

La Colección de Ensayos ACAPOMIL tiene por objeto poner a disposición de los oficiales de Ejército y del público en general, aquellos trabajos que signifiquen un aporte a la discusión académica en temas de ciencia y tecnología para la Defensa. Se espera llenar así un espacio en la cultura profesional de los oficiales ingenieros politécnicos militares y de todos aquellos interesados en la discusión y la reflexión sobre estas materias, siempre interesantes y necesarias.

Títulos de la Colección:

1. De Fantasmas y de Máquinas.
2. Explosivos, Propelentes y Pirotecnia, Estado del Arte.

El presente libro del doctor Nikola B. Orbovic es fruto de un arduo trabajo, que viene a coronar una notable trayectoria en el ámbito de los explosivos, propelentes y la pirotecnia. Desde la erudición y rigurosidad de su obra, el doctor Orbovic invita al lector a adentrarse en la lectura de sus páginas, presentando en ellas un acabado "Estado del Arte" sobre los fenómenos relacionados con las materias energéticas, producción de los explosivos, tipos y reacciones, propelentes, cohetes y propulsión, pirotecnia y, además, de hacer mención a las materias energéticas avanzadas y nucleares.

Esta obra descriptiva aparece no como un estudio que se halle orientado al gran público, sino como un trabajo para especialistas, de modo que sus contenidos, además de una contribución, constituyen también un desafío para cualquier espíritu inquieto, estado de naturaleza para todo profesional de raigambre científica.

Como se señala en la presentación del texto, sin duda que el trabajo del doctor Orbovic va a acompañar a todos los ingenieros que se dediquen, ya sea en la investigación académica o en la producción industrial de propelentes y explosivos, a valerse de esta nueva e inestimable referencia.

ICM TALLERES GRÁFICOS



EXPLOSIVOS, PROPELENTES Y PIROTECNIA

Estado del Arte



BIOGRAFÍA

El doctor Nikola B. Orbovic nació en Prokuplje, Serbia, donde realizó sus estudios de enseñanza básica y media, se graduó como Licenciado en Química en la Universidad de Belgrado, Serbia, donde posteriormente obtuvo los grados de Máster y Doctor en Ciencias Químicas.

Inició su vida laboral en Belgrado, Serbia, en el Instituto Militar, continuando en las fábricas "Sintevit" de Bosnia y de explosivos "Prva Iskra", en Belgrado. Durante su trabajo en Serbia por más de 36 años, se desempeñó en las áreas de explosivos, propelentes y pirotecnia. Fue elegido como Profesor Asistente en una Universidad en Serbia, y como Experto en Cooperación Científica y Técnica de la República Serbia.

En el año 1994 llegó a Chile a trabajar como jefe del Departamento de Investigación y Desarrollo de "DYNO NOBEL- CHILE". Desde el año 2004 hasta la fecha, se desempeña en las "Fábricas y Maestranzas del Ejército" (FAMAE), y simultáneamente como profesor en la Academia Politécnica Militar.

Posee 13 artículos científicos publicados en revistas especializadas, también es autor de diversas publicaciones y presentaciones, además de participar en varios simposiums internacionales.

**EXPLOSIVOS, PROPELENTES
Y PIROTECNIA
ESTADO DEL ARTE**

DR. NIKOLA B. ORBOVIC

ACADEMIA POLITÉCNICA MILITAR
SANTIAGO, 2011

Inscripción Registro de Propiedad Intelectual N° 198320.
Impreso en los talleres del Instituto Geográfico Militar, Diciembre 2011.
500 ejemplares.

AGRADECIMIENTOS

El trabajo contemplado en la escritura y realización de este libro no podría haberse concluido sin la valiosa ayuda de algunas personas y también instituciones. El autor quiere agradecer a todos los que cooperaron en diferentes formas. Por razones de espacio me permito mencionar solamente las contribuciones más importantes.

A mi esposa Svetlana Orbovic

Por estimular mi trabajo y por facilitarme el tiempo que deberíamos pasar juntos y permitirme realizar esta obra.

Al Coronel MSc. Alfonso Walker

Por su acucioso trabajo de corrección ortográfica y también por algunas sugerencias en las formulaciones de sentencias y también de ideas. Dichas correcciones imprimieron al texto el verdadero espíritu del idioma español.

Al Coronel Dr. Rodrigo Caro de Kartzow

Por impulsar la iniciativa para escribir este libro, por la confianza en mi trabajo y también por las sugerencias técnicas y científicas.

A la Academia Politécnica Militar

Porque sin su apoyo no se habría podido materializar este texto y por las facilidades para utilizar los equipos e instalaciones para cumplir los objetivos que se planteó el autor.

A las Fábricas y Maestranzas del Ejército (FAMAE),

Por los aportes técnicos y apoyo motivacional que permitieron la realización de este trabajo.

Al distinguido historiador Gonzalo Maira Araya

Quien tuvo la laboriosa tarea de la revisión final del texto, para eliminar las infaltables erratas.

Dr. Nikola B. Orbovic
Santiago, Primavera de 2011

PRESENTACIÓN

La colección de libros ACAPOMIL viene a concretar un anhelo de la especialidad de ingeniería politécnica militar, que carecía de un medio que le permitiera canalizar las inquietudes intelectuales de los oficiales especialistas y en general de todos aquellos que se interesan en materias de la ingeniería aplicada a la Fuerza terrestre. Es sabido que el ejercicio profesional por sí solo no provee a las personas de la facultad de difundir lo que han aprendido ni de proponer al medio las inquietudes que ese mismo ejercicio ha ido sembrando en sus espíritus.

Por otra parte, sabemos que esta colección de libros no es *la* respuesta a esta necesidad inherente a la práctica de cualquier actividad profesional, pero sí que es, por otra, una contribución importante al devenir de la especialidad. Los problemas del mundo real que se resuelven por la vía de la ingeniería son cada vez más numerosos, tanto, que hoy cuesta encontrar ejemplos que demuestren lo contrario. La defensa y la seguridad no son una excepción. Y el caso chileno, por llamarlo de algún modo, mucho menos.

La práctica generalizada de la ingeniería como herramienta o medio entre el problema y su solución, va dejando trazas o huellas que dan cuenta de los aciertos y de los errores. Si vamos a creer a esa expresión que dice que el hombre es en un noventa y nueve por ciento pasado, convendremos en que es allí donde se esconden las claves del futuro. Los desafíos, a su manera, son figuras extremadamente demandantes de experiencias y modelos. A pesar de que no es posible predecir lo que vaya a ocurrir con casi cualquier cosa, o tal vez precisamente por eso, el camino en el ámbito de la ingeniería avanza –en alguna etapa al menos– retrocediendo, esto es, yendo a revisar lo que hicieron otros, desde fórmulas y leyes hasta modelos de equipos, normas, estándares. Esta heurística que atraviesa lo ingenieril es lo que permite explicar lo

que no entendemos, incluso el error que cometemos cuando creemos haber entendido algo sin haberlo hecho realmente.

Esta colección ACAPOMIL, entonces, se sitúa justo allí donde se cruzan la inquietud con la experiencia profesional y lo hace precisamente para prestar un servicio a todos los ingenieros que nuestra Academia ha formado, y por extensión a todos los ingenieros en general.

Hemos incorporado esta presentación en nuestro segundo número, pues el clima de ansiedad que vivimos con la publicación del primer ensayo publicado, "De fantasmas y de máquinas", nos jugó una mala pasada y he aquí que luego de salido de imprenta nos percatamos de que nos faltaba esta, llamémosla así, declaración de principios. Esperamos enmendar ese descuido con esta nota breve que el lector tiene a la vista, breve pero necesaria.

Nuestro primer número trataba sobre la relación entre lo científico y lo humanista, cómo y de qué manera la brecha que se ha venido produciendo entre ambas vertientes del saber, especialmente a partir del siglo XX, ha venido imponiendo la necesidad de tender puentes que las vuelvan a unir.

Por su parte, el segundo número de la serie de que es autor el doctor Nikola Orbovic lleva, que por título "Explosivos, propelentes y pirotécnicos. Estado del arte," viene a llenar un vacío insoslayable en el campo de los "materiales energéticos." No es posible –hasta donde hemos podido comprobar– encontrar en español una contribución de este tipo, que aborde el tema con la erudición y la rigurosidad con que el doctor Orbovic lo ha hecho. Su libro aborda la temática de los materiales energéticos en sí mismos, los explosivos, los propelentes y la pirotecnia. No es una obra descriptiva que se halle orientada al gran público, sino un trabajo para especialistas, de modo que sus contenidos, además de una contribución, constituyen también un desafío para cualquier espíritu inquieto, estado de naturaleza para todo profesional de raigambre científica. Aun a riesgo de equivocarnos, nos atrevemos a predecir que no será un texto destinado a las estanterías. Por el contrario, pensamos que va a acompañar a todos los ingenieros que se dediquen, ya sea en la investigación académica o en la producción industrial de propelentes y explosivos, a valerse de esta nueva e inestimable referencia.

Finalmente, y aunque en apretada síntesis, quisiéramos nombrar algunos de los tópicos que en él se incluyen, a saber: materias energéticas químicas, explosivos, producción de explosivos, tipos y reacciones; propelentes, su clasificación, cohetes y propulsión; pirotecnia, luz, humo y pólvora negra; todo lo anterior en los cuatro capítulos iniciales; en los dos últimos capítulos de la obra, se revisan las materias energéticas avanzadas y las nucleares. Todo ello, a no dudarlo, será de utilidad tanto para el estudiante como para el especialista.

Invitamos al lector a adentrarse en la lectura de sus páginas. Toda obra de este tipo debiera constituir para un ingeniero –es ese nuestro deseo– una genuina aventura del pensamiento y una valiosa herramienta para aquellos que quieren explorar y descubrir las bases científicas que gobiernan los fenómenos asociados a los materiales energéticos.

RODRIGO CARO DE KARTZOW

Coronel

Director de la Academia Politécnica Militar

ÍNDICE

Lista de Tablas	15
Lista de Figuras.....	19
Lista de Esquemas	23
Lista de abreviaciones	25
Prólogo	31
Menciones Generales	33
1 Materias Energéticas Químicas	37
1.1 General	37
1.2 Descomposición Química.....	38
1.2.1 Energía Química	38
1.2.1.1 Energía de Enlace Químico	39
1.2.1.2 Energía de Cambio de Fases	41
1.2.2 Reacción Química	41
1.2.2.1 Cinética Química	42
1.2.2.2 Energía de Activación	42
1.3 Reacciones Químicas de las Materias Energéticas	43
1.3.1 Descomposición.....	43
1.3.2 Combustión	44
1.4 Algunos Temas de Interés Común.....	47
1.4.1 Física del Movimiento.....	47
1.4.2 Termoquímica y Termodinámica.....	50
1.4.2.1 Termoquímica.....	50
1.4.2.2 Termodinámica	52
1.4.3 Gases.....	54
1.4.3.1 Gases Ideales	55
1.4.3.2 Leyes de los Gases Ideales.....	56
1.4.3.3 Gases Reales	59
1.4.3.4 Presión.....	61
1.4.4 Calor y Trabajo	62
1.5 Características de las Materias Explosivas Químicas	64

2	Explosivos	91
2.1	Introducción	91
2.2	Detonación y Explosión	94
2.2.1	Deflagración	96
2.2.2	Detonación	97
2.2.3	Explosión	109
2.3	Producción de Explosivos	111
2.3.1	Reacciones Químicas	111
2.3.1.1	Reacción de Nitración	111
2.3.1.2	Reacción de Diazotación	113
2.3.1.3	Reacción de Precipitación (Metátesis)	114
2.4	Clasificación de Explosivos	115
2.4.1	Clasificación Relativa	118
2.5	Explosivos Primarios	119
2.5.1	Encendido	125
2.5.2	Iniciación	131
2.5.3	Descripción de Explosivos Primarios	135
2.5.3.1	Fulminato de Mercurio	136
2.5.3.2	Azida de Plomo	145
2.5.3.3	Trinitroresorcinato de Plomo (Estifnato de Plomo)	159
2.5.3.4	Tetraceno	162
2.5.3.5	Diazodinitrofenol	164
2.5.4	Fabricación de Azida de Plomo y Estifnato de Plomo	166
2.5.5	Iniciadores Verdes	174
2.5.5.1	Primarios Verdes	174
2.5.5.2	Iniciadores sin Primario	175
2.6	Explosivos Secundarios	180
2.6.1	Nitrocelulosa	180
2.6.2	Nitroglicerina	190
2.6.3	Pentaeritritoltetranitrato	196
2.6.4	Trinitrotolueno	200
2.6.5	Tetril	206
2.6.6	Hexógeno	208
2.6.7	Octógeno	212
2.6.8	Nitroguanidina	214
2.6.9	Triaminotrinitrobenceno	218

2.7	Explosivos Industriales.....	220
2.7.1	Explosivos Gelatinosos.....	221
2.7.2	ANFO.....	222
2.7.3	Explosivos Slurries.....	224
2.7.4	Emulsión Explosiva.....	225
3	Propelentes.....	229
3.1	Introducción.....	229
3.2	Propelente Homogéneo.....	231
3.2.1	Características Generales de Propelentes Homogéneos.....	232
3.2.1.1	Composición de Propelente.....	232
3.2.1.2	Características Físicas.....	234
3.2.1.3	Encendido.....	235
3.2.1.4	Sensibilidad.....	236
3.2.1.5	Estabilidad.....	237
3.3	Selección del Propelente.....	238
3.4	Propelentes de Base Simple.....	241
3.4.1	Fabricación de Propelente de Base Simple.....	242
3.5	Propelentes de Base Doble.....	249
3.5.1	Propelentes Laminados (Balistita).....	249
3.5.1.1	Fabricación de Propelentes Laminados.....	251
3.5.2	Propelentes Extruidos.....	253
3.5.2.1	Propelentes Extruidos, para Cohetes.....	253
3.5.2.2	Propelentes Extruidos, para Cañones.....	258
3.5.3	Propelentes Moldeados.....	260
3.5.3.1	Fabricación de Propelentes Moldeadas.....	261
3.5.4	Propelentes Esféricos.....	263
3.5.4.1	Fabricación de los Propelentes Esféricos.....	264
3.6	Propelentes de Base Triple.....	265
3.6.1	Fabricación de Propelentes de Base Triple.....	266
3.7	Propelente de Base Doble Modificado (CMDB).....	267
3.8	Gelatinización de la Nitrocelulosa.....	268
3.9	Propelente Composita.....	272
3.9.1	Composición de Propelentes Compositas.....	273
3.9.2	Fabricación de Propelentes Compositas.....	285
3.10	Combustión de Propelentes.....	286
3.10.1	General.....	286

3.10.2	Combustión en Armas de Fuego	290
3.10.2.1	Efectos de Combustión	310
3.10.3	Combustión en los Motores Cohetes	315
3.10.3.1	Modos de Combustión.....	318
3.10.3.2	Parámetros de la Combustión.....	319
3.11	Propelentes Avanzados.....	328
3.11.1	Propelentes para Cañones	330
3.11.2	Propelentes para Cohetes y Misiles	334
3.11.3	Cohetes y Propulsión	342
4	Pirotecnia	347
4.1	General	347
4.2	Composición de Mixtos Pirotécnicos.....	350
4.2.1	Oxidantes	350
4.2.2	Combustibles.....	359
4.2.2.1	Combustibles Inorgánicos	363
4.2.2.2	Combustibles Orgánicos.....	370
4.2.3	Aditivos para Granulación (Aglutinantes)	373
4.2.4	Productos de Combustión	375
4.3	Combustión de Mixtos Pirotécnicos	377
4.4	Aplicación	381
4.5	Mixtos Para Iluminación	382
4.5.1	Luz	382
4.5.2	Iluminación	388
4.5.3	Composición de Mixtos para Iluminación.....	392
4.6	Mixtos de Señalización	399
4.6.1	Mixtos de Señalización de Color Rojo	406
4.6.2	Mixtos de Señalización de Color Amarillo	408
4.6.3	Mixtos de Señalización de Color Verde.....	409
4.6.4	Mixtos de Señalización de Color Blanco y Azul ...	411
4.7	Mixtos Trazadores	411
4.8	Mixtos Incendiaris	415
4.9	Mixtos de Retardo	418
4.10	Mixtos Encendedores de Iniciadores	423
4.10.1	Mixtos Sensibles a la Llama	423
4.10.2	Mixtos Sensibles a la Percusión	424
4.11	Mixtos para Humo	425
4.11.1	Humos	425

4.11.2	Humo como Medio de Protección.....	429
4.11.3	Producción de Humos	434
4.12	Fabricación de los Mixtos Pirotécnicos.....	447
4.13	Pólvora Negra	448
5	Materias Energéticas Avanzadas	453
5.1	Introducción	453
5.2	Energía Específica Volumétrica	454
5.3	Materias Energéticas Avanzadas	461
5.3.1	Compuestos con Estructura Enjaulada	462
5.3.1.1	C-Nitroderivados.....	464
5.3.1.2	N-Nitroderivados	470
5.3.2	Nitraminas con Flúor	477
5.3.3	Compuestos de Nitrógeno	479
5.3.3.1	Compuestos Hechos de Nitrógeno (Polinitrógenos)	480
5.3.3.2	Compuestos Ricos en Nitrógeno.....	484
5.3.4	Nanopartículas.....	487
5.3.5	Líquidos Iónicos	495
5.3.6	Otros	499
5.3.6.1	Fox-7	499
6	Materias Energéticas Nucleares	501
6.1	Introducción	501
6.2	Átomos	502
6.3	Energía Nuclear	510
6.4	Reacciones Nucleares.....	512
6.4.1	Fisión Nuclear	513
6.4.2	Fusión Nuclear.....	514
6.4.3	Fusión Nuclear Fría.....	517
6.5	Explosivos Nucleares	519
6.5.1	Explosivos Nucleares de Fisión.....	519
6.5.2	Explosivos Nucleares de Fusión.....	522
6.6	Combustibles Nucleares	524
6.6.1	Combustible Nuclear de Fisión	525
3.3.2	Combustibles Nucleares de Fusión.....	528
7	Bibliografía	535

LISTA DE TABLAS

1	Materias Energéticas Químicas	
Tabla N° 1.1	Características de las materias energéticas..	65
Tabla N° 1.2	Tres tipos de densidad de las materias energéticas	66
Tabla N° 1.3	Sensibilidad de las materias energéticas.....	85
Tabla N° 1.4	Sensibilidad a la chispa eléctrica.....	86
2	Explosivos	
Tabla N° 2.1	Sensibilidad al impacto y al roce.....	117
Tabla N° 2.2	Sensibilidad relativa.....	119
Tabla N° 2.3	Calor de formación de algunos explosivos...	122
Tabla N° 2.4	Comparación de las temperaturas de encendido	130
Tabla N° 2.5	Cargas mínimas de iniciación de algunos primarios	134
Tabla N° 2.6	Presión v/s densidad.....	141
Tabla N° 2.7	Densidad v/s velocidad de detonación.....	141
Tabla N° 2.8	Eficiencia de iniciación del fulminato de mercurio.....	142
Tabla N° 2.9	Fuerzas de detonadores con FM	143
Tabla N° 2.10	Características de diferentes tipos de azida de plomo	153
Tabla N° 2.11	Nitrocelulosa de uso militar	186
Tabla N° 2.12	Composición de los ácidos nitrantes	189
Tabla N° 2.13	Erosión de varias formulaciones.....	215
3	Propelentes	
Tabla N° 3.1	Propelentes homogéneos para armas de fuego.....	233

Tabla N° 3.2	Formulaciones de propelentes homogéneos para cohetes	234
Tabla N° 3.3	Características de algunos tipos de propelentes de base simple	242
Tabla N° 3.4	Características de la nitrocelulosa.....	243
Tabla N° 3.5	Composición de algunos tipos de propelentes laminados	250
Tabla N° 3.6	Composición del propelente extruido para cohetes.....	253
Tabla N° 3.7	Características balística de los propelentes para cohetes.....	256
Tabla N° 3.8	Composición de los propelentes extruidos para cañones.....	259
Tabla N° 3.9	Composición de propelentes de base triple	266
Tabla N° 3.10	Oxidantes para propelente compósita	274
Tabla N° 3.11	Características de GAP y BAMO	280
Tabla N° 3.12a	Formulaciones típicas de los propelentes compósitas.....	284
Tabla N° 3.12b	Características comparativas	284
Tabla N° 3.13	Valores de (b) y (n) para algunos propelentes	308
Tabla N° 3.14	Impulso específico de algunos sistemas de propulsión.....	325
Tabla N° 3.15	Propelentes para cañones.....	331
Tabla N° 3.16	Propelentes para cohetes (a 7 MPa)	339
Tabla N° 3.17	Impulsos específicos máximos para los hidruros de metales livianos.....	341
Tabla N° 3.18	Características de algunos hidrocarburos....	342

4 Pirotecnia

Tabla N° 4.1	Características básicas de algunos oxidantes.....	353
Tabla N° 4.2	Mezclas con clorato de potasio.....	358
Tabla N° 4.3	Características básicas de algunos combustibles	360
Tabla N° 4.4	Características de los productos de combustión.....	376
Tabla N° 4.5	Iluminaciones naturales	390

Tabla N° 4.6	Características luminosas de los mixtos binarios	394
Tabla N° 4.7	Resultados comparativos para las mezclas binarias.....	395
Tabla N° 4.8	Formulaciones de los mixtos para iluminación.....	397
Tabla N° 4.9	Formulaciones de los mixtos de encendido y estárter.....	398
Tabla N° 4.10	Formulaciones de mixtos foto flash.....	399
Tabla N° 4.11	Fuentes de luz coloreada.....	401
Tabla N° 4.12	Color de combustión de distintos ingredientes.....	405
Tabla N° 4.13	Composiciones de mixtos de color rojo	407
Tabla N° 4.14	Composiciones de mixtos de color amarillo	408
Tabla N° 4.15	Composiciones de mixtos de color verde y blanco	410
Tabla N° 4.16	Formulaciones de los mixtos trazadores.....	412
Tabla N° 4.17	Formulaciones de mixtos para el encendido de los trazadores	414
Tabla N° 4.18	Formulaciones de termitas.....	416
Tabla N° 4.19	Mixtos de retardo sin gases.....	420
Tabla N° 4.20	Descomposición química de los mixtos de retardo sin gases	422
Tabla N° 4.21	Composiciones de los mixtos encendedores	423
Tabla N° 4.22	Composiciones de los mixtos sensibles a la percusión.	424
Tabla N° 4.23	Características de algunas partículas de humo	426
Tabla N° 4.24	Características de algunos precursores de humo.....	435
Tabla N° 4.25	Formas alotrópicas del fósforo	440
Tabla N° 4.26	Características comparativas del fósforo blanco con el rojo.....	440
Tabla N° 4.27	Características de fósforo rojo según Def Stan 68 – 96/1.....	442
Tabla N° 4.28	Composición de mixtos fumígenos	447
Tabla N° 4.29	Uso de la pólvora negra	450

5 **Materias Energéticas Avanzadas**

Tabla N° 5.1	Energía específica volumétrica de algunos compuestos explosivos	460
Tabla N° 5.2	Comparación de las características estimativas de ONC	466
Tabla N° 5.3	Características de explosivos avanzados y tradicionales	475
Tabla N° 5.4	Características de ADN	477
Tabla N° 5.5	Características comparativas de polinitrógenos	483
Tabla N° 5.6	Características explosivas de DTTO e iso- DTTO	487
Tabla N° 5.7	Propiedades de sales de triazoles	497
Tabla N° 5.8	Características de FOX-7 y RDX.....	500

LISTA DE FIGURAS

Menciones Generales

Figura N° 0.1	División de las Materias Energéticas Comunes.....	34
Figura N° 0.2	División de las Materias Energéticas Nucleares.....	35

1 Materias Energéticas Químicas

Figura N° 1.1	Modelo de combustión.....	45
Figura N° 1.2	Presentación de combustión.....	46

2 Explosivos

Figura N° 2.1	Onda de detonación	99
Figura N° 2.2	Modelo de detonación ZND	101
Figura N° 2.3	Teoría de detonación.....	102
Figura N° 2.4	Comparación entre detonación y combustión	103
Figura N° 2.5	Modelo fisicoquímico de velocidad de detonación	107
Figura N° 2.6	Clasificación relativa de los explosivos	120
Figura N° 2.7	Encendido de explosivos.....	126
Figura N° 2.8	Origen de formación de los “puntos calientes”	128
Figura N° 2.9	Mecanismos de iniciación y propagación por calor	129
Figura N° 2.10	Tren de iniciación	130
Figura N° 2.11	Estructuras de ácido fulmínico, ión fulminato y fulminato de mercurio	136
Figura N° 2.12	Estructuras resonantes de azida de plomo..	146
Figura N° 2.13	Configuración de orbitales (p).....	147
Figura N° 2.14	Estructura cristalina de la azida de plomo..	150

Figura N° 2.15	Detonación espontánea de la azida de plomo	151
Figura N° 2.16	Fabricación de azida de plomo en forma batch	167
Figura N° 2.17	Equipos para la fabricación continua	170
Figura N° 2.18	Estructura básica de un polímero catiónico	172
Figura N° 2.19	Estructura básica del complejo.....	173
Figura N° 2.20	Dos tipos de iniciación sin primario.....	175
Figura N° 2.21	Configuración del dispositivo DDT	176
Figura N° 2.22	Transición de deflagración a detonación	177
Figura N° 2.23	Grafico de transición de deflagración a detonación	178
Figura N° 2.24	Esquema de dispositivo con alambre que estalla	178
Figura N° 2.25	Diferencia de características de iniciadores comunes e iniciadores con alambre que estalla	179
Figura N° 2.26	Diferencia de construcción entre dos iniciadores	179
Figura N° 2.27	Configuración (izquierda) y apariencia de los iniciadores con lámina que estalla.....	180
Figura N° 2.28	Estructura de celulosa.....	182

3 Propelentes

Figura N° 3.1	Diagrama de ensayo estático	255
Figura N° 3.2	Solubilidad de nitrocelulosa	270
Figura N° 3.3	Algunos prepolimeros energéticos	281
Figura N° 3.4	Tres maneras de combustión de propelente ...	290
Figura N° 3.5	Ciclo balístico en las armas	292
Figura N° 3.6	Curvas velocidad y presión versus posición del proyectil.....	293
Figura N° 3.7	La posición de la presión máxima	295
Figura N° 3.8	Desarrollo de presión dentro del tubo	297
Figura N° 3.9	Espesor web y desarrollo de combustión	299
Figura N° 3.10	Formas de granos de la propelente para municiones	301
Figura N° 3.11	Presión dentro del cañón y velocidad en la boca.....	302

Figura N° 3.12	Desarrollo de la presión en una bomba manométrica (a) y en el tubo de un cañón (b)	305
Figura N° 3.13	Formas de bloques de propelente	317
Figura N° 3.14	Intersección de el grano	332
Figura N° 3.15	Propelente tricapa	333
Figura N° 3.16	Doble máximo de combustión tricapa.....	334

4 Pirotecnia

Figura N° 4.1	Espectro electromagnético	384
Figura N° 4.2	Descomposición de luz blanca	384
Figura N° 4.3	Modelo simple del átomo	386
Figura N° 4.4	Diagrama cromático de percepción de los colores	400
Figura N° 4.5	Elemento de retardo químico	419
Figura N° 4.6	Disipación de la luz.....	428
Figura N° 4.7	Absorción de las moléculas.....	429
Figura N° 4.8	Uso de fósforo rojo	441

5 Materias Energéticas Avanzadas

Figura N° 5.1	Polinitrocubanos.....	465
Figura N° 5.2	Nitroderivados de prismano	468
Figura N° 5.3	Nitroderivados de adamantano	469
Figura N° 5.4	Nitroderivados de norbornano	469
Figura N° 5.5	Nitramino derivados de ciclopropano y ciclobutano	470
Figura N° 5.6	Estructura molecular de HNIW	471
Figura N° 5.7	Comparación entre estructura del octógeno y su flúor derivado.....	478
Figura N° 5.8	Polinitrógenos.....	482
Figura N° 5.9	Derivados de tetrazinas y tetrazoles.	485
Figura N° 5.10	Derivados de tetrazinas y pirazinas	485
Figura N° 5.11	Estructura supuesta de DTTO y iso-DTTO	486
Figura N° 5.12	Dos estrategias para nanopartículas.....	490
Figura N° 5.13	Isómeros de triazoles	497
Figura N° 5.14	Líquidos Iónicos derivados de triazoles	497

6**Materias Energéticas Nucleares**

Figura N° 6.1	Disminución y desintegración de la materia	503
Figura N° 6.2	Modelo de átomo	504
Figura N° 6.3	Excitación y división del núcleo atómico	508
Figura N° 6.4	Energía de enlace por nucleón	512
Figura N° 6.5	Construcción de bomba-A	521
Figura N° 6.6	Construcción de bomba-H con sus partes principales	524
Figura N° 6.7	Elemento combustible	527
Figura N° 6.8	Reactor Tokamak	532
Figura N° 6.9	Reactor Stellarator	533

LISTA DE ESQUEMAS

2	Explosivos	
Esquema N° 2.1	Formación de fulminato de mercurio a partir de alcohol etílico.....	138
Esquema N° 2.2	Formación de fulminato de mercurio a partir de nitrometano de sodio	139
Esquema N° 2.3	Formación del estifnato de plomo, sal neutro y básica.....	159
Esquema N° 2.4	Formación del tetraceno.....	163
Esquema N° 2.5	Formación del diazodinitrofenol	165
Esquema N° 2.6	Formación de 3,5-dinitrobenzoato de plomo	172
Esquema N° 2.7	Sulfatación de los isómeros asimétricos de TNT	203
Esquema N° 2.8	Formación del octógeno y hexógeno.	210
Esquema N° 2.9	Producción de nitroguanidina.....	217
Esquema N° 2.10	Síntesis de TATB.....	219
4	Pirotecnia	
Esquema N° 4.1	Formación la nube de humo de SO ₃	436
Esquema N° 4.2	Descomposición del fósforo rojo.....	443
5	Materias Energéticas Avanzadas	
Esquema N° 5.1	Síntesis de ONC por nitración interfacial....	467
Esquema N° 5.2	Síntesis de octanitrocubano	467
Esquema N° 5.3	Síntesis de CL-20	472
Esquema N° 5.4	Síntesis de FOX-7.....	500

LISTA DE ABREVIACIONES

[X]	concentración de compuesto X
μt	eficiencia térmica
a	aceleración; constante en ecuación van der Waals
A	número de Avogadro; vivacidad; absorbancia; número de protones; número atómico
Å	ångström
ADN	dinitroamida de amonio
AMMO	poli(3-azidometil-3-metil oxetano)
AN	nitrate de amonio
AP	perclorato de amonio
atm	atmósfera
b	constante van der Waals; covolumen: coeficiente empírico
BAMO	poli(3,3-bis-azido metil oxetano)
BAMO/AMMO	copolímero bis-azidometiloxetano y azidometilmetiloxetano)
BAMO/NIMO	copolímero de azidometiloxetano y nitrometilmetiloxetano
BITA	trimezoil-1(2-etil)-aziridina
BO	balance de oxígeno
BTATz	3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ilamino)-s-tetrazina
BWR	reactor de agua de ebullición
c	calor específico; velocidad de luz
C	capacidad de condensador, culombio
cal	caloría
Cp	centipoase
CANR	reacciones nucleares asistidas por química
CC	clorocaucho
CL-20	2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane
CM	cera montana
CMDB	propelente de base doble modificado
c_p	calor específico a presión constante

