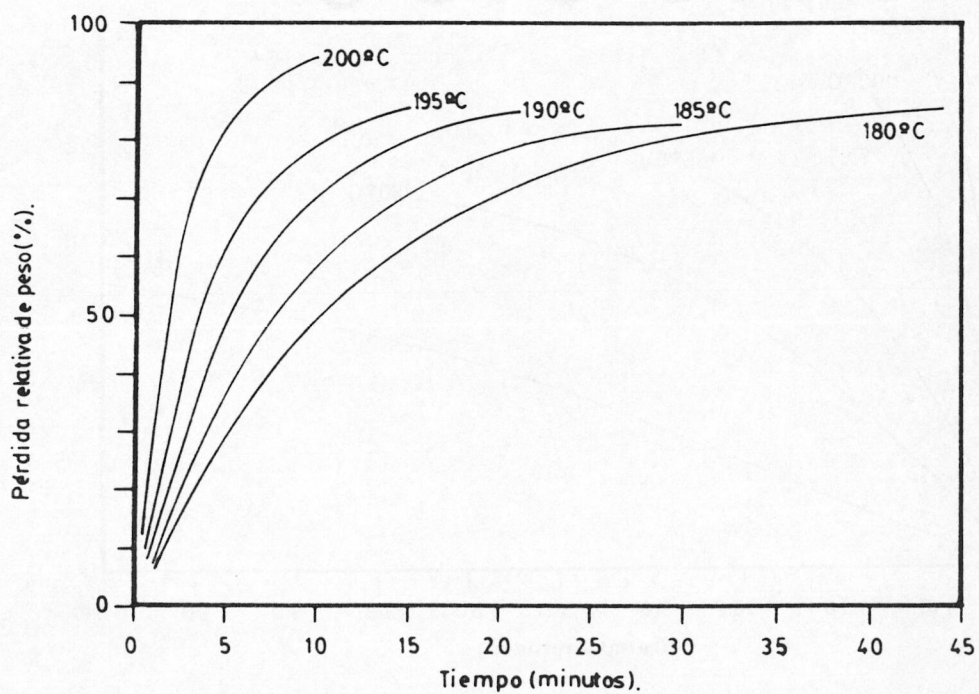


Figura 3.67: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M6.

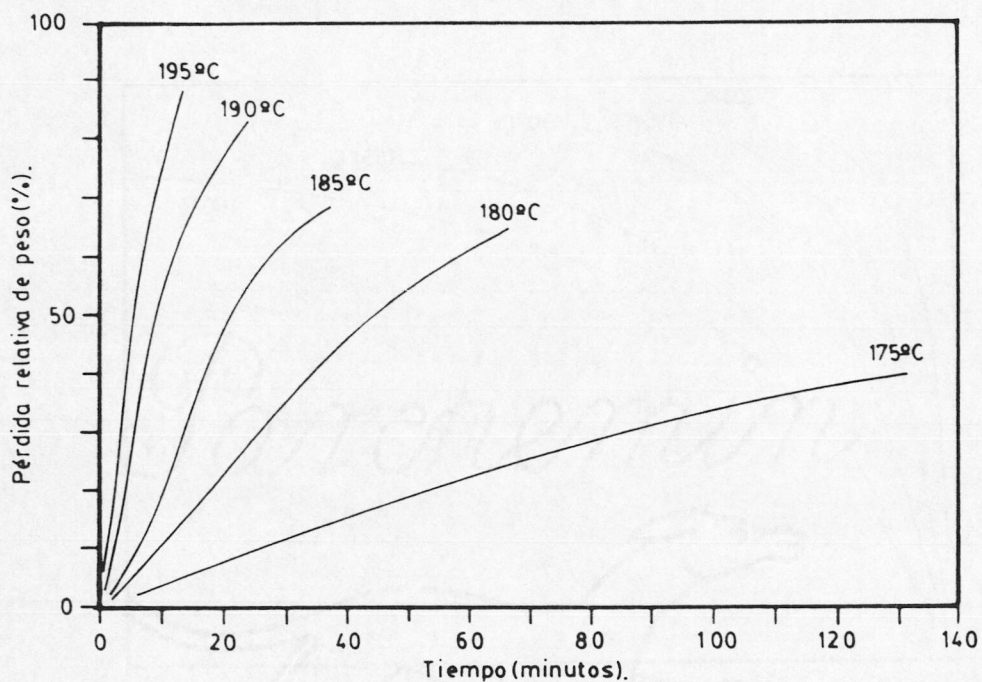


Figura 3.68: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M7.

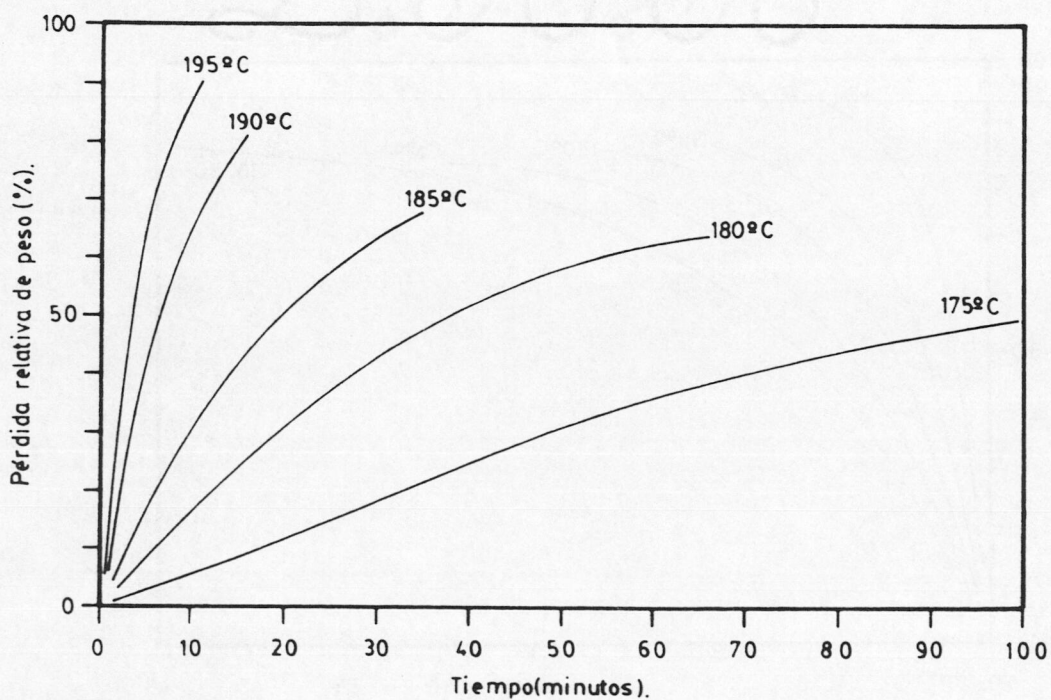


Figura 3.69: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M8.

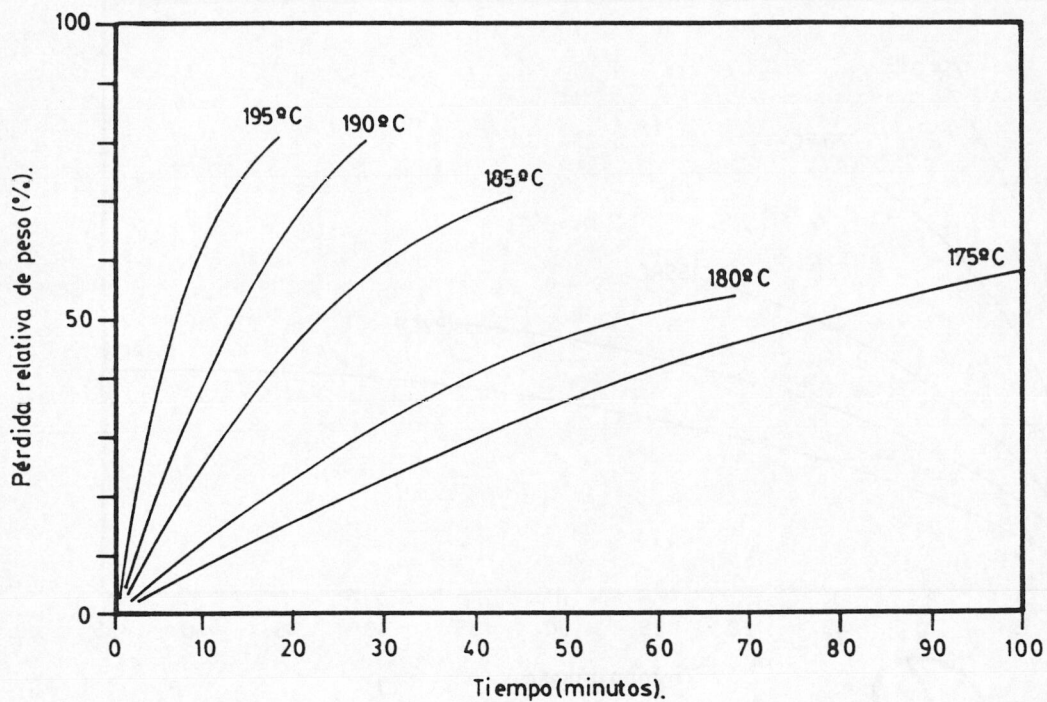


Figura 3.70: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M9.

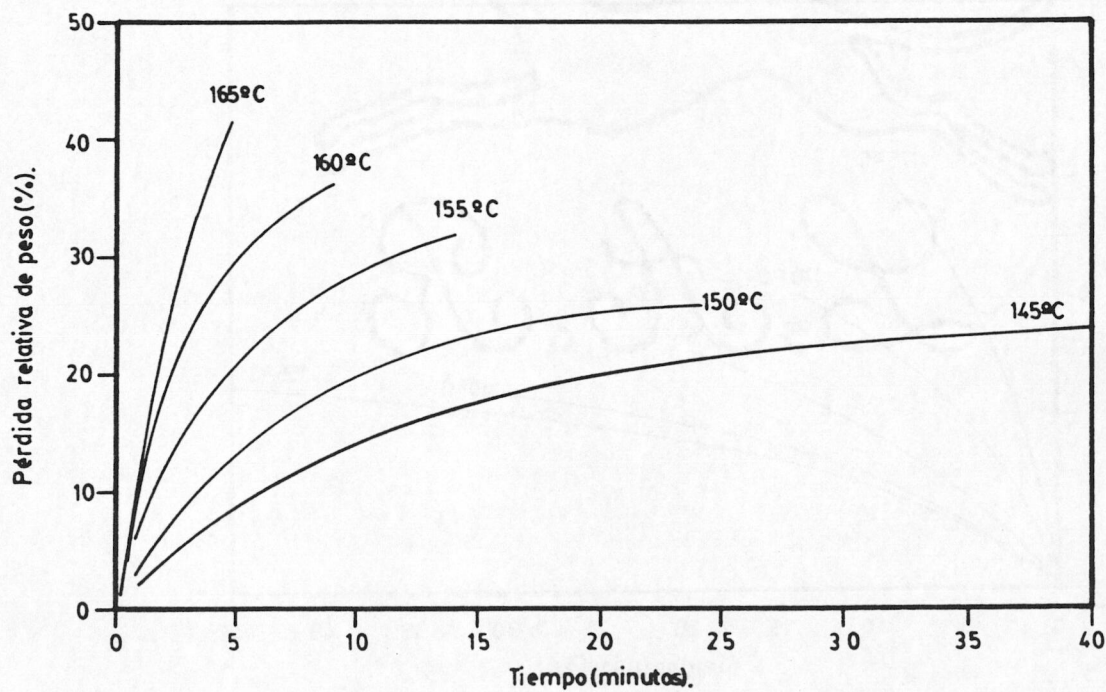


Figura 3.71: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M10.



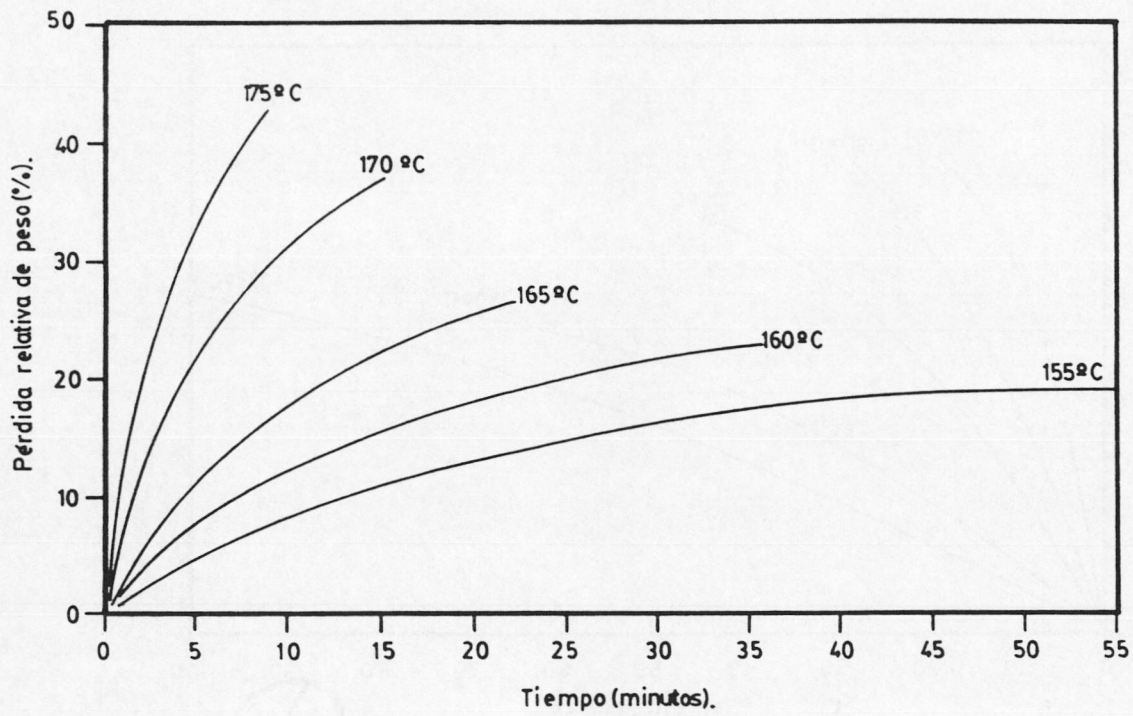


Figura 3.72: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra 11.

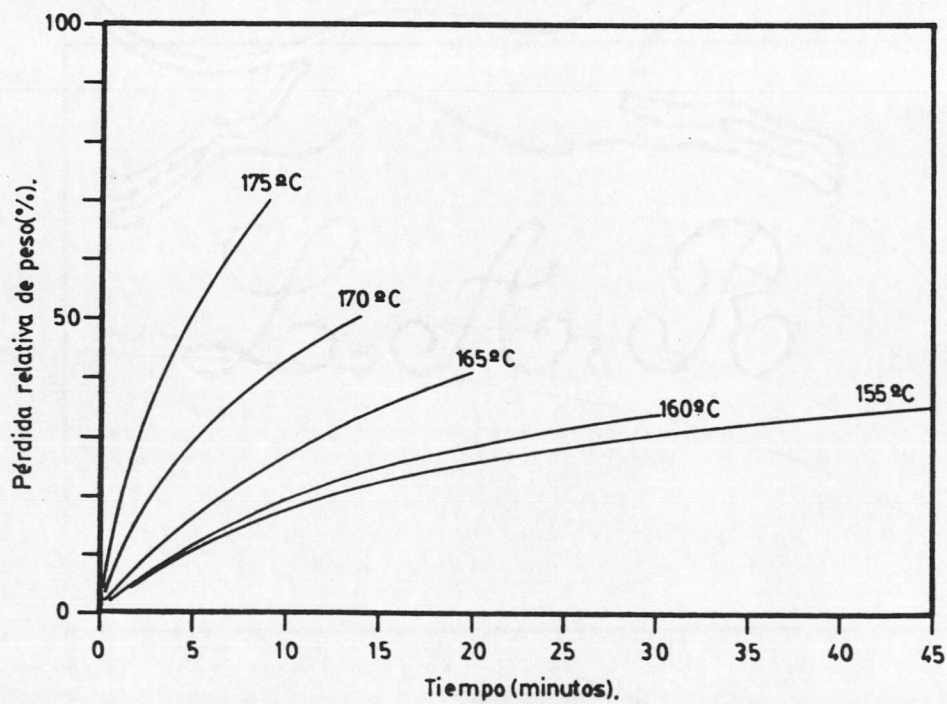


Figura 3.73: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra 12.

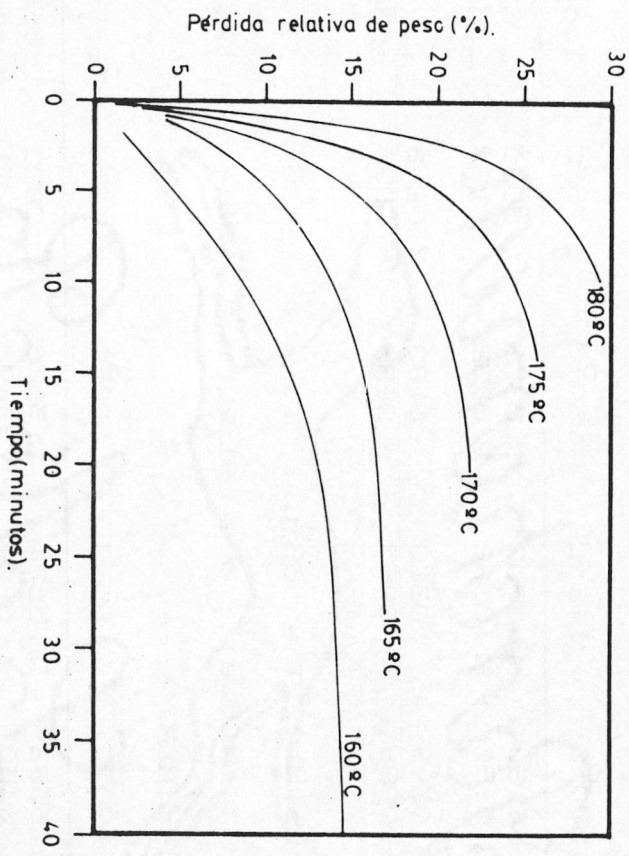


Figura 3.75: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra 14.

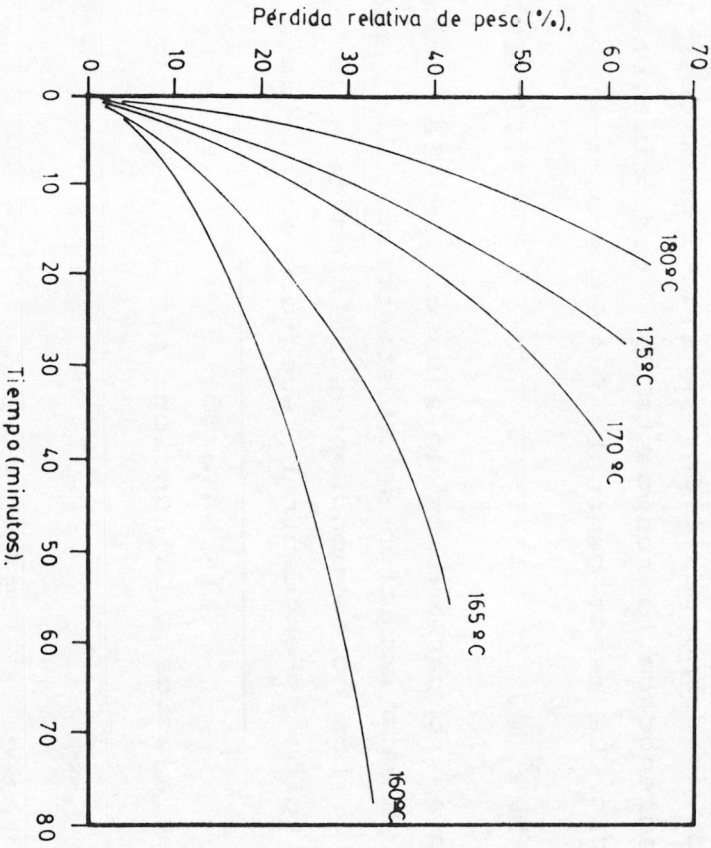


Figura 3.74: Variación relativa de peso, en función del tiempo, a cada temperatura, de la muestra M13.

Con objeto de obtener información de tipo cinético sobre el proceso de descomposición térmica de las muestras M1 a M14, los valores del grado de descomposición, se ajustaron a dos tipos de ecuaciones dependiendo de la respuesta del comportamiento de la muestra en estudio. La menos general, fué la ecuación:

$$\alpha = a - be^{-x} \quad [3.XIV]$$

Siendo a y b parámetros de ajuste, y x la relación de tiempos  $t/t_{final}$ . A esta ecuación se ajustaron solo las muestras: M7, M9, M12 y M13. Los correspondientes valores de a, b y coeficiente de correlación se encuentran recogidos en la tabla 3.36.

TABLA 3.36

Resultados de los ajustes a la función:  $\alpha = a - be^{-x}$ ,  $x = t/t_{final}$

(a). - Muestra M7.

	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C	Todas T
a	1.6595	1.6796	1.6734	1.6069	1.5699	1.6341
b	1.6739	1.6859	1.7596	1.6630	1.5851	1.6695
$\sigma$	.0348	.0391	.0500	.0228	6.3E-3	
r	-.9944	-.9933	-.9900	-.9978	-.9998	-.9920

(b). - Muestra M9.

	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C	Todas T
a	1.6690	1.6183	1.6607	1.6378	1.6030	1.6360
b	1.6438	1.6151	1.6382	1.6252	1.6124	1.6249
$\sigma$	.0365	6.9E-3	.0310	.0183	7.0E-3	
r	-.9936	-.9998	-.9955	-.9983	-.9998	-.9961

(c). - Muestra M10. T = 165°C

$$\alpha = 1.5699 - 1.5405 e^{-x}; \sigma = .0188; r = .9981; x = t/t_{final}$$

(d). - Muestra M12.

	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C	Todas T
a	1.5655	1.5583	1.5624	1.5626	1.5822	1.5655
b	1.4898	1.4450	1.5189	1.4492	1.4251	1.4646
$\sigma$	.0328	.0396	.0181	.0390	.0686	
r	-.9971	-.9902	-.9982	-.9867	-.9726	-.9849

TABLA 3.36

Resultados de los ajustes a la función:  $\alpha = a - be^{-x}$ ,  $x = t/t_{final}$   
(continuación)

(e). - Muestra M13.

	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	Todas T
a	1.6079	1.6086	1.6089	1.5725	1.5276	1.5810
b	1.5585	1.6131	1.5853	1.5040	1.4046	1.5229
$\sigma$	.0284	.0125	.0151	.0245	.0422	
r	-.9964	-.9993	-.9988	-.9966	-.9891	-.9937

El resto de los materiales estudiados, se ajustaron a la ecuación:

$$\alpha = 1 - e^{-at^n} \quad [3.XV]$$

donde a y n son parámetros de ajuste, y t es el tiempo expresado en minutos. Esta ecuación, se ajusta muy bien a este tipo de procesos (99).

Tomando dos veces logaritmos en [3.XV] tendremos:

$$\ln[-\ln(1-\alpha)] = \ln a + n \ln t \quad [3.XVI]$$

Esta es la ecuación de una recta con pendiente n y ordenada en el origen  $\ln a$ . Si en [3.XV] hacemos  $a = (t')^{-n}$ , esta que dará como:

$$\alpha = 1 - e^{-(t/t')^n} \quad [3.XVII]$$

En la que el tiempo t' se interpreta: como el tiempo que ha de transcurrir, para que se alcance un grado de descomposición  $\alpha = .6321$ .

n, es un parámetro de ajuste, que es función del material que se estudia. En el caso en que  $n = 1$ , la ecuación [3.XV], es representativa de una cinética de orden 1. Los valores de n y a determinados para cada una de las muestras en estudio, junto con los correspondientes datos del ajuste, aparecen recogidos en la tabla 3.37. En dicha tabla, se observa que el valor de n está íntimamente ligado a la naturaleza del material estudiado, de tal forma que a medida que aumenta el contenido en Nitroglicerina de la

muestra, el valor de  $n$  se aproxima mas a la unidad, lo que estaria de acuerdo con lo indicado por A. Amer (20), quien obtuvo un valor de  $n = 1$  al estudiar la descomposición térmica de la Nitroglicerina.

TABLA 3.37

Resultados de los ajustes a la función:  $\alpha = 1 - e^{-at^n}$

(a). - Muestra M1.					
	205°C	200°C	195°C	190°C	185°C
a	.1086	.0719	.0111	4.3E-3	3.0E-3
n	1.7253	1.4141	1.7314	1.6578	1.6427
$\sigma$	.0189	.0238	.0384	.0148	.0157
r	.9964	.9959	.9870	.9989	.9984

(b). - Muestra M2.					
	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C
a	.1060	.0702	.0409	.0477	.0288
n	1.3244	1.4217	1.4394	1.1856	1.3290
$\sigma$	.0227	8.5E-3	.0279	.0428	.0245
r	.9957	.9991	.9908	.9840	.9933

(c). - Muestra M3.					
	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C
a	.4203	.1739	.0926	.0961	.0679
n	1.0546	1.2785	1.2947	1.1982	1.2007
$\sigma$	.0259	.0212	.0297	4.9E-3	6.4E-3
r	.9906	.9965	.9936	.9993	.9980

(d). - Muestra M4.					
	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C
a	.3091	.2260	.1460	.1077	.0740
n	1.1553	1.1062	1.1294	1.1349	1.1553
$\sigma$	.0110	.0109	7.5E-3	7.5E-3	8.3E-3
r	.9985	.9985	.9982	.9977	.9947

	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C
a	.1351	.0592	.0233	.0139	4.1E-3
n	1.3331	1.4600	1.4012	1.3166	1.4087
$\sigma$	.0168	.0169	.0147	.0212	.0244
r	.9979	.9978	.9980	.9969	.9988

(h). - Muestra M10.

	160°C	155°C	150°C	145°C
a	.3293	.2504	.1463	.0932
n	1.0448	.9600	1.0079	1.0083
$\sigma$	.0207	.0252	.0130	.0104
r	.9947	.9874	.9960	.9973

TABLA 3.37

Resultados de los ajustes a la función:  $\alpha = 1 - e^{-at^n}$   
 (continuación)

(e). - Muestra M5.

	200°C	195°C	190°C	185°C	180°C
a	.6213	.2472	.0902	.0703	.0757
n	.7966	1.0710	1.2906	1.1781	1.0582
$\sigma$	8.3E-3	.0172	.0132	.0199	8.9E-3
r	.9967	.9957	.9975	.9938	.9971

(f). - Muestra M6.

	200°C	195°C	190°C	185°C	180°C
a	.3636	.2271	.1552	.1101	.0733
n	1.0786	1.0239	1.0409	1.0415	1.0682
$\sigma$	5.1E-3	8.0E-3	8.7E-3	7.1E-3	5.7E-3
r	.9997	.9995	.9992	.9998	.9997

(g). - Muestra M8



TABLA 3.37

Resultados de los ajustes a la función:  $\alpha = 1 - e^{-at^n}$   
(continuación)

(i). - Muestra M11

	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
a	.3150	.1857	.1087	.0840	.0492
n	1.0335	1.0341	1.0479	1.0113	1.0552
$\sigma$	.0244	.0237	.0330	.0248	.0174
r	.9969	.9989	.9865	.9906	.9948

(j). - Muestra M14.

	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C
a	.4524	.3217	.2631	.2353	.0480
n	.9708	.9815	.9075	.8705	1.2365
$\sigma$	8.0E-3	7.7E-3	.0174	.0101	.0168
r	.9972	.9965	.9939	.9953	.9961

Por otra parte, si la ecuación [3.XVII] se escribe en la forma:

$$(t/t') = [-\ln(1-\alpha)]^{(1/n)} \quad [3.XVIII]$$

y se representan gráficamente los valores de  $(t/t')$  frente a  $\alpha$ , para distintos valores de  $n$ , se obtiene una representación del tipo que se indica en la figura 3.76, en la que puede observarse, la existencia de dos puntos singulares de coordenadas:

$$t/t' = 0, \alpha = 0 \quad \text{y} \quad t/t' = 1, \alpha = .6321$$

Las gráficas que aparecen en dicha figura, van a ser de gran utilidad en el estudio de la descomposición de una pólvora ya que, conocido el valor de  $n$ , podremos tener una idea de la forma en que transcurre dicha descomposición.

De la ecuación [3.XV], es posible obtener la ecuación de velocidad para el proceso de descomposición de los materiales estudiados; para ello, derivamos  $\alpha$  respecto a  $t$ :

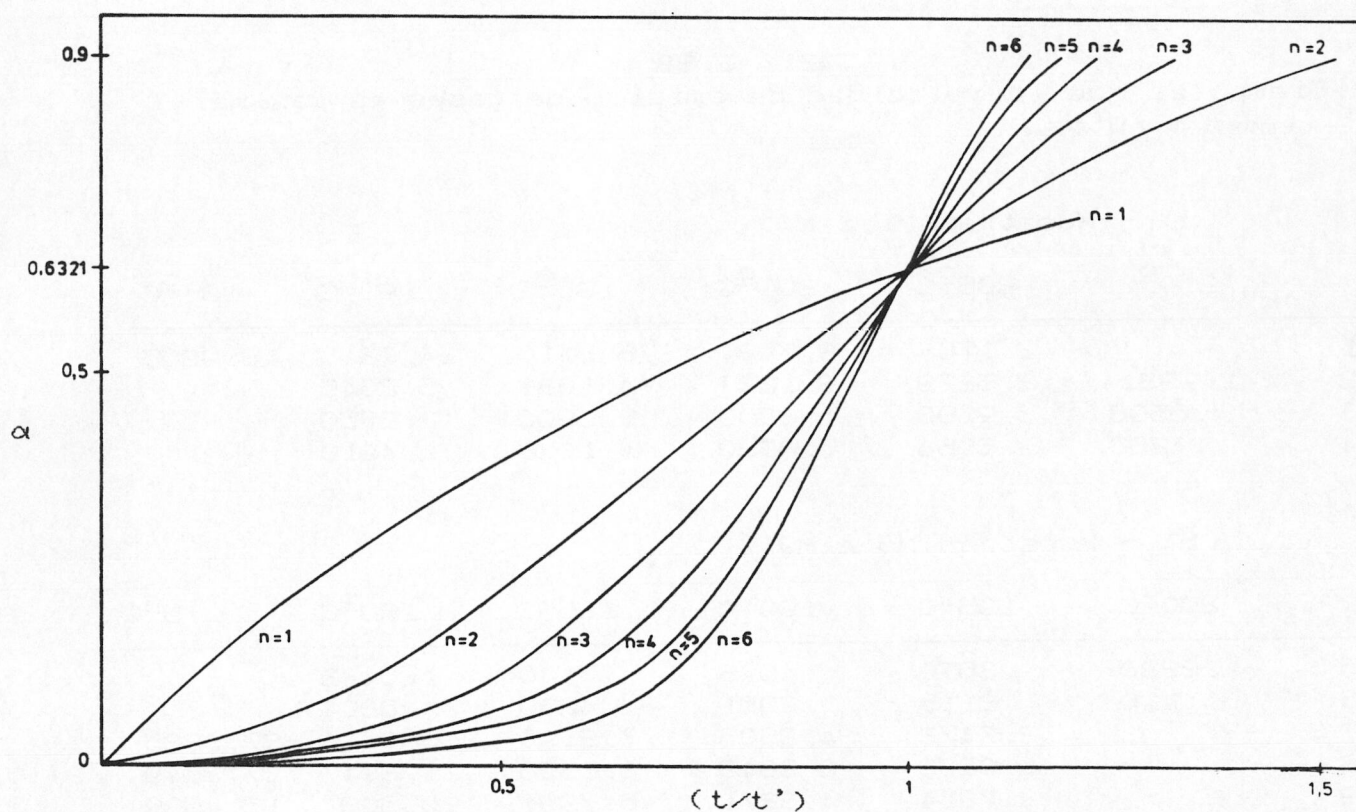


Figura 3.76: Representación gráfica de la ecuación [3.XVIII] para distintos valores de n. En ordenadas: grado de descomposición. En abcisas:  $(t/t')$ .

$$v = \frac{d\alpha}{dt} = nat^{(n-1)} e^{-at^n} \quad [3.XIX]$$

A partir de esta ecuación, derivándola de nuevo con respecto al tiempo, e imponiendo condición de extremo, podemos obtener el tiempo  $(tv_{\max})$  y el grado de descomposición al cual la velocidad de descomposición es máxima  $(\alpha v_{\max})$ :

$$tv_{\max} = t' \left( 1 - \frac{1}{n} \right)^{\frac{1}{n}} ; \quad \alpha v_{\max} = 1 - e^{\left( \frac{1}{n} - 1 \right)}$$

Los valores de  $tv_{\max}$  son tanto mas pequeños cuanto mayor es el contenido en Nitroglicerina de la muestra, según puede observarse en la variación que experimenta dicho parámetro en las muestras M1 a M6. Los valores del tiempo  $(tv_{\max})$ , al que la velocidad de emisión de gases es máxima, se encuentran recogidos en la tabla 3.38. Estos se han determinado a partir de la ecuación [3.XXI].