CP	propelente composita
CSA	ácido clorosulfónico
CTPB	polibutadieno con grupos terminales carboxílicos
c_v	calor específico a volumen constante
d	desplazamiento; densidad; diferencia; diámetro
d_c	densidad de carga
DAAT	1,1'-diamino-4,4'-diazotetrazina
DDI	dimeril diisocianato
DDNF	diazodinitrofenol
DDT	transición de deflagración a detonación
DFA	difenilamina
ΔG	cambio de energía libre de Gibbs
ΔH	cambio de entalpía
ΔH_{des}	calor de descomposición
ΔH_f	entalpía o calor de formación
ΔH_f°	entalpía o calor estándar de formación
ΔH_r	calor de reacción
DHT	3,5-dihidrazino-s-tetrazina
DMP	dimetil ftalato
DOA	dioctil adipato
DOP	dioctil ftalato
DOS	dioctil sebacato
ΔS	cambio de entropía
DTTO	1,3,1',3'-tetróxido-bis(5,6)-tetrazina
E	energía de chispa; energía total
EBW	alambre que estalla
E_{ev}	energía específica volumétrica
EI	extrusión y impregnación
ETPE	elastómeros termoplásticos energéticos
eV	electronvoltio
EX	explosivos
F	fuerza; empuje
FM	fulminato de mercurio
FOX-7	1,1-diamino-2,2-dinitroetileno
fm^*	flujo de masa
f_l	flujo luminoso
g	gramo, aceleración de gravedad
gr	grain
G	energía libre de Gibbs; gasto de propelente
GAP	glicidil azida polímero

h	constante de Plank
H	entalpía
HBW	alambre que se calienta
HCB	hexaclorobenceno
HCE	hexacloroetano
HMDI	hexametil diisocianato
HMX	octógeno
HNB	hexanitrobenceno
HpNC	heptanitrocubano
HNF	nitroformato de hidracina
HNIW	2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane
HNS	hexanitroestilbeno
HP	diperclorato de hidrazina
HR	humedad relativa
HTPB	polibutadieno terminado en hidroxilo
I	impulso; intensidad luminosa
IDP	Isodecil pelagronato
I_{es}	impulso específico
IPDI	diisocianato de isoforona
I_t	impulso total
J	julio
ϕ	ángulo de inclinación
K	grados Kelvin; rendimiento de luminosidad; coeficiente de disminución der luz
k	constante
kg	kilogramo
KN	nitrato de potasio
K_o	constante de equilibrio de gas de agua
KP	perclorato de potasio
L	litro; iluminación
LA	azida de plomo
LAX-112	3,6-diamino-s-tetrazina-1,4-dióxido
LENR	reacciones nucleares de baja energía
LI	líquidos iónicos
LLM-105	2,6-diamino-3,5-dinitro-pirazina-1-oxido
L_o	energía luminosa específica
LOVA	baja vulnerabilidad
LP	perclorato de litio
LWR	reactores nucleares con agua ligera
m	metro

mmHg	milimetro de mercurio
m*	masa
m'	masa de propelente gastado; masa de los productos de combustión
m*m	masa molar
MAPO	óxido de tris (2-metil-1-aziridinil) fosfina
Mm*	masa molecular o peso molecular
MOX	mezcla de óxidos
N	newton; numero de nucleones (protones y neutrones)
n	número de moles; exponente de presión
h	viscosidad
NC	nitrocelulosa
NG	nitroglicerina
NQ	nitroguanidina
NIMO	nitrometilmetiloxetano
NMA	N-metil p-nitroanilina
NP	perclorato de nitronio
ONC	octanitrocubano
p	momento lineal, ímpetu; cantidad del movimiento; peso
P	presión; potencia
Pa	pascal
PA	ácido pícrico
PAD	óxidos de poli alquílenos
PB	polibutadienos
PBAA	polibutadieno-ácido acrílico copolímero
PBD	propelente de base doble
PBNA	Polibutadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico copolímero
PBS	propelente de base simple
PBT	propelente de base triple
P _c	presión de combustión
PCB	policaprolactona poliol
P _{CJ}	presión Chapman-Jouguet
PE	poliésteres
PEG	Polietilenglicol
P _{es}	Presión específica
p _{es}	peso específico
PETN	pentaeritritoltetranitrato

PGLYN	poliglicidil nitrato
p_m	peso molecular
PN	pólvora negra
PNA	fenilnaftilamina
PPG	Polipropilenglicol
PPVC	Plastisol de cloruro de polivinilo
PR	propelente
PS	Polisulfuros
PS	polisulfuros
Q_{ex}	calor de explosión
PU	Poliuretano poliésteres o polieteres
pV	peso volumétrico
PVC	cloruro de polivinilo
Q	calor, rapidez
Q_c	calor de combustión
R	constante universal de gases
RCa	resinato de calcio
RDX	hexógeno
RE	resina epóxica
R_{es}	constante específica de los gases
RFF	resina fenolformaldehida
s	segundo
S	entropía; superficie; velocidad de sonido
SI	sensibilidad al impacto; sistema internacional de unidades
SR	sensibilidad al roce
sr	estereorradián
SRF	sensibilidad relativa al roce
SRI	sensibilidad relativa al impacto
t	tiempo
T	temperatura
TAGN	nitrato de triaminoguanidina
TA	trisulfuro de antimonio
TATB	triamonotrinitrobenceno
t_c	tiempo de combustión
T_c	temperatura de combustión
T_d	temperatura de detonación
TDI	tolueno-2,4-diisocianato
T_{des}	temperature de descomposición
T_e	temperatura de evaporación (ebullición)

T_{ex}	temperatura de explosión
T_{f}	temperatura de fusión; punto de fusión
T_{g}	temperatura de transición vítrea
T_{enc}	temperatura de encendido
THF	tetrahidrofurano
TMP	trimetilolpropano
TNAZ	1,3,3-trinitroazetidina
TNC	tetranitrocubano
TNR	trinitroresorcina
TNT	trinitrotolueno
TPB	trifenilbismuto
TPE	polímeros termoplásticos
TRL	tetril
U	energía interna
uma	unidad de masa atómica
V	volumen; voltaje; velocidad
v_1-v_n	fracciones molares
V_{ca}	velocidad característica
V_{c}	velocidad de combustión; volumen de combustión
V_{coh}	velocidad de cohete
V_{d}	velocidad de detonación
V_{dCJ}	velocidad de detonación Chapman-Jouguet
V_{es}	volumen específico
V_{m}	volumen molar
V_{p}	velocidad de moléculas
n	frecuencia
VP	poliésteres de vinilo
W	trabajo, potencia
w	espesor web
x,y,z...	coeficientes en fórmula estructural
g	razón de calores específicos
γ	longitud de onda

PRÓLOGO

Hoy en día se pueden encontrar varios libros que tratan el comportamiento de los materiales energéticos, con distintos grados de complejidad y la mayoría de ellos publicados en inglés y alemán

El propósito principal de este libro es presentar los contenidos en forma amigable y entendible para lectores con distintos grados de preparación, siendo de especial relevancia que se hace en idioma español y destinado a alumnos que cursan estudios universitarios, tanto de nivel de pregrado como de postgrado y para profesionales que se desempeñan en el campo de los materiales energéticos.

El autor, Dr. Nikola B. Orbovic, ha plasmado en esta obra la experiencia adquirida en más de 40 años como investigador donde ha liderado diversos trabajos y proyectos relacionados con propelentes, explosivos y pirotecnia.

Esta obra está presentada en seis capítulos. El Capítulo 1 trata los materiales energéticos desde un enfoque común para explosivos, propelentes, pirotecnia, materiales avanzados y nucleares. También, en este capítulo se consideran conceptos básicos de termoquímica, y termodinámica en el nivel que cada lector requiera, a fin de facilitar el entendimiento de todo el texto.

El Capítulo 2 abarca fundamentalmente aspectos relacionados con la aplicabilidad de los explosivos y sus formulaciones. También, para una mejor comprensión del lector, se describen los fenómenos de la iniciación, detonación, deflagración, sensibilidad, descomposición y otros importantes conceptos asociados a los explosivos primarios y secundarios. De la misma forma, se explica brevemente el proceso de fabricación de algunos de los explosivos más utilizados.

Los propelentes que se utilizan en diversas aplicaciones, tanto militares como espaciales se describen en el Capítulo 3, asignándole especial relevancia a los desempeños de nuevos oxidantes como sustitutos del

perclorato de amonio en el caso de propelentes compuestas, aglutinantes energéticos [GAP, NHTPB; poli (NIMMO), poli (GIYN), etc], plastificantes energéticos (BDNPA / F, Bu-NENA, etc.), junto con otros ingredientes que es probable que en el futuro resulten fundamentales para aumentar las performances de propelentes para diferentes misiones.

El capítulo 4 aborda el campo de la pirotecnia y sus diferentes aplicaciones como parte integrante de sistemas explosivos y propelentes, contemplando el proceso general de la combustión de estos materiales y las principales formulaciones para distintos usos, siendo de especial relevancia aquellos elementos que generan, calor, luz, gases y ruido

Las sustancias químicas de alta densidad energética (HEDM), de vital importancia para todos aquellos profesionales que se desempeñan en el campo de los explosivos y propelentes son tratadas en el Capítulo 5.

Los explosivos y combustibles nucleares, junto con los procesos de fisión y fusión y sus aplicaciones militares se consideran en el Capítulo 6.

En la escritura de este libro se utilizaban las reglas internacionales de configuración del texto. Las más importantes son:

1. Las unidades compuestas son utilizadas con un espacio entre unidades simples, por ejemplo N m en lugar de Nm y escritas con letra cursiva.
2. Los decimales son escritos con punto, no con coma como es habitual en Chile, por ejemplo 2.22 en lugar de 2,22.
3. Las condiciones estándares de los gases son conforme a lo aceptado y recomendado por la IUPAC, es decir la presión es 100 *kPa* (o su equivalente), la temperatura es 0 °C (o su equivalente) y volumen molar de los gases es 22.711 *L* (o su equivalente).

JORGE PÉREZ SUÁREZ

Coronel

Gerente de Investigación, Innovación y Desarrollo
Fábricas y Maestranzas del Ejército de Chile

MENCIONES GENERALES

En la bibliografía y literatura correspondiente se pueden encontrar varias definiciones de las materias energéticas, y casi todas son relacionadas con explosión y/o con combustión. La mayoría de las definiciones se refieren a las materias energéticas químicas (convencionales).

La materia energética se puede definir como alguna sustancia o mezcla homogénea de varias sustancias la cual experimenta, durante un tiempo determinado y bajo ciertas circunstancias, un proceso de descomposición o transformación acompañado por un desprendimiento de la energía calorífica. Esta energía se puede utilizar para distintos propósitos por medio de transferencia del calor y/o por expansión de los productos gaseosos y/o sustancias vaporizadas.

La explosión es un proceso físico causado por un desprendimiento rápido de la energía calorífica junto con generación de los gases y/o sustancias vaporizadas, a mayor que la presión del ambiente donde este proceso ocurre. Debido a la diferencia de presiones, los gases y/o sustancias vaporizadas expanden y una parte de energía se transforma al trabajo. Existen generalmente cuatro tipos de explosión:

La explosión física (mecánica), donde la energía que la causa proviene de un proceso mecánico (físico).

La explosión química, donde la energía que la causa proviene de un proceso de descomposición químico.

La explosión nuclear, donde la energía que la causa proviene de un proceso de transformación nuclear.

La explosión eléctrica, donde la energía que la causa proviene de la corriente eléctrica de potencial alto (500 – 3000 voltios), pasando a través del filamento metálico muy delgado (alambre que estalla, “*exploding wire*”), y no es el tema de este texto.

La combustión es un proceso químico relacionado a una relativamente rápida reacción química con oxígeno y/o otros oxidantes, acompañado por un desprendimiento del calor, gases, luz y/o otros efectos físicos, donde participan dos ingredientes principales, oxidante y combustible.

Conforme al origen de la energía liberada durante la descomposición o transformación, las materias energéticas se dividen a dos clases muy generales:

- Materias energéticas comunes (químicas)
- Materias energéticas nucleares

En la Figura N° 0.1 se muestra la división de las materias energéticas comunes

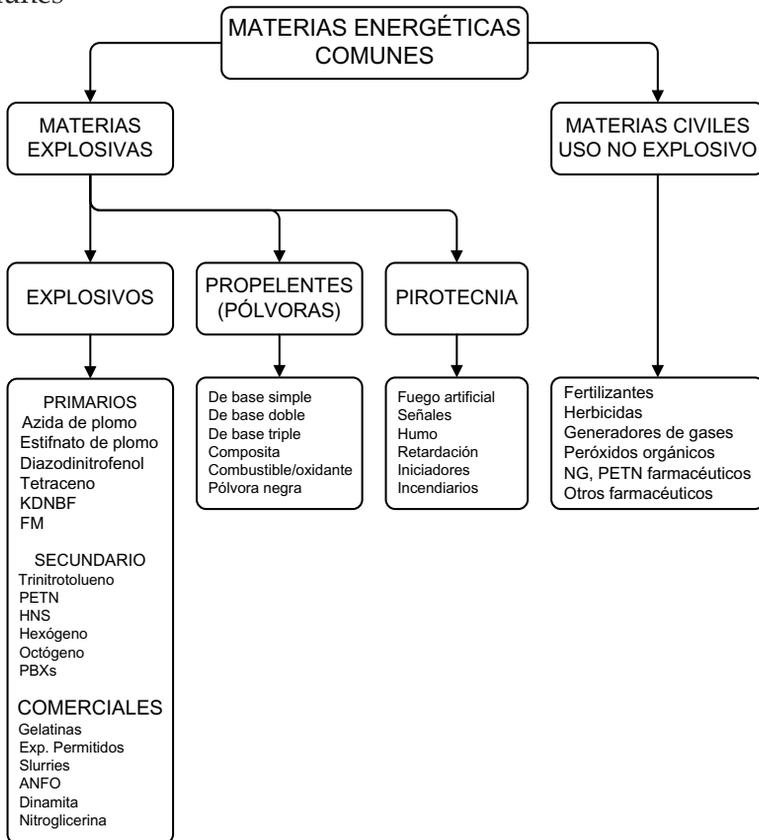


Figura N° 0.1. División de las Materias Energéticas Comunes

Esta división no es muy estricta y esta hecha en base al uso, de la sensibilidad y de la manera de realizar el trabajo. Esta clase de materias de energéticas tiene una historia de desarrollo de más de 1000 años y hoy día se usa diariamente en las diversas actividades de seres humanos.

En la Figura N° 0.2 se muestra la división de las materias energéticas nucleares.

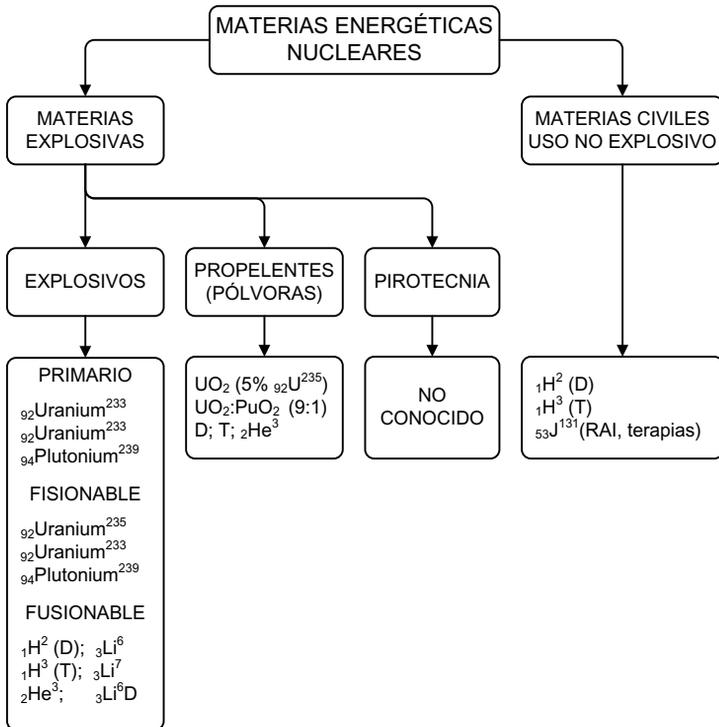


Figura N° 0.2. División de las Materias Energéticas Nucleares

Esta clase de materias energéticas es relativamente nueva y su desarrollo intensivo recién se inició durante la Segunda Guerra Mundial. Hoy día se usan mayormente en la medicina, en la producción de energía, como fuerza motriz y como medios de destrucción de muy alto poder. Su aplicación y uso militar son muy restringidos y muy controlados debido a las consecuencias muy dañinas a la salud, la vida humana y a la humanidad en general.

La mayor parte del texto está dedicado a las materias energéticas químicas, por su uso masivo y amplio, en áreas tanto militar y pacifico.

Una parte menor del texto está dedicado a las materias energéticas nucleares, como sustancias especiales. Los explosivos nucleares tienen uso exclusivamente militar, mientras propelentes nucleares y otros productos radioactivos tienen uso tanto militar como civil.

1 MATERIAS ENERGÉTICAS QUÍMICAS

1.1 General

Las materias energéticas químicas se pueden definir como las sustancias (o mezcla homogénea de varias sustancias), las que experimentan una reacción química exotérmica (con liberación de calor) y generan, durante un corto tiempo, una gran cantidad de productos gaseosos, sometidos a temperatura elevada y, a veces, a presiones elevadas¹⁻¹³). Estos gases son capaces de hacer trabajo de distintas maneras.

Conforme a las maneras de hacer el trabajo, las materias energéticas químicas se pueden clasificar a:

- Explosivos
- Propelentes (pólvoras)
- Pirotecnia

Los explosivos son una clase de materias energéticas químicas, los que, por acción del calor, chispa eléctrica, impacto, roce, choque de onda u otros estímulos, experimentan una reacción de descomposición química rápida y auto-propagante, acompañada por la formación de productos gaseosos y por desprendimiento de calor, desarrollando un efecto de presión súbita. La energía liberada sirve para hacer trabajo por medio de una onda de choque (destructora, rompedora), generalmente no se puede usar para hacer el trabajo útil⁷).

Los propelentes o pólvoras son una clase de materias energéticas químicas que, por acción del calor, llama u otros estímulos correspondientes, experimentan una reacción de descomposición química, relativamente lenta, acompañada por la formación de productos gaseosos y con liberación de calor⁷). La energía liberada se puede usar para hacer trabajo útil por medio de la expansión controlada de los

productos gaseosos (propulsión de misiles, propulsión de balas de municiones, proyectiles de cañones, generadores de gases, airbag y otros).

La pirotecnia se puede considerar como la tecnología (arte) de hacer y usar fuegos artificiales. Contempla las materias químicas y/o sus mezclas que experimentan una reacción de descomposición química lenta, acompañada por la liberación de calor y, a veces, por productos gaseosos. La energía liberada se puede usar para hacer trabajo útil, generando efectos tales como fuego, luz, calor, ruido, humo o emisión de gases, pero no puede producir una detonación ni tampoco una explosión⁷.

La descomposición química, independiente del tipo, naturaleza y velocidad de propagación, es el proceso principal relacionado con las materias energéticas químicas.

1.2 Descomposición química

Todas las materias energéticas químicas, es decir los explosivos, propelentes o pirotecnia, durante la reacción de descomposición, son caracterizadas por dos efectos muy importantes; liberación de cierta cantidad de energía y/o incremento del número de unidades de cantidad de materia (moles), comparado con el material inicial. Estos dos efectos provienen de la energía química y de las reacciones químicas.

1.2.1 Energía Química

Generalmente hablando, la energía es la capacidad que tienen los cuerpos o sistemas materiales de transferir calor o realizar un trabajo¹⁴⁻¹⁶. La energía química es la energía acumulada en los productos naturales o en los compuestos químicos y sus mezclas, la que se puede liberar durante las reacciones químicas. Hoy día, la energía química es la fuente más grande de energía utilizada por los seres humanos. La energía acumulada en las plantas, carbón, gas natural y petróleo, representan las más importantes fuentes de energía que se usan en la vida cotidiana. Esta energía tiene su origen en la atracción o repulsión entre los átomos y electrones, átomos y moléculas y entre las moléculas. Dos de las más importantes formas de energía química son *la energía de enlace químico* y *la energía de cambio de fases*.

1.2.1.1 Energía de Enlace Químico

Todas las materias (incluyendo las materias energéticas) están compuestas de átomos unidos fuertemente en moléculas. Los átomos se pueden definir como las partículas más pequeñas de la materia, que no se pueden dividir más mediante procesos químicos o mediante unos procesos físicos comunes. Las moléculas se pueden definir como las partículas más pequeñas de un compuesto químico los cuales tienen las mismas características que el compuesto particular¹⁴⁻¹⁶.

Los enlaces químicos (iónicos, covalentes y metálicos) son las fuerzas intratómicas que actúan entre los átomos, y que los mantienen juntos, como una unidad, (molécula o cristal). Las direcciones de acción de las fuerzas intratómicas son conocidas como valencia. Cuando una reacción química ocurre, las materias involucradas (reactivos) se cambian a las otras materias (productos) mediante el rompimiento de los enlaces existentes y nuevos enlaces se forman. Después de la descomposición de las moléculas y la recombinación de los átomos y/o los productos de descomposición, las nuevas materias tienen características diferentes a las iniciales.

Los enlaces iónicos mantienen los átomos unidos por medio de la fuerza electromagnética entre iones con carga opuesta (aniones y cationes).

Los enlaces covalentes mantienen los átomos unidos por efecto de cambio de los orbitales atómicos (menos estables) a los orbitales molecular (más estables).

Los enlaces metálicos mantienen los átomos unidos por medio de una nube móvil de electrones.

En cada uno de estos casos, las partículas subatómicas en juego son los electrones de la capa electrónica exterior de los átomos, conocidos como electrones de valencia. En estas transformaciones, los núcleos atómicos no participan. En la mayoría de los casos, durante la formación de las moléculas a partir de los átomos, se libera una cantidad de la energía conocida como la energía de enlace. Su origen está en el cambio de la posición y libertad de movimiento de los electrones de valencia.

Para compuestos iónicos (tales como cloruro de sodio, NaCl) la primera etapa en su formación es la transferencia de uno o más electrones de valencia de un átomo al otro, dando dos iones con carga opuesta. Estos iones son bastante estables, porque, al contrario de los átomos, poseen ocho electrones en su capa exterior (la regla del octeto). Estos electrones (los de la capa exterior) adquieren una forma esférica, donde la libertad de movimiento es la más alta posible y que como resultado final, se obtiene una disminución de la energía interna. La segunda etapa de la formación de los compuestos iónicos, es la atracción electromagnética de dos iones con carga opuesta.

Para compuestos covalentes, los electrones de valencia de los átomos participantes abandonan sus orbitales atómicos y ocupan los orbitales moleculares, donde tienen mayor libertad de movimiento, disminuyendo así la energía interna de la molécula.

Para compuestos metálicos cada átomo metálico está unido a varios átomos vecinos. Los electrones de enlace se encuentran entre los átomos y tienen relativa libertad para moverse dentro de toda la estructura tridimensional.

Para cualquier reacción química, analizando las energías internas de los reactivos y de los productos, se puede prever si la energía se va a liberar o si se va a gastar. Si la suma de las energías de productos particulares es menor a la suma de las energías de los reactivos particulares, la diferencia entre estas dos sumas de energías se va a liberar, en la mayoría de los casos como calor. Estos tipos de reacción son *exotérmicos*. Al contrario, si la suma de las energías de productos particulares es mayor a la suma de las energías de los reactivos particulares, la reacción necesita energía (en la mayoría de los casos calor) para ocurrir. Estos tipos de reacciones son *endotérmicos*.

Los enlaces químicos típicos de las materias energéticas (y conforme a esto de las materias explosivas) son enlaces que forman los siguientes grupos:



1.2.1.2 Energía de Cambio de Fases

La energía de cambio de fases está relacionada con el cambio de estado de agregación (sólido, líquido o gaseoso). Cuando una sustancia cambia su fase de agregación (estado), absorbe o libera calor, sin que se produzca un cambio de la temperatura. Este calor, conocido como calor latente, puede aumentar o disminuir el calor útil disponible para hacer el trabajo¹⁵⁾.

1.2.2 Reacción Química

La reacción química^{14,16)} se puede definir como el proceso mediante el cual, una o más sustancias (elementos o compuestos) denominados reactivos, experimentan un proceso de transformación o recombinación para dar lugar a otras sustancias diferentes (elementos o compuestos) llamados productos. Las reacciones químicas se producen por los choques eficaces entre las moléculas o átomos de reactivos. En las reacciones químicas participan las moléculas o los átomos por medio de sus electrones de valencia (los electrones de la última capa) y los núcleos atómicos quedan intactos. Todas las reacciones químicas son acompañadas de pérdida o absorción de energía. Durante la reacción química, independiente si participan átomos y/o moléculas, se sucede una reagrupación de los átomos. En los reactivos, los enlaces químicos se rompen y se forman unos nuevos en los productos. Dependiendo de los niveles de energía interna de los reactivos y de los productos, la energía se puede liberar (reacción exotérmica) o gastar (reacción endotérmica). La mayoría de las reacciones químicas involucradas en la descomposición de las materias energéticas químicas (explosivos, propelentes y pirotecnia) son reacciones exotérmicas, liberando energía que se puede usar para los propósitos correspondientes.

Existen algunos factores que caracterizan las reacciones químicas referidas a su implementación como materias explosivas químicas, entre las más importantes están:

- Cinética química
- Entalpía
- Entropía
- Energía libre de Gibbs
- Energía de activación

1.2.2.1 Cinética Química

La cinética química trata la velocidad y el mecanismo de las reacciones químicas. La velocidad de reacción es una medida del gasto de los reactivos o formación de los productos, versus el tiempo¹³. Para que ocurra una reacción química entre dos o más reactivos, sus moléculas deben actuar entre sí, con una orientación espacial determinada, y deben poseer bastante energía cinética y velocidad de las partículas. Hay muchos factores que influyen en la velocidad de la reacción, entre cuales vamos a mencionar algunos¹⁴⁻¹⁶.

La temperatura de la reacción influye en forma directamente proporcional al cambio de la energía cinética medida del sistema. Más alta temperatura, más alta energía cinética de las moléculas y más moléculas serán capaces de sobrepasar la barrera de activación para reaccionar.

La concentración de reactivos influye en la misma manera. Aumentando la concentración de los reactivos, más colisiones van a suceder por unidad de tiempo y así va a aumentar la velocidad de la reacción.

Los catalizadores son compuestos que facilitan la reacción química. Se usan en cantidades pequeñas (hasta 5%), no se cambian durante la reacción, y generalmente disminuyen la energía de activación. Con una energía de activación más baja, se producen más colisiones y la velocidad de la reacción aumenta.

El estado físico de los reactivos influye en la velocidad de reacción así que la reacción es más rápida si los reactivos son gaseosos o están en la solución. Para las reacciones heterogéneas, la velocidad depende de la superficie de contacto entre las fases, siendo mayor cuando menor es el tamaño de las partículas dispersadas.

1.2.2.2 Energía de Activación

La energía de activación es la energía mínima necesaria para iniciar una reacción química y se puede entender como la energía adicional que consumen los reactivos (en su estado normal) para alcanzar el

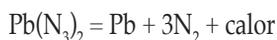
estado de transición (complejo activado). El estado de transición es una estructura transitoria, compuesta por los reactivos modificados, y durante la ruta de reacción (desde los reactivos hasta los productos), su energía es superior a la de las moléculas de los reactivos y productos. Para las reacciones exotérmicas y endotérmicas, la energía de activación es siempre positiva. Las reacciones de descomposición de las materias energéticas químicas (explosivos, propelentes y pirotécnicos) son, en la mayoría de los casos reacciones exotérmicas, con la energía de activación baja y por lo tanto se realizan muy fácilmente¹⁴⁻¹⁶).

1.3 Reacciones Químicas de las Materias Energéticas

Las materias energéticas químicas experimentan dos tipos generales de reacciones químicas. Una es la reacción de *descomposición* y la otra es la reacción de *combustión*.

1.3.1 Descomposición

Ciertos compuestos endotérmicos (que contienen más energía que las sustancias que los forman), pueden descomponerse casi instantáneamente. La formación de estas moléculas desde sus elementos ocurre con absorción de calor, y conforme a este, la liberación del calor se origina de su descomposición a los elementos o moléculas constituyentes^{7,8}). Aunque las moléculas endotérmicas no contienen oxígeno, experimentan una redox, reacción muy rápida. Un ejemplo notable de este tipo es descomposición de azida de plomo.



La molécula de azida de plomo esta compuesta de cationes de plomo (Pb^{2+}) y azido aniones (N_3^-). Durante la descomposición, los cationes de plomo se reducen al plomo elemental, y los azido aniones se oxidan al nitrógeno molecular. Esta transformación está acompañada con liberación de la energía interna (como el calor), y con aumento de numero de moléculas.

Algunos compuestos exotérmicos (que contienen menos energía que las sustancias que los forman) con oxígeno en sus composiciones

también se pueden descomponer casi instantáneamente. Sus formaciones desde los elementos ocurren con liberación de calor. Esto significa que, durante la descomposición, el calor va a gastarse. Pero, como las moléculas contienen oxígeno, los productos de descomposición se unen con el oxígeno mediante una reacción exotérmica (combustión) liberando más calor del que se ha gastado en el proceso de descomposición.

1.3.2 Combustión

Ya hemos definido la combustión como un proceso químico basado en la reacción química con oxígeno. La combustión es un tipo de las reacciones de oxidación-reducción (redox reacciones). En redox las reacciones se producen dos procesos químicos simultáneos. Un proceso es la oxidación del reductor y otro es la reducción del oxidante. No hay oxidación sin reducción y viceversa. En las reacciones de combustión participan dos reactivos generales, un reactivo es el combustible y el otro es el oxidante. El oxidante más común es el oxígeno o los compuestos que lo contienen, y por coincidencia con el quemado en el aire, este tipo de reacción se llama combustión. Además del oxígeno, otros elementos o compuestos pueden ser oxidantes, por ejemplo los elementos halógenos o sus compuestos orgánicos¹⁴⁻¹⁶).

En un principio, para iniciar la combustión, al sistema se le debe entregar una cierta energía para sobrepasar la energía de activación. Después, la reacción se mantiene debido al calor desprendido (reacción exotérmica). Aunque existen otras definiciones de combustión, tales como pérdida y ganancia del hidrógeno (buena para describir combustión de hidrocarburos), o pérdida y ganancia de los electrones (aplicable en todos los casos de combustión como parte de redox reacciones), dicha definición describe bastante bien el comportamiento de la mayoría de las materias explosivas químicas.