TABLA 3.38

Tiempo al que la velocidad de emisión de gases es máxima.  
 $t_{vmax}$ : minutos.

(a). - Muestras M1 a M4.

	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C	185°C
M1		2.1703	3.7981	6.5110	14.9211	18.9905
M2	1.9331	2.5279	3.1227	4.1636	5.2045	
M3	.6500	.9100	1.3000	1.6900	2.2750	
M4	.4260	.5964	.8520	1.1076	1.4910	

(b). - Muestras M5 a M9.

	200°C	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C
M5	.2380	.3570	.4998	.7140	1.0472	
M6	.1410	.2115	.2961	.4230	.6204	
M7		2.7472	4.8605	7.8190	13.9474	27.6835
M8		1.9283	2.8048	6.1356	11.3947	17.3549
M9		2.7814	4.3271	6.7997	10.5087	15.4539

(d). - Muestras M11 y M13.

	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C
M11		.1134	.1890	.2772	.4410	.6930
M13	1.1418	1.6225	2.2839	3.2451	4.6273	

(e). - Muestras M10, M12 y M14.

La descomposición de estos materiales, sigue una cinética de orden 1. La velocidad máxima de emisión de gases, coincide con el tiempo inicial  $t = 0$ .

Hasta ahora, hemos determinado el valor de los parámetros de la ecuación [3.XV] a cada una de las temperaturas a las que se han llevado a cabo las experiencias en régimen isotérmico. Con objeto de poder obtener una información mas general sobre el proceso de descomposición termogravimétrico de cada una de dichas muestras, procedimos a ajustar los datos termogravimétricos experimentales a una ecuación similar a la anterior, pero en donde el exponente ( $at^n$ ) ha sido sustituido por ( $a'x^{n'}$ ); siendo  $x = t/t_{final}$ . Con esta modificación, podremos generalizar el comportamiento que

seguira cada una de las muestras, independientemente de la temperatura

En la tabla 3.39, se indican los resultados obtenidos del ajuste de los datos termogravimétricos a la ecuación transformada

$$\alpha = 1 - e^{-a'x^{n'}} \quad [3.XX]$$

En dicha tabla, se puede observar, al igual que en la tabla 3.37, que el valor de n, se encuentra íntimamente ligado al contenido en Nitroglicerina.

Por otra parte, si derivamos la ecuación [3.XX] respecto a x, e imponemos condición de extremo, podremos determinar el tiempo al que la velocidad de emisión de gases es máxima. En función de los parámetros de la ecuación transformada [3.XX] a'x y n', éste viene dado por la relación:

$$t_{V_{max}} = t_{final} \left[ \frac{n'-1}{a'n'} \right]^{\frac{1}{n'}} \quad [3.XXI]$$

dichos valores, se han recogido en la tabla 3.38.

TABLA 3.39  
Ajuste de los datos termogravimétricos a la ecuación [3.XX].

	a'	n'	r
M1	3.2489	1.6311	.9863
M2	3.2104	1.3361	.9876
M3	4.1894	1.2126	.9911
M4	4.3589	1.1370	.9968
M5	4.2244	1.0804	.9758
M6	3.8896	1.0469	.9968
M7	3.0859	1.4641	.9787
M8	3.2384	1.3972	.9919
M9	3.1681	1.3479	.9875
M10	3.4145	.9968	.9867
M11	3.0556	1.0342	.9911
M12	2.6344	.9945	.9756
M13	2.7592	1.1300	.9787
M14	4.2548	.9774	.9821

Los valores recogidos en la tabla 3.38, se han utilizado para determinar los parámetros de la ecuación de ARRHENIUS. Para

ello, los valores de  $t_{v_{max}}$ , se han representado frente al inverso de la temperatura absoluta, obteniéndose en todos los casos líneas rectas, a partir de cuya pendiente, una vez ajustados los datos a una recta de regresión, por el método de mínimos cuadrados, se determinaron los correspondientes valores de la Energía de Activación del proceso, los cuales están recogidos en la tabla 3.40, junto con los coeficientes de correlación de cada uno de los ajustes. Como puede observarse, los valores de la Energía de Activación, oscilan entre 92 kJ/mol y 206 kJ/mol, siendo, en general, algo inferiores a los encontrados por otros autores, al estudiar muestras análogas a las utilizadas por nosotros (4,29,32,68,71,88,105-111).

Finalmente, y siguiendo un proceso análogo al indicado en el apartado 3.1.2, se han determinado los valores del factor de Frecuencia, utilizando para ello la ecuación [3.XIII] (98). Estos oscilan entre  $2.4E13 S^{-1}$  y  $2.6E13 S^{-1}$  (vease tabla 3.40), estando en perfecto acuerdo con los calculados por otros autores, empleando métodos diferentes al Análisis Térmico.

TABLA 3.40

Parámetros de la ecuación de ARRHENIUS [3.XI].

$E_a$  = Energía de Activación kJ/mol

$r$  = Coeficiente de correlación del ajuste a la ecuación [3.XII].

$A$  = Factor de Frecuencia  $S^{-1}$ .

	$E_a$	$r$	$A$
M1	206	.9900	2.6E13
M2	92	.9990	2.7E13
M3	166	.9977	2.7E13
M4	166	.9978	2.7E13
M5	130	.9995	2.6E13
M6	130	.9995	2.6E13
M7	198	.9986	2.6E13
M8	202	.9937	2.6E13
M9	151	.9992	2.6E13
M10	157	.9991	2.4E13
M11	142	.9991	2.5E13
M12	127	.9995	2.5E13
M13	114	.9999	2.5E13
M14	113	.9999	2.5E13

### 3.3.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO COMPARADO DE LOS MATERIALES TERMINADOS CON LOS DE PARTIDA.

Con objeto de realizar un estudio comparativo de las descomposiciones termogravimétricas de la Nitrocelulosa o mezclas Nitrocelulosa-Nitroglicerina, y de las pólvoras terminadas, se ha comparado la evolución del grado de descomposición  $\alpha$ , frente a la relación  $t/t_{\text{final}}$ , en cada una de las muestras estudiadas (figuras 3.77 a 3.90). Las curvas que aparecen en dichas figuras, se han ajustado a un polinomio del tipo indicado en la ecuación [3.X]. Los resultados de dichos ajustes aparecen recogidos en la tabla 3.41.

De forma análoga a la indicada en el apartado 3.1.1 (pag 128), pero sustituyendo  $t_{\text{max}}$  por  $t_{\text{final}}$ , se obtuvieron los valores de D que se recogen en la tabla 3.42. A la vista de dichos valores se deduce que los procesos de descomposición de los materiales de partida (Nitrocelulosa o mezclas Nitrocelulosa-Nitroglicerina) y de los materiales terminados, son semejantes, no observándose en estos últimos ningún efecto de estabilización.

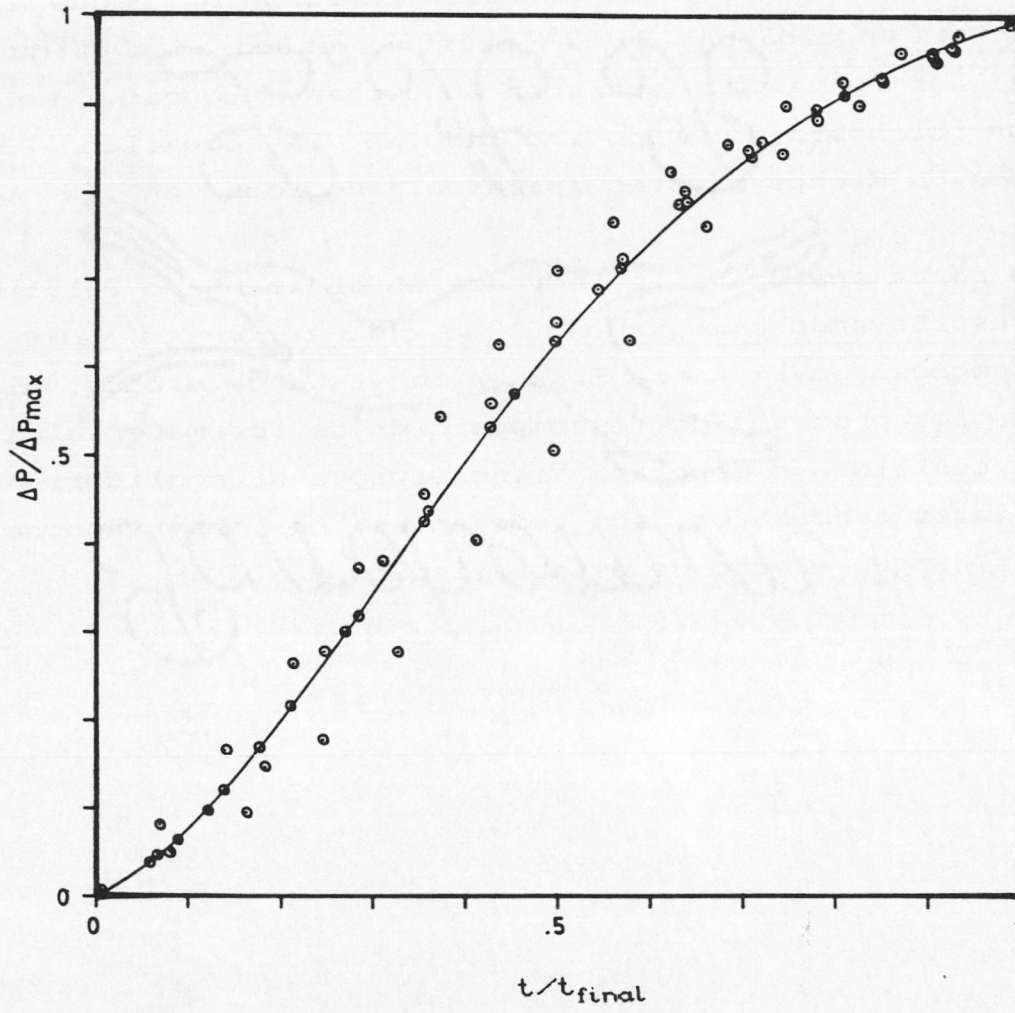


Figura 3.77: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M1

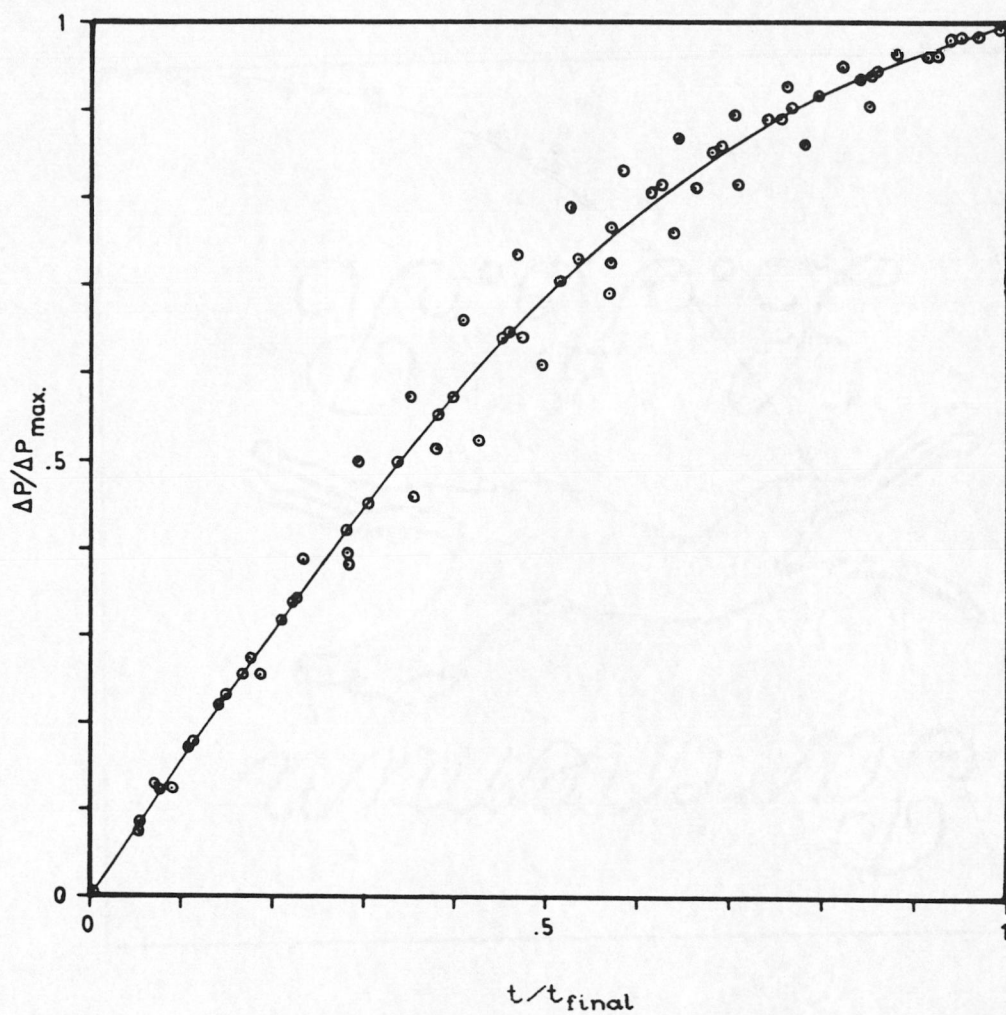


Figura 3.78: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{final}$  para la muestra M2



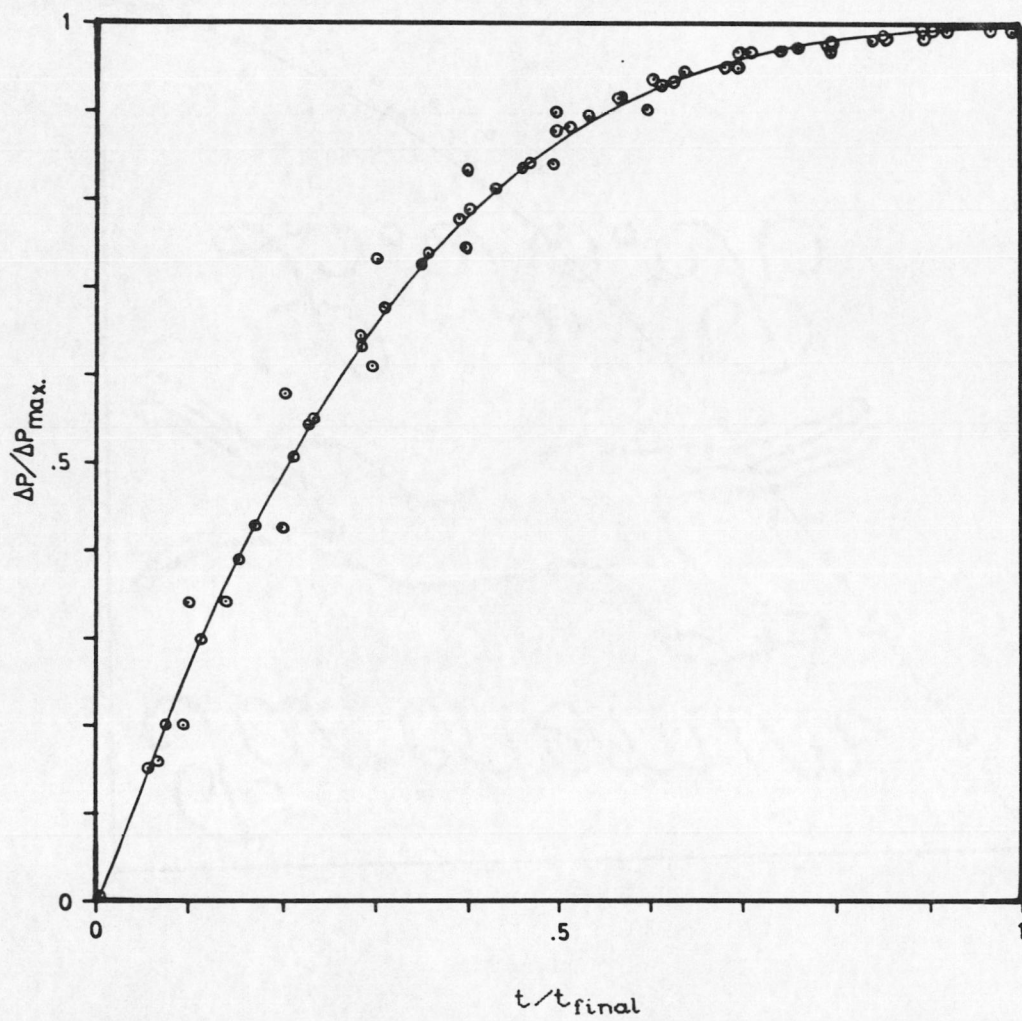


Figura 3.79: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M3

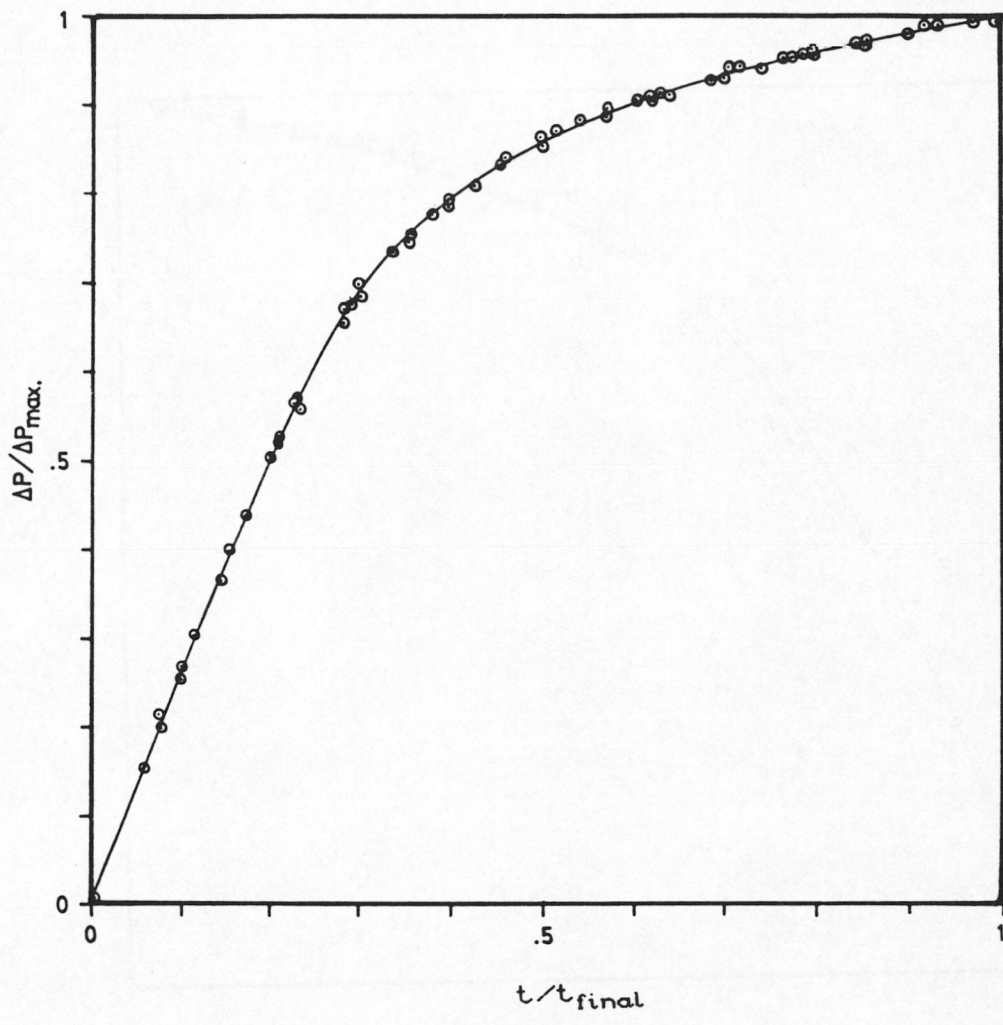


Figura 3.80: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{final}$  para la muestra M4

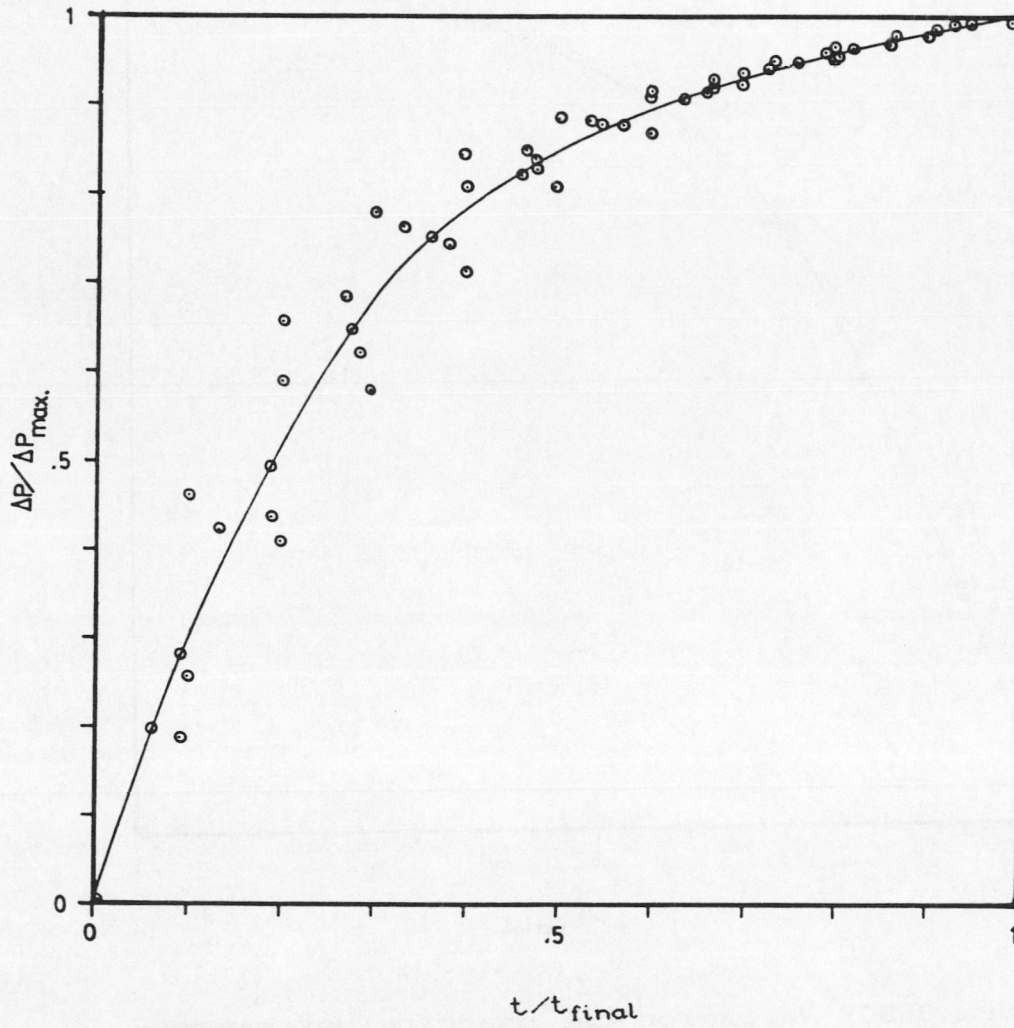


Figura 3.81: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{final}$  para la muestra M5