En la vida cotidiana, la combustión se realiza usando oxígeno ambiental como oxidante. La madera, el carbono, el gas natural, el petróleo y otros combustibles comunes se queman en el aire produciendo calor, gases y luz. Estos materiales son combustibles, y oxígeno ambiental es el oxidante. Esta combustión es relativamente lenta, y

depende, además del valor calorífico del combustible, del acceso del aire y de la desintegración de los combustibles.

Pero, la combustión de las materias explosivas químicas debe ser rápida y conforme a su propósito. Por lo tanto, los materias explosivas, deben tener su propia fuente de oxígeno y parte de la molécula que actúa como combustible, por lo que la velocidad de combustión depende de las características termoquímicas, y es independiente del acceso del aire ambiental.

El proceso de combustión es un fenómeno superficial y transcurre esencialmente en la fase vapor. En principio, los sólidos se someten a un proceso de desintegración de su estructura molecular o atómica, a temperatura elevada, cuando empieza la formación de gases que pueden ser oxidados. Los líquidos primero se vaporizan, luego se mezclan con el oxidante y por la acción del calor, la oxidación se inicia. La transferencia del calor se realiza por convección y conducción. Sí la pérdida de calor al entorno es menor que el calor ganado por la reacción, la combustión es sustentable. En la Figura N° 1.1 se muestra un modelo de combustión.

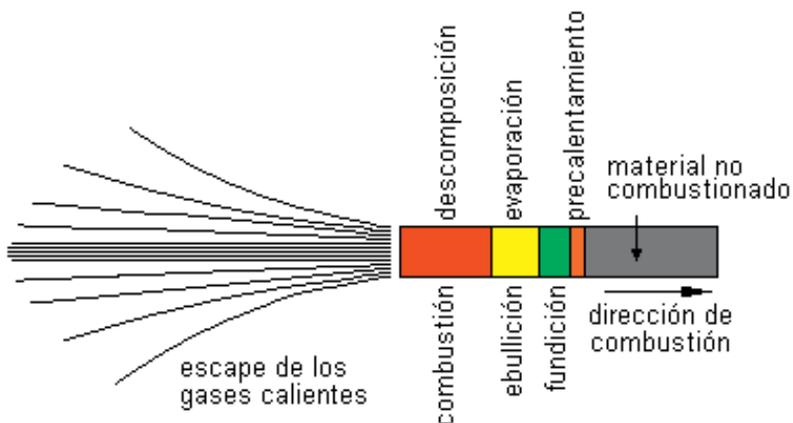


Figura N° 1.1. Modelo de combustión

Dos de las más importantes características de la combustión son el calor liberado y la velocidad de la combustión.

El calor liberado depende de la naturaleza de los reactivos (combustibles y oxidantes), es decir, de sus calores de formación. Está

determinado para cada combinación de combustible y oxidante y no depende de factores externos del sistema. Para la mayoría de los combustibles, el calor liberado está en función del calor de combustión obtenido durante la reacción con exceso del oxígeno.

La velocidad de combustión depende, además del calor liberado, y de la relación entre reactivos, (será máxima para la relación estequiométrica), su estado físico, nivel de homogeneización, densidad y otros. Su propagación va por la superficie de los reactivos.

La combustión no puede existir sin la conjunción simultánea de tres factores; combustible, oxidante y la energía inicial. Si falta alguno de estos factores, la combustión no es posible. A cada uno de estos elementos se los representa como un lado de un triángulo, llamado Triángulo del Fuego, que es la representación de una combustión lenta. En la Figura N° 1.2 se muestra gráficamente concepto de combustión.

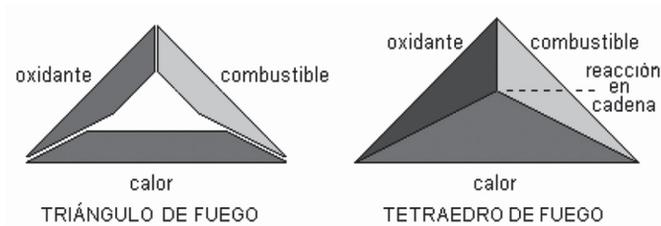
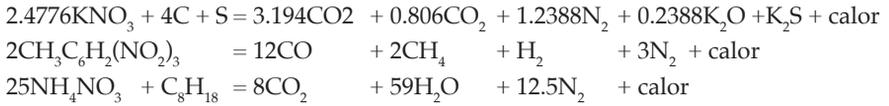


Figura N° 1.2. Presentación de combustión

Existe otro factor, “reacción en cadena”, que interviene de manera cuantitativa en la combustión. Si se interrumpe la transmisión de calor de unas partículas a otras, no será posible la continuación de la combustión, y cambiando el concepto de Triángulo del Fuego, por otro con cuatro factores, obtendremos el Tetraedro del Fuego, que representa una combustión rápida con tendencia para transformarse a una explosión.

Sin embargo, ciertos compuestos o sus mezclas pueden quemarse sin oxígeno ambiental. En este caso, las materias deben tener una parte de su composición que actúa como combustible, y también deben tener el oxígeno. La descomposición de las materias explosivas químicas, en la mayoría de los casos, pertenece a esta clase de combustión.

La pólvora negra, el explosivo secundario trinitrotolueno (TNT), y el explosivo industrial ANFO se queman sin usar oxígeno ambiental. Sus reacciones de descomposición se muestran abajo.



1.4 Algunas Temas de Interés Común

Para entender mejor todo lo expresado en este texto, es necesario estipular algunas explicaciones y definiciones que son comunes para las materias energéticas químicas¹⁴⁻¹⁶).

1.4.1 Física de Movimiento

Ya hemos dicho que propelentes y pirotecnia son materias explosivas químicas cuya energía liberada se puede usar para hacer un trabajo útil. El trabajo útil más común es el que genera un movimiento, estrictamente determinado y controlado, de ciertos cuerpos tales como; proyectiles, balas, cohetes y otros.

El movimiento se puede considerar como una manera de existencia de la materia. Y, como los cuerpos son compuestos de materia, también se puede decir que movimiento es una manera de existencia de los cuerpos. Dos partes de física tratan movimiento. Una es la cinemática que describe solamente movimiento de los cuerpos en el espacio y el tiempo, sin tratar sus causas. Otra es la dinámica que describe los movimientos junto con las causas (fuerzas) que provocan estos movimientos. Varias definiciones, características y leyes son importantes para entender y explicar el movimiento como una propiedad básica de los cuerpos.

La inercia es una propiedad de todos los cuerpos para oponerse al cambio del movimiento, incluyendo el reposo, como un tipo de movimiento con velocidad cero. En la vida cotidiana, se puede ver que distintos cuerpos se oponen de distintas maneras al cambio del estado del movimiento donde se encuentran. Esto significa que existe una medida para la inercia de los cuerpos.

La medida cuantitativa para la inercia de los cuerpos es una magnitud física que se denomina *masa*. La masa es una de las propiedades principales de todos los cuerpos, propiedad que está relacionada con el número y clase de partículas que lo forman. Anteriormente, la masa era definida como la cantidad de materia o como la cantidad de sustancia. La unidad de masa es el kilogramo (kg). La masa de 1 kg es igual a la masa de un prototipo internacional de un kilogramo (cilindro hecho de una aleación de platino-iridio, con dimensiones determinadas). La masa es una de las unidades básicas en la física.

Se debe distinguir entre la *masa* y el *peso* de los cuerpos. El peso de un cuerpo es la fuerza con que lo atrae la tierra (por gravedad terrestre) y depende de la masa del mismo.

$$\text{Peso} = m^* \cdot g \quad [\text{kg (m/s}^2\text{)} = \text{N}]$$

Donde:

m^* = masa (kg)

g = aceleración de gravedad (9.81 m/s²)

Se mide en newton (N) y también en kg-fuerza, dinas, libras-fuerza, onzas-fuerza, etc. El peso depende de la fuerza que lo provoca así que un cuerpo de masa de un kilogramo tiene distintos pesos en la Tierra, Luna o Marte, pero tiene la misma masa en distintos lugares.

El momentum, corresponde al momento lineal, ímpetu o cantidad del movimiento (p) de una partícula o un sistema se igual a la masa (m^*) del cuerpo multiplicada por su velocidad (V) en un instante determinado. El momentum es una magnitud vectorial, y tiene la misma dirección y sentido que la velocidad que lo provoca. Es un concepto físico de vital importancia dado que combina los dos elementos que caracterizan el estado dinámico de una partícula: su masa y su velocidad. Unidad de momentum es kg m s^{-1} .

La ley de la conservación del momentum es uno de los principios fundamentales de la física y tiene relación con que si la resultante de las fuerzas externas que interactúan en el sistema es cero, la cantidad de movimiento se conserva. Puede ser utilizado para predecir qué sucederá cuando dos o más objetos en un sistema chocan o estallan.

Se aplica a cualquier interacción aislada entre los objetos, sin importar si la energía cinética es conservada o no.

La fuerza es una magnitud física que sirve como medida de interacción o acción mutua entre los cuerpos. En la vida práctica, la fuerza es la causa de cualquier cambio del movimiento referido al tipo, velocidad, dirección, y sentido, y también de la deformación o la ruptura de un cuerpo. La unidad de fuerza es el newton (N); un newton es la fuerza que hay que ejercer sobre un cuerpo de un kilogramo (1 kg) de masa para que adquiera una aceleración de 1 m s^{-2} . La unidad de newton es kg m s^{-2} .

La Primera ley de Newton, conocida también como *Ley de Inercia*, dice que si sobre un cuerpo no actúa ningún otro, este permanecerá indefinidamente moviéndose en línea recta con velocidad constante (incluido el estado de reposo, "movimiento" con velocidad cero).

La Segunda ley de Newton se encarga de cuantificar el concepto de fuerza. Nos dice que la fuerza neta aplicada sobre un cuerpo es proporcional a la aceleración (a) que adquiere dicho cuerpo. La constante de proporcionalidad es la *masa del cuerpo*, de manera que podemos expresar la relación de la siguiente forma: $F = m \cdot a$. La fuerza y la aceleración son magnitudes vectoriales, es decir, tienen además el valor, la dirección y el sentido. La expresión de la Segunda ley de Newton es válida para cuerpos cuya masa sea constante. Si la masa varía durante la adquisición de aceleración, como por ejemplo un cohete que vuela quemando combustible, no es válida la relación $F = m \cdot a$. Vamos a generalizar la Segunda ley de Newton para que incluya los sistemas en los que pueda variar la masa. La fuerza que actúa sobre un cuerpo es igual a la variación temporal de la cantidad de movimiento de dicho cuerpo, es decir, $F = dp/dt$.

La Tercera ley de Newton, también conocida como principio de acción y reacción, dice que si un cuerpo A ejerce una acción sobre otro cuerpo B, éste realiza sobre A otra acción igual y de sentido contrario.

El impulso se define como el producto de la fuerza por el tiempo en que dicha fuerza actúa sobre el cuerpo. El impulso también se define como la variación de la cantidad de movimiento. El impulso es una

magnitud vectorial, y su unidad es la misma para el momentum, es decir $kg\ m\ s^{-1}$.

El empuje, la fuerza de propulsión que desarrolla un sistema, es igual al producto de la masa de productos que arroja en un segundo (m'), por la velocidad de los mismos (V), y su unidad es kg o N .

1.4.2 Termoquímica y Termodinámica

Una característica específica de la descomposición de las materias explosivas químicas, sin importancia el tipo y propósito, es la producción de gases y/o calor durante la combustión. Una vez generados, los gases se comportan y hacen un trabajo útil según las leyes generales correspondientes, independientemente de su origen. Para entender mejor todos los procesos relacionados con los efectos finales del proceso de combustión, vamos a mencionar algunas definiciones en forma breve y sencilla.

1.4.2.1 Termoquímica

La termoquímica es la parte de la química que se encarga del estudio del intercambio energético entre un sistema químico y su entorno¹⁵.

La energía (E) se puede definir como la capacidad para realizar un trabajo o transferir calor. Dado que la energía se manifiesta realizando un trabajo, su unidad es misma que la de trabajo. La unidad SI para la energía es joule o julio ($J = kg\ m^2\ s^{-2}$). Una masa de $2\ kg$ que se mueve a una velocidad de $1\ m/s$ posee una energía cinética de un julio ($1\ J$).

La energía interna (U) es la energía total del sistema (energía calórica, mecánica, química, eléctrica y radiante) y significa la suma de la energía cinética y la energía potencial del sistema. La energía potencial es la que posee un sistema debido a su posición espacial o composición química y la energía cinética es la que posee un sistema debido a su movimiento.

Se puede considerar como la energía necesaria para crear un sistema, sin cambio de temperatura ni tampoco volumen. No es posible determinar la energía exacta de ningún sistema de interés práctico,

lo que sí se puede hacer, es medir los *cambios* de energía interna que acompaña los procesos físicos y químicos (como la diferencia entre la energía interna del sistema al término de un proceso).

La entropía (S) es la magnitud termodinámica que mide la parte de la energía que no puede utilizarse para producir trabajo. En un sentido más amplio, se interpreta como la medida del desorden de un sistema y se puede explicar como el cociente de la cantidad del calor (Q) y de la temperatura (T), es decir $dS = dQ/T$. Cuando un sistema termodinámico pasa de un estado al otro, el cambio en su entropía es igual al cambio en su cantidad de calor dividido por su temperatura. La entropía es una función del estado.

La entalpía (H) o contenido de calor, se define como la energía almacenada en una sustancia durante su formación. La entalpía es una función del estado cuantificable y se define como la suma de la energía interna (U) y más el producto de la presión (P) por el volumen (V), es decir $H = U + PV$. De forma similar a *la energía interna*, no podemos medir la entalpía de un sistema, pero sí podemos medir el *cambio* de entalpía (ΔH), que es igual a calor que sistema gana o pierde cuando el proceso se lleva a cabo con presión constante.

La entalpía de formación o calor de formación (ΔH_f), es el cambio de entalpía cuando un mol de algún compuesto, se forma a partir de sus elementos constituyentes. Cuando esta formación se realiza en condiciones estándares ($10^5 Pa$ y $273.15 K$), dicho cambio se denomina como **entalpía estándar de formación** (ΔH_f°). Puede tener el signo menos (-) cuando el calor se libera, o signo (+) cuando el calor se gasta. Los elementos, en sus estados normales, tienen calor de formación cero.

La entalpía de reacción (ΔH_r), o simplemente calor de reacción, es el cambio de entalpía que acompaña una reacción química.

La energía libre de Gibbs (G) es la energía útil de la reacción y se puede definir como calor de reacción menos el producto de cambio de entropía por la temperatura. Es decir $G = H - TS$, o para un proceso que se lleva a cabo a temperatura ambiente $DG = DH - TDS$. El concepto de energía libre de Gibbs se usa para determinar la espontaneidad de las reacciones. Cuando DG es positivo, la reacción es espontánea,

cuando está negativo, ocurre lo contrario y la reacción no es espontánea y cuando es igual a cero, la reacción está en equilibrio. La velocidad de las reacciones no está relacionada con su espontaneidad, pero la temperatura de reacción puede cambiar una reacción no espontánea a una reacción espontánea.

La ley de Hess. El cambio de la entalpía (ΔH_r) en una reacción química es constante con independencia de que la reacción se produzca en una o más etapas.

1.4.2.2 Termodinámica

La termodinámica es la ciencia que estudia los cambios energéticos que acompañan los cambios físicos y químicos. De otra manera, la termodinámica se puede definir como la relación cuantitativa del calor y otras formas de energía. En cada caso, la energía se define como el producto de dos factores, el factor de intensidad o diferencia de las temperaturas y el factor de capacidad de calor. Durante la combustión de las materias energéticas, la energía química se transforma en las otras formas de energías, en la mayoría de los casos en calor y trabajo. Los productos de la combustión se calientan a la temperatura de reacción, y si no están confinados, el trabajo se puede ejecutar contra el entorno. La termodinámica se basa en tres leyes y las implicaciones derivadas de estas leyes. Las aplicaciones de ciertas relaciones termodinámicas, derivadas de las tres leyes, se usan en predecir el funcionamiento y de muchos sistemas fisicoquímicos¹⁴⁻¹⁶.

El sistema es un conjunto de elementos organizados que interactúan entre sí y con el ambiente para lograr objetivos comunes. También se le puede definir como una pequeña parte del universo que se aísla para someterla a estudio. Un sistema aislado no intercambia ni materia ni energía con el medio ambiente.

El estado termodinámico es una condición de un sistema o de una sustancia, total o perfectamente definida a través de sus propiedades.

La función de estado (o variable de estado) es la propiedad de un sistema que depende únicamente de los estados inicial y final de un sistema. Presión, temperatura, energía interna, entalpía, entropía son funciones del estado. El calor y el trabajo no son funciones del estado.

La ley cero de termodinámica. Cuando dos cuerpos están en equilibrio térmico con un tercero se encuentran en equilibrio térmico entre sí.

La Primera ley de termodinámica. Una de las observaciones más importantes en la ciencia, es que la energía no se crea ni se destruye: *la energía se conserva*. La energía se puede convertir de una a otra forma. Cualquier energía que un sistema pierda deberá ser ganada por el entorno, y viceversa. Cualquier energía que recibe un sistema se gasta como aumento de la energía interna del mismo sistema y en trabajo que este sistema hace. Todo esto es conocido como la *primera ley de la termodinámica*, que también puede denominarse *ley de la conservación de la energía*. El móvil perpetuo (perpetuum móbile) de primera especie es imposible, es decir, es imposible construir una maquina que trabajaría sin consumo de energía.

Esta ley la podemos expresar como el cambio de energía interna de un sistema en cualquier proceso es igual al calor agregado al sistema más el trabajo hecho sobre el sistema por su entorno.

La Segunda ley de termodinámica. Esta ley está relacionada con el concepto de entropía y dice que la entropía de un sistema cerrado siempre aumenta. Prácticamente, esto significa que la energía fluye "hacia abajo", de un estado más alto a uno más bajo. Por ejemplo, si dos objetos, uno frío y otro caliente, están en contacto, el calor pasará del objeto caliente al objeto frío, y no al revés. El proceso de transformación del calor solamente en trabajo mecánico, sin otros procesos, es imposible. La Segunda ley implica que la entropía total del universo siempre está aumentando. Según esta ley, el móvil perpetuo (perpetuum móbile) de segunda especie es imposible, es decir es imposible construir una maquina que trabajaría usando solamente la energía calorífica (térmica) del entorno natural.

La Tercera ley de termodinámica. La entropía de los cristales perfectos de todos los elementos y compuestos es cero a la temperatura de cero absoluto. De esta forma cualquier sustancia a una temperatura mayor de cero grado Kelvin tendrá un valor positivo de entropía. Los valores de entropía medidos a 1 atm y 25 °C, se suelen conocer como *entropías absolutas en estado estándar*.

1.4.3 Gases

Los gases se pueden definir como cualquier materia (elementos químicos, compuestos químicos o sus mezclas) que se encuentra en el estado de agregación gaseoso. El estado gaseoso es uno de los estados o formas de existencia de la materia (además de estados sólido, líquido y de plasma) formado por átomos y/o moléculas separados entre sí y con muy poca fuerza de atracción interatómica o intermolecular¹⁴⁻¹⁶. Cada materia puede existir en cualquiera de los estados de agregación, dependiendo del contenido del calor (la temperatura) y, conforme a este, del contenido de la energía. El estado gaseoso está definido por las siguientes características:

- Alto contenido de energía de los átomos y/o moléculas constituyentes
- Alta libertad de movimiento de los átomos y/o moléculas constituyentes.
- Movimiento ultra dinámico de los átomos y/o moléculas constituyentes.
- Atracción entre los átomos o moléculas constituyentes casi no existe
- Muy baja densidad y viscosidad.
- Enfriándolo puede pasar al estado líquido y, a continuación, al estado sólido
- No tiene forma definida sino tiene la forma del recipiente contenedor
- No tiene volumen definido, sino tiene volumen del recipiente contenedor
- Pueden comprimirse y expandir fácilmente
- Ejercen presión sobre las paredes del recipiente contenedor

Estas características, y especialmente las últimos cuatros, facilitan que los gases tengan un rol muy importante en el proceso de transformación de calor (energía) en trabajo. Esta facilidad se realiza por medio de la presión que ejercen sobre las paredes del contenedor y por medio del cambio de volumen. Si una de las paredes del contenedor (como por ejemplo el pistón del cilindro) se puede mover, el volumen del gas aumenta y la transformación de la energía a trabajo ocurre. En la vida cotidiana los gases participan en forma insustitui-

ble en las centrales termoeléctricas, en los motores de combustión interna, en las centrales nucleares, en buques y submarinos de fuerza motriz nuclear, etc.

Relacionado con las materias explosivas comunes, los gases tienen un rol muy importante en el comportamiento de los explosivos (poder rompedor), de los propelentes (como fuerza motriz de misiles y cohetes, y como fuerza expulsora de las municiones de fusiles, cañones, morteros y otras armas de fuego) y de la pirotecnia (gasogeneradores, iniciadores, y otros). Para la predicción de comportamiento de los productos de combustión de las materias explosivas comunes, es indispensable conocer bien el comportamiento de los gases y las leyes que lo regulan.

1.4.3.1 Gases Ideales

Para entender las propiedades físicas de los gases se necesita un modelo que ayude a visualizar lo que sucede con las partículas del gas cuando cambian las condiciones experimentales como la presión y la temperatura. Este modelo, conocido como *teoría cinética molecular* define las características de los gases para satisfacer las teorías del comportamiento dadas por las leyes de gases.

- Los gases consisten en grandes cantidades de moléculas que están en continuo movimiento aleatorio.
- El volumen de todas las moléculas del gas es insignificante en comparación con el volumen total en el que está contenido el gas.
- Las fuerzas de atracción y repulsión entre las moléculas del gas son insignificantes.
- Se puede transferir energía entre moléculas durante los choques, pero la energía cinética media de las moléculas no cambia con tiempo, en tanto la temperatura del gas permanece constante. Dicho de otro modo, los choques son perfectamente elásticos.
- La energía cinética media de las moléculas es proporcional a la temperatura absoluta. A cualquiera temperatura dada, las moléculas de todos los gases tienen la misma energía cinética media.

Todas estas características son válidas para los gases hipotéticos conocidos como *gases ideales*.

1.4.3.2 Leyes de Gases Ideales

Las condiciones estándares. En química, termoquímica y termodinámica, las “condiciones estándares” de un material (sustancia pura, mezcla o solución), corresponden a las condiciones de referencia utilizadas para el cálculo de sus propiedades en condiciones diferentes¹⁷. En este texto las condiciones estándares están relacionadas con la temperatura, presión y volumen molar de los gases. Los datos disponibles sobre las diferentes definiciones de las condiciones estándares indican claramente que no existe una definición universalmente aceptada de las condiciones estándares de temperatura y presión. Por esa razón, una simple indicación que un gas se encuentra en las condiciones normales o en STP (presión y temperatura estándar) no tiene sentido, salvo que las condiciones estándares estén claramente definidas.

Por muchos años, la mayoría de los ingenieros, químicos, físicos y otros científicos han utilizado el sistema métrico de unidades para definir las condiciones estándares como la temperatura de 0° C (273.15 K) y presión de 101.325 kPa (es decir, un atmósfera de presión absoluta).

A partir de cuando se aceptó *metro cúbico normal* (Nm^{-3}) o pies cúbicos estándares (*scf*) como unidades del volumen de gas, las condiciones estándares de temperatura y presión deberían estar claramente especificada. No hacerlo puede llevar a confusión, ya que no existe una especificación universalmente aceptada para las condiciones estándares. Por ejemplo, el IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ahora define las condiciones estándares como 0 °C y 100 kPa (en lugar de 0 °C y 101.325 kPa). Como otro ejemplo, el OPEC (Organization of Petroleum Exporting Countries) y la mayoría de las industrias del gas natural en América del Norte han adoptado 60 °F y 14.73 psi como sus condiciones estándares (en lugar de 60 °F y 14.696 psi). Además, las compañías de gas natural en algunos otros países han adoptado 15 °C (59 °F) y 101.325 kPa (14.696 psi) como las condiciones estándares.

Muchas de las publicaciones técnicas (libros, revistas, anuncios de material de proveedores y artículos en línea de Internet) siguen utilizando (Nm^{-3}) o (*scf*) para el volumen de gas, sin indicar la temperatu-

ra y presión de referencia. Esta práctica supone que el lector entienda lo que las condiciones de referencia son aplicables. Tales supuestos pueden y va a dar lugar a confusiones y errores.

Hay una gran cantidad de definiciones diferentes de las condiciones de referencia estándar actualmente en uso.

Para el "SATP" (Standard Ambient Pressure and Temperature) que se utiliza en la presentación de las propiedades químicas y termodinámicas, tales como las publicaciones de la NBS (National Bureau of Standards), la presión está estandarizada como un bar (100 kPa) y la temperatura es usualmente 25 °C.

También hay que señalar que el ISO (International Organization for Standardization), EPA (United States Environmental Protection Agency), y el NIST (National Institute and Standards Technology)) tienen más de una definición de las condiciones estándares en sus diversas publicaciones. También hay que tener en cuenta que la lista de NIST/CODATA de constantes físicas fundamentales, incluye valores de 100 kPa o 101.325 kPa para el volumen molar estándar de un gas ideal.

Todo esto indica que es muy obvio y *absolutamente necesario establecer claramente las condiciones de temperatura y presión estándar* cada vez que se expresa el volumen de gas. Asimismo, es importante indicar si el volumen de gas se refiere a la base seca o húmeda.

La versión actual de la norma IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) define como las condiciones estándares la temperatura de 0 °C (273.15 K) y la presión absoluta de 100 kPa (1 bar, 0.986 atm, 14.504 psi). De esta forma, el volumen de un mol de un gas en condiciones estándares es 22.711 L, que se puede aproximar a 22.7 L.

En este libro es aceptada la norma IUPAC referida a las condiciones estándares para la temperatura, presión y volumen molar.

La ley de Boyle-Mariot. A una temperatura dada¹⁵⁻¹⁶, el volumen de un gas es inversamente proporcional a la presión ejercida sobre dicho gas ($V_1P_1 = V_2P_2$).

La ley de Charles. A una presión dada, el volumen ocupado por un gas es directamente proporcional a su temperatura ($V_1/T_1 = V_2/T_2$).

La ley de Gay-Lussac. La presión a la que está sometida una muestra de gas cualquiera, es directamente proporcional a la temperatura de dicha muestra ($P_1/T_1 = P_2/T_2$).

La ley de Avogadro. El volumen de un gas a una temperatura y presión constante es directamente proporcional al número de moles del gas. Como consecuencia, apareció la hipótesis de Avogadro: *volúmenes iguales de distintos gases a la misma temperatura y presión, contienen iguales números de las moléculas.* Aplicando esta relación en la ecuación de gases ideales se llega a dos conclusiones muy importantes. Una es que un mol de cualquier gas a 0 °C de temperatura y 10⁵ Pa de presión, ocupa volumen de 22.711 litros. Otra es que un mol de cualquier gas contiene el mismo número de las moléculas ($6.022 \cdot 10^{23}$). Esta magnitud, conocida como el número de Avogadro se determina experimentalmente usando tres métodos generales; coulumbimetría, masa de electrones y densidad del cristal por rayos X.

La ley combinada de las gasas ideales. Esta ley afirma que para una misma cantidad de gas, la relación entre sus parámetros es siempre constante.

$$(P_1 V_1)/T_1 = (P_2 V_2)/T_2 = P_x V_x/T_x = nR$$

De aquí se obtiene la constante universal (R) de los gases ideales, que engloba todas estas leyes de proporcionalidad.

La ley de los gases ideales dice que el producto del volumen (V) y la presión (P) de una muestra de gas depende de la temperatura (T), número de moles (n) y constante universal de gases (R). Su expresión matemática es $PV = nRT$. La constante universal de gases (R) tiene valor de 0.08198 (atm L)/(K mol) o 8.31447 J/(mol K). Esto se obtiene como sigue:

$$PV = nRT$$
$$R = \frac{PV}{nT}$$

Cambiando $P = 0.986 \text{ atm}$, $V = 22.711 \text{ L}$, $n = 1 \text{ mol}$ y $T = 273.15 \text{ K}$ se obtiene:

$$R = \frac{0.986 \text{ atm} \times 22.711 \text{ L}}{273.15 \text{ K} \times \text{mol}} = 0.0819807 \frac{\text{atm} \times \text{L}}{\text{K} \times \text{mol}}$$

Por otro lado, reemplazando las variables en ecuación arriba por $P = 100000 \text{ Pa}$ o $100000 \text{ kg}/(\text{m s}^2)$, $V = 0.022711 \text{ m}^3$, $n = 1 \text{ mol}$ y $T = 273.15 \text{ K}$ se obtiene:

$$R = \frac{100000 \text{ kg}/(\text{m s}^2) \times 0.022711 \text{ m}^3}{273.15 \text{ K mol}} = 8.3144792 \frac{\text{J}}{\text{K} \times \text{mol}}$$

Conociendo la constante universal de los gases se puede calcular la constante específica de los gases particulares.

$$R_{\text{es}} = \frac{R}{Mm^*}$$

Donde:

R_{es} = constante específico de los gases

R = constante universal de los gases

Mm^* = peso molecular

1.4.3.3 Gases Reales

Las leyes de los gases ideales tratan las moléculas de un gas como las partículas con colisiones perfectamente elásticas. Esta consideración funciona bien para los gases sometidos a presiones bajas. Pero trabajando con gases a alta presión (por ejemplo con productos de combustión de propelentes) no se puede utilizar la ecuación de los gases ideales para predecir las propiedades de presión-volumen de los gases, porque las desviaciones relacionadas con el comportamiento ideal son demasiado grandes⁷. Esto significa que hay una diferencia entre comportamiento de los gases ideales y comportamiento de los gases comunes, conocidos como gases reales. Esta diferencia tiene su origen en el hecho de que las moléculas de los gases reales ocupan un volumen finito (el volumen mínimo donde se pueden compri-

mir los gases reales, conocida como *covolumen*), y que hay fuerzas de atracción entre las moléculas. Por lo tanto, la ecuación de los gases ideales ($PV = nRT$) se debe corregir por dos razones; una corrección es por el volumen de las moléculas y otra es por las atracciones intermoleculares. Una modificación de la ley del gas ideal fue propuesto por D. Johannes van der Waals en el año 1873 para tener en cuenta el tamaño de las moléculas y las fuerzas intermoleculares. La modificación contempla dos constantes (a) y (b) y tiene la forma matemática siguiente¹⁵).

$$(P + n^2a/V^2) \cdot (V - nb) = nRT$$

Esta ecuación es conocida como *ecuación de estado de van der Waals*, y se usa para predecir las propiedades de los gases reales sometidos a altas presiones.

Las constantes (a) y (b) tienen valores positivos y son características de cada gas particular. La ecuación de estado de van der Waals se aproxima a la ley de los gases ideales $PV = nRT$ cuando los valores de estas constantes aproximan al cero.

El término (nb) reduce el volumen disponible, pues da cuenta del volumen finito (covolumen) que ocupan las moléculas del gas. El volumen finito (covolumen) no se cambia con presión. A baja presión, las distancias entre las moléculas son grandes y covolumen ocupa una parte menor del volumen total. A una alta presión, disminuye solamente la distancia entre las moléculas y en ese caso, el covolumen ocupa una parte significativa del volumen total. La constante *b* esta relacionada con tamaño (volumen) de los átomos o moléculas particulares, es decir es la medida del volumen real ocupado por un mol de átomos o moléculas del gas y tiene unidad de *L/mol*. El volumen real de un espacio con gas no está disponible en su plena totalidad para movimiento de las moléculas. Se debe disminuir en el covolumen del gas particular multiplicado por el número de moles (nb).

El término (n^2a/V^2) disminuye la presión y da cuenta de las fuerzas de atracción intermolecular. Las moléculas que están a punto de chocar con las paredes experimentan atracción de las moléculas cercanas, y sus impactos sobre las paredes se reducen. Las fuerzas de atracción solo se vuelvan significativas en condición de presión

elevada, cuando la distancia media entre las moléculas es pequeña. Constante (a) tiene unidad $(L^2 atm)/mol^2$.

La ecuación de *van der Waals* mencionada arriba es la ecuación general para calcular el comportamiento de los gases reales. En balística interior una de las más importantes ecuaciones es la de Abel que sirve para calcular la presión de los gases durante la combustión de los propelentes a volumen constante.

$$P = R [m^*T / (V - m^*b)]$$

Donde:

P = presión (Pa)

R = constante de gas ($J mol^{-1} K^{-1}$)

m* = masa de los gases (kg)

T = temperatura (K)

V = volumen (m^3)

b = covolumen (m^3/kg)

Cambiando (m*) por (dV) (d = densidad, V = volumen), se obtiene una ecuación derivada de ecuación de van der Waals:

$$P = RT \frac{d}{1 - bd}$$

1.4.3.4 Presión

Ya hemos dicho que las moléculas de un gas están en movimiento permanente, chocando entre sí y con las paredes del recipiente. Estos choques provocan una fuerza que se ejerce a las paredes del recipiente llamada presión. Desde un punto de vista macroscópico, la presión es constante debido al enorme número de moléculas que chocan. Sin embargo a escala microscópica la presión varía a cada instante. Por otra parte, el comportamiento de los gases no es idéntico: una cosa son los gases ideales y otra los gases reales. La ecuación de los gases ideales se ajusta bastante bien al comportamiento del helio (y siempre que las presiones sean bajas); sin embargo a medida que los gases van teniendo mayor volumen molecular su comportamiento se va alejando del ideal debido a que las interacciones entre las partículas no son despreciables¹⁵.

La presión se define como la fuerza (F) ejercida por unidad de superficie (S) y determina el efecto deformador de la fuerza.

$$P = F/S$$

En el SI sistema de unidades, la unidad de fuerza (F) es el newton (N) y la unidad de superficie (S) es el m^2 . Por lo tanto la presión es igual a F/S y se puede escribir:

$$P = \frac{N}{m^2} = \frac{\frac{kg\ m}{s^2}}{m^2} = \frac{kg}{ms^2}$$

La unidad de presión recibe el nombre de pascal (Pa). Como el pascal es una unidad muy pequeña se utiliza con frecuencia kilopascal (kPa = 1000 Pa) o megapascal (MPa = 10⁶ Pa).

El pascal es la unidad de presión en el SI sistema de unidades. Pero en la vida común y también en ciertas publicaciones técnicas y científicas todavía se utilizan otras unidades, en la mayoría de los casos como consecuencia de los hábitos. En este texto se van a utilizar las unidades de presión como son entregados en la fuente original de los datos. Por lo tanto, es muy útil mencionar los demás unidades de presión usados con frecuencia en literatura común, junto con relación con pascal.

Pascal	<i>Pa</i>	$N/m^2 = kg/(m\ s^2)$
kp/cm ²	<i>kp/cm²</i>	98000 Pa
Atmosfera	<i>atm</i>	101325 Pa = 1.03323 <i>kp/cm²</i>
Bar	<i>bar</i>	10 ⁵ Pa (0.986923 <i>atm</i>)
Tor	<i>Torr</i>	133.322 Pa
Milímetro de mercurio	<i>mmHg</i>	133.322 Pa

1.4.4 Calor y Trabajo

El trabajo es uno de los métodos para transferir energía de un sistema a otro a través de una frontera, y se efectúa por medio de la acción de alguna fuerza a un cuerpo¹⁵. Se dice que la fuerza efectúa el trabajo, pero, el trabajo se realiza solamente si el cuerpo afectado

por una fuerza se mueve o cambia su movimiento. El trabajo se define como el producto de la fuerza por la distancia de desplazamiento ($F \times d = W$). La unidad de trabajo en SI sistema de unidades es el julio (J), que se define como el trabajo realizado por la fuerza de 1 newton (N) a lo largo de 1 metro ($J = kg \ m^2 \ s^{-2}$). El trabajo realizado por unidad de tiempo se conoce como potencia. La potencia correspondiente a un julio por segundo es un vatio (watio; $W = J \ s^{-1} = kg \ m^2 \ s^{-3}$).

El calor es una forma de energía que se produce con el movimiento de las moléculas de un cuerpo o de una materia. Se puede considerar y como una manera de transferencia de energía debido a la diferencia de temperatura. Tradicionalmente, unidad de calor es caloría (cal), que significa cantidad de calor necesaria para calentar un gramo de agua de $14.5 \ ^\circ C$ a $15.5 \ ^\circ C$. Como el calor es una forma de energía, su unidad del SI sistema de unidades es el julio ($1 \ J = 0.24 \ cal$).

La temperatura es una medida del calentamiento o la cantidad de calor que posee un cuerpo o materia. Está relacionada con la sensación (frío o caliente) de los seres humanos.

La equivalencia del trabajo y el calor, como dos maneras de transferencia de energía, fue establecida hace un siglo. Cuando un sistema experimenta cualquier cambio químico o físico, el cambio de energía del sistema está dado por el calor (Q) agregado o liberado del sistema más el trabajo (W) realizado sobre o por sistema.

$$\Delta E = Q + W$$

El calor y el trabajo son dos magnitudes físicas equivalentes con relación cuantitativa. Y dimensionalmente, son equivalentes. Ambas magnitudes están relacionadas con procesos físicos y/o químicos, pero no con estados de sistema. Así se puede hablar de cantidad de calor y de cantidad de trabajo como medidas de la transformación de una forma de movimiento en otra, es decir traspaso de movimiento considerando la energía necesaria. Las maneras de traspaso de energía desde un sistema al otro se definen como “*proceso térmico*” y “*proceso de trabajo*”. En el proceso térmico, el calor efectúa el traspaso de movimiento caótico, mientras en proceso de trabajo, el trabajo efectúa el traspaso de movimiento arreglado (no caótico).

El cociente de calor y trabajo correspondiente es un valor definido y se llama *equivalente mecánico del calor*. Su valor lo estableció J. Joule y tiene un valor de 4.186 J/cal. El valor recíproco del *equivalente mecánico del calor* es el *equivalente calórico (térmico) del trabajo mecánico* y tiene un valor de 0.239 cal/J. Según este, un julio (joule) es igual a 0.239 calorías.

Como se sabe, un gas ejerce la presión dentro de un recipiente a través de las paredes. Si una pared se puede mover (pistón en un cilindro), el gas puede hacer el trabajo. En este caso, el trabajo mecánico efectuado corresponde a la ecuación:

$$\Delta W = F\Delta d$$

Donde:

ΔW = trabajo mecánico ($kg\ m^2\ s^{-2}$)

Δd = largo de movimiento de pistón (m)

F = fuerza que actúa a pistón ($kg\ m\ s^{-1}$)

La fuerza (F) es igual al producto de la presión (P) dentro del cilindro, y la superficie del pistón (S). Cambiando en la ecuación anterior, se obtiene:

$$\Delta W = PS\Delta d$$

Sin embargo, el producto $S\Delta d$ significa aumento de volumen de gas (ΔV), y cambiando en ecuación anterior, se obtiene

$$\Delta W = P\Delta V = nR\Delta T$$

Esta ecuación, o sus modificaciones, se usan para calcular el trabajo que puede hacer un gas bajo de presión constante.

1.5 Características de las Materias Explosivas Químicas

Cada materia energética química, para ser usada en armas, cohetes, municiones o para demoliciones, debe cumplir con ciertas características técnicas como dar seguridad en su manipulación, funcionamiento óptimo y una vida útil razonable^{1-3,4,7-10}. Las características se determinan por medio de ensayos específicos. Entre los diferentes aplicados, los ensayos más importantes, son los ensayos químicos, físicos,

balísticos, termodinámicos, termoquímicos, de funcionamiento y otros ensayos específicos. Todos los ensayos se realizan por dos métodos generales. Un método es el ensayo químico (concentración, solubilidad, acidez y otros), y otro método es el ensayo instrumental (DSC, HPLC, análisis termales, sensibilidades, bomba manométrica, bomba de Crawford y otros). Algunas características son relacionadas a los tres tipos de materias energéticas (explosivos, propelentes y pirotécnica), pero algunos son aplicables solo a los explosivos, los propelentes o a la pirotécnica. Cada ensayo tiene su rango de aceptación para las materias energéticas particulares. Las más importantes características con sus unidades (SI o tradicional) se muestran en la Tabla N° 1.1.

N°	Características	Materias Explosivas			Unidades
		Exp.	Prop.	Pir.	
1	Densidad	+	+	+	g/cm^3 ; kg/m^3
2	Balance de oxígeno	+	+	+	% de O_2
3	Calor	De detonación. De combustión.		+	J/mol; cal/mol
4	Temperatura	De detonación. De combustión.	+	+	$^{\circ}C$; K
5	Diámetro crítico				mm
6	Capacidad calorífica	+	+	+	J/K; cal/ $^{\circ}C$
7	Vol. esp. de gases	+	+	+	L/kg
8	Covolumen		+		dm^3/mol ; dm^3/kg
9	Velocidad	De detonación. De combustión.	+	+	m/s ; mm/s
10	Presión específica	+	+		$Kp\ dm^{-2}/kg$
11	Presión de detonación	+			kp/cm^2 ; kPa
12	Poder	+			mL
13	Poder rompedor	+			mm
14	Fuerza		+		(%)
15	Vivacidad	+	+		(%)
14	Sensibilidad a la onda explosiva	+			mm
15	Estabilidad química	+	+	+	
16	Sensibilidad	+	+	+	$gBAM$; $N\ m$; $W\ s$

Tabla N° 1.1. Características de las materias energéticas

Densidad

La densidad es la relación entre la masa (g o kg) y el volumen (cm^3 o m^3) que esta masa ocupa. El peso específico es relación entre el peso (g o kg , o mejor dicho N o kN) y el volumen (cm^3 o m^3) de una sustancia. En este texto, por razones prácticas, vamos a usar densidad. Durante el trabajo con materias explosivas se consideran tres tipos de densidades.

La densidad de carga es la relación de la masa de materias explosivas y volumen entero donde esta masa se encuentra (prensada o moldeada).

La densidad cristalina es la densidad máxima posible que puede tener una materia explosiva cuando todo el espacio que ocupa, esta relleno con los cristales. Esta densidad se llama y densidad específica.

La densidad aparente o peso volumétrico es la cantidad de materia explosiva que, con caída libre, ocupa una unidad de volumen (L o cm^3). La densidad aparente depende de la forma y tamaño de los cristales, de la altura del vertimiento, y se puede cambiar (aumentar) golpeando el recipiente. Es muy importante mantener las condiciones de determinación constante.

En la Tabla N° 1.2 se muestran tres tipos de densidades⁷⁾ para algunas materias energéticas.

Materia energética	Densidad (g/cm^3)		
	Cristalina	Aparente	De carga
NC	1.66	0.23	1.3
PETN	1.77	0.86	1.50-1.75
RDX	1.82	1.02	1.50-1.75
TRL	1.72	0.96	1.50-1.70
PA	1.72	0.76	1.60-1.70
NQ	1.65	0.34	1.55-1.50
TNT	1.65	0.34	1.50-1.61

Tabla N° 1.2. Tres tipos de densidad de las materias energéticas.

Balance de Oxígeno

El balance del oxígeno (BO, se expresa en porcentaje, y puede ser negativo o positivo) es una medida de la cantidad del oxígeno contenido en las materias energéticas, y está relacionado con la reacción de descomposición química y composición de los productos de la misma reacción. Significa exceso o déficit del oxígeno necesario para que todos los átomos de carbono se transformen (quemados) en dióxido de carbono, todos los átomos de hidrógeno en agua y todos los átomos metálicos a sus óxidos en el estado de oxidación más alto posible. Existen tres tipos de materias energéticas relacionadas con balance del oxígeno⁷⁾.

La materia energética contiene *exceso de oxígeno* necesario para que todos los átomos del carbono, hidrógeno y metales sean transformados a sus óxidos (dióxido de carbono, agua y óxido metálico) durante la descomposición. En los productos de descomposición existen, además de los óxidos mencionados, y oxígeno molecular. Esta materia energética tiene balance de oxígeno positivo. La nitroglicerina pertenece en esta clase de materias energéticas.

La materia energética contiene *suficiente* de oxígeno para que todos los átomos del carbono, hidrógeno y metales sean transformados en sus óxidos (dióxido de carbono, agua y óxido metálico) durante la descomposición. En los productos de descomposición no hay moléculas de oxígeno, hidrógeno, monóxido de carbono ni carbono libre. Esta materia energética tiene balance de oxígeno neutro. El nitroglicerol pertenece a esta clase de materias energéticas.

La materia energética *no tiene suficiente* oxígeno para la combustión completa del carbono, hidrógeno y/o los metales. En los productos de combustión pueden existir moléculas de carbono, hidrógeno, monóxido de carbono u óxidos metálicos en estado de oxidación más bajos. Esta materia energética tiene balance de oxígeno negativo. El PTEN pertenece en esta clase de materias energéticas.

El balance de oxígeno (OB) se calcula a partir de la fórmula de la materia energética, según la ecuación siguiente:

$$OB = \frac{-1600(2X + 0.5Y + M - Z)}{p_m} \quad (\%)$$

Donde:

X = número de C átomos

Y = número de H átomos

M = número de átomos de metales bivalentes (M/2 para metales monovalentes, M·1.5 para metales trivalentes)

Z = número de O átomos

p_m = peso molecular de explosivos

Calor de detonación o combustión

El calor de detonación o combustión, es el calor de la reacción (ΔH_r) liberado durante el proceso de descomposición química (en calorías o julios), en condiciones adiabáticas y sin cambio del volumen (sin hacer trabajo), relacionada con un mol de materia energética. En el trabajo con materias energéticas, a menudo se usa el calor de reacción específica (o calor calorífico), relacionado con un gramo o un kilo de sustancia. El calor de reacción es la diferencia, entre la suma de los calores de formación de los productos de reacción particulares y el calor de formación de la materia energética⁷.

$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f^\circ (\text{materias energéticas})$$

Donde:

ΔH_r = entalpía (calor) de reacción (J/mol)

$\Sigma \Delta H_f^\circ$ = entalpía (calor) de formación estándar (J/mol)

Si la materia energética es un compuesto químico (mayoría de los explosivos militares), ΔH_f° es el calor de formación estándar. En el caso de los propelentes, pirotécnicos o explosivos compuestos (explosivos industriales o mezclas de explosivos), la $\Sigma \Delta H_f^\circ$ (de materia energética) es la suma de los calores de formación de sus ingredientes particulares conforme a su participación en la mezcla.

En las tablas termoquímicas comunes se pueden encontrar los calores de formación estándar (entalpías de formación) para la mayoría de las materias energéticas y para los productos de su descomposición.

Temperatura de Detonación o Combustión

La temperatura de detonación o combustión⁷⁾, es la temperatura máxima hasta la que se calientan los productos de descomposición. Es importante distinguir dos temperaturas, una es la temperatura a volumen constante (muy importante en balística interior y física de explosivos) y otra es la temperatura a presión constante, muy importante para propelentes de propulsión. Se calcula a partir del calor de reacción (ΔH_r). Normalmente, la descomposición química (explosión o combustión) empieza a la temperatura ambiental (25 °C o 298 K), con liberación de calor. El calor liberado correspondiente al calor de descomposición que calienta los productos de reacción a la temperatura de combustión. El nivel hasta el cual se van a calentar los productos de reacción depende de los calores específicos de los productos de reacción particulares, su cantidad y su relación mutua. El calor específico es una magnitud aditiva y promedio del calor específico de los productos de reacción, se puede calcular a partir de los calores específicos de los productos particulares (se encuentran en las Tablas termoquímicos) y su composición porcentual. Ahora, se puede escribir de la siguiente forma:

$$\Delta H_r = n \sum c_p \Delta T = n \sum c_p (T_c - T_{amb})$$
$$T_c - T_{amb} = \frac{\Delta H_r}{n \sum c_p}$$
$$T_c = \frac{\Delta H_r}{n \sum c_p} + T_{amb}$$

Donde:

ΔH_r = calor de reacción (J/mol o J/g)

T_c = temperatura de combustión (en °C o K)

T_{amb} = temperatura ambiental (25 °C o 298 K)

$\sum c_p$ = promedio de calor específico de los productos de reacción [J/(mol K) o J/(g K)]

n = numero de moles

Esta ecuación es válida para la descomposición (detonación o combustión) a presión constante. Cambiando c_p por c_v se obtiene la ecuación para calcular la temperatura de descomposición a volumen constante.

Infortunadamente, el calor específico (o capacidad calorífica) de los productos gaseosos depende de la temperatura y esta dependencia no es lineal. Por lo tanto, la ecuación señalada anteriormente otorga valores aproximados. Para calcular la temperatura de descomposición más exacta, se deben tomar en cuenta los valores de c_p o c_v a la temperatura de descomposición. En este caso la situación se complica bastante y hoy día ese cálculo se realiza usando programas computacionales específicos. Sin embargo, para entender mejor el cálculo de la temperatura de descomposición vamos a presentar su desarrollo. Para simplificar cosas, imaginemos una materia energética de fórmula molecular $C_xH_yO_zN_u$, que representa las materias energéticas compuestas del carbono, hidrógeno, oxígeno y nitrógeno. Este cálculo toma en cuenta las siguientes variables:

- Ecuación química de descomposición
- Calor de formación de materia explosiva (kJ/kg o kJ/mol)
- Calores de formación de los productos de descomposición (kJ/kg o kJ/mol)
- Calores específicos de los productos en función de la temperatura (kJ/kg o kJ/mol)
- Constante de equilibrio del gas de agua en función de la temperatura

Los calores de formación, calores específicos y constantes de equilibrio de gas de agua se encuentran en las publicaciones correspondientes (por ejemplo NIST-JANAF Thermochemical Tables). Las reacciones químicas de descomposición de las materias energéticas también se encuentran en la literatura correspondiente.

Supongamos ahora una materia energética de fórmula molecular $C_xH_yO_zN_u$ que se descompone⁷⁾ según la reacción general siguiente:



Los valores (v_1) hasta (v_5) presentan las fracciones molares de los productos de descomposición correspondientes. De esta ecuación se obtiene:

$$\begin{aligned} x &= v_1 + v_2 \\ y &= 2v_3 + 2v_4 \\ z &= 2v_1 + v_2 + v_4 \\ u &= 2v_5 \end{aligned}$$

Los valores (x), (y), (z) y (u) son fijos, dependen de la composición de las materias energéticas y no dependen de la temperatura. Pero los valores (v₁) hasta (v₄) dependen de la temperatura de reacción. El valor de (v₅) es fracción molar de nitrógeno molecular y no está afectado por la temperatura. Los valores (v₁) hasta (v₄) son fracciones molares de dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrogeno molecular y agua, sucesivamente. Su dependencia de la temperatura está definida por la reacción del gas de agua y su constante de equilibrio K_o.



$$K_o = \frac{[\text{CO}] \times [\text{HOH}]}{[\text{CO}_2] \times [\text{H}_2]}$$

$$K_o = \frac{v_2 \times v_4}{v_1 \times v_3}$$

Esta reacción presenta un equilibrio llamado *el equilibrio de gas de agua*. Para cualquiera temperatura, la razón del producto de las concentraciones de CO y HOH y el producto de las concentraciones de CO₂ y H₂ es determinada por el constante (K_o) de equilibrio de gas de agua. Esta constante es aplicable en casos de temperatura y velocidad de reacciones altas. Bajo los 700 °C, la velocidad de reacción es tan baja que el equilibrio está “congelado” y la composición de gas no se cambia con el cambio de la temperatura. A temperaturas bajas (cerca 1000 °C) la constante de equilibrio se acerca a 1. Esto significa que a temperaturas más bajas, el monóxido de carbono es un agente reductor más fuerte que el hidrogeno y viceversa.

Combinando y desarrollando estas ecuaciones se obtienen cinco ecuaciones para determinar las fracciones molares de cada uno de los productos a la temperatura de reacción:

$$v_1 = K_o (y/2 - z + x) + z$$

$$v_2 = x - v_1$$

$$v_3 = v_1 + y/2 - z + x$$

$$v_4 = z - x - v_1$$

$$v_5 = u/2$$

En estas cinco ecuaciones, (v_1) se calcula en base de los valores (x), (y), y (z), (los cuales son fijos y dependen de la formulación de la materia energética) y de la constante de equilibrio, K_o de gas de agua a la temperatura correspondiente. Después, los valores (v_{2-5}) se calculan en base de (v_1) y en base de (x), (y), (z) y (u).

Para calcular la temperatura de descomposición (explosión o combustión) primero se debe elegir una temperatura cercana a la temperatura de descomposición. La mayoría de los propelentes comunes se queman a una temperatura cercana a los 2800 K. Ahora, usando el valor de K_o para 2800 K (de las tablas correspondientes), y conociendo la composición de la materia energética y los productos de descomposición, se puede calcular la temperatura de descomposición usando el siguiente procedimiento:

Usando el procedimiento descrito arriba se escribe la ecuación de descomposición química y se determinan las fracciones molares para cada uno de los productos correspondientes a la temperatura elegida. Luego se calcula el calor de descomposición (ΔH_r) de materia energética usando la ecuación siguiente:

$$\Delta H_r = \sum \Delta H_{f(p)} - \Delta H_{f(me)}$$

Donde:

ΔH_r = calor de reacción (explosión o combustión) (kJ/mol)

$\sum \Delta H_{f(p)}$ = suma de calores de formación de los productos de descomposición (kJ/mol)

$\Delta H_{f(me)}$ = calor de formación de la materia explosiva (kJ/mol)

Los calores de formación ($\Delta H_{f(me)}$ y $\Delta H_{f(p)}$) se encuentran en las tablas termoquímicas. Sí se trata de una mezcla explosiva se usan los calores de formación de cada uno de los ingredientes y se calcula el calor de formación de la mezcla. La suma de los calores de formación de los productos de descomposición ($\sum \Delta H_{f(p)}$) se calcula según lo siguiente:

$$\sum \Delta H_{f(p)} = v_1 \Delta H_{f(CO_2)} + v_2 \Delta H_{f(CO)} + v_3 \Delta H_{f(H_2)} + v_4 \Delta H_{f(H_2O)} + v_5 \Delta H_{f(N_2)}$$

Donde:

$\Sigma \Delta H_{f(p)}$ = el calor de formación de los productos de descomposición a la temperatura elegida
(kJ/mol)

v_{1-5} = los fracciones molares de productos de descomposición a la temperatura elegida

$\Delta H_{f(p)}$ = el calor de formación del producto particular (kJ/mol)

El calor de descomposición de la materia energética obtenida de esta manera, se compara con el calor de descomposición de la misma materia de las tablas correspondientes (normalmente obtenida en la bomba calorimétrica). Si la diferencia es alta, el cálculo se repite con otra temperatura elegida hasta que la diferencia está cerca de 1 K.

Otra forma de lograr la temperatura de descomposición es realizar el cálculo descrito anteriormente para tres temperaturas elegidas, obteniendo tres calores de descomposición. Los valores obtenidos se introducen en un sistema de coordenadas cartesianas de la temperatura versus calor de descomposición, y se dibuja una curva que presenta el cambio de calor de descomposición con la temperatura. Luego, de esta curva se lee la temperatura de descomposición que corresponde al calor de descomposición real de materia explosiva.

Diámetro Crítico

El diámetro crítico es el diámetro mínimo (en mm) de una columna de materia energética donde la detonación ocurre. Bajo este diámetro, la detonación confiable no ocurre. Depende del confinamiento y es mayor para materias moldeadas por fundición de las prensadas¹⁾.

Capacidad Calorífica

Cuando una materia es afectada por una fuente de energía, su temperatura cambia. Este cambio se realiza por la absorción de una cierta cantidad de energía. La cantidad de energía⁷⁾ que puede absorber una materia es conocida como capacidad calorífica y se puede definir como la cantidad de calor necesaria para elevar su temperatura en 1 grado. Su dimensión es $J/(kg K)$, capacidad calorífica específica o calor específica, o $J/(mol K)$, capacidad calorífica molar⁷⁾. Según esto, la capacidad calorífica (c) se puede expresar como:

$$c = \Delta Q / \Delta T$$

Donde:

c = capacidad calorífica [J/(kg K)]

ΔQ = cambio del calor (kJ/kg)

ΔT = diferencia de temperatura (K)

La capacidad calorífica depende de la forma de adición del calor. El calor aplicado (ΔQ) puede aumentar la energía interna (ΔU) y también puede realizar trabajo hacia el entorno ($P\Delta V$), dependiendo de las condiciones actuales.

$$\Delta Q = \Delta U + W$$

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V$$

Para la condición de volumen constante (donde $\Delta V = 0$, transformación isócara) vale la relación.

$$\Delta Q = \Delta U$$

Entonces, para la capacidad calorífica se puede escribir

$$c = \Delta U / \Delta T$$

Esta capacidad calorífica, es calor específico a volumen constante y se denomina como (c_v), así que se puede escribir:

$$c_v = \Delta U / \Delta T$$

Para la adición de calor a presión constante (donde $\Delta P=0$, transformación isobárica) vale la relación:

$$\Delta Q = \Delta U + W$$

$$\Delta Q = \Delta U + P\Delta V$$

Como, en esta condición $P =$ constante y ΔV tiene un valor definido, la expresión $P\Delta V$ (trabajo hecho por sistema) tiene su magnitud. El

lado derecho del ecuación ($\Delta U + P\Delta V$) es entalpía y significa el calor que absorbe la reacción a presión constante. Así se puede escribir:

$$\Delta Q = \Delta H$$

Entonces, para la capacidad calorífica a presión constante vale la relación:

$$c = \Delta H / \Delta T$$

Esta capacidad calorífica es el calor específico a la presión constante y se denomina como (c_p):

$$c_p = \Delta H / \Delta T$$

De estas ecuaciones se puede ver que (c_p) es siempre mayor que (c_v).

Para un gas ideal $c_p = \Delta H / \Delta T$, y como $\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, se obtiene que $c_p = \Delta U / \Delta T + P\Delta V / \Delta T$.

Por otra parte como $c_v = \Delta U / \Delta T$ y $P\Delta V / \Delta T = R$ (constante universal de gas), se obtiene que $c_p - c_v = R$.

El cociente de (c_p) y (c_v) es la relación (razón) de calores específicos, se denomina con signo (γ), donde para los gases ideales vale la relación:

$$\gamma = c_p / c_v = \Delta H / \Delta U$$

Como (c_p) es mayor que (c_v), su relación es mayor de 1 y para la mayoría de los gases está dentro del rango 1.01 – 1.7. La expresión $\Delta H / \Delta U$ es el exponente adiabático de los gases ideales cuando la entropía está determinada.

La razón de los calores específicos de los gases de descomposición tiene una influencia significativa a las performances de los propelentes. Para propelentes de motores cohetes, el valor (γ) figura en la ecuación de velocidad característica de los gases a través de tobera. Mayor valor de (γ), menor la velocidad característica y también menor Impulso específico. Para propelentes de munición el valor (γ) figura en la ecuación de velocidad a la boca de cañones. Mayor valor de (γ), menor la velocidad de los proyectiles en la boca de los cañones.

Volumen Específico de Gases

El volumen específico de los gases es el volumen de los productos gaseosos de la detonación o de la combustión de un kilogramo o un gramo de materia explosiva bajo condiciones normarles (temperatura 0 °C y presión $10^5 Pa$).

Para calcular el volumen específico de los gases se debe partir de la ecuación de detonación o de la combustión balanceada, y determinar el numero de moles de los productos de reacción de 1 kg de materia explosiva⁷).

$$V_{es} = n \cdot 22.711 \quad [(moles/kg) \times (L/moles) = L/kg]$$

Donde:

V_{es} = volumen específico de gases (L/kg)

n = numero de moles de productos de reacción (de un kilo de materia explosiva)

22.711 = volumen molar de los gases (L/mol) en las condiciones estándares.

Covolumen

El volumen mínima donde se pueden comprimir los gases reales, bajo de presión indefinida, se llama covolumen⁷. Está relacionado con el tamaño (volumen) de las moléculas particulares, es decir, es la medida del volumen real ocupado por un mol de moléculas del gas y tiene unidad de L/mol.

El volumen entero de un espacio con gas no está disponible en su plena totalidad para el movimiento de las moléculas. Se debe disminuir para valor de covolumen. Más detalles sobre covolumen están dados en el capítulo 1.4 Algunas Temas de Interés Común.

Velocidad de Detonación

La velocidad de detonación corresponde a la velocidad de propagación de la onda frontal de detonación a través de una columna de explosivo particular, y está relacionada con la composición química, el calor de detonación, la densidad, la manera de iniciación, los moles de gases producidos, el peso molecular medio y otras características de los productos de descomposición⁷.

La velocidad de detonación se determina experimentalmente, iniciando una columna de explosivo, y midiendo el tiempo de propagación de la onda de choque entre dos sensores (partida y parada), puestos a una distancia conocida (normalmente 7-10 mm). En la literatura correspondiente hay muchos intentos para calcular la velocidad de explosión en base de algunos parámetros, a continuación su fórmula bastante buena.

$$V_d = 64.4 \sqrt{2(y^2 - 1)\Delta H_r} \quad (\text{m/s})$$

Donde:

V_d = velocidad de detonación (m/s)

ΔH_r = calor de reacción (kcal/kg)

y = razón de calores específicos

Velocidad de Combustión

La velocidad de combustión se refiere a la combustión de los propelentes y los mixtos pirotécnicos. Se puede definir como la velocidad de descomposición química, la velocidad de formación de los productos de descomposición o la velocidad de disminución de las paredes de los granos de propelentes. Conforme a esto se puede definir como la velocidad de penetración de llama perpendicularmente a la superficie de combustión. En trabajos con la velocidad de combustión se debe dar atención a lo siguiente.

La combustión es un proceso químico que se ejecuta por sobre la superficie, de la zona de reacción. Está relacionado con la propagación de la combustión por radiación y conductividad del calor. La velocidad de combustión depende en el primer caso de la composición química, y después de la densidad de las materias explosivas, la presión de combustión y parcialmente de la temperatura inicial de las materias que se queman. Las materias más densas, van a gastar más tiempo en la propagación de la combustión, ya que se debe quemar más material por unidad de longitud y por lo tanto, la velocidad de combustión disminuye. De otro lado, el aumento de la presión de combustión va a facilitar propagación de la zona de reacción y la velocidad aumenta⁷⁾.