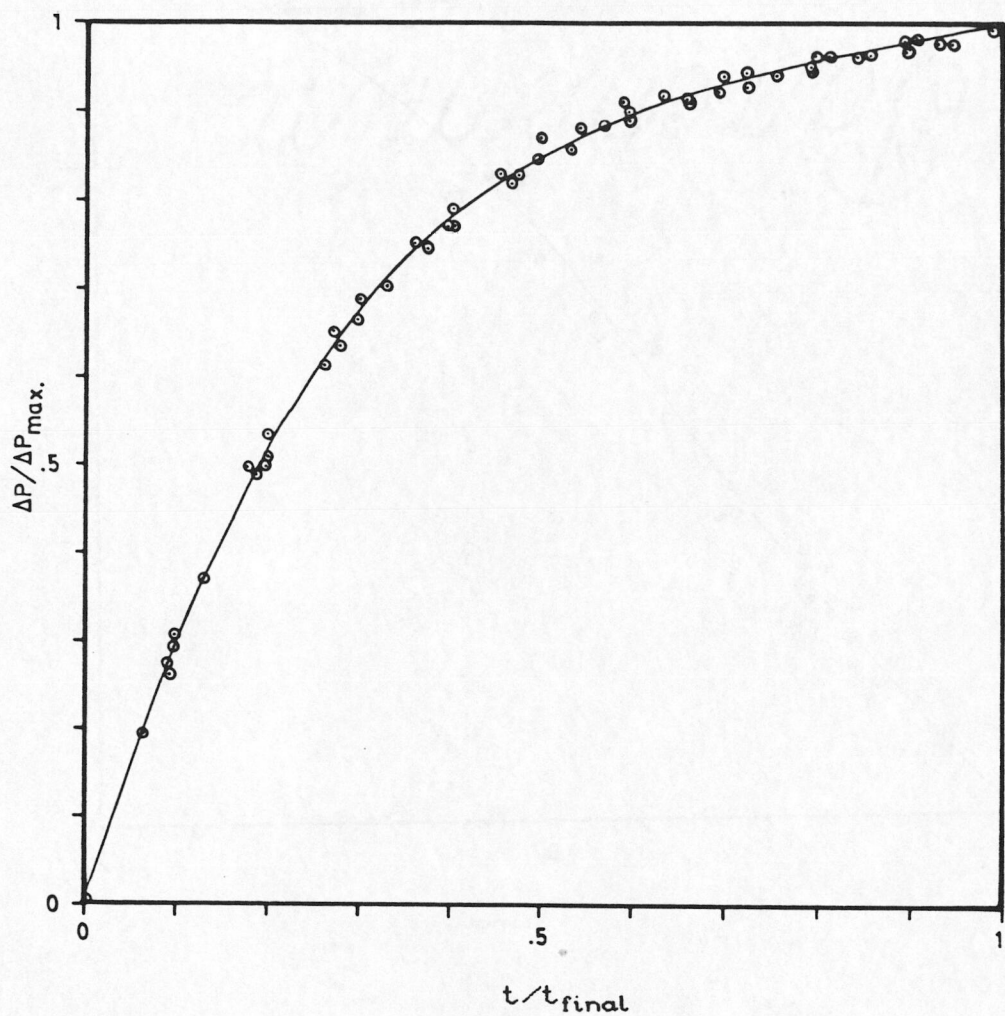


Figura 3.82: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M6

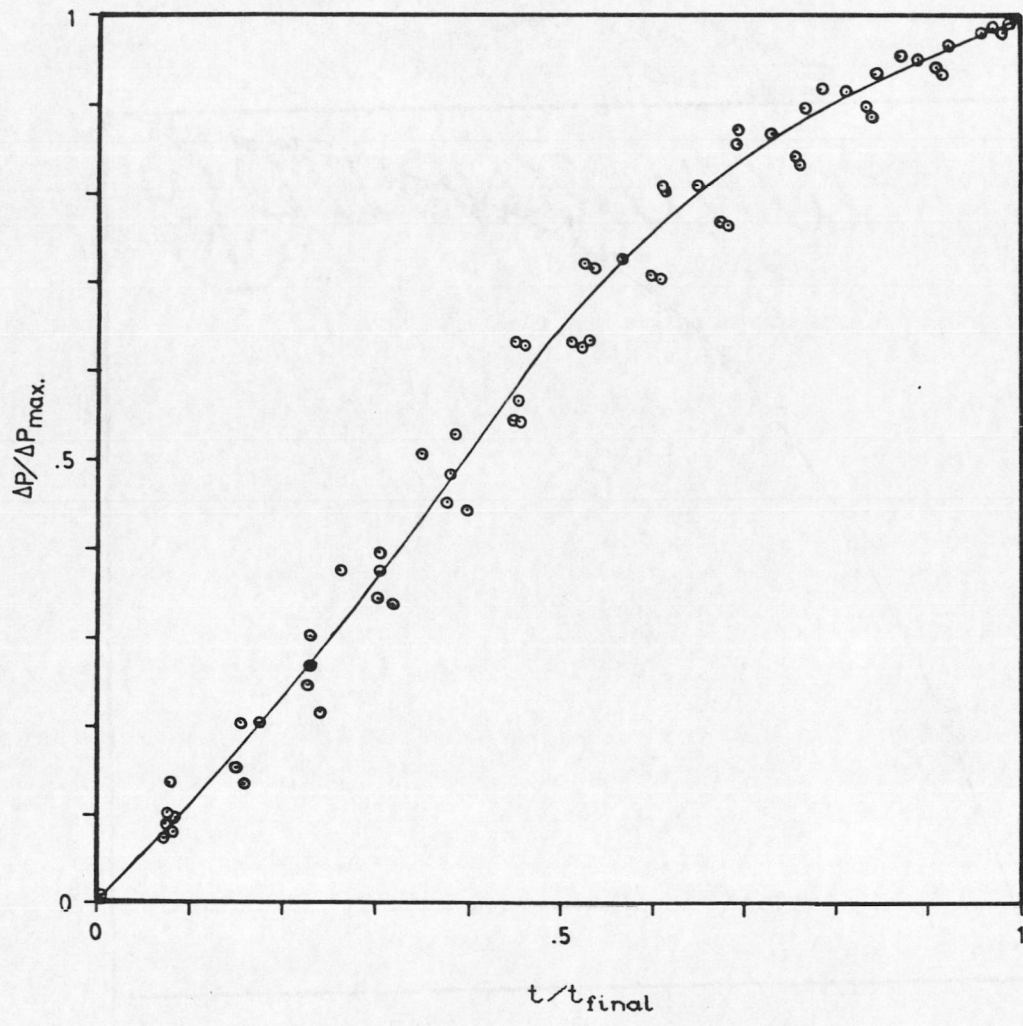


Figura 3.83: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M7

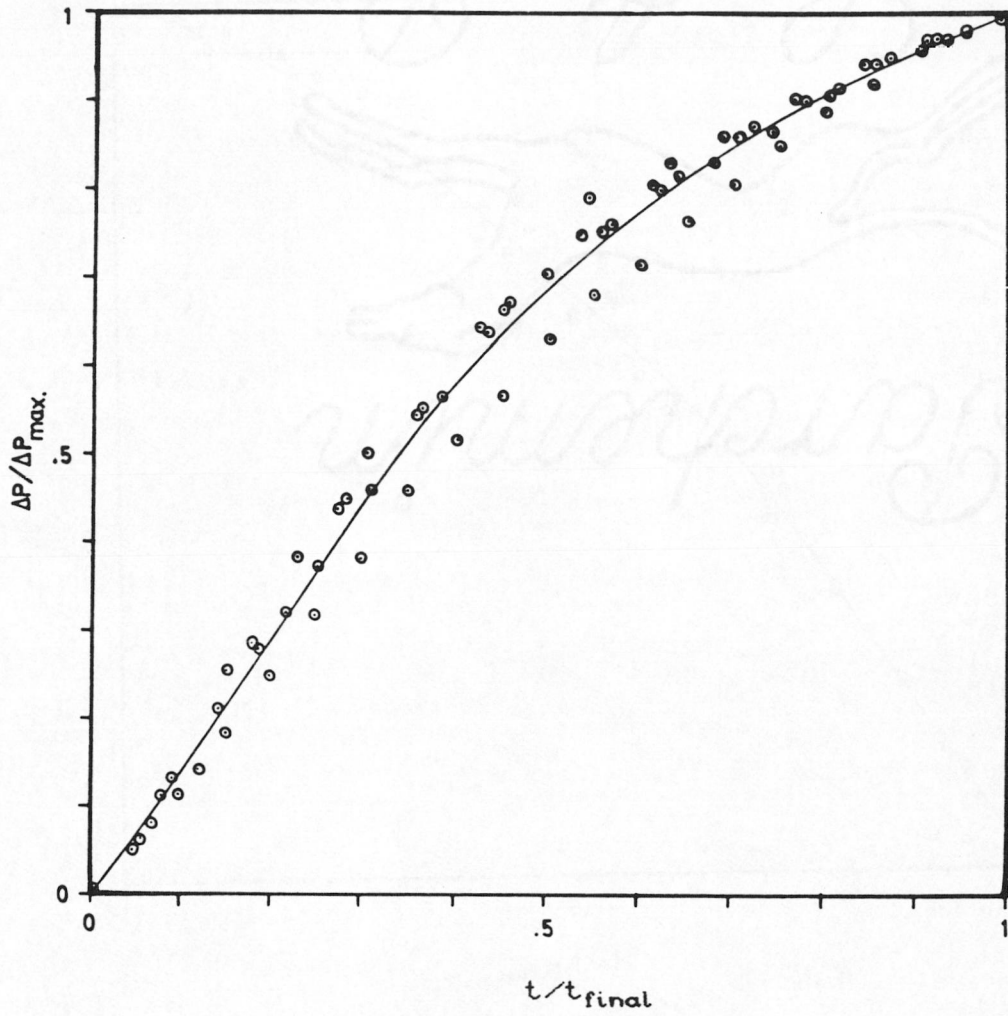


Figura 3.84: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{final}$  para la muestra M8

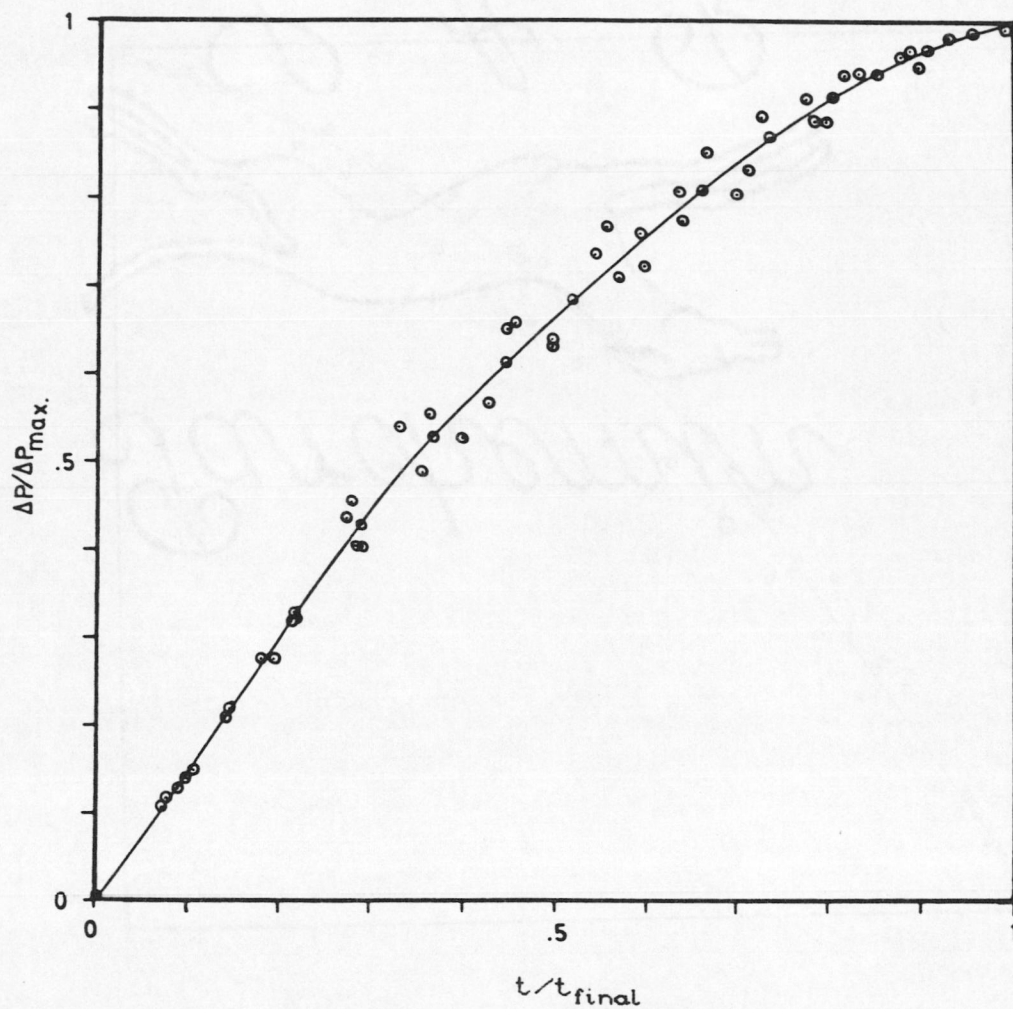


Figura 3.85: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M9

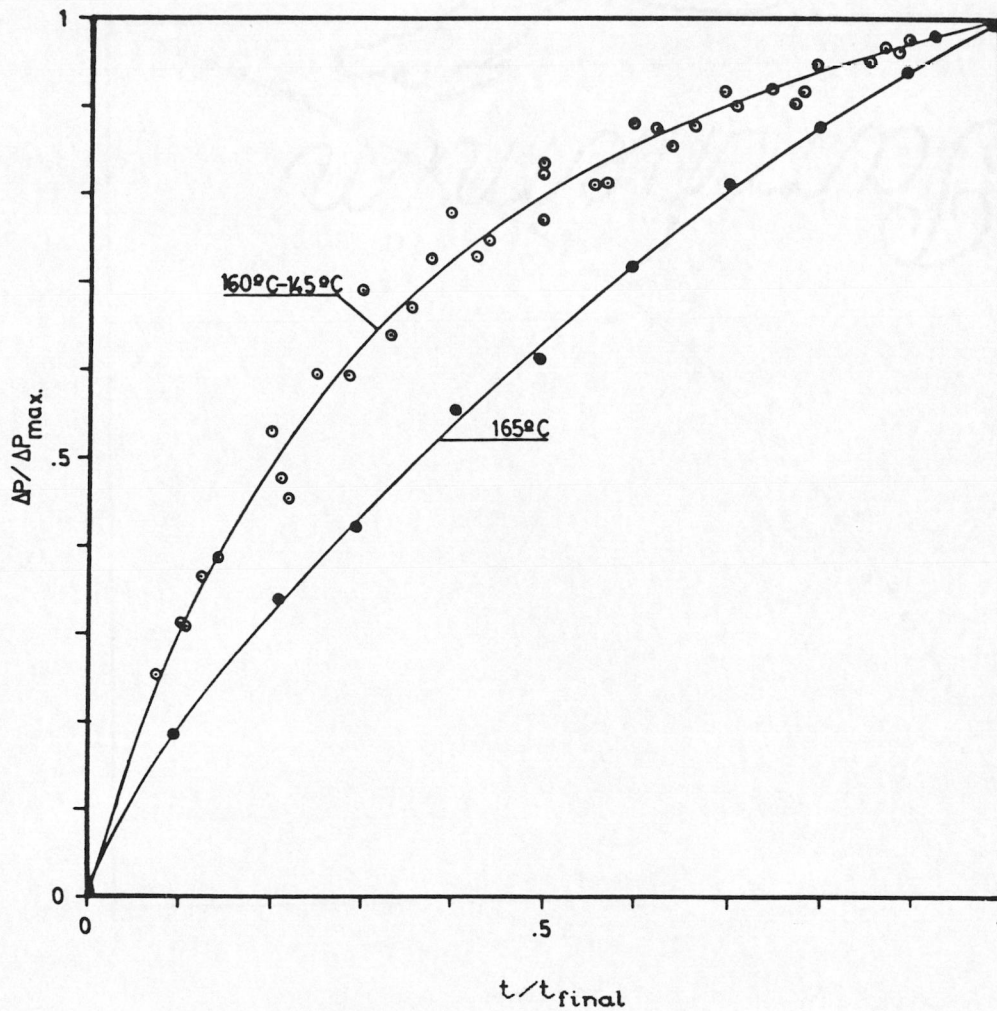


Figura 3.86: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M10



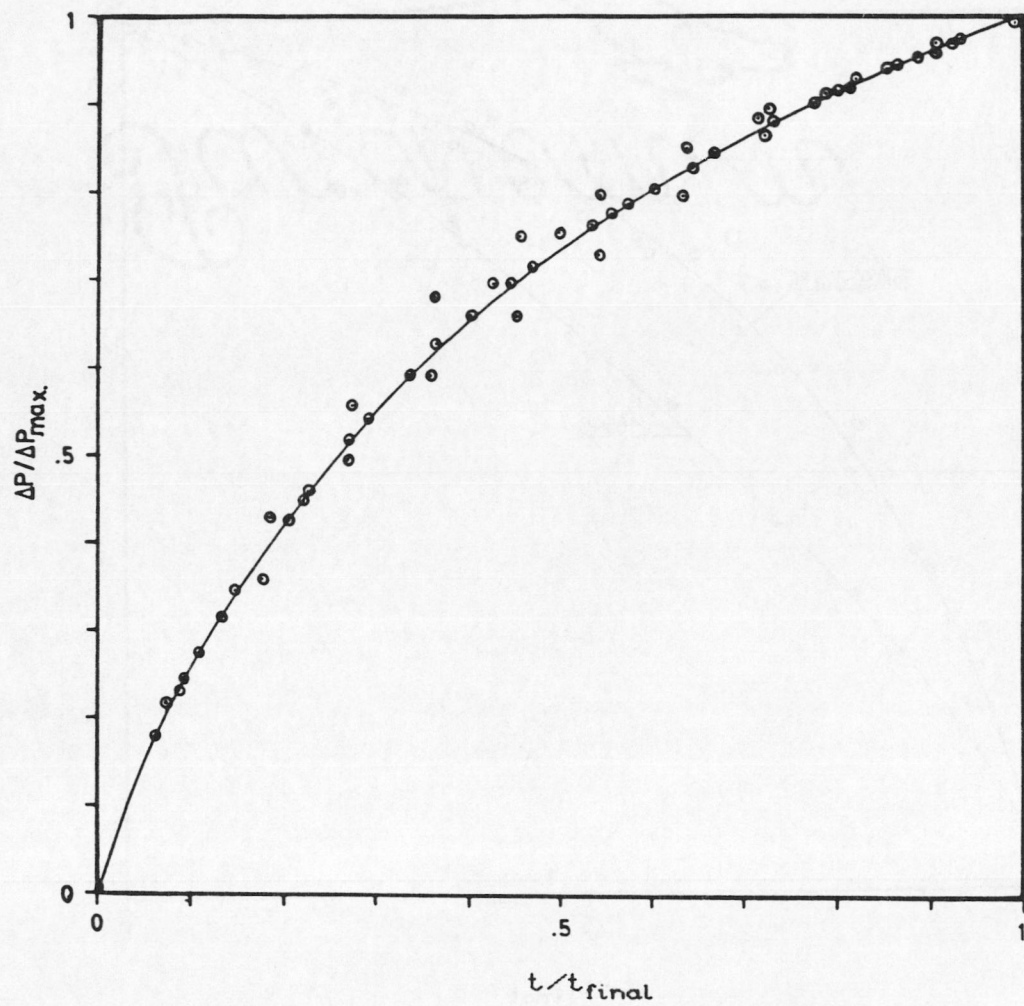


Figura 3.87: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M11

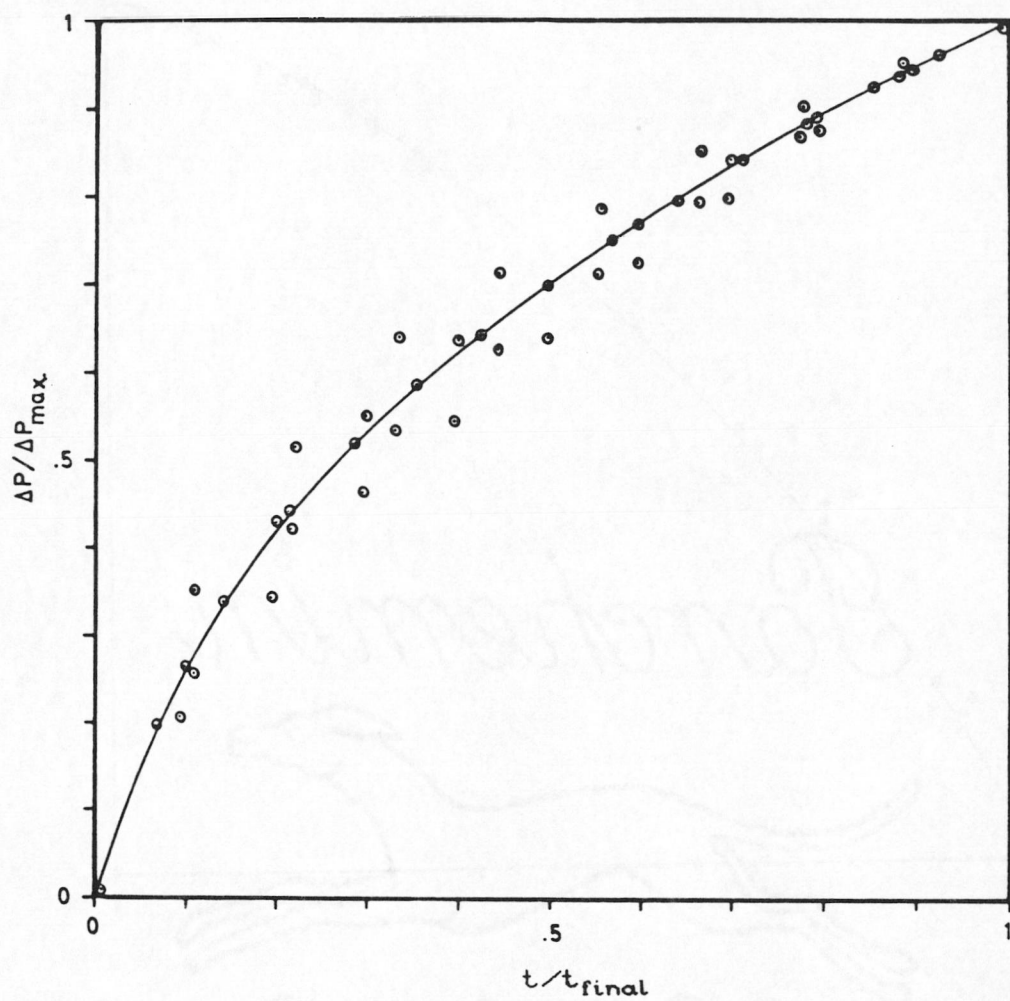


Figura 3.88: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M12

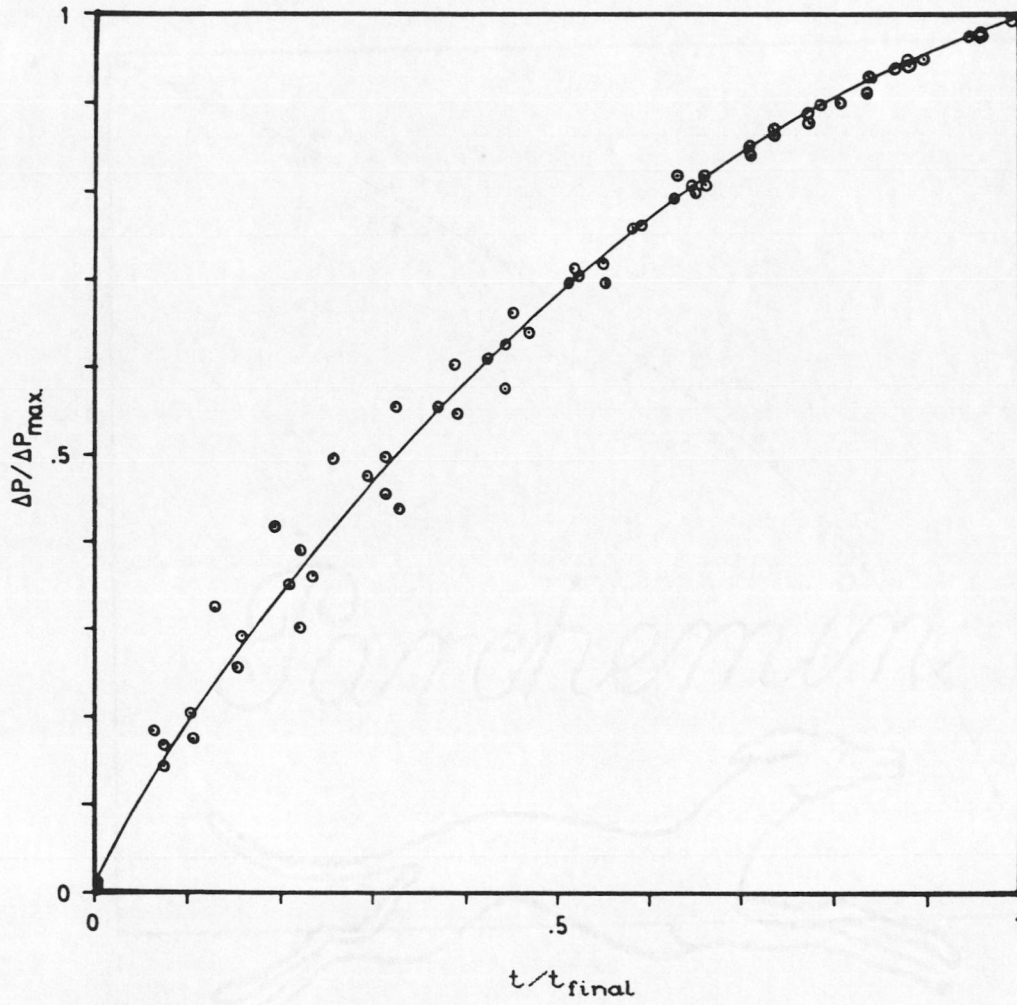


Figura 3.89: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M13

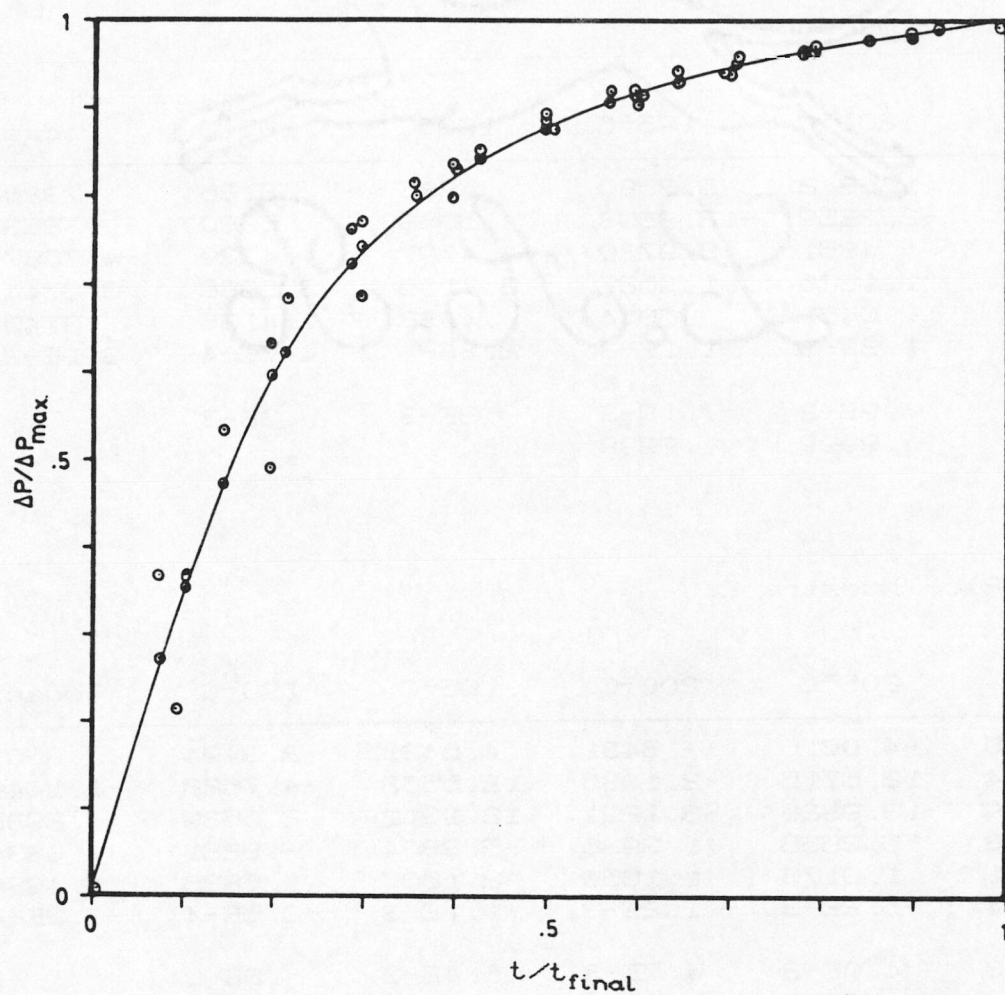


Figura 3.90: Variación del grado de descomposición  $\alpha$  con la relación  $t/t_{\text{final}}$  para la muestra M14

TABLA 3.41

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.

(1).- Muestra 1

	205°C	200°C	195°C	190°C	185°C	Todas T
a	-3.7119	1.6342	5.3580	.7885	.8136	.7326
b	14.3864	-2.3259	-12.8653	.5668	.5080	.7853
c	-19.6051	-.4851	8.9730	-4.4797	-4.4339	-4.7687
d	10.3986	1.1326	-1.0687	3.7106	3.6986	3.8744
e	-.4766	1.0461	.6014	.4138	.4136	.3749
f	.0130	1.2E-3	1.1E-3	2.3E-4	4.7E-4	3.1E-3
$\sigma$	.0147	4.9E-3	7.1E-3	.3E-3	.3E-3	
r	.9991	.9999	.9998	1	1	

(2).- Muestra 2.

	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C	Todas T
a	2.3588	-4.0616	-.5431	4.6481	2.3494	.8563
b	-4.7884	12.6715	2.1035	-12.5563	-4.7622	-1.1440
c	2.6769	-13.9826	-3.1211	12.1311	2.6529	-.2935
d	-.8303	5.3556	1.3936	-5.3804	-.8221	.0834
e	1.5831	1.0173	1.1655	2.1607	1.5826	1.4986
f	-1.2E-4	-1.2E-3	1.2E-3	-1.1E-3	-2.5E-4	-2.9E-4
$\sigma$	.2E-3	4.0E-3	4.7E-3	6.4E-3	.2E-3	
r	1	.9999	.9999	.9998	1	

(3).- Muestra 3.

	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C	Todas T
a	.7928	-4.6898	-4.1234	-2.7194	-2.7176	-2.7954
b	-3.4607	13.0249	12.0888	7.3710	7.3593	7.5744
c	6.8899	-11.7265	-11.8401	-5.7677	-5.7509	-5.9710
d	-7.3144	2.0535	2.9618	-.6480	-.6572	-.5621
e	4.1224	2.3393	1.9132	2.7642	2.7662	2.7548
f	-5.5E-3	-4.2E-3	-1.6E-3	-1.9E-3	-1.9E-3	-3.3E-4
$\sigma$	.0265	.0229	.0292	.2E-3	.3E-3	
r	.9969	.9974	.9961	1	1	

TABLA 3.41

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(4).- Muestra 4.

	210°C	205°C	200°C	195°C	190°C	Todas T
a	-6.3494	-4.1731	-4.3830	-4.3669	-4.3656	-4.7088
b	16.2333	9.9815	11.1277	11.1035	11.0933	11.9476
c	-12.9631	-6.6038	-8.3034	-8.2999	-8.2863	-9.0217
d	1.4517	-1.1536	-.2550	-.2497	-.2556	-6.1E-3
e	2.6279	2.9453	2.8138	2.8129	2.8138	2.7880
f	-2.7E-3	-5.5E-4	-7.6E-5	-7.4E-5	-1.4E-4	-1.8E-4
$\sigma$	7.2E-3	8.6E-3	.3E-3	.2E-3	.3E-3	
r	.9997	.9996	1	1	1	

(5).- Muestra 5.

	200°C	195°C	190°C	185°C	180°C	Todas T
a	8.7837	-2.6285	-8.7453	1.7051	-.7285	-.6673
b	-26.9586	4.1416	23.1855	-4.1964	.3451	.1429
c	32.2250	1.3525	-20.6099	4.3090	3.1775	3.4169
d	-19.1461	-5.8715	5.3205	-3.5011	-5.4178	-5.5422
e	6.0949	4.0132	1.8483	2.6813	3.6238	3.6510
f	4.1E-3	-.0125	-4.9E-3	4.1E-3	-1.1E-4	-5.0E-4
$\sigma$	7.9E-3	.0108	7.5E-3	8.0E-3	.1E-3	
r	.9997	.9993	.9997	.9997	1	

(6).- Muestra 6.

	200°C	195°C	190°C	185°C	180°C	Todas T
a	.8734	.8205	1.2331	.7083	.1917	.7657
b	-3.1474	-2.3141	-3.0085	-2.0130	-1.4706	-2.3802
c	5.5424	4.0508	4.1316	3.6765	4.1254	4.2850
d	-5.9239	-4.9405	-4.6361	-4.7155	-5.4218	-5.1135
e	3.6555	3.3838	3.2769	3.3434	3.5761	3.4422
f	-2.1E-4	-2.9E-3	-1.7E-3	-1.8E-4	-1.8E-3	-1.5E-3
$\sigma$	1.7E-3	3.0E-3	4.9E-3	1.8E-3	3.6E-3	
r	1	1	.9997	1	.9999	

TABLA 3.41

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(7). - Muestra 7.

	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C	Todas T
a	7.5581	-3.3798	10.0288	-.5662	-.4139	2.7991
b	-17.2149	11.2048	-23.1459	2.6368	1.5209	-5.5164
c	12.2857	-13.4820	16.3257	-4.2840	-1.7379	2.4236
d	-3.1070	6.1090	-3.2003	2.4972	.2856	.2420
e	1.4733	.5442	.9965	.7100	1.3435	1.0490
f	.0126	2.5E-3	3.9E-3	3.5E-3	-1.5E-3	4.0E-3
$\sigma$	.0156	5.6E-3	8.7E-3	4.5E-3	2.1E-3	
r	.9988	.9999	.9996	.9999	1	

(8). - Muestra 8.

	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C	Todas T
a	-.0645	-5.8708	-4.9743	-1.6829	-2.6688	-3.2207
b	2.2945	17.0616	14.3459	4.7454	7.5814	9.5843
c	-4.3982	-17.6273	-14.6351	-4.6265	-7.9362	-10.1479
d	1.8051	6.7801	5.3226	.9310	3.1535	3.7342
e	1.3662	.6583	.9421	1.6353	.8690	1.0519
f	-4.3E-5	-3.1E-3	-2.2E-3	-4.0E-3	-5.1E-6	-2.3E-3
$\sigma$	.0101	8.4E-3	4.7E-3	7.7E-3	3.5E-3	
r	.9995	.9997	.9999	.9997	1	

(9). - Muestra 9.

	195°C	190°C	185°C	180°C	175°C	Todas T
a	-6.3521	-1.5969	-3.7024	-1.1601	-1.4311	-2.9869
b	14.6642	3.4266	10.0716	3.3867	4.0206	7.8606
c	-17.5133	-2.3562	-9.7639	-3.6023	-4.0535	-7.3507
d	6.3700	-.0195	3.1306	.9645	1.2029	2.1810
e	.8307	1.5473	1.2616	1.4111	1.2610	1.2948
f	-6.7E-4	9.8E-4	-1.4E-3	2.7E-3	2.4E-5	4.9E-4
$\sigma$	9.8E-3	2.1E-3	7.3E-3	4.3E-3	2.2E-3	
r	.9996	1	.9997	.9999	1	

TABLA 3.41

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(10).- Muestra 10.

	160°C	155°C	150°C	145°C	Todas T	165°C
a	2.7130	3.8722	-.0588	-.9231	1.8838	2.2869
b	-7.3280	-11.8175	-1.6266	.5460	-6.3426	-7.2950
c	8.1811	14.1975	5.2031	3.4548	8.9980	8.6340
d	-5.6498	-8.9317	-6.1255	-5.7794	-7.1242	-4.9971
e	3.0808	3.6721	3.6084	3.7009	3.5851	2.3717
f	4.4E-3	.0103	-1.7E-4	1.4E-4	1.2E-3	-2.2E-3
$\sigma$	.0128	.0119	3.1E-3	3.3E-3		.0128
r	.9991	.9993	.9999	.9999		.9991

(11).- Muestra 11.