Aun que, por su definición, la velocidad de combustión es muy simple, teóricamente, es muy difícil prever y calcular los parámetros de combustión.

Matemáticamente, la velocidad de combustión se puede expresar según la ecuación de Saint Robert y Vieille:

$$V_c = bP^n$$

Donde:

- V_c = velocidad de combustión (*mm/s*)
- b = coeficiente empírico, y depende de la temperatura
- P = presión de combustión (*atm*, o *kPa*)
- n = exponente de presión

En la práctica, esta fórmula se usa en forma logarítmica que permitiendo la construcción de las diagramas $\log V_c - \log P$ en sistema coordenado.

$$\log V_c = \log b + n \log P$$

Experimentalmente, la velocidad de combustión de los propelentes se determina quemando una columna (barra) de material, que tiene una sección transversal circular o cuadrada. Para este propósito se usa la bomba de Crawford. El diámetro (o lado) de barra es 3-6 *mm*, y longitud es alrededor de 150 *mm*. En la barra se hacen dos perforaciones pequeñas a la distancia de alrededor de 127 *mm*, donde se colocan dos alambres conectadas con dos terminales (partida y parada). La barra se reviste con un inhibidor (resina epóxica o poliuretano), para impedir la combustión lateral, y se coloca dentro de la bomba presurizada con nitrógeno. Los propelentes se inician con un filamento incandescente, y se mide el tiempo de la propagación de combustión entre los dos alambres. La combustión se realiza a distintos presiones y temperaturas iniciales. Así se calculan el coeficiente de la presión (n) y coeficiente de la temperatura (b).

El exponente de presión (n) es la medida del cambio de la velocidad de combustión con el cambio de la presión de combustión. Para los cañones y municiones, donde se desarrolla una presión dentro del

rango de 700 – 3500 *atm*, el coeficiente (n) es alrededor de 0.9. En este tipo de armas, donde se necesita la combustión progresiva, los propelentes deben tener el coeficiente (n) alto (cerca de 1). En motores cohetes, donde se necesita que la presión de combustión (cuando se alcanza equilibrio de combustión), sea constante, el coeficiente (n) debe ser menos (0.3 – 0.6), pero no se debería acercarse al cero.

El coeficiente empírico (b) está relacionado con la composición del propelente y con su temperatura inicial. La combustión es una reacción química, y su velocidad depende de la temperatura inicial. Distintas municiones y cohetes se usan en distintas condiciones climáticas (– 20 hasta + 50 °C) y es muy importante que la velocidad de combustión no varíe mucho con el cambio de la temperatura. Para la mayoría de los propelentes el coeficiente de la temperatura (b) debe ser cerca de 0.1.

Para las mezclas pirotécnicas, la velocidad de combustión se determina quemando la mezcla prensada de una forma determinada, donde se incorporan sensores de partida y parada. En este caso, la densidad de mixto prensado adquiere una alta importancia y debería ser lo más posible cercano a la densidad teórica. En la mayoría de los casos la dimensión de la velocidad de combustión es *mm/s*.

En relación a la velocidad de combustión de los propelentes y las mezclas pirotécnicas, a menudo se usa el término “tiempo de combustión” (t_c) y se refiere al tiempo necesario para que una cierta cantidad de material se queme. Esta magnitud es relativa y depende de la forma de los granos, el peso volumétrico, la superficie de combustión y otras condiciones específicas de la combustión. Una cierta cantidad de material con velocidad de combustión determinada se puede quemar durante distintos tiempos, dependiendo de las variables mencionadas anteriormente. Este efecto se usa en el diseño de granos de propelente para municiones y cañones, y también para motores de cohetes.

Presión Específica

La presión específica (poder) es la presión máxima generada cuando una unidad de masa de materia energética explota o se descompone dentro de una unidad de volumen⁷⁾. Se calcula según la fórmula:

$$P_{es} = \frac{P_o V_{es} T_{ex}}{V 273.15} \quad \frac{kp}{dm^2 kg}$$

Donde:

P_{es} = presión específica [$kp/(dm^2 kg)$]

P_o = presión atmosférica (ambiental, $103.32 kp/dm^2$)

V_{es} = volumen específica de gases (dm^3/kg)

V = volumen (dm^3)

T_{ex} = temperatura de explosión (K)

Presión de Detonación

La presión de detonación es la presión generada en el centro de la detonación. Se determina experimentalmente, pero en la literaturas correspondientes se pueden encontrar algunas formulas para su cálculo. Una de ellos, bastante buena, parte de la velocidad de combustión.

$$P_d = \frac{dV_d^2}{4} = \frac{(kg/m^3) \times (m/s)^2}{4} = \frac{kg}{m s^2} = Pa \times 10.210^6 = kg/cm^2$$

Donde:

V_d = velocidad de detonación (m/s)

P_d = presión de detonación (Pa o kp/cm^2)

d = densidad (kg/m^3)

Potencia (poder)

Explosivos

El poder (o fuerza) de un explosivo es la medida de su fuerza, capacidad de voladura o energía disponible y no es una medida de la velocidad de "entrega" de energía. En otras palabras el poder es la capacidad para hacer el trabajo y no se debe confundir con el poder rompedor (brisance). La característica fundamental que define

el poder de los explosivos (o mejor dicho el trabajo disponible) es el calor de detonación. Es imposible medir el poder de un explosivo en las unidades definidas de trabajo o fuerza, pero existen ensayos que nos permiten medir el poder relativo mediante comparación. Estas comparaciones se pueden usar, solamente, con los explosivos de naturaleza similar porque los resultados del poder de los explosivos secundarios e industriales no se pueden comparar. Existen tres métodos generales para determinar el poder de explosivos; Trauzl test con bloque de plomo, test de mortero y test de péndulo balístico¹⁻⁵⁾.

El Trauzl test se realiza haciendo estallar el explosivo dentro de un bloque de plomo de dimensiones determinadas (Trauzl). El bloque tiene una perforación central para colocar explosivo. La explosión causa un aumento del volumen de la perforación que sirve como medida para comparación de poder²⁻⁵⁾.

El test de mortero contempla un mortero de prueba y un proyectil de 15 kg de peso. El mortero se carga con 10 g de explosivo y se mide la distancia que logra el proyectil cuando se inicia explosivo.

El test de péndulo balístico contempla un péndulo y sistema de disparo. La muestra de explosivo se inicia y se anota la inclinación de péndulo. Los resultados obtenidos se comparan con un explosivo patrón (un tipo de dinamita).

Propelentes

Para los propelentes de propulsión, especialmente para los propelentes de cañones y fusiles, en vez de poder, se reconoce una característica conocida con la fuerza de propelentes. La fuerza, es una magnitud directamente proporcional a la presión máxima y además depende de la densidad, covolumen y las pérdidas del calor al entorno. Aunque la presión máxima de combustión, es una magnitud determinada en unidades de presión, casi nunca se usa como un valor absoluto. Siempre se hace la comparación con una muestra patrón y sirve para verificar la composición de los propelentes. Experimentalmente, la fuerza se determina usando la bomba de presión (bomba manométrica). La muestra para analizar, y la muestra patrón, se queman en la bomba bajo de las iguales condiciones y los resultados se expresan como la fuerza relativa (%).

Poder Rompedor

Explosivos

El poder rompedor o violencia (brisanca), es el efecto de la fragmentación destructiva de la carga explosiva realizado en su retorno cercano, y está relacionado con la velocidad de hacer el trabajo. Esta magnitud no está completamente definida ya que depende del poder del explosivo y también de la presión máxima desarrollada como función de la velocidad de detonación y el calor liberado. Se hicieron varias propuestas para calcular el poder rompedor (una es la fórmula $0.5 m^* \times V_d^2$; donde m^* es la masa de los productos gaseosos y V_d es la velocidad de detonación), pero ninguna fórmula otorga resultados confiables y aplicables. Por lo tanto, la atención está dada a las determinaciones experimentales del poder rompedor y a sus comparaciones con las muestras patrones¹⁻⁵).

El poder rompedor de los explosivos se mide usando varios métodos y comparando los resultados obtenidos con los valores obtenidos por una muestra patrón (en mayoría de los casos TNT o dinamita 60%). Los más conocidos métodos para determinar el poder rompedor son:

- Test de compresión de bloque de plomo (método de Hess)
- Test de compresión cilindro de cobre (método de Kast)
- Test de arena
- Test de placa metálica (plate denting test)
- Test de explosión bajo agua.

Propelentes

Los explosivos reaccionan muy rápido y su poder rompedor es la medida de la fragmentación. Para los propelentes de propulsión (como los explosivos bajos), en vez del poder rompedor se reconoce una característica conocida como la vivacidad de los propelentes. La vivacidad se puede definir como, la velocidad de cambio de la presión en el tiempo dividida con la presión máxima durante la combustión. Por lo tanto, la vivacidad es una medida de la velocidad de generación de la energía del propelente.

La combinación de la fuerza y la vivacidad de los propelentes nos dá otra magnitud denominada como rapidez, la que se puede explicar como el producto de la vivacidad por la fuerza. La rapidez es directamente proporcional al cambio de presión con el tiempo y además, depende de la densidad, covolumen y las pérdidas del calor al entorno.

Aunque la presión de combustión es una magnitud determinada, casi nunca se usan los valores absolutos de vivacidad y rapidez. Siempre se hace la comparación con una muestra patrón. Experimentalmente, la vivacidad y rapidez se determinan usando la bomba de presión (bomba manométrica). La muestra para analizar y la muestra patrón se queman en la bomba en condiciones iguales y los resultados se expresan como la vivacidad y rapidez relativas (en %).

Sensibilidad a la Onda Explosiva

La sensibilidad a la onda explosiva es la máxima distancia a la que un explosivo cebado transmite la detonación a otro no cebado. Los dos explosivos separados se colocan sobre una plancha metálica o se fijan en el aire, a lo largo de una línea recta. Se determina la distancia máxima a la cual, la explosión del explosivo cebado provoca la detonación completa del otro explosivo no cebado^{1,2}). Esta característica es muy importante para las tronaduras y los explosivos industriales.

Estabilidad Química

La estabilidad química es la probabilidad de autodescomposición de cualquier compuesto químico. Un compuesto inestable es un compuesto que se descompone fácilmente⁷).

Aunque la mayoría de las materias energéticas comunes tienen una energía de activación baja, no se puede decir que son inestables. Por lo tanto, la estabilidad química de las materias explosivas significa que, durante el almacenamiento a la temperatura $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ hasta $+60\text{ }^{\circ}\text{C}$, las sustancias no cambian su composición y no experimentan un proceso de descomposición química. En la práctica, después del almacenamiento durante un tiempo razonable, las materias explosivas deben tener las mismas características que tenían en el tiempo de fabricación. Aquí se debe hacer una diferencia entre explosivos y propelentes como clases de materias explosivas⁷).

Los propelentes homogéneos (de base simple, doble y triple) son compuestos poliméricos, y pueden cambiar y envejecer. Explosivos son, generalmente compuestos puros o mezcla de dos o más compuestos puros.

La estabilidad de las características balísticas es muy importante y no se acepta cualquier cambio durante el almacenamiento de las municiones. Con los explosivos este requisito no es tan estricto, porque los explosivos son cristales puros y poco cambio en las características explosivas no es tan importante para sus efectos finales. Por lo tanto, la estabilidad química es mucho más compleja para los propelentes.

Los nitratos orgánicos (ésteres de ácido nítrico y polioles), tales como nitroglicerina, nitrocelulosa y dinitrato de dietilenglicol, como materias primas generales de los propelentes homogéneos, experimentan una descomposición lenta a la temperatura ambiente. La reacción de descomposición es exotérmica y como productos de la reacción, se forman óxidos de nitrógeno, los cuales actúan como catalizadores de descomposición. Debido a este fenómeno los propelentes tienen su vida útil vencida, después que, pierden sus características y/o propiedades balísticas. Por otro lado, debido a que los propelentes son muy malos conductores del calor, el calor liberado durante una reacción química exotérmica se puede acumular dentro del propelente (especialmente adentro de los granos grandes). Si este calor acumulado no se puede escapar al exterior, la temperatura dentro del propelente puede alcanzar la temperatura de iniciación e iniciación espontánea ocurre. Por lo tanto es muy importante determinar la vida útil de cada tipo de propelente, especialmente para formulaciones nuevas. Existen numerosos métodos para determinar estabilidad de propelentes y conforme a este, de su vida útil. Vamos a nombrar lo más importantes:

- Método de Abel a 56 °C y 80 °C
- Método de metilvioleta
- Método de Bergman-Junk a 120 °C o 132 °C
- Prueba en vacío a 110 °C
- Método de envejecimiento a 65 °C
- Método de determinar viscosidad de nitrocelulosa.
- Método de denitración

Todos estos métodos son muy importantes para los propelentes que contienen derivados nitrados en sus composiciones (PBS, PBD, PBT, CMDP).

Normalmente, los propelentes compuestos, como no contienen nitrocelulosa ni tampoco nitroglicerina, son más estables en relación a su deterioro químico.

Los explosivos básicos tales como nitroglicerina, PETN, trinitrotolueno, ácido pícrico, hexógeno, octógeno y otros, pueden experimentar una descomposición muy lenta a temperatura ambiente. Esta descomposición puede ser iniciada en presencia de trazas de ácidos, que quedan después del proceso de lavado. Las pérdidas de estabilidad de los explosivos se producen por un almacenamiento excesivamente prolongado o porque las condiciones del lugar no son las adecuadas. Pero, estos cambios, aunque pueden alterar las características explosivas, no influyen mucho en sus efectos finales.

Sensibilidad

La sensibilidad de las materias energéticas significa facilidad (o probabilidad) de iniciación (explosión o combustión) por medio de roce, impacto, calor, chispa eléctrica, o otros estímulos físicos sin propósito iniciarlos. El nivel de sensibilidad determina la seguridad de trabajo, de manipulación, y posteriormente, su aplicación potencial. En la Tabla N° 1.3 están dadas sensibilidades al roce, impacto y chispa eléctrica, tres estímulos físicos más importantes, para algunas materias energéticas¹.

Explosivos	SR (N)	SI (Nm)
Explosivos primarios		
Tetraceno	8	1 - 2
FM	3 - 5	1 - 2
Estífnato de plomo	1.5	2.5 - 5
LA	0.1 - 1	2.5 - 4
Explosivos secundarios		
PETN	60	3
HMX-β	120	7.4
RDX	120	7.5
HNS	240	5
NG	> 353	0.2
TRL	>353	3
NC (13.4% N)	>353	3
PA	>353	7.4
TNT	>353	15
NQ	>353	>49
TATB	>353	50
AN	>353	50

Tabla N° 1.3. Sensibilidad de las materias energéticas

Los propelentes son generalmente bastante estables a los estímulos físicos y no merecen una atención más detallada. Pero, los propelentes compositas, como están compuestos de perclorato de amonio y aluminio, puede iniciarse bajo algunas circunstancias, especialmente en el proceso de la preparación.

La situación es totalmente distinta con los explosivos. Los explosivos, especialmente los explosivos primarios, son muy sensibles a los estímulos físicos, tales como el roce, impacto y chispa eléctrica. Esta sensibilidad muy elevada es causa de muchas iniciaciones indeseables. La sensibilidad de la mayoría de los explosivos es conocida, y debido a sus estabilidades químicas, no cambia significadamente durante el almacenamiento. Pero, los explosivos primarios necesitan una atención especial durante la producción, manipulación y almacenamiento. En la Tabla N° 1.4 está dada la sensibilidad a la chispa eléctrica para algunos explosivos primarios y mixtos pirotécnicos¹.

Nombre	Sensibilidad (mW s)
Trinitroresorcinato de Plomo	≤ 0.1
Azida de Plata	0.1
Picratos	1.0
LA	10
Mixto retardo con múnio	100
PN	1000

Tabla N° 1.4. Sensibilidad a la chispa eléctrica

Ya hemos mencionado tres estímulos físicos más importantes en sensibilidad de los explosivos primarios. El impacto y roce son estímulos “visibles”, se pueden prever, controlar y al fin, eliminar totalmente durante la manipulación de los primarios. Pero, la chispa eléctrica es algo que no se “ve”, y muy difícil de prever cuando y donde va a generarse. Por lo tanto, la mayor atención va a darse a la chispa eléctrica, como se genera y como se puede eliminar.

De la Tabla N° 1.4 se puede ver que el trinitroresorcinato de plomo, junto con azida de plata, necesita una energía de chispa eléctrica muy baja, cien veces más baja que azida de plomo y 10,000 veces más baja que pólvora negra, para iniciarse.

Durante el trabajo normal, sin precauciones especiales, es posible que la carga estática se acumule en las personas y/o equipos no aterrizados. La carga estática se produce de distintas maneras, pero la manera más común es por frotación o por contacto y la separación de dos superficies, una de esta debe ser aislante. Si algunos objetos, como personas o partes de equipos son aislados de la tierra, pueden comportarse como condensador para la carga eléctrica, la cual se puede acumular. Acercándose a un conductor, puede descargarse en forma de chispa. Si esta chispa toca el explosivo primario se puede producir la iniciación, siempre cuando la chispa tenga bastante energía y el explosivo sea bastante sensible.

La energía de la chispa eléctrica se puede calcular conforme a la siguiente fórmula:

$$E = 0.5 \times CV^2$$

Donde:

E = Energía de chispa (*J* o *W s*)

C = Capacidad del condensador (*F*, faradios)

V = Voltaje (*V*; voltios)

En la bibliografía correspondiente está estipulada que el cuerpo humano se puede cargar con 20.000 voltios, y que tiene capacidad de $0.5 \times 10^{-9} F$ (0.5 nanofaradio). Con estos valores se puede generar una chispa con energía de 0.1 *W s*, la cual es mucho más alta que la energía estipulada en la Tabla 1.4 para algunos primarios comunes. También se piensa que el cuerpo humano se puede cargar normalmente con 5000 voltios y esto nos da energía de la chispa de 0.00625 *W s* (6.25 *mW s*), que es también más alta que los valores estipulados en la Tabla 1.4 (excepto para azida de plomo).

Por lo tanto el cuerpo humano presenta una peligrosidad permanente durante la manipulación de primario.

Se deben tomar precauciones muy rigurosas para disminuir o eliminar el proceso de carga del cuerpo humano.

Ya que el cuerpo humano tiene distintas posibilidades para cargarse, se debe establecer un método para determinar el nivel de carga de los operarios, y conforme a los resultados, elegir las personas que se carguen menos, para trabajar con primarios. Las personas elegidas deben llevar ropas hechas de algodón o materiales naturales (incluyendo la ropa interior), los cuales se cargan menos. Los calzados deben tener planta semiconductor, con certificado del proveedor. La conductividad de las plantas se debe controlar cada vez que se realice producción. En caso que en mercado no existen los calzados correspondientes, se deben usar taloneras, las cuales también se deben controlar en su conductividad. Los operarios también deben usar las pulseras con conductividad controlada, las cuales siempre, durante el trabajo, deben ser conectadas con red de aterrizaje.

La humedad relativa en el espacio de la fabricación debe ser 60% y más, lo que facilita descarga de los cuerpos humanos y de los equipos en forma espontánea (el aire húmedo es alrededor 5 veces mejor conductor que aire seco).

Cada persona que ingrese en área de producción, se debe descargar en el acceso a dicha área.

El piso del área de producción debe ser semiconductor, estar totalmente limpio y mojado para mejorar el contacto con los zapatos.

Se debería evitar la manipulación y almacenamiento de primarios secos (si el procedimiento lo permite), porque la humedad disminuye la sensibilidad contra la chispa.

Con relación a los aparatos y equipos, en la literatura respectiva no hay datos cuantitativas sobre carga con estática y no podemos hacer ningún cálculo aproximativo. La situación se complica más si durante los procesos se usan solventes orgánicos inflamables. En este caso existe la posibilidad que el ambiente se sature con solvente hasta la concentración explosiva.

Todos los motores y maquinas en dicha área deben tener la protección correspondiente (IP 55 o IP 56) y además, deben ser aterrizados de manera correcta. Todos los otros equipos también deben ser aterrizados. La red de aterrizaje debe ser en estado impecable, con to-

das las conexiones firmes y totalmente limpias, sin nada de pinturas, grasas y otros aislantes. El punto de aterrizaje en la tierra debe ser realizado de manera correcta, controlado una vez por semana o antes de comenzar con el trabajo.

Los focos y lámparas de iluminación, interruptores, enchufes y otros artículos eléctricos, también deben tener protección contra la chispa. El área de producción debe ser bien ventilada para disminuir, en primer lugar, la concentración del solvente en el aire.

Se debe mantener un nivel de limpieza muy alta dentro de todas las áreas de proceso y manipulación.

El nivel más alto de peligrosidad durante la manipulación y producción de primarios es la sensibilidad contra la chispa eléctrica. La peligrosidad real se puede disminuir, pero nunca se va a eliminar totalmente, aplicando todas las medidas mencionadas anteriormente, los cuales tienen, como su objetivo principal, la disminución o eliminación de las fuentes de chispas.

2 EXPLOSIVOS

2.1 Introducción

La pólvora negra (una mezcla de nitrato de potasio, azufre y carbón) se considera como la primera materia energética química⁵. Cerca de 220 años antes de Cristo la pólvora negra fue preparada por primera vez en los experimentos de los alquimistas en China. Fue preparada por accidente, por un error de los alquimistas. En Europa empezó a usarse en el siglo XIII, cuando el sacerdote inglés Roger Bacon experimento con la pólvora negra. A finales del siglo XIII, los ejércitos empezaron a usar la pólvora negra para demolición de los muros de protección de las ciudades y castillos.

La mayoría de los explosivos son compuestos orgánicos puros, compuestos de un núcleo (esqueleto) de carbón donde son incorporados, mediante los enlaces covalentes, algunos grupos funcionales oxidantes tales como nitro, nitramina, nitrato y otros^{7,8}.

Los grupos mencionados, debido a que poseen los enlaces N-N y N-O, tienen dos o más átomos con, uno o dos pares de electrones alojados en orbitales p atómicos, los cuales no participan en la formación de los enlaces covalentes. Esta configuración de las moléculas genera repulsiones electrostáticas (repulsiones coulombianas) entre los átomos y, como consecuencia, la mayoría de los explosivos tienen calor de formación positiva. Al detonar, ocurre una redox reacción interna, los enlaces se rompen formando los productos gaseosos (N_2 , CO_2 y otros) donde los electrones que no participan en la formación de los enlaces son alojados en orbitales (p) moleculares, los cuales son más estables que orbitales (p) atómicos⁸.

Los explosivos químicos, como una clase de las materias energéticas químicas, son compuestos químicos o sus mezclas los

que, por acción del calor, chispa eléctrica, impacto, roce, choque de onda u otros efectos comunes, sufren una rápida descomposición química auto-propagante, irreversible y no controlada, acompañada por la formación de productos (compuestos o elementos químicos) más estables, liberando una cantidad de energía, conforme a los cambios químicos ocurridos y a la diferencia de las energías internas entre los productos de descomposición y compuestos iniciales.

Esta definición significa que las moléculas de explosivos deben tener algunos grupos químicos, los que por un lado, aumentan el calor de formación, y por otro lado, generan los productos gaseosos durante la reacción química. Estos grupos químicos son conocidos como los grupos explosóforos. Lo más comunes son grupos compuestos del nitrógeno y/o del oxígeno, es decir nitro-grupos, nitratos, ésteres de ácido nítrico, nitraminas, azidas, percloratos, cloratos y otros. Debido a la presencia de los grupos explosóforos, la molécula de explosivo tiene, en su composición, oxígeno y nitrógeno para generar los productos gaseosos (N_2 , NO_x , CO_2 , CO y H_2O) y puede descomponerse (combustión) sin presencia del oxígeno atmosférico. Conforme a este, el porcentaje del oxígeno (como balance de oxígeno) y nitrógeno son los factores más importantes para que un compuesto químico (o mezcla de los compuestos químicos) sea calificado como explosivo.

La mayoría de los explosivos (como compuestos puros o sus mezclas) contienen, en su composición, carbono, hidrógeno, oxígeno, nitrógeno y metales (como aluminio). Después de la descomposición (combustión) los productos están compuestos del agua, monóxido de carbono, dióxido del carbono, nitrógeno molecular, óxidos metálicos y trazas de óxidos de nitrógeno. Cuáles de estos productos van a formarse y con qué prioridad, depende de la jerarquía de la formación⁸). Para explosivos con formula general $CHNOMX$ ($M =$ metal, $X =$ halógeno) la jerarquía de formación de los productos esta como sigue:

Prioridad 1: $M + X = MX$ (halogenuros metálicos)

Prioridad 2: $H + X = HX$

Prioridad 3: $M + O = MO$ (óxidos metálicos)

Prioridad 4: $2H + O = H_2O$

Prioridad 5: $C + O = CO$

Prioridad 6: $CO + O = CO_2$

Prioridad 7: $2N = N_2$

Prioridad 8: $2O = O_2$

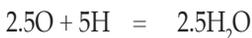
Prioridad 9: $2H = H_2$

Consideramos la detonación de nitroglicerina cuya fórmula general es $C_3H_5N_3O_9$. La descomposición se realiza en dos fases. La primera fase es la descomposición de la nitroglicerina en sus átomos constituyentes:



Esta reacción hipotética, se realiza con absorción del calor, es decir, es endotérmica.

En la segunda fase de reacción, los productos de reacción se recombinan según la jerarquía de formación.



Todas estas cuatro reacciones son exotérmicas, se realizan con liberación de calor y este es mucho mayor que el calor gastado en la reacción de descomposición. El carbono y el hidrógeno son, en este caso, combustibles, el oxígeno es oxidante, aun que los tres átomos son parte de una misma molécula. Se ve que la nitroglicerina tiene balance de oxígeno positivo. Sin embargo, en la mayoría de los explosivos hay un déficit del oxígeno (balance de oxígeno negativo).

La energía liberada se manifiesta como calor y también como energía cinética de los productos de descomposición. Durante la descomposición, se produce un aumento de las unidades de materia (moles) y, por medio del calor liberado, se desarrolla un efecto de presión súbita. La energía liberada sirve solamente para realizar trabajo por medio de una onda de choque (destrucción, rompedor).

La descomposición ocurre en un tiempo muy corto y dentro de un espacio muy limitado. Esta descomposición química es conocida como *Detonación* y se propaga a través del cuerpo de explosivo. Debido a la velocidad de propagación y al calor liberado, el explosivo entero se transforma en productos gaseosos y/o vaporizados antes de que puedan abandonar el espacio de detonación y hacer cualquier tipo de trabajo. Esto genera una presión muy elevada (200-300 mil atmósferas o más), capaz de producir demolición o destrucción.

Aunque estas definiciones no contemplan un trabajo útil de la energía de detonación (como por ejemplo ocurre durante la combustión de los propelentes), en el último tiempo se está desarrollando, con mucho éxito, una nueva técnica en el uso de los explosivos químicos para realizar algunos trabajos determinados. La energía liberada, en este caso, se usa para realizar trabajo útil, de manera indirecta, usando explosivos con geometrías o formas muy determinadas y en cantidades limitadas. Como ejemplo, hoy día, con explosivos se puede soldar y cortar metales, conformar planchas grandes, desplomar chimeneas industriales, desplomar edificios enteros o sus partes, limpiar calderas de los depósitos acumulados y otros. Estos usos y empleo de los explosivos no está contemplado en este texto.

2.2 Detonación y Explosión

La detonación y explosión son dos fenómenos muy destacados (entre otros) relacionados con los explosivos y también con las materias energéticas en general^{1,5,11,13}). La detonación es la reacción química de los explosivos, mientras la explosión es un efecto físico posterior o secundario, el que ocurre como una consecuencia de las reacciones químicas y sus productos. La detonación se puede también definir como una combustión instantánea, o conversión de los sólidos, líquidos o gases, en gases expandibles, acompañada con calor, presión y otros efectos secundarios.

Las reacciones químicas descomponen los explosivos y así se pueden considerar como reacciones de descomposición. Dependiendo de las materias particulares y de las condiciones de la reacción, la descomposición se realiza a distintas velocidades, y la velocidad de

propagación define la naturaleza y fenómenos de la descomposición. En relación con la velocidad de propagación, existen tres tipos de descomposición química.

- Detonación
- Deflagración
- Combustión

Cuando la velocidad de la propagación, a través del cuerpo explosivo es mayor que la velocidad de sonido a través del mismo cuerpo, esta reacción se reconoce como **Detonación**. Bajo estas circunstancias (liberación rápida del calor y de los productos de reacción gaseosos) se genera una gran cantidad de gases dentro de un espacio muy limitado, los cuales no pueden escapar de la zona de detonación mientras la misma ocurre. Estos productos gaseosos, calentados a alta temperatura (algunos miles de grados), sufren, después del término de la reacción en cadena (detonación), una expansión muy violenta debido a la diferencia, entre la presión interior dentro de la zona de detonación (la presión dentro de la zona de detonación puede ser hasta 300,000 atmósferas) y presión ambiental. Esta expansión y sus consecuencias, es conocida como **Explosión**.

Cuando la velocidad de propagación de la reacción en cadena a través de un cuerpo explosivo es menor que la velocidad de sonido a través de mismo cuerpo, esta reacción química se considera como **Deflagración**. La reacción química se desarrolla a una velocidad relativamente lenta y permite el escape parcial de los gases y del calor. La presión dentro de la zona de reacción es mucho menor y la expansión de los gases es moderada.

En el otro extremo, cuando la reacción química se efectúa superficialmente por conductividad térmica, los productos de reacción gaseosos pueden escapar totalmente de la zona de reacción y no existe aumento de la presión. Este tipo de reacción se denomina **Combustión**.

Las características de estos tres diferentes fenómenos se pueden mostrar en el siguiente cuadro resumen.

COMBUSTIÓN	DEFLAGRACIÓN	DETONACIÓN
Se realiza con el oxígeno del aire y/o con oxígeno propio.	El oxígeno y/o el combustible lo aporta el propio explosivo.	El oxígeno y/o el combustible lo aporta el propio explosivo.
Se inicia por calor	Se inicia por calor.	Se inicia por el aporte energético de una onda de presión o de choque, fricción llama etc.
La reacción avanza superficialmente por conductividad térmica.	La reacción se acelera por el aumento desordenado de choques de moléculas y por conductividad térmica.	La reacción avanza por la energía liberada en los choques de las moléculas, que forman un frente de onda uniforme.
La velocidad depende de las condiciones y la naturaleza de explosivo, es decir del calor liberado.	La velocidad aumenta linealmente con la presión.	Se propaga con una velocidad supersónica
La velocidad es de orden de cm/s.	Hasta 100 atm, la velocidad está determinada por la cantidad de calor, a partir de esa presión por la energía mecánica de los choques de moléculas.	

2.2.1 Deflagración

Una materia energética se puede clasificar como un explosivo deflagrante cuando una pequeña cantidad de materia suelta se enciende rápidamente por efecto de la llama, chispa, golpe, fricción o alta temperatura. Los explosivos deflagrantes arden más rápido y más violentamente que los combustibles comunes.

Al iniciar, en los explosivos deflagrantes se forman “puntos calientes” por la compresión de las burbujas atrapadas o por el flujo plástico del material. Esto más adelante genera el calor y los productos intermedios volátiles, experimentando reacciones exotérmicas en la fase gaseosa. El proceso completo genera bastante energía y calor para iniciar la descomposición y volatilización de la materia no reaccionada. Conforme a esto, el proceso de deflagración es sostenible.

La combustión de los explosivos deflagrantes es un proceso superficial, parecido a la combustión de los combustibles comunes salvo que no es necesario usar el oxígeno ambiental.

2.2.2 Detonación

La detonación de los explosivos químicos es una reacción química exotérmica que ocurre casi instantáneamente, en razón del cambio de la disposición (distribución, configuración) de los átomos de una molécula inestable a un estado mucho más estable. La detonación se puede también definir como una combustión instantánea, o conversión de los sólidos, líquidos o gases, en gases expandibles, acompañada de calor, presión y efectos secundarios¹⁸⁾.

Cuando una molécula inestable se descompone o quema, sus átomos se recombinan formando una molécula nueva (o moléculas nuevas) más estable, la diferencia entre las energías internas de estas dos moléculas se libera como energía calorífica. La energía liberada descompone las moléculas adyacentes y el proceso continúa hasta la última molécula (reacción de cadena). El calor extremo, liberado durante el proceso de redistribución de los átomos, facilita las condiciones para que ocurra la oxidación, y así, un gran aumento en el volumen de los productos gaseosos.

La detonación química es una serie de las reacciones químicas, completas y violentas, que se producen a una velocidad supersónica dentro de un explosivo, generando gases a una elevada presión y temperatura⁸⁾. La repentina y enorme presión de los gases calientes, irrumpe violentamente en el espacio circundante y genera una onda de presión que se propaga a velocidad supersónica. Para tener una idea más completa de magnitud del proceso de detonación, podemos mencionar que un centímetro cúbico de nitroglicerina (1.591 g) cuando detona, produce alrededor de 1.1777 dm^3 (o 1177.7 cm^3) de productos gaseosos después de la expansión; en resumen, el volumen inicial, de 1 cm^3 , aumenta alrededor de 1200 veces (sin considerar el aumento del volumen por efecto de la temperatura).

La presión generada dentro del espacio que ocupa el explosivo (un centímetro cúbico) a la temperatura de explosión ($5728 \text{ }^\circ\text{C}$) sube instantáneamente a 25887 atmósferas. Esto es posible porque el proceso

completo de descomposición termina antes que los gases alcancen a abandonar el espacio de detonación. La temperatura de explosión es un parámetro muy importante porque es relacionado de manera directa con el volumen y también con la composición y la presión de los productos gaseosos. En los cálculos termoquímicos, la temperatura de detonación se puede calcular usando la ecuación siguiente⁷.

$$T_d = \frac{\Delta H_r \times m_{\text{exp}}^*}{m_1^*c_1 + m_2^*c_2 + m_3^*c_3 \dots + m_n^*c_n}$$

Donde:

T_d = temperatura de detonación (°C)

ΔH_r = calor de reacción (kJ/g)

m_{exp}^* = masa de explosivo (g)

m_{1-n}^* = masas de los productos particulares (g)

c_{1-n} = calores específicos de los productos particulares [kJ/(g °C)]

La temperatura de detonación calculada según la fórmula anterior es normalmente más alta que la temperatura actual de detonación. En este cálculo, se aplican los valores de los calores específicos y la composición de los productos de detonación, relacionados al estado normal (25 °C y 1 atm de presión), pero al aumentar la temperatura, aumentan los calores específicos de los gases y también cambia la composición de los productos de detonación. Además, la disociación de los productos de detonación a temperaturas elevadas, consume una parte del calor liberado, disminuyendo la temperatura de detonación.

La detonación de explosivos es un proceso espontáneo, que ocurre casi instantáneamente, pues un estado molecular inestable se transforma en un estado más estable. La detonación ocurre solamente cuando a las moléculas del explosivo se les entrega una cantidad de energía (energía de activación), generalmente en la forma de un choque, que le permita exceder las fuerzas atractivas entre sus átomos. Mientras que las moléculas se descomponen y los átomos recombinan para formar las moléculas nuevas, la energía se libera en forma de una onda de presión y de alta temperatura. Existen dos relaciones importantes son válidas para los explosivos y la detonación.

- En el proceso de detonación, la reacción química que ocurre proporciona la energía en forma de calor para mantener y acelerar el proceso de descomposición.
- La onda de choque generada proporciona la energía de impacto que permite el efecto de destrucción.

Según esta relación, el proceso de detonación está caracterizado por una onda de choque que es capaz de iniciar la reacción química de descomposición durante su propagación a través del cuerpo de explosivo. Una fracción de energía química se gasta para sostener la onda de choque.

La onda de detonación corresponde a una onda de choque (provocada por la turbulencia de productos gaseosos) en el medio de la reacción, (medio reactivo) onda que es sostenida por la energía liberada por las reacciones químicas, a su vez provocadas y sostenidas por el mismo choque.

La región de esta onda, donde la presión se eleva rápidamente se llama "frente de choque". En este frente, ocurren las reacciones químicas que transforman progresivamente el explosivo en sus productos de descomposición. Por detrás del frente de choque, se forma una zona de reacción en forma de plano que se denomina "plano de Chapman – Jouguet (CJ)", donde la reacción alcanza su nivel de equilibrio en cuanto a velocidad, temperatura, presión de gases, composición y densidad, lo que se conoce como *condiciones de estado de detonación*. Dentro de la onda de detonación, el explosivo no reaccionado entra en choque con una velocidad (D) y empieza quemarse en la zona de reacción hasta que se transforma completamente a los productos¹¹). Para altos explosivos la zona de reacción es muy estrecha (algunos milímetros). Esquemáticamente, una onda de detonación se muestra en la Figura N° 2.1.



Figura N° 2.1. Onda de detonación

La teoría de detonación más simple es la teoría hidrodinámica de Chapman y Jouguet (CJ teoría). Según esta teoría, la detonación se considera como un modelo unidimensional donde el choque se mueve a través del cuerpo de explosivo, lo compacta y lo calienta y así empieza la reacción química de descomposición. El frente de la reacción (onda de detonación) es una discontinuidad lineal con una velocidad de reacción infinita (instantánea) que, cuando pasa a través de los explosivos (sólidos o líquidos), los convierte totalmente en los productos. Cuando la reacción se inicia, antes de que la detonación se produzca, la onda de choque comienza a comprimir el explosivo sólido o líquido hasta que llegue a un estado ideal en el que está totalmente conmocionado y dispuesto a reaccionar. Luego, el explosivo reacciona y la detonación empieza. Con el desarrollo de la reacción, la presión aumenta y el volumen disminuye hasta que el explosivo empieza descomponerse. Luego, la presión empieza disminuir porque el sólido comprimido se transforma en gases, y el volumen específico aumenta. En esta teoría, se supone que las reacciones químicas ocurren instantáneamente dentro del choque (en la Figura N° 2.1 la longitud de la zona de reacción es cero). Se supone también, que los productos de reacción fluyen a la velocidad del sonido relacionada con el choque, y esta suposición se llama la “*condición de Chapman-Jouguet*”. Esta teoría no considera la cinética de las reacciones de descomposición.

Las ecuaciones de tres leyes, *la conservación de la masa, la conservación del momentum* (cantidad de movimiento) y *la conservación de la energía*, a lo largo de la onda de detonación unidimensional, denominados como las “*condiciones de salto*” dan las soluciones para la velocidad de choque (en función de la presión, la densidad y la velocidad de las partículas detrás de la onda de choque), y para el estado de los productos de combustión, justo detrás de la onda de detonación. Esta velocidad que es conocida como “*velocidad de Chapman – Jouguet*”, corresponde a una detonación ideal y significa que los gases quemados al final de la zona de reacción viajan a la velocidad del sonido relacionada con el frente de onda de la detonación. Según la teoría CJ, es posible, sabiendo la composición de los productos gaseosos, calcular la velocidad de detonación, la presión de detonación y los demás parámetros.

Una teoría idealizada de detonación, con una onda unidimensional, de movimiento constante, fue desarrollada por Zeldovich (1940), von

Neumann (1942), y Doring (1943), la que es conocida como la teoría ZND. En la Figura N° 2.2 se muestra gráficamente el modelo de detonación en tubo metálico según la teoría ZND.

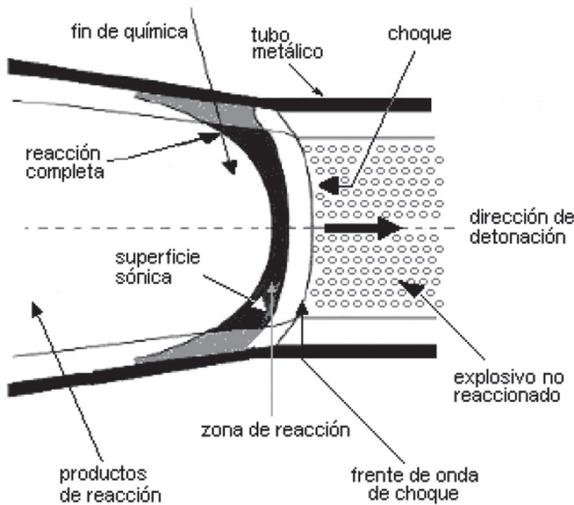


Figura N° 2.2. Modelo de detonación ZND

Según esta teoría, el proceso de detonación contempla una onda de choque que comprime el explosivo no reaccionado a un estado de muy alta presión donde el explosivo todavía no empieza su descomposición. La reacción empieza en ese estado y termina en un estado de equilibrio. Luego, los productos de descomposición se expanden violentamente^{11,13}.

El frente de la reacción, se considera que está en dos dimensiones y que tiene una forma de semiesfera. El modelo consiste en una onda de choque no-reactiva, que viaja a la velocidad del Chapman-Jouguet, seguida por una zona de la reacción. La alta temperatura detrás de la onda de choque inicia las reacciones químicas que convierten los explosivos en productos. La zona de reacción (en la Figura N° 2.2 la longitud de la zona de reacción es definida, En algunos milímetros) consiste en una zona de inducción que está térmicamente casi neutra (poco o nada de aumento en la temperatura durante la reacción) seguida por una zona exotérmica de la recombinación. La distancia entre la onda de choque y el final de la zona de reacción se conoce como el espesor de zona de reacción.

La teoría de detonación, contempla tres estados; el estado inicial, el estado de detonación y el estado de explosión. En la Figura N° 2.3 se muestran tres estados mencionados.

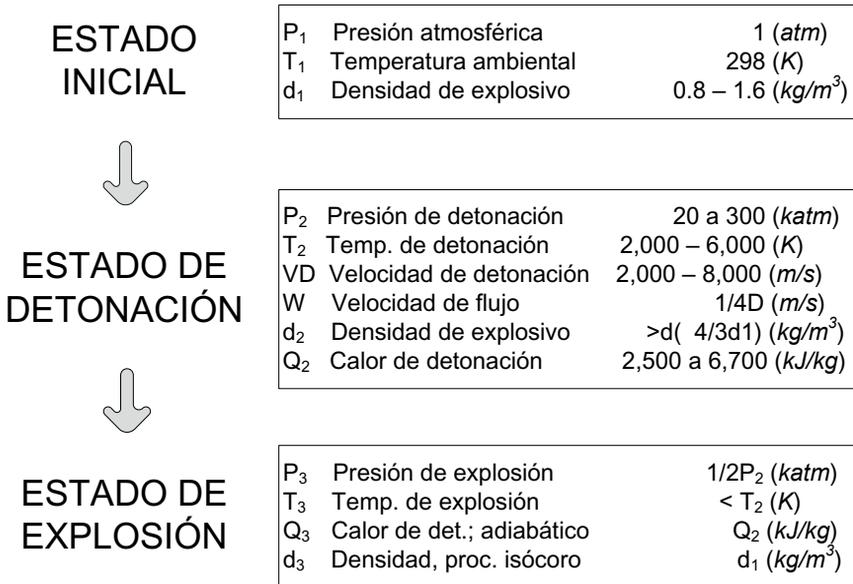


Figura N° 2.3. Teoría de detonación

Como ya hemos estipulado, la detonación de los explosivos es un proceso rápido de descomposición química. El mecanismo de descomposición depende de la estructura de cada explosivo en particular y se pueden definir dos diferentes mecanismos extremos, uno para compuestos (explosivos) inorgánicos y otro para los compuestos orgánicos.

Los explosivos orgánicos (TNT, nitroglicol) tienen puntos de fusión y ebullición relativamente bajos debido a sus fuerzas intermoleculares débiles. La descomposición térmica se desarrolla “molécula a molécula”, sincronizadas en el tiempo. Calentando a bajas presiones se pueden descomponer sin detonación, su energía de activación es baja y su temperatura de descomposición también es baja.

Los explosivos inorgánicos (sales) tienen sus puntos de fusión relativamente altos, a menudo mayor que las temperaturas de autoiniciación. De acuerdo a esto, sus energías de activación son altas y

se pueden descomponer instantáneamente (detonación) cuando se calientan, independiente de la presión externa. La descomposición se desarrolla “cristal por cristal”, y no “molécula por molécula”. Esa es la diferencia esencial entre las características iniciadoras y rompedoras de los explosivos. Los explosivos de iniciación o explosivos primarios, aunque son energicamente más débiles que los explosivos secundarios, son mucho más sensibles a los estímulos externos y sus descomposiciones pasan más fácil y rápido a la detonación.

La detonación y la combustión de los explosivos, aunque parecen muy distintos, son dos procesos químicos semejantes. En la Figura N° 2.4 se muestra la diferencia o “similitud” de estos dos procesos³³.

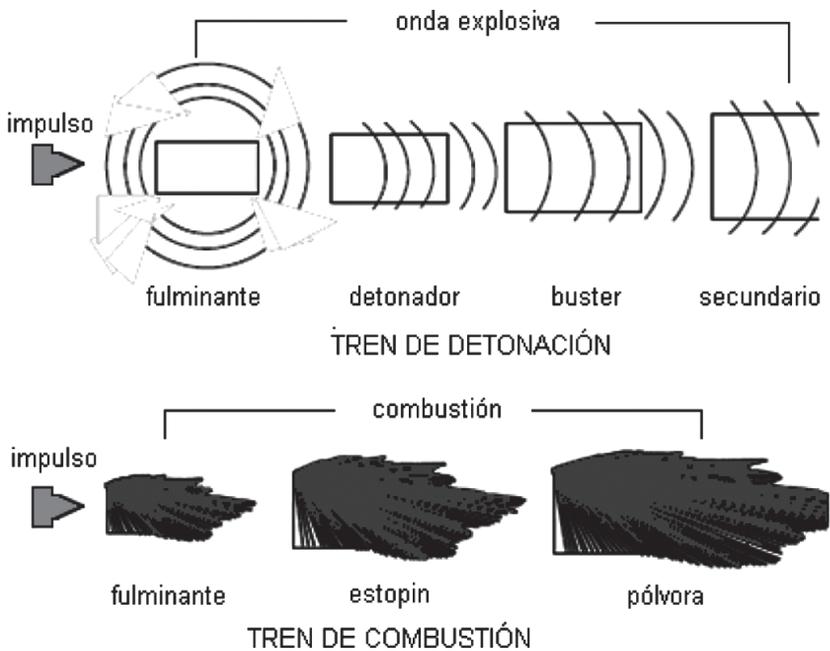


Figura N° 2.4. Comparación entre detonación y combustión

No existe una diferencia esencial entre los procesos de combustión y los procesos de detonación, y cada explosivo puede o arder o detonar. La transferencia entre estos dos procesos se puede llevar a cabo fácil y rápidamente, dependiendo de los efectos energéticos de los procesos y de la configuración (forma física) del explosivo.

La combustión se distingue de la detonación, solamente por que los productos de combustión pueden escapar totalmente, dejando atrás el lugar de formación (zona de combustión), llevando la mayor parte de la energía de la reacción, y el ataque (la presión) de los productos de reacción al explosivo no reaccionado es mínimo.

Por lo tanto, la combustión se puede considerar como un proceso isobárico, es decir el proceso se desarrolla a presión constante, con una velocidad de combustión de algunos mm/s hasta algunos cm/s . Una combustión rápida, pero todavía bajo de la velocidad del sonido (subsónica) se denomina deflagración. En el proceso de detonación, la onda de choque, una vez que alcanza su nivel de equilibrio (temperatura, velocidad, presión) se mantiene durante el resto del proceso por lo que se dice que es autosostenida. Mientras que la onda deflagrante tiene tendencia a amortiguarse hasta prácticamente extinguirse.

Otra diferencia entre la detonación y deflagración es que en el caso de deflagración, los productos de descomposición se mueven en el sentido contrario al sentido de avance de la deflagración, mientras que en el caso de una detonación, los productos se desplazan en el mismo sentido de avance de la detonación¹⁸⁾. Esto se puede entender de la ecuación fundamental conocida como “condición de Chapman – Jouguet” y se puede expresar como sigue:

$$V_d = S + V_p$$

Donde:

V_d = velocidad de detonación (m/s)

S = velocidad del sonido (m/s)

V_p = velocidad de las partículas (m/s)

Cuando V_p tiene un valor negativo, es decir cuando las partículas se mueven en el sentido contrario al avance de la reacción de descomposición, la velocidad de detonación será menor que la velocidad del sonido. Este caso es el de una combustión simple o deflagración subsónica. En el caso contrario, cuando V_p tiene un valor positivo (las partículas se mueven en el sentido de avance de la reacción de descomposición) es una detonación supersónica.

La detonación es un proceso isocórico, el cual se desarrolla a volumen constante y correspondiente este volumen al que ha ocupado el explosivo antes del inicio del proceso. Cuando el proceso de detonación empieza, todos los productos de la reacción que son generados, como también la energía liberada, se quedan dentro de la zona de reacción y golpean, con toda su fuerza, al explosivo no reaccionado (su superficie no descompuesta), usando como puntos de apoyo las moléculas que perdieron la velocidad inicial las que se comportan como trampolines firmes. El proceso se repite con un movimiento ondulatorio que afecta a toda la masa de explosivo y que se denomina “onda de choque” la que se desplaza a velocidades entre 1,500 a 7,000 y más m/s , dependiendo del explosivo en particular. La detonación es un proceso químico de velocidad supersónica, y siempre está acompañado con un ruido fuerte repentino causado por la velocidad supersónica de las partículas materiales. Entonces, la detonación es solo un tipo especial de combustión, en que la reacción redox se lleva a cabo a la máxima velocidad (varios miles m/s), o a la velocidad máxima límite (o terminal) de la combustión o bien, al valor límite (máxima) de la velocidad de reacción química. Además, la detonación puede ser una descomposición simple de las materias endotérmicas (detonación de azida de plomo o tricloruro de nitrógeno, NCl_3), que no es el caso con la combustión común.

Para que la combustión (el proceso redox) sea lo más rápido posible (detonación), además del calor liberado, los átomos reactantes tienen que acercarse lo más posible. En caso de una mezcla mecánica con varios componentes, que por sí mismos no son explosivos, todos los componentes deben ser desintegrados al máximo (en tamaños de partículas muy pequeños) y para que de esta manera los átomos reactantes estén lo más cerca posible los unos a los otros y así llegar a la posición en que puedan reaccionar. En caso de los compuestos químicos explosivos (nitro compuestos y otros), los átomos del oxígeno se encuentran en la molécula misma del explosivo donde se ubican lo más cerca posible a los átomos de combustible (hidrógeno y carbono). El oxígeno de los grupos explosivos (NO_2 , NNO_2 y otros) donde se encuentran en una configuración inestable (enlazado al nitrógeno) pasan a una configuración más estable (H_2O , CO_2).

Si es que un compuesto o mezcla va a quemarse o detonar (donde la detonación se considera como una reacción química extremadamen-

te rápida) es antes que nada una cuestión de acercamiento dinámico (temporal) de los átomos y moléculas reactantes entre sí. Un trozo de madera se quema tranquilamente el aire libre, pero la misma madera molida y dispersada en el aire puede detonar violentamente. Un ejemplo más ilustrativo es un pedazo de aluminio que no se puede quemar de ninguna manera en el aire. Pero el aluminio en polvo disperso en el aire, detona fuertemente. Por lo tanto, si un proceso redox va a ser lento (combustión) o explosivo (detonación) dependerá de las condiciones físicas en que se efectúa, sobre todo de las superficies reactivas y del calor liberado. Si la materia inicial es gaseosa, líquida o sólida es menos importante. Los procesos lentos (combustión) y los procesos ultrarrápidos (detonación) se diferencian solo por la velocidad del desarrollo y por el modo de iniciación.

También es aceptada la comprensión de que la detonación es un proceso adiabático, es decir, que se desarrolla sin intercambio de temperatura ($DT=0$). Bajo de estas condiciones no existe ni cambio de entropía de sistema y la detonación se caracteriza a menudo como un proceso isentrópico (sin cambio de entropía). Pero, aunque no exista el cambio de la temperatura durante la detonación, el calor se desarrolla como la energía química y además del calor, se generan nuevas materias químicas como los productos de detonación, aumentando el número de moles iniciales y la presión dentro del mismo volumen.

Esto se puede comparar con un sistema gaseoso cerrado, calentado por afuera, donde se introducen mecánicamente más moles de gas. Según esto, la detonación es un proceso isocórico pero no adiabático y no puede obedecer a las leyes termodinámicas de los procesos adiabáticos.

La temperatura de combustión y la de detonación son muy parecidas, debido a las energías de descomposición son semejantes. En el caso de la combustión, la temperatura de descomposición puede ser un poco más baja debido a la energía que se gasta en realizar el trabajo exterior.

La velocidad de la detonación es una característica de cada explosivo individual, la que es muy poco afectada por los factores externos y se puede considerar de dos maneras. Una es el proceso termodinámico puro, donde solamente la energía liberada tiene influencia, por me-

dio de velocidad de las moléculas. Otra manera es el proceso físico o fisicoquímico donde, además de la energía liberada, las dimensiones y formas de las moléculas tienen influencia. En este caso, la transferencia de energía cinética desde la zona de detonación se efectúa por el choque de las moléculas, consideradas como partículas, algo muy parecido a la transferencia de energía cinética de movimiento de las bolas de billar por el impacto del taco. En la figura N° 2.5 se muestra gráficamente el modelo fisicoquímico de velocidad de detonación¹⁸.

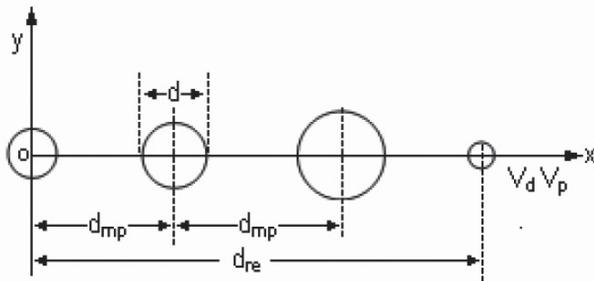


Figura N° 2.5. Modelo fisicoquímico de velocidad de detonación

El modelo termodinámico es aplicable a los explosivos gaseosos (mezclas de gases explosivos) porque sus moléculas se encuentran muy alejadas entre sí y sus caminos hasta la colisión con otras moléculas son largos.

El modelo fisicoquímico o físico es aplicable a los explosivos condensados (explosivos sólidos o líquidos).

Durante la detonación de los explosivos condensados, sus moléculas están cerca entre sí y sus trayectorias hasta la colisión son mucho más cortas, alrededor del 15-30% de los caminos a recorrer en los explosivos gaseosos, y dependen de su densidad inicial. En la zona de detonación, las moléculas de los productos de detonación se encuentran en los momentos de generación, a una distancia nominada como d_{mp} (Figura 2.5). Ahora, para la velocidad de la detonación (V_d) y para la velocidad de las moléculas (V_p) se puede escribir:

$$V_d = \frac{\Delta d_{re}}{\Delta t} = \frac{d_{re}}{t} = \frac{nd_{mp}}{t}$$

$$V_p = \frac{d_{re} - nd}{t} = \frac{nd_{mp} - nd}{t}$$

$$V_d = V_p \frac{nd_{mp}}{nd_{mp} - nd} = V_p \frac{de_{mp}}{d_{mp} - d} = k_t V_p$$

Donde:

V_d = velocidad de detonación

V_p = velocidad de las moléculas

d_{re} = camino recorrido entero

d_{mp} = camino recorrido de las moléculas particulares

d = diámetro de las moléculas

n = número de las moléculas

t = tiempo

k_t = coeficiente de transferencia

Así se obtiene la dependencia de velocidad de detonación como función de la velocidad de moléculas y de sus diámetros en el momento de la colisión. Si los diámetros de las moléculas se acercan a cero, la velocidad de detonación se acerca a la velocidad de las moléculas ($V_d \approx V_p$). Con otras palabras, cuando $(d_{mp}) \gg (d)$ como en caso de explosivos gaseosos (ya que su densidad es muy baja) en los que la presión inicial baja, resulta que la velocidad de detonación es parecida o un poco más alta que la velocidad de moléculas. En este caso, el coeficiente de transferencia k_t es casi 1. Para los explosivos condensados (líquidos o sólidos) la diferencia entre (d_{mp}) y (d) es muy poca (porque su densidad es alta) y el coeficiente de transferencia (k_t) es mucho mayor. Teóricamente, cuando $(d) = (d_{mp})$, la velocidad de detonación es infinita, y es cuando los productos de detonación están pegados unos con otros y son totalmente incompresibles. En realidad, las moléculas son siempre más o menos compresibles y la velocidad de detonación tiene un valor definido.

Para que se suceda una detonación química, se debe cumplir con cinco requisitos generales:

1. El explosivo debe ser bastante inestable para que puede experimentar una reacción de descomposición.
2. Al explosivo se le debe entregar un estímulo inicial bastante fuerte para que se pueda iniciar la reacción de descomposición.
3. La reacción química se debe ejecutar a una velocidad muy rápida.
4. La reacción química debe estar acompañada con liberación de la energía calorífica.
5. La reacción química debe ser acompañada con la liberación de productos gaseosos.

El dióxido de carbono sólido no es explosivo, aunque durante el proceso de transformación del estado sólido al estado gaseoso, libera una gran cantidad de gases, pero con absorción del calor.

En otro lado, la mezcla de óxido de fiero y aluminio (termita) no es explosivo, aunque durante la combustión, libera una cantidad de calor muy grande, pero sin generación de gases.

2.2.3 Explosión

Ya hemos dicho que la explosión es un fenómeno físico causando por la expansión muy rápida de los productos de la detonación, es decir, la explosión se puede considerar como la expansión violenta de los gases comprimidos a alta presión. Por lo tanto, existen dos tipos de explosión; la explosión física y la explosión química¹²⁾.

La explosión física es un proceso físico que contempla la expansión violenta de gases y partículas sometidas a un estado de presión y/o temperatura muy alta, en este caso, la energía que lo produce procede de un proceso físico (calentamiento y/o compresión), independiente de como se logra este estado. Un caso típico es un recipiente cerrado, lleno con un gas (por ejemplo, aire). Aumentando la presión dentro del recipiente (lo que se puede materializar o calentando el recipiente o por medio de un compresor del aire, ambos son procesos físicos), se aumenta la energía interna (potencial) del gas comprimido. Cuando la presión de gas comprimido sobrepasa las resistencias de las pare-

des del recipiente, las mismas se rompen y se produce una liberación súbita de la energía acumulada (como onda de choque y proyección de esquirlas). Es importante que el recipiente donde se encuentra el gas sea hermético. Esta expansión con sus consecuencias es conocida como explosión física. La energía total liberada en la explosión física se puede calcular como:

$$E = \frac{P - P_{atm}}{\gamma - 1} V$$

Donde:

- E = Energía liberada (kJ)
- P = Presión interior en el momento de ruptura (kPa)
- P_{atm} = Presión atmosférica (101.3 kPa)
- γ = Coeficiente de capacidad calorífica del gas
- V = Volumen del estanque (m³)

Por ejemplo, un globo, cuando se inflama bastante, puede explotar. Un cilindro con gas bajo de presión muy alta, también puede explotar. Pero, el origen de la explosión no es un proceso químico, sino un aumento de la energía interna de los gases por compresión.

La explosión química es un proceso físico que contempla una expansión violenta de gases y partículas sometidos a un estado de presión y temperatura muy alta, donde la energía que lo produce de una reacción química, independiente del espacio donde la reacción ocurre.

La energía total liberada en la explosión química se puede calcular como sigue:

$$E = \frac{\Delta H_r \times m^*}{p_m}$$

Donde:

- E = Energía liberada (kJ)
- ΔH_r = Calor de reacción (kJ/kmol)
- m* = Masa de sustancia que reacciona (kg)
- p_m = Peso molecular (kg/kmol)

2.3 Producción de Explosivos

Existen generalmente dos maneras de producción de los explosivos químicos. Una es la síntesis por reacciones químicas, y la otra es mediante un proceso de mezclado (homogeneización) de ingredientes. Los explosivos primarios y secundarios se fabrican por reacciones químicas, orgánicas o inorgánicas. La mayoría de los explosivos industriales y explosivos compuestos se fabrican mediante procesos de mezclado de ingredientes^{2,3,7,10,14,16}.

2.3.1 Reacciones Químicas

Entre las numerosas reacciones químicas, para la fabricación de explosivos químicos se usan mayormente tres tipos:

1. Reacción de nitración
2. Reacción de diazotación
3. Reacción de precipitación (metátesis)

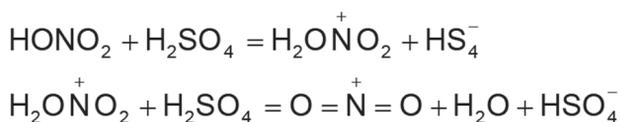
2.3.1.1 Reacción de Nitración

La nitración es una reacción química que se utiliza para la introducción de grupos nitro (NO_2) a compuestos orgánicos, y en la fabricación de los explosivos tiene mayor importancia y uso. Por su naturaleza y la manera de reacción, pertenece al tipo de sustitución electrofílica aromática o alifática, y se lleva a cabo por el mecanismo de adición-eliminación. La reacción empieza con el ataque (adición) de una sustancia reaccionante sobre el nitronio catión ($^+\text{NO}_2$), el que, por su naturaleza, es un electrófilo (reactivo pobre en electrones, en la mayoría de los casos un catión o ácido de Lewis). La sustancia reaccionante responde con parte de su molécula rica en electrones. Esta puede ser un carbono insaturado (compuestos aromáticos tales como el tolueno), oxígeno (alcoholes tales como la glicerina o el glicol) o nitrógeno (aminas tales como la N-metilnilina). El producto de esta fase de la reacción es un catión generado a partir del sustrato, el que experimenta un ataque del nucleófilo externo (eliminación), dando un producto de sustitución como producto final de la reacción^{14,16}.