	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	1.1087	1.1455	1.4527	1.1320	.0684	1.4661
b	-4.2076	-4.3008	-5.5047	-3.7794	-1.4356	-5.2185
c	6.4205	6.5017	7.8520	5.4031	4.0101	7.4485
d	-5.3137	-5.3406	-5.6451	-4.5945	-4.7525	-5.7526
e	2.9921	2.9939	2.8414	2.8289	3.1087	3.0545
f	7.6E-5	-4.1E-4	2.9E-3	.0100	8.8E-4	-2.0E-3
$\sigma$	.2E-3	.8E-3	7.4E-3	9.5E-3	4.6E-3	
r	1	1	.9997	.9995	.9999	

(12).- Muestra 12.

	175°C	170°C	165°C	160°C	155°C	Todas T
a	2.3054	3.1403	1.9006	2.6939	5.0912	2.9990
b	-7.6884	-10.2102	-6.2491	-8.9361	-15.9683	-9.7757
c	9.9501	12.8572	8.2019	11.7164	19.3931	12.3478
d	-6.4789	-8.0916	-5.1620	-7.8120	-11.6603	-7.8053
e	2.9118	3.3043	2.4887	3.3370	4.1635	3.2339
f	1.5E-5	5.6E-5	2.1E-4	-1.1E-4	1.8E-3	3.0E-4
$\sigma$	.0E-3	.1E-3	3.2E-3	4.8E-3	5.3E-3	
r	1	1	.9999	.9998	.9998	



TABLA 3.41

Ajuste de todas las experiencias realizadas a la expresión [3.X], a cada temperatura y a todas.  
(continuación)

(13).- Muestra 13.

	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	Todas T
a	3.6941	3.7470	3.7134	4.5867	4.9514	6.3311
b	-9.3822	-9.6379	-9.5234	-12.5126	-14.3823	-16.5209
c	8.6810	8.4794	8.6267	12.7853	16.2386	15.6477
d	-4.2935	-3.3988	-3.8818	-6.5873	-9.2597	-7.1484
e	2.3017	1.8094	2.0651	2.7277	3.4486	2.6905
f	5.4E-4	1.0E-3	9.6E-5	8.1E-5	-6.0E-4	4.6E-5
$\sigma$	6.3E-3	3.2E-3	.1E-3	.2E-3	4.3E-3	
r	.9998	.9999	1	1	.9999	

(14).- Muestra 14.

	180°C	175°C	170°C	165°C	160°C	Todas T
a	.2420	.2647	-1.3333	8.8267	-11.0481	.1567
b	-3.1682	-3.2227	-.1673	-26.7389	29.0407	-2.9409
c	8.0646	8.1080	6.8902	31.3857	-25.4606	7.8394
d	-8.5245	-8.5363	-9.0584	-18.3612	6.5786	-8.4227
e	4.3855	4.3861	4.6697	5.8841	1.8905	4.3656
f	4.5E-5	1.8E-4	-3.5E-3	7.6E-3	-4.4E-3	1.4E-3
$\sigma$	.1E-3	.2E-3	6.7E-3	9.3E-3	8.6E-3	
r	1	1	.9998	.9995	.9996	

TABLA 3.42

Comparación del comportamiento de las diferentes muestras con el material de base usado como patrón, según la expresión:

$$D(n,p) = 1 - (\alpha_n - \alpha_p)$$

$\alpha_n$ : Grado de descomposición del material base ( Nitrocelulosa ó mezcla de Nitrocelulosa/Nitroglicerina ).

$\alpha_p$ : Grado de descomposición de la pólvora en estudio.

n, p: Números de las muestras comparadas. Composición: tabla I

x: Relación de tiempos ( t/tfinal ).

X	D(1,7)	D(1,8)	D(1,9)	D(2,10)	D(2,11)	D(3,12)	D(3,13)	D(3,14)
.05	1.0263	1.0275	1.0389	1.0890	1.0624	1.0100	.9846	1.0656
.10	1.0385	1.0564	1.0705	1.1469	1.1028	.9941	.9487	1.0983
.15	1.0415	1.0790	1.0919	1.1811	1.1244	.9643	.9053	1.1093
.20	1.0385	1.0942	1.1031	1.1969	1.1316	.9287	.8627	1.1054
.25	1.0321	1.1016	1.1052	1.1986	1.1281	.8931	.8266	1.0921
.30	1.0243	1.1015	1.0995	1.1901	1.1173	.8619	.8004	1.0737
.35	1.0165	1.0951	1.0879	1.1746	1.1019	.8378	.7856	1.0537
.40	1.0094	1.0835	1.0722	1.1550	1.0843	.8223	.7824	1.0346
.45	1.0037	1.0686	1.0547	1.1334	1.0663	.8156	.7894	1.0179
.50	.9995	1.0521	1.0372	1.1116	1.0494	.8172	.8046	1.0047
.55	.9968	1.0358	1.0218	1.0907	1.0345	.8262	.8252	.9952
.60	.9952	1.0214	1.0098	1.0719	1.0225	.8407	.8486	.9895
.65	.9944	1.0102	1.0022	1.0555	1.0135	.8591	.8720	.9871
.70	.9941	1.0030	.9996	1.0420	1.0075	.8796	.8932	.9873
.75	.9939	1.0001	1.0016	1.0311	1.0041	.9006	.9109	.9893
.80	.9938	1.0011	1.0069	1.0226	1.0028	.9210	.9249	.9921
.85	.9938	1.0044	1.0132	1.0161	1.0025	.9402	.9366	.9951
.90	.9942	1.0079	1.0172	1.0109	1.0022	.9588	.9491	.9976
1.0	1	1	1	1	1	1	1	1

Handwritten text, possibly bleed-through from the reverse side of the page. The text is faint and difficult to decipher but appears to include the word "CONCLUSION" and some illegible characters.

CONCLUSIONES

## CONCLUSIONES.

Hay dos problemas que se plantean permanentemente a los especialistas en pólvoras:

- Determinar la estabilidad de una composición.
- Vigilancia y control de almacenamientos.

Estas cuestiones, imponen la necesidad de investigar métodos y ensayos, que permitan evaluar la estabilidad química y tiempo de vida útil de las pólvoras, así como proporcionar información acerca de la cinética que sigue la descomposición de las mismas.

Este tipo de investigaciones se tropieza con dos dificultades fundamentales:

La primera, es el factor tiempo, ya que en efecto, el estudio de la descomposición de pólvoras ó ésteres nítricos, resulta tanto mas largo, cuanto mas nos acercamos a temperaturas ordinarias. Por ejemplo, no es posible obtener resultados de interés sobre la descomposición de una pólvora envejecida a 60°C, si este envejecimiento no se prolonga un mínimo de dos años. Es preciso pues tener mucha paciencia y la certeza de que no se producirá ningún tipo de alteración que modifique las condiciones de envejecimiento en tan largo lapso temporal.

La segunda dificultad, se encuentra en la ausencia de criterios absolutos, basados en un conocimiento exacto del mecanismo que sigue la descomposición, así como acerca de los tipos de ensayos a realizar, en las muestras que se investiguen, ya que en función de los mismos, se podran extrapolar distintos valores de tiempos de vida útil, dependiendo de la cinética que siga el fenómeno estudiado.

Esta falta de criterios absolutos que guíen la investigación que se realiza acerca de estos materiales, podría ser reemplazada por un conocimiento exacto del tipo de reacción que se produce en la descomposición. En este sentido, se han realizado numerosos trabajos; no obstante, estos presentan el inconveniente de ser fraccionarios, ya que solo estudian aspectos muy concretos de la descomposición de las pólvoras ó ésteres nítricos, sin prestar

atención al proceso global que sigue el mismo. Por otra parte, los mecanismos que se proponen en base a dichos estudios, solo pueden tomarse como válidos en las condiciones en las que se han investigado, y aún así, pueden ser susceptibles de crítica, debido a su complejidad y a las dificultades que presentan los análisis a realizar.

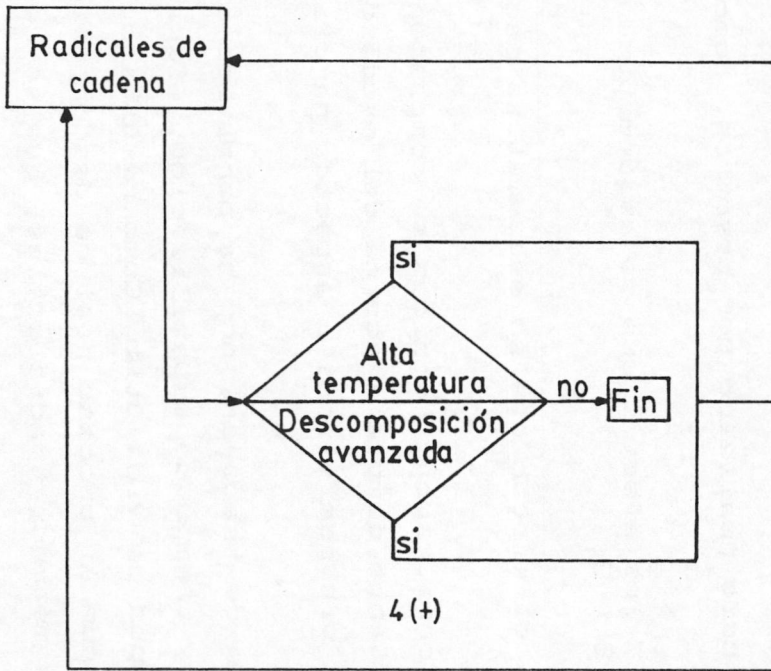
Nosotros hemos intentado solventar timidamente los problemas que se plantean en el estudio de la descomposición de las pólvoras y en la determinación de tiempos de vida útil, desarrollando un método basado en el empleo de técnicas termo-calorimétricas: La Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y Termogravimetría (TG).

Como consecuencia de los estudios realizados, en la presente memoria, hemos desarrollado un nuevo método para la determinación de tiempos de vida útil, basado en la aplicación de estas técnicas. Este presenta, respecto a los métodos clásicos, las siguientes ventajas:

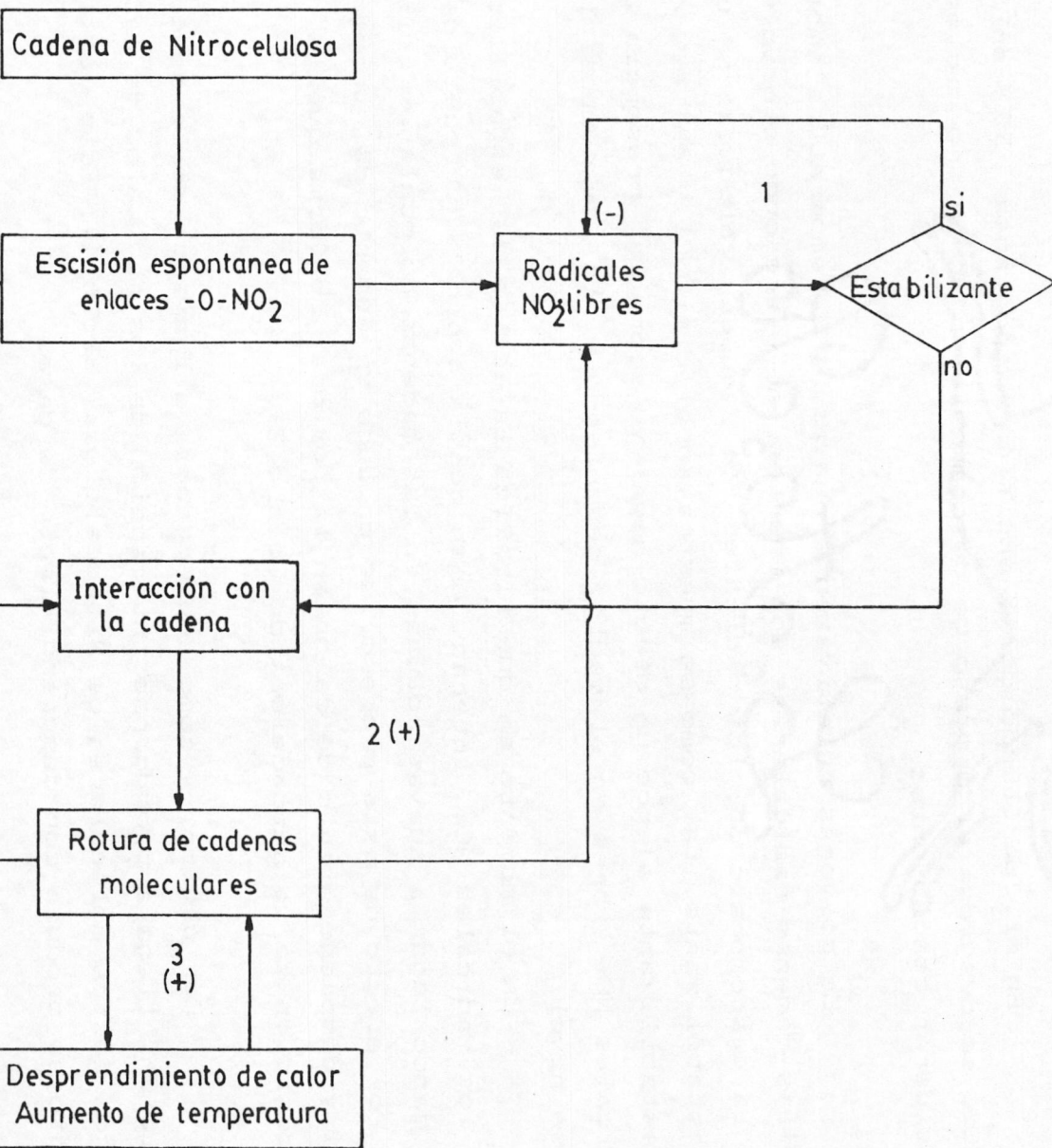
- Método rápido que proporciona resultados perfectamente reproducibles.
- Requiere pequeñas cantidades de muestra (miligramos).
- Comodidad de manipulación.
- Puede ser llevado a cabo por personal sin gran especialización.
- Utiliza un proceso de cálculo sencillo y fácilmente automatizable.

Por otra parte, con nuestro trabajo, hemos obtenido información acerca de la cinética del proceso de descomposición de las pólvoras seguido tanto por DSC como por TG. En el primer caso, estamos ante un proceso claramente autocatalítico, mientras que en el segundo, nos encontramos con una cinética asimilable a la de un modelo clásico.

Ambos métodos (DSC y TG), permiten analizar dos aspectos fundamentales del proceso de descomposición de una pólvora, complementándose de tal forma que suponen una herramienta muy potente para el estudio de estos materiales. Del análisis de los resultados proporcionados por ambos métodos y de acuerdo con los estudios que aparecen en la bibliografía, se ha establecido el siguiente esquema para el proceso general de descomposición de una pólvora (esquema IV).



4 (+)



ESQUEMA IV

En el, partiendo de la escisión espontanea del enlace O-NO<sub>2</sub>, se desglosa el proceso de descomposición en cuatro ciclos a considerar concluyentes.

En pólvoras relativamente nuevas, y a temperatura ambiente, las cadenas radicalarias son inertes, no ejerciendo efecto sobre la descomposición; los radicales NO<sub>2</sub>·, quedan bloqueados por el estabilizante, tal como se muestra en el ciclo (1), en el que el estabilizante ejerce un efecto negativo sobre la presencia de radicales NO<sub>2</sub>· libres en el medio, deteniendose la descomposición a ese nivel.

En el momento en que finaliza la acción del estabilizante, los radicales NO<sub>2</sub>· interaccionan con la cadena Nitrocelulósica, dando lugar a nuevas roturas en las cadenas moleculares (ciclo 2). Por efecto de este proceso, se produce un aumento de temperatura y desprendimiento de calor en la pólvora, de forma que la descomposición se va autoacelerando (ciclo 3).