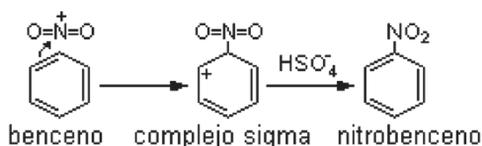
Nitración sobre carbono aromático

El benceno reacciona con ácido nítrico concentrado y caliente dando nitrobenzeno. La reacción presenta dos inconvenientes: es lenta y además el ácido nítrico concentrado y caliente, puede oxidar cualquier compuesto orgánico mediante una reacción explosiva. Un procedimiento más seguro está en el empleo de una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico actúa como catalizador, permitiendo que la reacción se lleve a cabo más rápidamente y a menores temperaturas^{14,16}.

El ácido sulfúrico reacciona con ácido nítrico generando el catión nitronio (N^+O_2), que es el electrófilo de la reacción de sustitución electrofílica aromática.



El benceno ataca al catión nitronio (N^+O_2), formando el complejo sigma, que a continuación, pierde un protón para dar a lugar al nitrobenzeno.



Según este esquema se fabrican nitroderivados aromáticos tales como trinitrotolueno, dinitronaftaleno y otros.

Nitración sobre oxígeno

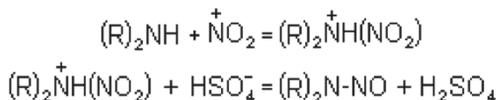
La nitración sobre oxígeno se ejecuta según un mecanismo semejante. La primera fase es la misma, es el ácido sulfúrico reacciona con el ácido nítrico generando el catión nitronio (N^+O_2), como electrófilo. Este electrófilo reacciona con los alcoholes, atacado el oxígeno pertinente a grupo hidroxilo^{14,16}.



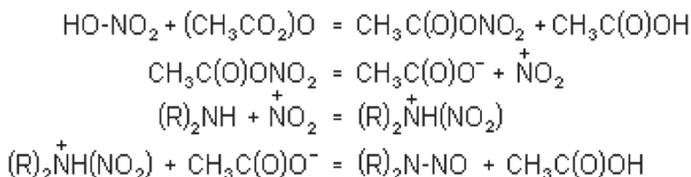
Según este esquema se fabrican explosivos tales como nitroglicerina, nitrocelulosa, pentaeritritol tetranitrato y otros nitroésteres orgánicos.

Nitración sobre nitrógeno

La nitración sobre nitrógeno, se ejecuta según un mecanismo semejante. La primera fase es la misma, el ácido sulfúrico reacciona con el ácido nítrico generando el catión nitronio (N^+O_2), como electrófilo. Este electrófilo reacciona con las aminas, primarios o secundarios, atacando el nitrógeno del amino grupo.



Algunas aminas son inestables en presencia del ácido sulfúrico. En este caso, la nitración se lleva al cabo usando una mezcla de ácido nítrico y anhídrido acético. El anhídrido acético reacciona con el ácido nítrico generando el catión nitronio (N^+O_2), el electrófilo de la reacción de sustitución electrofílica^{14,16}.



Según este esquema se fabrican explosivos tales como el hexógeno, el octógeno, la nitroguanidina y otros explosivos de la clase nitramina.

2.3.1.2 Reacción de Diazotación

Las reacciones de las aminas con ácido nitroso (HO-NO) encontraron su aplicación en la producción de algunos explosivos. Como el ácido nitroso es inestable, se genera in situ, a partir de nitrito de sodio y ácido clorhídrico diluido y frío^{14,16}.

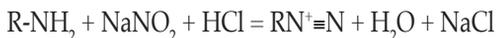


En una disolución ácida, el ácido nitroso se protona y a continuación pierde agua para dar a lugar al catión nitrosonio ($^+\text{N=O}$).

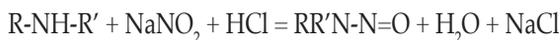


El catión nitrosonio es un electrófilo y puede ser atacado por las aminas primarias, secundarias y terciarias, dando distintos productos finales.

Con las aminas primarias, alifáticas y aromáticas, los productos de reacción son las sales diazonio correspondientes. El mecanismo de la reacción se inicia con el ataque nucleofílico sobre el catión nitrosonio, lo que genera una N-nitrosamina. A continuación, el desplazamiento del protón y la eliminación de agua, producen el catión diazonio. Esta reacción es conocida como diazotación y en total se puede escribir:



Las aminas secundarias reaccionan con el ácido nitroso para formar N-nitrosoaminas.



Las N-nitrosoaminas secundarias son estables bajo de condiciones de reacción, porque no tienen el protón necesario para la formación de cationes diazonio.

La reacción de diazotación, es decir las reacciones de aminas con nitrato de sodio y ácido clorhídrico sirven para la producción de explosivos tales como el diazodinitrofenol y el tetraceno.

2.3.1.3 Reacción de Precipitación (Metátesis)

Las reacciones de precipitación son, en la mayoría de los caso, reacciones en solución acuosa, donde participan iones (cationes y aniones) obtenidos de sales por un proceso de disociación electrolítica. Los iones son átomos o aglomerados de átomos con exceso o deficiencia de uno o más electrones, y son partes constituyentes de los

compuestos iónicos (sales). En la solución donde las sales son disociadas, los iones positivos (cationes) y los iones negativos (aniones) pueden cambiar su compañero. Las reacciones de precipitación se ajustan a la siguiente ecuación general:



Cuando dos o más sales se disuelvan en agua, en la solución existen, debido a disociación electrolítica, una mezcla de partículas compuestas de iones y moléculas. En un estado de equilibrio, existe cierta cantidad de iones y moléculas correspondientes a las características de cada sal particular y a las condiciones de reacción. En este momento el origen de los iones no tiene ninguna importancia, y solamente los productos de solubilidad determinan cual combinación de iones (en forma de sal) va a sedimentarse en la solución. Las reacciones de metátesis (en este caso se llaman reacciones de precipitación) facilitan la sedimentación de las sales insolubles o poco solubles en agua^{14,16}.

El azida de plomo, trinitroresorcinato de plomo, y demás sales de metales pesados se producen por reacciones de precipitación.

2.4 Clasificación de los Explosivos

Los explosivos se pueden clasificar en distintas maneras. Todos los tipos de clasificaciones no son muy rígidos, y un explosivo puede ser clasificado en distintos grupos. Vamos a nombrar algunos tipos de clasificación²⁻⁵.

Según a la composición química

- Los compuestos endotérmicos (el azida de plomo)
- Los compuestos exotérmicos (el perclorato de potasio)
- El oxígeno y la parte combustible dentro de la misma molécula (el nitrato de amonio, perclorato de amonio, nitrocompuestos, nitraminas, nitratos y otros)
- Las mezclas de oxidantes y combustibles (el perclorato de potasio y aluminio)
- Las mezclas de varios explosivos (la pentolita, hexolita)
- Las mezclas de explosivos con materias inertes (varios tipos de aditivos)

Según al enlace químico

- - O - O - los peróxidos y ozónidos
- - O - Cl - los cloratos y percloratos
- - N = O los nitroso derivados
- - NO₂ los nitro derivados
- - O-NO₂ ésteres de ácido nítrico
- - N = N - los diazo y triazo compuestos
- > N - NO₂ los nitraminas
- - N = N ≡ N los azido compuestos
- - N = C = O los fulminatos
- - C ≡ C - los acetiluros y compuestos acetilénicos

Según al estado físico

- gaseosos
- líquidos
- sólidos (condensados)

Según a la sensibilidad

- Los explosivos primarios
- Los explosivos secundarios
- Los explosivos industriales

Según al origen de explosión

- Químicas
- Nucleares
- Físicas

La clasificación más común, más aceptada y la que va a ser utilizada en este texto es la clasificación según la sensibilidad. Aquí vamos a entregar las definiciones cortas y sencillas de estos tres tipos de explosivos.

Los explosivos primarios son muy sensibles a los diferentes estímulos físicos y se les puede considerar como amplificadores de los impulsos de baja energía. Se utilizan como iniciadores para explosivos secundarios.

Los explosivos secundarios son explosivos con energía de iniciación elevada ya que son menos sensibles al roce, impacto, llama, chispa eléctrica y otros estímulos físicos. Pueden detonar con onda de choque proveniente de explosivos primarios. Son más poderosos que los explosivos primarios y se usan principalmente para demolición y destrucción.

Los explosivos industriales (para el uso civil) son muy insensibles a los estímulos físicos. Al contrario de los explosivos primarios y secundarios (también conocidos como explosivos militares), que son compuestos sobre todo por moléculas uniformes, los explosivos industriales son mezclas compuestas por oxidantes, combustibles, sensibilizadores y componentes inertes. Sus relaciones están así elegida para que las mezclas finales tengan un balance de oxígeno levemente positivo. Esto permite un mayor efecto de explosión y, también, una cantidad mínima de gases venenosos entre los productos de detonación.

Los explosivos industriales se utilizan principalmente para voladuras masivas (tronaduras), construcción de túneles, demolición de los edificios, investigación sísmica y para un número creciente de aplicaciones especiales.

Explosivos	SR (N)	SI (Nm)
Primarios		
Tetraceno	8	1-2
FM	3-5	1-2
Estifnato de plomo	1.5	2.5-5
Azida de plomo	0.1-1	2.5-4
Diazodinitrofenol	1.5	
Secundarios		
PETN	60	3
HMX-b	120	7.4
RDX	120	7.5
HNS	240	5
NG	>353	0.2
TRL	>353	3
NC (13.4% N)	>353	3
PA	>353	7.4
TNT	>353	15
NQ	>353	>49
TATB	>353	50
AN	>353	50

Tabla N° 2.1. Sensibilidad al impacto y al roce

2.4.1 Clasificación Relativa

La clasificación de los explosivos, conforme a su sensibilidad, es muy importante para su manipulación y producción. Para algunos explosivos es conocido que detonan con golpe, mientras otros solamente deflagran³). En la Tabla N° 2.1 se muestra la sensibilidad de algunos explosivos al impacto (SI) y roce (SR).

Los resultados de la Tabla N° 2.1 muestran que los explosivos primarios son más sensibles a la fricción que los explosivos secundarios y, como consecuencia, más peligrosos durante la manipulación.

Un método bastante conveniente para clasificar los explosivos es su clasificación según la “sensibilidad relativa al impacto” (SRI) y según la “sensibilidad relativa a la fricción”. (SRF). Las sensibilidades relativas (al impacto y a la fricción) son determinadas de los resultados de sensibilidad al impacto y a la fricción obtenidas usando equipo de impacto de Rotter y equipo rotativo de la fricción⁸).

En el ensayo de impacto, las muestras de explosivos son sometidas al impacto de la bola de 5 kg desde las alturas diferentes y se calcula el porcentaje de iniciación de las alturas diferentes. Los resultados son procesados usando el método de Bruceton–Staircase y se calcula la altura media de caída con 50% de probabilidad de iniciación. La sensibilidad relativa al impacto (SRI) se calcula como sigue:

$$SRI_m = (h_1/h_2) \times SRI_{es}$$

Donde:

SRI_m = sensibilidad relativa al impacto de la muestra

h_1 = altura de caída para la muestra (cm)

h_2 = altura de caída para estándar (cm)

SRI_{es} = sensibilidad relativa al impacto del estándar

De la misma manera se calcula la sensibilidad relativa a la fricción (SRF). Como estándar se utiliza el hexógeno (RDX), con los valores de SRI (80) y SRF (3). En la Tabla N° 2.2 se muestran los SRI y SRF para algunos explosivos.

Explosivos	SRI	SRF
Primarios		
Tetraceno	13	-
FM	10	-
Estífnato de plomo	12*	-
Azida de plomo	20*	-
Secundarios		
PETN	51	1.3
HMX-β	56	1.5
RDX	80	3.0
Nitroglicerina	30	-
Tetril	86	4.5
NC (13.4% N)	23	-
Ácido pícrico	120	-
TNT	152	5.8
NQ	>200	-
TATB	>100	-
PN	90	-

*peso de 2 kg con 30 mg de la muestra

Tabla N° 2.2. Sensibilidad relativa

Según los resultados de la Tabla N° 2.2 los explosivos se pueden clasificar en tres grupos principales: muy sensible, sensible e insensible. La clasificación se muestra en la Figura N° 2.6.

2.5 Explosivos Primarios

Las materias explosivas químicas (donde pertenecen los explosivos primarios) a veces se consideran como materiales inestables. Si por el concepto de “materiales inestables” se considera un sistema donde una reacción ya empezada se propaga por sí misma, en este caso entonces el concepto de inestabilidad es correcto. Pero, la expresión “materiales inestables” relacionadas con los explosivos, no significa siempre que las moléculas de los explosivos sean inestables.

El hecho que 2 g de fulminato de mercurio puede provocar la detonación (reacción química) de, por ejemplo, una cantidad ilimitada de tetril, de ningún modo esto significa que las moléculas de tetril sean inestables. El conocimiento, de que el proceso de destrucción

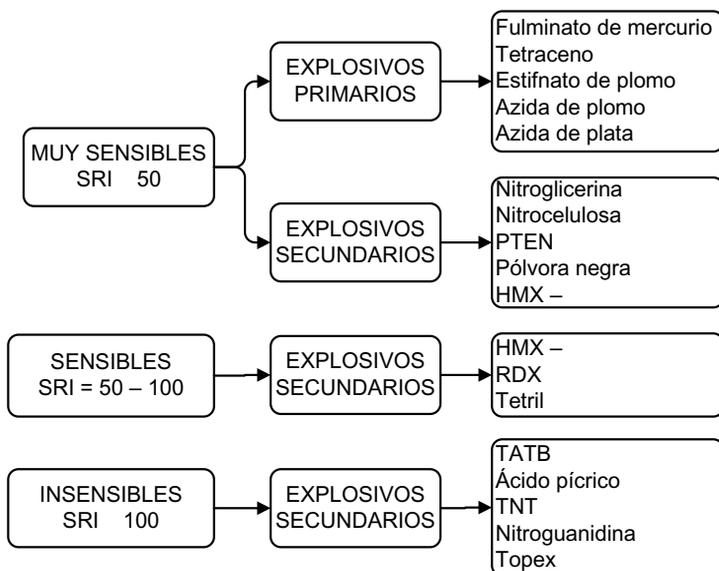


Figura N° 2.6 Clasificación relativa de los explosivos

química de un explosivo, comienza en un punto y que se propaga a través de la masa entera significa solamente que la “energía de activación”, es decir, la energía que se debería entregar a las moléculas para que experimenten una reacción de descomposición química, es menor que la energía liberada por la descomposición de las mismas moléculas¹⁸⁾.

Las moléculas de materias explosivas son capaces de “transferir” la energía de activación de las moléculas descompuestas a las moléculas nuevas. La velocidad de esta “transferencia” depende de la naturaleza de las materias explosivas, de la energía de activación y de las condiciones bajo las que se realiza esta “transferencia”.

No obstante, existen materias explosivas verdaderamente inestables y cuyas moléculas experimentan una descomposición espontánea, es decir, una explosión espontánea. La β -Azida de plomo, la azida de cobre y la de mercurio pertenecen a las materias explosivas inestables porque sus moléculas pueden detonar espontáneamente durante el proceso de fabricación, en la fase de crecimiento de los cristales.

En la práctica, también se consideran como inestables las materias explosivas muy sensibles a los estímulos externos (roce, impacto) y no se pueden utilizar porque la manipulación de ellas es muy peligrosa. La flegmatización (desensibilización) de los cristales facilita la manipulación pero, normalmente disminuye la sensibilidad.

La energía necesaria para iniciar el proceso de descomposición química de las materias explosivas se puede entregar a las moléculas en distintas formas; impacto mecánico, roce, onda de choque, chispa eléctrica o mecánica, calor u otros.

El comportamiento de las materias explosivas después del impulso inicial es distinto y puede ser manifestado como detonación, deflagración o combustión. La división de las materias explosivas en explosivos primarios, secundarios o industriales está basada en su comportamiento frente de llama¹⁸).

Los explosivos primarios, en contacto con una llama, arden y muy rápidamente entran al régimen de detonación.

Los explosivos secundarios, en contacto con una llama, arden lentamente sin detonación. Para iniciar la detonación se necesita un golpe mecánico muy fuerte (impacto de bala de fusil) o el impacto de una onda de choque generada por la descomposición química de un explosivo primario.

Los explosivos industriales van a quemarse también en contacto con una llama. Para su detonación, se necesita una onda de choque muy fuerte proveniente de la detonación de explosivos secundarios.

El límite estricto entre estas clases de explosivos no existe. Por ejemplo la azida de plomo “no conoce” el régimen de combustión por el contacto con llama, ya que de inmediato entra al régimen de detonación bajo todas las condiciones. El fulminato de mercurio como explosivo primario puede, bajo ciertas condiciones arder en un espacio abierto sin detonación. La mayoría de los explosivos

vos secundarios (TNT, ácido pícrico, tetril, hexógeno y otros) pueden “cambiar” la combustión por la detonación si tienen una alta densidad o si se encuentran encerrados (confinados) dentro de un contenedor de paredes muy gruesas, resistentes al “impacto” de la energía de activación. En este caso el aumento brusco de la presión debido a la combustión inicial, es igual a la onda de choque de los explosivos primarios.

Existen varias teorías que tratan explicar la diferencia entre los explosivos primarios y secundarios. Una teoría aceptable considera la energía de formación de los explosivos. Los explosivos con calor de formación negativo (compuestos exotérmicos) son explosivos secundarios y explosivos con calor de formación muy positivo (endotérmicos) son explosivos primarios⁷. En la Tabla N° 2.3 se muestran las energías de formación de algunos explosivos.

Materia explosiva	ΔH_f (J/g)
Nitrato de amonio	- 4560
Nitrocelulosa	- 2598
Nitroglicerina	- 1699
Pentrita	- 1665
Ácido pícrico	- 878
Trinitrotolueno	- 184
Hexanitroestilbeno	+ 167
Tetril	+ 192
Hexógeno	+ 268
Fulminato de mercurio	+ 958
Tetraceno	+ 1130
Azida de plomo	+ 1657

Tabla N° 2.3. Energías de formación de algunos explosivos

Por ejemplo, la pentrita, la nitroglicerina y la nitrocelulosa tienen calores de formación negativos, mientras que los explosivos primarios (azida de plomo, fulminato de mercurio, tetraceno) tienen sus calores de formación muy positivos y se encuentran en un estado de equilibrio inestable.

Otra teoría contempla mecanismos de descomposición química. En los explosivos primarios, este proceso se realiza directamente, desde una molécula a otra a través de la masa entera, probablemente

en una reacción en cadena. En los explosivos secundarios, este proceso se realiza por medio de la onda de choque de las moléculas liberadas.

Conforme a esto, los explosivos primarios se pueden definir como materias explosivas que pueden, con un estímulo débil, y después de un tiempo de combustión muy corto, detonar y cuya onda de choque lleva a los explosivos secundarios a un régimen de detonación.

Entre los explosivos primarios cuyo propósito es iniciar las materias explosivas menos sensibles, son importantes las sales de los metales pesados (cationes) en combinación con grupos endotérmicos tales como las azidas (aniones).

Desde hace mucho tiempo es conocido que la explosividad de las sales metálicas (endotérmicas), depende de las características del metal usado en la formación de la sal. Este fenómeno se hizo más claro y entendible con la aparición del sistema periódico de elementos. Luego, con la introducción del concepto de electronegatividad, este fenómeno se pudo explicar por el aumento de la endotermicidad del enlace químico. Los metales más electronegativos (alcalinos y alcalinotérreos) forman enlaces fuertes con los grupos endotérmicos, mientras los metales menos electronegativos (nobles) forman enlaces débiles. Por ejemplo, las azidas de los metales alcalinos no son explosivas, mientras, las azidas de metales pesados (Au, Ag, Hg, Pb, Cu) son extremadamente explosivas.

La explosividad como fenómeno, se puede considerar como la tendencia o predisposición de que una materia (o un sistema endotérmico), al recibir un impulso energético exterior, puede pasar a la detonación con mayor o menor dificultad. Cuando una materia explosiva recibe un impulso energético, este impulso ataca directamente al retículo cristalino de la materia energética (sí la materia es sólida), o al grupo molecular (sí la materia es líquida o gaseosa) produciendo la iniciación local, es decir produciendo el movimiento de un grupo de moléculas acompañado por la descomposición y liberación energía que a su vez inicia el siguiente grupo de moléculas y así sucesivamente. La tendencia de pasar a

la detonación, depende de la energía así liberada por unidad de volumen (como el potencial energético), de la cantidad de los productos gaseosos (como el potencial gaseoso) y de la especificidad energética del impulso de iniciación. Mientras algunas materias energéticas necesitan muy bajo impulso inicial de millonésima parte de julio (sales de metales pesados muy sensibles como la azida de cobre), otras necesitan un gran impulso de detonación de varios kilojulios (explosivos industriales).

De gran importancia son las sales de los metales pesados, especialmente las azidas, porque son los explosivos primarios usados hoy día. Estas sales son compuestos sólidos, cristalinos. En un retículo cristalino los átomos y grupos atómicos son enlazados por medio de dos tipos de enlace químico, un tipo son los enlaces endotérmicos $\text{Me} - \text{N}_3$, y el otro son los enlaces de Van der Waals. El estímulo externo ataca el retículo cristalino mediante un golpe, fricción, calor, llama u otros. Los enlaces o fuerzas intramoleculares (de Van der Waals) se rompen, pero, a la vez se rompen los enlaces endotérmicos intermoleculares $\text{Me} - \text{N}_3$. Cuantos y cuales enlaces se van a romper depende de la fuerza de los enlaces. Si las fuerzas químicas intermoleculares son más débiles y los enlaces endotérmicos son más fuertes (el caso de los sales de metales alcalinos), la tendencia a la detonación será menor, y viceversa. En las sales de metales pesados o nobles, los enlaces endotérmicos son más débiles (en la mayoría de los casos), pero los enlaces intramoleculares son fuertes. Estos enlaces intramoleculares son de carácter dipolar y se realizan mediante los (d) y (f) electrones ubicados en niveles energéticos más altos. Así, todos los metales pesados que no tienen los niveles electrónicos totalmente configurados, forman enlaces adicionales entre sus núcleos utilizando (d) y (f) electrones. Como consecuencia de estos enlaces adicionales entre los átomos metálicos, las azidas de metales pesados son extremadamente explosivos. Con un ataque exterior al cristal, se puede lograr que el cristal entero explote y en vez que las moléculas se separen libremente (que es el caso de nitrocompuestos orgánicos), se produce un rompimiento inmediato de muchos enlaces endotérmicos liberando la energía y los productos gaseosos, lo que significa que el cristal entero detona¹⁸⁾.

El mecanismo de iniciación de las sales de los metales pesados es poco específico. La iniciación es puntual y en el punto de iniciación,

se forman los productos de descomposición compuestos de átomos o moléculas pesados (Pb, Hg, Ag) y de las moléculas livianas (CO_2 , N_2 , H_2O), esta formulación de los productos de descomposición tiene el efecto específico. Las moléculas pesadas, porque tienen una inercia significativa y se mueven más lento que las moléculas livianas, durante los choques mutuales, sirven como “trampolín” y al mismo tiempo entregan una parte de su energía cinética (de movimiento traslatorio) a las moléculas livianas aumentando su velocidad (energía). Ahora, estas moléculas más energéticas ejecutan la iniciación del resto de material.

2.5.1 Encendido

En la mayoría de los casos, el evento que puede suceder con los explosivos químicos se puede dividir en cuatro etapas⁸⁾.

- Encendido
- Crecimiento de deflagración
- Transición de deflagración a detonación
- Propagación de detonación

Bajo algunas circunstancias, el encendido puede transformarse directamente en detonación. Esto ocurre solamente cuando los estímulos iniciales son capaces de generar una gran cantidad de energía en los explosivos. El calor se genera por compresión adiabática en el frente de la onda de choque y como consecuencia, ocurre la detonación. La transferencia del encendido a la detonación se lleva a cabo con composiciones de explosivos especialmente diseñadas y requiere condiciones especiales y presiones muy altas.

El encendido ocurre cuando una parte de los explosivos se calienta a (o sobre) la temperatura de encendido. La temperatura del encendido se puede definir como la temperatura mínima requerida para que el proceso de combustión sea sustentable.

Los explosivos se encienden por medio de estímulos externos (fricción, percusión, impulso eléctrico, calor y otros) los cuales entregan a los explosivos la energía con la cual, aumentan su temperatura. El aumento de temperatura de los explosivos ya estimulados, da

origen a que comience una secuencia de reacciones de preencendido. Los procesos que ocurren incluyen la transición de las estructuras cristalinas, el cambio de la fase líquida a la fase gaseosa y la descomposición térmica de los ingredientes. Estos procesos luego llevan a cabo una combustión sustentable de los explosivos, el encendido. Con el aumento de la temperatura, se incrementa exponencialmente la velocidad de liberación de calor, mientras la velocidad de pérdida de calor se mantiene lineal. El encendido ocurre a una temperatura determinada, cuando la tasa de generación de calor es mayor que la tasa de pérdida de calor⁸⁾. En la Figura N° 2.7 se muestra un modelo simple de explicación de la temperatura de encendido T_{enc} .

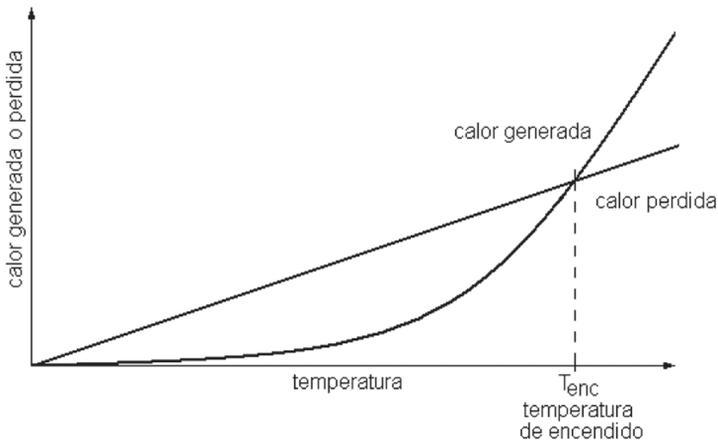


Figura N° 2.7. Encendido de explosivos

La temperatura de encendido es la temperatura a la cual, la generación de calor dentro de los explosivos es mayor que la pérdida de calor al entorno. Como está escrito anteriormente, el encendido, en la mayoría de los casos, resulta en una deflagración de los explosivos, pero si los explosivos son confinados o si se prende una gran cantidad de material, la deflagración se puede transformar en detonación. Generalmente es aceptado que la iniciación de los explosivos es un proceso térmico. La energía mecánica o eléctrica proveniente de los estímulos se transforma en calor por medio de varios mecanismos. El calor se acumula dentro de espacios pequeños formando los denominados "puntos calientes" (hotspots).

La formación de los “puntos calientes” depende de la energía entregada y de las características físicas de los explosivos. Los diámetros de los “puntos calientes” son alrededor de $0.1 - 10 \mu m$, la temperatura es de más de $900 \text{ }^\circ\text{C}$ y duración es alrededor de $10^{-5} - 10^{-3} \text{ s}$. Existen varias teorías de mecanismo de formación de los “puntos calientes”.

La energía de los estímulos aplicados se transforma en calor por medio de *compresión adiabática* de pequeñas burbujas de gas, encerradas dentro de los explosivos. El calor liberado transforma las burbujas comprimidas en “puntos calientes”. Para un gas ideal, la temperatura final adentro de una burbuja (T_2), después de la compresión adiabática, depende de la razón de compresión y se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$T_2 = T_1 \left[\frac{P_2}{P_1} \right]^{\frac{\gamma-1}{\gamma}}$$

Donde:

- T_1 = temperatura inicial en las burbujas ($^\circ\text{C}$)
- T_2 = temperatura final en las burbujas ($^\circ\text{C}$)
- P_1 = presión inicial en las burbujas (kg/cm^2)
- P_2 = presión final en las burbujas (kg/cm^2)
- γ = razón de calores específicos

En la ecuación anterior se puede ver que la temperatura dentro de la burbuja (T_2) disminuye cuando aumenta la presión inicial (P_1). El aumento mínimo de la temperatura de burbuja debe ser alrededor de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ para que el encendido ocurra. Este efecto se puede ver en el comportamiento de la nitroglicerina líquida en el ensayo de sensibilidad al golpe a diferentes presiones. Aplicando una energía de impacto de $5000 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ y presión inicial de $1 \text{ kg}/\text{cm}^2$, la muestra explota. Pero cuando la presión inicial sube a $20 - 30 \text{ kg}/\text{cm}^2$ no hay explosión.

Bajo ciertas condiciones estas burbujas microscópicas pueden transformar un explosivo común en un explosivo extremadamente sensible, que puede ser encendido con un golpe lo más débil posible. Si se toman

precauciones para eliminar todas las burbujas, el explosivo se vuelve insensible y para encenderlo se debe usar un impacto de alta energía.

En estas condiciones los “puntos calientes” se generan como consecuencia del *calentamiento viscoso* del explosivo que fluye mientras escapa de las superficies de impacto.

Otra fuente de “puntos calientes” es la presencia de partículas arenosas. Cuando las partículas son pequeñas y con puntas o filos, solo una pequeña cantidad de energía de impacto o de fricción puede causar fricción entre las partículas arenosas y los cristales de explosivo, generando los “puntos calientes”. La energía generada se localiza en los puntos de presión. Por otro lado, las partículas blandas no pueden generar y localizar suficiente energía para la formación de “puntos calientes” por que se van a deformar plásticamente. Por ejemplo, se cree que los espacios vacíos entre los cristales de los materiales energéticos desempeñan una condición importante para una rápida descomposición o explosión de estos materiales. Cuando son expuestos a un estímulo de iniciación, estos espacios vacíos se vuelven “puntos calientes”, que actúan como zonas de encendido donde aumentan la temperatura y presión generando nuevos “puntos calientes” y al final, pueden iniciar los procesos de detonación⁹). En la Figura N° 2.8 se muestran los orígenes de formación de “puntos calientes”.

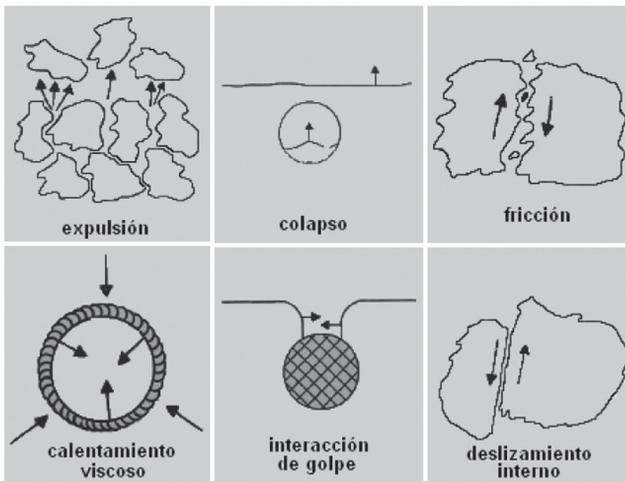


Figura N° 2.8. Origen de formación de los “puntos calientes”

Aunque el encendido empieza como “puntos calientes” no siempre va a terminar en una detonación. Si la pérdida de la energía al entorno es mayor que la energía generada en los “puntos calientes”, las pequeñas microexplosiones se van a extinguir sin propagación subsecuente. Si el volumen de explosivos es menor que un cierto tamaño (que se llama “crítico”) la disipación de calor será mayor que su liberación y la detonación no se llevará a cabo.