Por último, y como consecuencia del avance de la descomposición, llega a producirse interacción de los radicales de cadena con restos moleculares de Nitrocelulosa (ciclo 4). Este último efecto se produce con desprendimiento de gases.

En el estudio realizado por nosotros, hemos visto:

- Por DSC, los efectos que se esquematizan segun los ciclos 1,2 y 3.
- Por TG, el efecto que se esquematiza segun el ciclo 4.

De esta forma, ambas técnicas se complementan para darnos información bastante completa acerca del proceso de descomposición de una pólvora sin remitirnos a aspectos parciales del mismo.

Esta forma de trabajar, nos ha permitido observar el periodo de inducción y tiempo de estabilización, facilitandonos la determinaciónr tiempos de vida útil. Como resultado, obtenemos una medida que corresponde al proceso real de descomposición completo, a diferencia de los métodos tradicionales, que se centran en un solo aspecto de este proceso en cada tipo de determinación.



BIBLIOGRAFIA

1. - Dictionnaire de Pyrotechnie (2<sup>e</sup> Edition 1978)  
Groupe de Travail de Pyrotechnie (GTP)  
Editions "EDOCAP", Paris.
2. - Herman Kiser, Michael J. Adams,  
Infrared Spectroscopy of Gases (1978), Part 1  
American Institute of Aeronautics and Astronautics.
3. - Rudolf Mayer  
"Exhaustives", Verlag Chemie, Weinheim (1981)
4. - A. Pfeil, M. R. Johnson  
Internationaler Abstrakt der Wissenschaften (IAW)  
Frankfurt-Instanz (FIT)  
Karlsruhe-Almanak.
5. - S. A. Rodovskiy, L. A. Tsaplina  
Zh. Prikl. Khim. 50, 886 (1977)
6. - L. A. Hocky  
Trans. Far. Soc. 55, 1937 (1957)
7. - G. L. Adams, C. E. Bawn  
Trans. Far. Soc. 55, 441 (1957)
8. - J. B. Levy  
J. Am. Chem. Soc. 78, 5254 (1956)
9. - J. B. Levy  
J. Am. Chem. Soc. 78, 5250 (1956)
10. - L. Phillips  
Nature 160, 783 (1947)
11. - L. Phillips  
Nature 155, 304 (1944)
12. - F. H. Follard, R. M. H. Warr, H. L. S. Warshall  
Nature 158, 564 (1946)
13. - H. Thiele  
Angew. Chem. 59, 681 (1947)
14. - J. Alster, W. Blaud, M. R. Adams, J. M. Ritchie,  
G. Wolf  
Internationaler Abstrakt der Wissenschaften (IAW)  
Frankfurt-Instanz (FIT)  
Karlsruhe-Almanak.
15. - J. B. Levy, F. J. Wilson  
NAVORD REPORT 306.0 (55-10-1965)
16. - R. A. Filer  
Ship for Coastal (prop) 11, 10 (1964)

**BIBLIOGRAFIA**



## BIBLIOGRAFÍA.

1. - Dictionnaire de Pyrotechnie (2<sup>a</sup> Edición 1978) .  
Groupe du Travail de Pirotechnie Spatiale (GTPS).  
Ediciones "CEDOCAR". Paris.
2. - Herman Krier, Michael J. Adams.  
Interior Ballistics of Guns (1979). parte I.  
American Institute of Aeronautics and Astronautics.
3. - Rudolf Meyer  
"Explosives". Verlag Chemie 2<sup>a</sup> Edición (1981).
4. - A. Pfeil, N. Eisenreich.  
Internationale Jharestagung 335(1980).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
5. - Z.A. Rogovin, L.A. Tsaplina  
Zh. Prikl. Khim. 20,883(1947).
6. - J.A. Hicks  
Trans. Far. Soc 52,1526(1956).
7. - G.K. Adams, C.E. Bawn.  
Trans. Far. Soc. 45,494(1941).
8. - J.B. Levy.  
J. Am. Chem. Soc 76,3254(1954).
9. - J.B. Levy.  
J. Am. Chem. Soc 76,3790(1954).
10. - L. Phillips.  
Nature 160,753(1947).
11. - L. Phillips.  
Nature 165,564(1950).
12. - F.H. Pollard, R.M.H. Wiatt, H.S.B. Marshall.  
Nature 165,564(1950).
13. - H. Thiele.  
Agew. Chem A60,65(1948).
14. - J. Alsler, N. Slagg, M.S.S. Deward, J.P. Ritchie,  
C. Wells.  
Internationale Jharestagung 561(1979).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
15. - J.B. Levy, F.J. Adrian.  
NAVORD REPORT 2608,0,(22-Dic-1952).
16. - R.A. Fifer.  
Simp Int Combust (proc) 17,587(1978).

17. - J. Jullien, J.M. Pechine, F. Perez, M.A. Sadek.  
Prop. Exp. Pyr. 8,99(1983).
18. - M.A. Sadek.  
Tesis Doctoral N<sup>o</sup> Ord 488.  
Universidad Paris Sud (1981).
19. - A. Amer.  
Prop. Exp. Pyr. 8,149(1983).
20. - A. Amer.  
Tesis Doctoral.  
Universidad "Pierre et Marie Curie".  
Paris VI (1980).
21. - L. Pauling, L.O. Brocway.  
J. Am. Chem. Soc. 59,13(1937).
22. - A. Delpuech, J. Cherville.  
Prop. Exp. Pyr. 4,121(1979).
23. - P. Gray.  
Trans. Far. Soc. 51,1367(1955).
24. - M. Caire-Maurisier.  
Tesis Doctoral. N<sup>o</sup> Orden 234.  
Universidad de Burdeos (1976).
25. - A. Appin.  
Acta Phys. Chem.(USSR). 655(1936).
26. - S.Z. Roginsky.  
Fizh. 1946(1932).  
Z. Physik. Chem(B) 18,364(1932).
27. - J. Zapozhnikow.  
Zh. Russ. Khim. Obshch 36,836(1904).  
ibid 37,822(1905).  
ibid 38,1186(1906).
28. - J.C. Polanyi. J.N. Buther.  
Trans. Far. Soc. 39,19(1943).
29. - J. Tranchant.  
Tesis Doctoral.  
Mem. Poud. 44(anexo),105(1962).
30. - M.H.J. Wijnem.  
J. Am. Chem. Soc. 82,3036(1960).
31. - F.H. Pollard, R.M.H. Wyatt, R. Shaw.  
J. Chem. Soc. 1517(1964).
32. - I.G. Wallace, R.G. Powell.  
Internationale Jharestagung 195(1980).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.

33. - M.L. Wolfrom, J.H. Frazer, L.P. Kuhn, E.E. Dickey  
S.M. Olin, D.O. Hoffman, R.S. Bower, A. Chaney,  
E. Carpenter, P. McWain.  
J. Am. Chem. Soc. 77,6573(1955).
34. - M.L. Wolfrom, J.H. Frazer, L.P. Kuhn, E.E. Dickey  
S.M. Olin, R.S. Bower, A. Chaney,  
E. Carpenter, G.G. Maher, J.D. Murdock,  
J. Am. Chem. Soc. 78,4695(1956).
35. - M.L. Wolfrom, A. Chaney, P. McWain.  
J. Am. Chem. Soc. 80,946(1958).
36. - F. Shafizadeh, M.L. Wolfrom.  
J. Am. Chem. Soc. 80,1675(1958).
37. - F. Shafizadeh, M.L. Wolfrom, P. McWain.  
J. Am. Chem. Soc. 81,1221(1959).
38. - M.L. Wolfrom, A. Chaney, K.S. Enor.  
J. Am. Chem. Soc. 81,3469(1959).
39. - M.L. Wolfrom, G.P. Arsenault.  
J. Am. Chem. Soc. 82,2819(1960).
40. - R.W. Phillips, C.A. Orlick, R. Steinberger.  
J. Phys. Chem. 59,1034(1955).
41. - G. Gerletner, L.C. Browning, S.R. Harris,  
C.M. Mason.  
J. Phys. Chem. 60,1260(1956).
42. - J.W. Baker.  
J. Chem. Soc. 1193(1952).  
ibid 1208(1952).  
ibid 616(1955).
43. - S.J. Cristol, B. Franzus, A. Shadan.  
J. Am. Chem. Soc. 77,2512(1955).
44. - M. Anbar, I. Dostrowski, D. Samuel.  
J. Chem. Soc. 3603(1954).
45. - I. Tanahescu, F. Hodosan, I. Jude. N. Serban,  
A. Balog.  
Chem. Ber. 91,799(1958).  
ibid 95,1094(1962)
46. - R. Shriner, E. Parker.  
J. Am. Chem. Soc. 55,766(1933).
47. - F. Kaufman, H. Cook, S. Davis.  
J. Am. Chem. Soc. 74,4997(1952).
48. - F.H. Cohen, J.P. Wibaut.  
Rec. Trav. Chem. 54,409(1935).

49. - O. Červinka.  
"Mechanismy Organických Reakcí"  
SNTL. Praha(1976).
50. - R. Boschan, R. Merrow, R. Van Dolah.  
Chem. Rev. 55,485(1955).
51. - G.R. Lucas, L.P. Hammet.  
J. Am. Chem. Soc. 64,1928(1942).
52. - B.S. Svetlov, V.P. Shelaputina, E.P. Malyntina.  
Kinet. Katal. 17,508(1976).
53. - J.W. Baker, A.J. Neale.  
J. Chem. Soc. 608(1955).
54. - M.J. Dewar, M. Shanshal, S.D. Worrey.  
J. Am. Chem. Soc. 91,3590(1969).
55. - E.P. Shryrkov, M.J. Rusakov, V.A. Podgorrova.  
Chem. Abstr. 85,77129(1976).
56. - L.P. Kuhn.  
J. Am. Chem. Soc. 69,1974(1974).
57. - I.G. Chedin.  
"La Nitrocelulosa"  
Ecole Nationale Superieure de Poudres.Paris(1957).
58. - "Fabricación de Pólvoras con Disolventes"  
Ecole Nationale Superieure de Poudres.Paris(1961).
59. - J. Quinchon.  
"Fabrication et Propietes des Substances Explosives"  
Ecole Nationale Superieure de Techniques Avancees  
(ENSTA).Paris(1978).
60. - R. Lanteri-Minet.  
Memorial de l'Artillerie Française 60,377(1986).
61. - M. Stephan.  
"Evolution Chimique des Esters Nitriques. Rôle et  
action des Stabilisants."  
Conferencia dictada el 21 de Mayo de 1984 en ENSTA,  
dentro del curso: "Stabilite et Fiabilite des pou-  
dres et Propergols Homogenes", celebrado en Paris  
del 21 al 25 de Mayo de 1984.
62. - F. Volk.  
Internationale Jharestagung 7(1977).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
63. - F. Volk.  
Internationale Jharestagung 9(1980).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.

64. - H. Shubert, F. Volk.  
Memorial de l'Artillerie Française 60,327(1986).
65. - P.V.D. Meij, A.H. Heemskerk.  
Memorial de l'Artillerie Française 60,341(1986).
66. - J. Jacq, J. Tranchant.  
Mem. Poud. 46,77(1965).
67. - M. Leveque, O. Rouault.  
Internationale Jharestagung 509(1983).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
68. - R.P. Parker, F.G. May  
Internationale Jharestagung 181(1980).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
69. - A. Stalder, R. Stahli, H.V. Reich.  
Memorial de l'Artillerie Française 60,315(1986).
70. - O. Rouault.  
Internationale Jharestagung 689(1983).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
71. - Y. Lin, Y.S. Shih, H.S. Chin, M.T. Wu  
Internationale Jharestagung 451(1983).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
72. - M. Stephan, M. Rat.  
Internationale Jharestagung 237(1980).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
73. - G. Wunsch.  
Internationale Jharestagung 79(1977).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
74. - L. Staveley, C. Hinselwood.  
Trans. Far. Soc. 35,1055(1947).
75. - L. Staveley.  
Proc. Roy. Soc. A162,557(1937).
76. - H. Kast, L. Metz.  
"Materias Explosivas. Examen Químico".  
Editorial Aguilar(1959).
77. - R. Dalbert.  
Mem. Poud. 30,320(1948).
78. - H. Mouraour.  
Mem. Poud. 23,250(1928).

79. - M. Parpaillon.  
Mem. Poud. 34,419(1952).
80. - T. E. Knech, E. Hibbert.  
"New Methods in Volumetric Analysis" I<sup>a</sup> Edición.
81. - W.N. Becker.  
Ind. Eng. Chem. Anal. 152,5(1933).
82. - P.D. Stenglaz, R.C. Thompson, W.L. Savell.  
Anal. Chem. 21,1111(1953).
83. - J.O. Doali, A.A. Juhasz.  
J. Chromatogr. Sci. 12,51(1974).
84. - J.O. Doali, A.A. Juhasz.  
Anal. Chem. 48,1859(1977).
85. - J.O. Doali, A.A. Juhasz.  
Internationale Jharestagung 161(1977).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
86. - "Manual Técnico de las Sustancias Explosivas".  
MT 1375. Ministerio de Defensa (1978).
87. - P.D. Storey.  
Internationale Jharestagung 74(1987).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
88. - V. Volk, G. Wunsch, D. Muller.  
Internationale Jharestagung 467(1983).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
89. - P. le Parlouer.  
Internationale Jharestagung 181(1987).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
90. - L.W. Collins, L.D. Haws.  
Thermochim. Acta. 21,1(1977).
91. - J.N. Maycock, E.C. Rouch, V.R. Paiverneker.  
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 4,19(1968).
92. - J.E. Sinclair, W. Hondee.  
Internationale Jharestagung 57(1971).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
93. - J.N. Maycock.  
Thermochim. Acta. 1,389(1970)
94. - R.N. Rogers.  
Thermochim. Acta. 11,131(1975).

95. - J. Dubar.  
Tesis Doctoral.  
Facultad de Ciencias. Universidad de Paris(1969).
96. - Norma UNE 31007.
97. - T.A. Richter, E.P. Goon, M.D. Augustine  
Internationale Jharestagung 181(1983).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
98. - K.J. Laidler.  
"Cinética de Reacciones Químicas". Vol I  
Colección "Exedra" n<sup>o</sup>1. Ed Alhambra(1966).
99. - M. Boudart.  
"Cinética de Procesos Químicos".  
Colección "Exedra" n<sup>o</sup>90. Ed Alhambra(1974).
100. - J. Palacios Díaz.  
Tesina de Licenciatura. Universidad de Granada(1985)
101. - V.R. Paiverneker, K. Kishore, C.B.V. Subhas.  
Prop. Exp. Pyr. 8,77(1983).
102. - V.R. Paiverneker, K. Kishore, C.B.V. Subhas.  
Prop. Exp. Pyr. 9,56(1984).
103. - D.J. Crofton.  
Internationale Jharestagung 773(1983).  
Fraunhofer-Institut (ICT)  
Karlsruhe-Alemania.
104. - F. Rodante.  
Thermochim. Acta. 101,373(1986).
105. - F. Gomez Linares.  
Comunicación Particular.
106. - J. Isler.  
Prop. Exp. Pyr 9,130(1984).
107. - A.A. Dunswalt.  
Thermochim. Acta. 8,57(1974).
108. - N. Eisenreich, A. Pfeil.  
Thermochim. Acta. 61,13(1983).
109. - N. Eisenreich, A. Pfeil.  
Thermochim. Acta. 27,339(1978).
110. - J.E. House Jr., C. Flentje, P. Zack.  
Thermochim. Acta. 24,133(1978).
111. - E. Lemieux, R. Prud'Homme.  
Thermochim. Acta. 89,11(1985).
112. - S. Gil Martinez.  
Memorial de Ingenieria de Armamentos.  
67,2<sup>o</sup>Trimestre(1977).