Encendido por Calor

La iniciación de los explosivos por efecto del calor tiene varios caminos en su desarrollo. Cuando los explosivos se someten al efecto de calor, alcanzan la temperatura de encendido y empiezan a arder. El material, en principio se vaporiza desde la superficie (sublima) antes de alcanzar la temperatura a la cual experimenta una reacción de descomposición. En la mayoría de los casos los explosivos experimentan una reacción sustentable a 500 – 1700 °C. La combustión es un fenómeno superficial. Los productos de la reacción escapan del material no reaccionado, bajo de superficie de combustión. Con los explosivos en polvo la deflagración de todas las partículas ocurre casi simultáneamente. La confinación o baja viscosidad de los productos gaseosos puede aumentar la presión hasta un nivel al cual la explosión o detonación ocurre. En la Figura N° 2.9 se muestran algunos mecanismos de desarrollo de iniciación por efecto de calor.

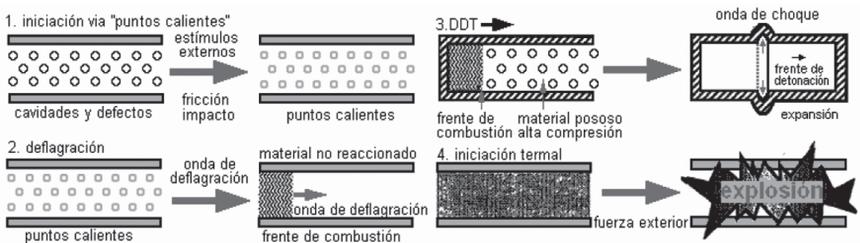


Figura N° 2.9. Mecanismos de iniciación y propagación por calor

Encendido por Fricción

Cuando un explosivo se somete a la fricción, los “puntos calientes” se forman como consecuencia de frotamiento entre los cristales presentes en el explosivo. Los “puntos calientes” se forman en la su-

perficie de los cristales porque son no metálicos y de conductividad térmica muy baja. La temperatura de los “puntos calientes” debe sobrepasar 430 °C para que el encendido de explosivos ocurra. Pero la temperatura máxima de los “puntos calientes” esta limitada por la temperatura de fusión de los cristales.

Por lo tanto, los explosivos con punto de fusión menor de 430 °C no van a alcanzar a encenderse, mientras los explosivos con punto de fusión mayor van a formar los “puntos caliente” de alta temperatura, capaces de encender los explosivos. Los “puntos calientes” generados por la fricción son de una duración muy corta ($10^{-5} - 10^{-3}$ s). Conforme a esto, la temperatura de encendido vía “puntos calientes” es mayor que la temperatura de encendido convencional para los explosivos. En la Tabla N° 2.4 se muestran las temperaturas de encendido por fricción y por mecanismo térmico para algunos explosivos primarios y secundarios⁸⁾.

Explosivos	T _{Enc} (°C)	
	Vía “puntos calientes”	Encendido térmico
Tetraceno	~430	140
FM	~550	170
Estífnato de plomo	430-500	267
Azida de plomo	430-500	327-360
Nitroglicerina	450-480	200
PETN	400-430	202

Tabla N° 2.4. Comparación de las temperaturas de encendido

Encendido por Impacto

Cuando los explosivos se someten a un golpe fuerte, los “puntos calientes” se forman por compresión y calentamiento de los gases atrapados (espacios vacíos) y por fricción de los partículas cristalinas. El encendido de la mayoría de los explosivos primarios se logra por “puntos calientes” generados por fricción intercristalina, mientras el encendido de los explosivos secundarios ocurre por “puntos calientes” generados por compresión de pequeños espacios gaseosos entre los cristales. La diferencia entre la formación de “puntos calientes” explosivos primarios y secundarios es relacionada con sus temperaturas de fusión. Los explosivos primarios se encienden a las meno-

res temperaturas de sus puntos de fusión, mientras los explosivos secundarios se encienden a las mayores temperaturas de sus puntos de fusión

Cuando un explosivo secundario se somete a impacto, el material va a empezar a fluir (llamado “flujo plástico”) en forma parecida a un líquido, atrapando las burbujas pequeñas de gas. Formando los “puntos calientes” por compresión y calentamiento de los gases atrapados. Son temporales, su duración es muy corta (alrededor de 10^{-6} s) y la temperatura de encendido vía “puntos calientes” es más alta que la temperatura de encendido vía encendido térmico.

2.5.2 Iniciación

Como hemos visto en el subcapítulo anterior, los explosivos primarios son parte de las materias energéticas y sirven para la iniciación de los explosivos secundarios.

La iniciación, como una manera de quemar o detonar distintos materiales es conocida desde hace mucho tiempo. La primera materia usada para iniciación (quema) era “el oro explosivo” usado por los alquímistas en la primera mitad del siglo XVII. En esa época “el oro explosivo” se preparó disolviendo el óxido de oro en amoníaco. El producto así obtenido era muy sensible al contacto directo con llama y detonaba fácilmente.

A principios del siglo XIX (1805) para la iniciación de la pólvora negra se usaban “masas impulsivas”, bolitas hechas de perclorato de potasio y materias combustibles, recubiertas con ceras por razones de seguridad. Muy poco después aparecieron las primeras versiones de los detonadores, con cuerpo hecho de cobre o de latón y fulminato de mercurio como iniciador. Cuando William Bickford inventó la mecha de seguridad (1831), empezó una nueva época de iniciación contemporánea. En el año 1867 (basado en los inventos de Alfred Nobel) nació la primera versión del detonador con fulminato de mercurio y explosivo secundario, encapsulados juntos dentro de una capsula metálica. Por mucho tiempo, el fulminato de mercurio era el único explosivo primario conocido y se usaba masivamente hasta la segunda guerra mundial.

Los explosivos primarios como los de baja energía de activación, se usan para recibir un primer impulso y luego, para iniciar los explosivos secundarios. Aplicando estímulos físicos como son roce, impacto, chispa, o calor, los explosivos primarios llegan fácilmente al estado de detonación y detonan, produciendo una onda de choque capaz de llevar los explosivos secundarios al régimen y condición de detonación. En este caso, los estímulos físicos o el calor aplicado deben ser muy bajos.

Los explosivos primarios o explosivos para iniciación son partes del sistema o tren de iniciación. Como un segmento dentro del tren de iniciación sirven para recibir el primer impulso, amplificarlo y, después de eso, iniciar los explosivos secundarios.

Una parte compleja de tren de iniciación es el detonador. El detonador es un dispositivo diseñado para explotar e iniciar el explosivo secundario. Es compuesto por un sistema de retardación, receptor del primer impulso y el explosivo de detonación. El sistema de retardación recibe el primer impulso, lo retarda y lo entrega al receptor de primer impulso. Los explosivos primarios son un tipo de receptor de primer impulso, lo recibe y explota iniciando con ello al mismo tiempo el explosivo de detonación. En la Figura N° 2.10 se muestra esquemáticamente el tren de iniciación común.

La primera patente de Nobel para el detonador fue en 1865. Una capsula de cobre llena con un explosivo primario, el fulminato de mercurio y crimpada con mecha se seguridad. El descubrimiento de Nobel de que una onda explosiva proveniente de la explosión de una "capsula explosiva de mercurio" puede iniciar la explosión de otro explosivo se considera como el invento más importante en el campo de iniciación.

A principios del siglo XX, la combinación de los explosivos primarios y secundarios comenzó a ser utilizada en los detonadores. Este concepto es todavía de uso común en todo el mundo para la fabricación de los detonadores. El fulminato de mercurio tiene características explosivas y de iniciación buena, sin embargo su fabricación es muy complicada y costosa, sus productos de descomposición muy tóxicos y su estabilidad muy baja. Por ello se hicieron varios intentos para cambiar el fulminato de mercurio en los detonadores.

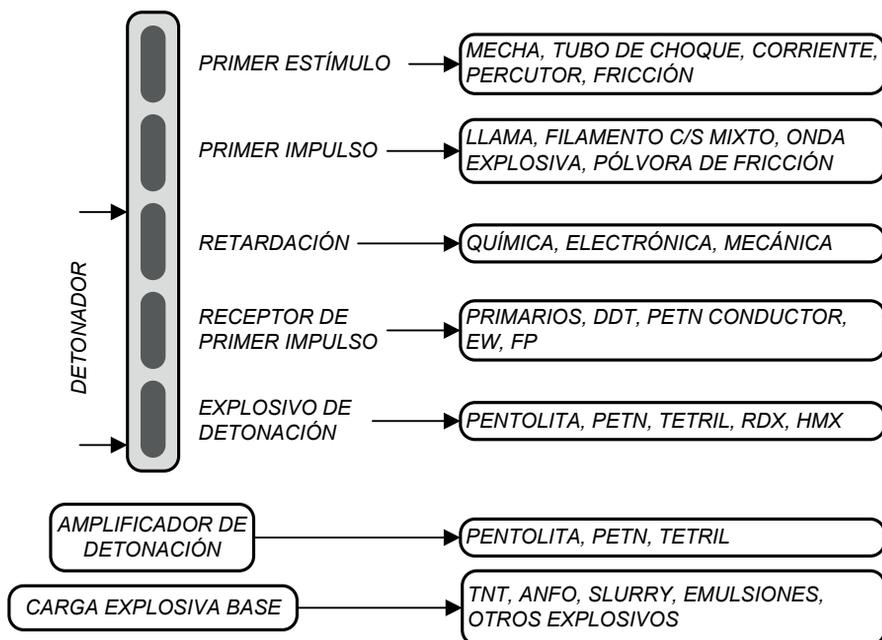


Figura N° 2.10 Tren de iniciación

Los explosivos primarios, aunque se usan en cantidades muy pequeñas (alrededor se 0.3 g), deben ser capaces de amplificar muy rápidamente el primer estímulo de baja energía a la detonación y, como consecuencia, a una onda de choque de alta energía e intensidad. El aumento la energía total es alrededor de 10^7 veces, es decir el primer impulso se aumenta 10,000,000 veces. Esta onda de choque, debe tener alta energía para que se maximice la probabilidad de iniciación del siguiente elemento dentro del detonador (explosivo de detonación)¹⁸⁾.

La sensibilidad al roce, impacto y chispa eléctrica, y también el poder de iniciación, son las propiedades más importantes para que una materia explosiva sea caracterizada como explosivo primario, y para que sea usada en el sistema de iniciación.

La sensibilidad (al roce, impacto y chispa eléctrica) es relacionada con la manipulación del primario. Las materias más sensibles a estos tres estímulos conllevan un riesgo muy elevado durante la producción y manipulación, y por lo tanto no son idóneas para su aplicación en los sistemas de iniciación. Pero, en el tren de iniciación, el primer impulso es uno de baja energía. Como consecuencia, los materiales candidatos a ser usados como explosivo primario, deben ser bastante estables a estos tres estímulos para que su producción y manipulación sea segura. De otro lado, deben ser bastante sensibles para que sean iniciados con el primer impulso. La combinación de estos dos criterios, nos lleva a un explosivo primario seguro en su funcionamiento y manipulación.

El poder de iniciación es una característica importante de los explosivos primarios y significa la carga mínima, necesaria para la iniciación de explosivos secundarios. La carga mínima es el peso mínimo de primario que puede, bajo condiciones determinadas, provocar una detonación completa del explosivo secundario particular, y depende de la pureza, forma de los cristales, densidad de la carga, posición dentro del explosivo secundario, forma de confinamiento y manera de iniciación (golpe, llama, chispa y otros). Distintos explosivos secundarios necesitan distintos pesos de ciertos explosivos primarios para su iniciación y estos pesos son alrededor de 0.01-0.4 g. El aumento de la densidad disminuye la carga mínima. En la práctica, la carga mínima se determina experimentalmente para cada combinación particular y para cada tipo de iniciación³⁾. En la Tabla N° 2.5 se muestran las cargas mínimas de algunos explosivos primarios para iniciación de 0.4 g de pentaeritritol tetranitrato (PETN).

Presión de PETN (kg/cm^2)	0	2,000	2,000	2,000	2,000
Presión de primario (kg/cm^2)	0	0	500	1,000	2,000
Explosivo primario	Carga mínima de iniciación (g)				
Azida de plomo (dextrinada)	0.040	0.170	0.050	0.050	0.040
Azida de plomo cristalina	0.015	0.100	0.010	0.010	0.010
Azida de plata	0.005	0.110	0.005	0.005	0.005
Fulminato de mercurio	0.300	0.330	Presión muerta		
Tetraceno	0.160	0.250	Presión muerta		
Estífnato de plomo	0.550	1.000	No inicia		

Tabla N° 2.5. Cargas mínimas de iniciación de algunos primarios

Hoy en día, los explosivos primarios de uso más frecuentemente son la azida de plomo y el trinitroresorcinato de plomo, los que, junto con el fulminato de mercurio que se utilizaba anteriormente más el diazodinitrofenol y el tetraceno, son los cinco primarios de uso más masivo en los detonadores y trenes de iniciación.

2.5.3 Descripción de Explosivos Primarios

Hoy en día, a lo largo del mundo, varios explosivos primarios están en servicio tanto militar como también, civil. Su perspectiva a futuro es buena a pesar de que son muy sensibles a los estímulos físicos externos. La sensibilidad de los explosivos primarios es una propiedad físico-química de cada explosivo en particular, relacionada con la estructura molecular y cristalina. Pero, justamente esta característica hace que sean útiles en los detonadores y otros sistemas de iniciación¹⁻³).

Aunque la sensibilidad de los explosivos primarios ya era discutida anteriormente, por la importancia del caso, aquí queremos destacar que se realizó un gran trabajo con el propósito de mejorar la sensibilidad y, al mismo tiempo manteniendo la facilidad de iniciación y poder de detonación. Este trabajo se desarrolló tomando en cuenta dos factores. Un factor fue la modificación de los cristales para que fueran diferentes de los cristales originales. Se logró una mejoría significativa, pero con cierto límite, porque el cambio de forma de los cristales tiene como consecuencia, la disminución de poder de detonación. El otro factor es mejorar los sistemas de prevención y protección, eliminando las fuentes de estímulos externos y otras medidas no relacionadas con la propiedad cristalina, sino que también con la producción y manipulación de los primarios. La combinación de estos dos factores logró que la iniciación indeseable (durante la producción, manipulación, transporte, almacenamiento y otras maniobras de productos) fuera mínima y que la facilidad de iniciación deseable (durante explotación de productos) y el poder de detonación fueran conforme al funcionamiento de los productos.

Algunos explosivos primarios hoy en día se fabrican y utilizan “masivamente”. La palabra “masivamente” no significa miles toneladas, y está de acuerdo a la cantidad de primario que se utiliza en los sistemas de iniciación, teniendo en mente, que algunos cientos de miligramos de primario, a través de los sistemas de iniciación, pueden

iniciar varias toneladas de explosivos industriales. Lo más importantes y lo más utilizado como explosivos primarios durante los últimos cien años son:

- Fulminato de mercurio
- Azida de plomo
- Trinitroresorcinato de plomo
- Tetraceno
- Diazodinitrofenol

2.5.3.1 Fulminato de Mercurio

El fulminato de mercurio, $\text{Hg}(\text{CNO})_2$, es una sal neutra de ácido fulmínico y mercurio. El ácido fulmínico es un compuesto gaseoso, muy venenoso y con olor parecido al ácido cianhídrico (HCN). Este ácido es inestable y existe solamente en soluciones y en forma de sales, todas las cuales son explosivas. Los de mayor importancia son las sales de mercurio y de plata. En la Figura N° 2.11 se muestran formulas del ácido fulmínico, el ión fulminato y el fulminato de mercurio^{2,3,7,10}.

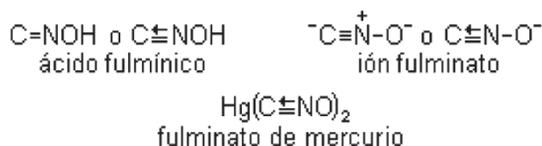
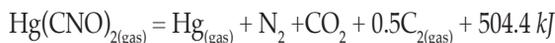


Figura N° 2.11. Estructuras del ácido fulmínico, el ión fulminato y el fulminato de mercurio

La descomposición química del fulminato de mercurio se desarrolla según la siguiente ecuación:



El fulminato de mercurio fue preparado por primera vez en el siglo XVII. En el año 1800, Edward Howard describió la preparación y las propiedades de fulminato de mercurio (la preparación no ha cambiado esencialmente a la actualidad)³. Pero no fue utilizado como primario hasta 1864 cuando Alfred Nobel lo probó para uso en su “practical detonator” cambiando la nitroglicerina líquida por fulminato de mercurio.

Según el procedimiento original descrito por Edward Howard, el fulminato de mercurio se fabrica disolviendo el mercurio en el exceso de ácido nítrico dando el nitrato de mercurio, y después agregando etanol en la solución obtenida. La reacción entre alcohol, ácido nítrico y nitrato de mercurio se puede presentar en forma simplificada según la siguiente ecuación:



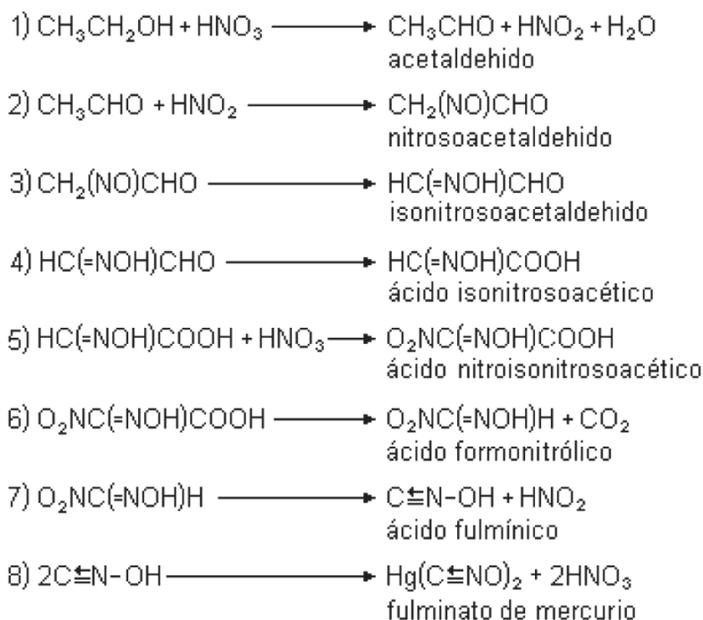
Por la acción del ácido nítrico, como un oxidante fuerte, el etanol se oxida en acetaldehído y el ácido nítrico se reduce en ácido nítrico (HNO₂). El acetaldehído después experimenta varias reacciones (nitrosación, isomerización, oxidación y nitración) dando, como producto intermedio, una solución de ácido fulmínico. En presencia de iones mercurio, el fulminato de mercurio precipita en forma de cristales pequeños, de color gris, marrón o blanco.

La producción se realiza en dos fases. La primera fase es la disolución del mercurio en ácido nítrico. Ambas materias primas deben ser de alta pureza. Para la disolución se usa un reactor de vidrio (pyrex) donde se vierte el ácido nítrico (densidad de 1.38 – 1.40 g/m³), y, a la temperatura ambiental, se agrega el mercurio, sin agitación. El reactor se tapa con vidrio de reloj y se deja hasta la disolución completa o mejor durante la noche.

Al día siguiente, a la solución de mercurio se le agrega un catalizador (una solución de cobre en ácido nítrico y ácido clorhídrico). En la segunda fase de la reacción, en otro reactor de vidrio se vierte etanol (96%), donde, de un golpe, se agrega la solución de mercurio, previamente calentada a 20 – 25 °C. El reactor se conecta a un sistema para absorción de los gases. La reacción empieza lentamente, con liberación de gases blancos, y muy pronto se transforma en una reacción violenta, efervescente, que dura 10 – 15 minutos.

Después, la reacción se tranquiliza por sí sola y el fulminato de mercurio precipita en forma de cristales blancos. La temperatura de reacción, en esta fase de reacción, alcanza 85 °C. Los gases blancos lentamente toman un color rojo oscuro, cuando se le agrega una nueva cantidad de etanol y la reacción se tranquiliza totalmente. El producto sedimentado se filtra, lava con abundante agua y guarda

húmedo, bajo de agua. Se seca inmediatamente antes de su uso. En la Esquema N° 2.1 se muestra formación detallada de fulminato de mercurio.



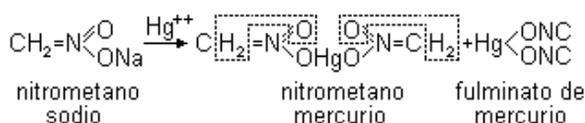
Esquema N° 2.1. Formación del fulminato de mercurio a partir de alcohol etílico

El rendimiento de fulminato de mercurio es de 120 – 130 g por cada 100 g de mercurio. El producto obtenido es de color agrisado y sólo contiene 97 – 99% de sal pura. Se presenta en forma de cristales octaédricos. Con la adición de una pequeña cantidad de cloruro cúprico a la solución de mercurio en ácido nítrico se mejora el color, pero no la pureza. Las especificaciones militares exigen una pureza mínima de 98%. Las impurezas consisten principalmente en mercurio metálico y en compuestos complejos insolubles en agua. Se purifica disolviéndolo en una solución acuosa de cianuro de potasio en piridina o en amoniaco acuoso y precipitándolo con ácido nítrico 70% dando el producto blanco con pureza de 99.75% o más.

Según este proceso el fulminato de mercurio se puede preparar a partir de acetaldéhidido y también a partir de los compuestos lo cuales son convertibles a acetaldéhidido, tales como paraldehidido, metaldehidido, dimetil- y dietil-acetal. Alcohol metílico, formaldehidido, alcohol

propílico, butiraldehído, glicol y glioxal no experimentan dichas reacciones para lograr el fulminato de mercurio.

Además, el fulminato de mercurio se puede preparar a partir de compuestos que contienen solo un átomo de carbono. Sodio sal de nitrometano reacciona con una solución acuosa de cloruro de mercurio a 0 °C dando sal de nitrometano de mercurio, un precipitado blanco, la cual pierde dos moléculas de agua con el ácido clorhídrico diluido y caliente, dando el fulminato de mercurio. En el Esquema N° 2.2 se muestra la formación de fulminato de mercurio según este procedimiento.



Esquema N° 2.2. Formación de fulminato de mercurio a partir de nitrometano de sodio

El fulminato de mercurio cristaliza en forma de cristales octaédricos de color blanco o gris, dependiendo de las condiciones de preparación. El color gris probablemente proviene de la presencia de pequeñas cantidades de mercurio metálico. El producto de color gris tiene 99.7 – 99.9% de pureza y producto blanco tiene 99.3 – 99.4% de pureza. Del agua cristaliza con media molécula de agua de cristalización. Como cristales anhidros cristaliza de alcohol, y también cuando precipita de solución de amoníaco acuoso con ácido nítrico²⁻⁵).

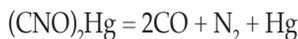
El fulminato de mercurio era el primer explosivo primario utilizado masivamente debido a su poder rompedor, poder de iniciación y facilidad de detonación, ahora su uso esta muy restringido y está siendo cambiado por azida de plomo.

La solubilidad de fulminato de mercurio en el agua es muy pequeña (0.07 g en 100 g de agua) y se incrementa levemente con el aumento de la temperatura (a 45 °C 0.175 g en 100 g de agua y a 100 °C 0.77 g en 100 g de agua) La solubilidad en el alcohol es un poco mejor. En

el amoníaco, acetona, cianuro de calcio acuoso y piridina se disuelve bastante bien. Los ácidos débiles no afectan al fulminato de mercurio, mientras que los ácidos concentrados lo descomponen. El ácido sulfhídrico (H_2S) reacciona con el fulminato de mercurio precipitando sulfuro de mercurio y así disminuye su poder de iniciación^{2,3,10}.

El fulminato de mercurio húmedo reacciona con la mayoría de los metales. En contacto con cobre, se forma fulminato de cobre que es menos sensible al impacto pero más sensible al roce. Con aluminio reacciona muy rápido dando mercurio metálico y óxido de aluminio. Con zinc reacciona más lento, mientras que con el níquel, el estaño y el hierro prácticamente no reacciona. Lo más peligroso es el contacto del fulminato de mercurio con el aluminio por que se genera calor y un aumento de la temperatura que puede alcanzar el punto de iniciación del fulminato de mercurio.

Durante la detonación en atmósfera de nitrógeno, se descompone según la siguiente reacción:



El calor de descomposición es 1686 kJ/kg para mercurio en forma líquida y 1460 kJ/kg para mercurio en forma sólida.

El fulminato de mercurio como explosivo primario, es capaz de transformar su combustión en detonación de forma extremadamente rápida. Es muy sensible a la onda de choque, al impacto, al roce, la llama y la chispa eléctrica. La sensibilidad al impacto de fulminato de mercurio es 1 – 2 N, la de azida de plomo es 2.5 – 4 N, mientras que el TNT tiene 15 N. Esto muestra que el fulminato de mercurio es más sensible que la azida de plomo y mucho más sensible que el TNT. La presencia de humedad disminuye en forma significativa su sensibilidad, ya con una humedad de 30% no se puede iniciar ni aun con llama. Se puede flegmatizar con aceite o con parafina pero pierde un poco de sus características explosivas, aunque facilita los procesos de producción y manipulación.

El poder rompedor del fulminato de mercurio depende de su densidad. En la Tabla N° 2.6 se muestran las densidades del fulminato³⁾ de mercurio relacionadas con la presión aplicada.

Presión (kg/cm^2)	Densidad (g/cm^3)
200	3.0
660	3.6
1330	4.0
3330	4.3

Tabla N° 2.6. Presión v/s densidad

En los detonadores comerciales se prensa normalmente a 250 – 350 kg/cm^2 y en estas condiciones tiene una velocidad de detonación cercana a los 4000 m/s , explota con chispa y tiene la misma sensibilidad a la llama y a la onda como el material no prensado. Aplicando más y más presión, pierde gradualmente su característica de detonar con la llama. Con 490 kg/cm^2 muestra 3% de fallas, con 590 – 640 kg/cm^2 muestra 5% de fallas. Con presiones mayores a 1650 kg/cm^2 el fulminato de mercurio se hace el “muerto” es decir se enciende con llama, arde pero no detona. Con 2940 kg/cm^2 tiene 100% de fallas. El fulminato de mercurio “muerto” puede detonar y explotar si se inicia con fulminato de mercurio suelto o con otros primarios y en ese caso tiene una velocidad de detonación mayor que el producto prensado con baja presión. Por lo tanto, en los detonadores se prensa con 240 – 340 kg/cm^2 de presión. En la tabla N° 2.7 se muestra la relación de la velocidad de detonación³⁾ con la densidad de fulminato de mercurio.

d (g/cm^3)	V_d (m/s)
1.25	2300
1.66	2760
3.30	4480

Tabla N° 2.7. Densidad v/s velocidad de detonación

Los cristales particulares de fulminato de mercurio en contacto con una llama se encienden rápidamente, arden con flash (brillo) pero no detonan. Una masa de cristales, si se quema con llama, detona muy violentamente.

La sensibilidad a la chispa eléctrica es de 0.025 J , y significa que el fulminato de mercurio se puede iniciar con la chispa proveniente de alguna persona cargada con 5000 voltios o menos, lo que puede causar problemas durante la producción y/o manipulación.

Aunque el fulminato de mercurio no es tan eficaz en los iniciadores como la azida de plomo o el diazodinitrofenol, es muy bueno cuando se usa en combinación con tetril, RDX o PTEN. En la Tabla N° 2.8 se muestra la cantidad mínima de fulminato de mercurio para iniciar la detonación completa de algunos explosivos secundarios³.

EX.	TRL	PA	TNT	TNAns	TNX	RDX	PETN	Ex D	TNAn
Fulminato de mercurio (g)									
1	0.29	0.30	0.36	0.37	0.40				
2	0.20	0.21	0.25			0.19	0.19	0.85	0.25

TNAns: trinitroanisol; TNX: trinitroxileno; TNAn: trinitroanilina

Tabla N° 2.8. Eficiencia de iniciación del fulminato de mercurio

La estabilidad térmica del fulminato de mercurio (FM) es baja a temperaturas altas. A la de 50 – 60 °C, en atmósfera seca, pierde 3.5% de su peso en 6 meses. En la atmósfera húmeda, bajo las mismas condiciones pierde 7.6%. Calentando a 75 °C ocurre la descomposición acelerada, mientras que a 100 °C puede detonar.

La relativamente baja estabilidad del FM, es la desventaja más destacada y la más importante razón para reemplazarlo con primarios superiores. El ensayo de estabilidad normal es aplicable solamente hasta 85 °C por que sobre esta temperatura, su descomposición procede muy rápido. A 35 °C se hace inerte después 3 años y a 50 °C después de 10 meses. Cuando el FM se descompone, la mayoría de los productos de descomposición son materias sólidas no explosivas. Cuando su pureza baja al 92% su eficiencia de iniciación prácticamente se pierde aunque va a explotar al iniciarlo. A la temperatura de 80 °C, durante 12 horas su pureza baja a 95% y durante 24 horas baja a 92%. Al 30 – 35 °C se necesitan 1.7 y 5.8 años respectivamente.

El fulminato de mercurio se almacena bajo agua o bajo una mezcla de agua con alcohol especialmente donde la temperatura ambiental puede bajar bajo de 0 °C. También se transporta en condiciones húmedas, porque seco es extremadamente sensible a los estímulos mecánicos. No se debe almacenar con otros explosivos porque pequeñas cantidades de FM seco pueden detonar y causar la explosión del FM húmedo y de otros explosivos.

El fulminato de mercurio como los demás compuestos de mercurio es muy venenoso. La manipulación del FM no es muy peligrosa desde el punto de vista de su toxicidad, pero se debe evitar el contacto con la piel y la inhalación del polvo. Se recomienda que el aire dentro del espacio de trabajo con el FM no contenga más de 0.1 mg/m^3 de polvo de FM.

Cuando se carga solo, en los detonadores de tronaduras (conocidos también como detonadores comerciales o no militares), la cantidad de FM cargado define la fuerza de los detonadores.

La Tabla N° 2.9 muestra la cantidad de FM relacionada con la fuerza⁵⁾. Esta clasificación es internacional. Los detonadores N° 6 son los de uso más común.

Fuerza	FM		Cápsulas	
	g	gr	f (mm)	L (mm)
N°1	0.30	4.6	5.5	16
N°2	0.40	6.2	5.5	22
N°3	0.54	8.3	5.5	26
N°4	0.65	10.0	6	28
N°5	0.80	12.3	6	30-32
N°6	1.00	15.4	6	35
N°7	1.50	23.1	6	40-45
N°8	2.00	30.9	6-7	50-55
N°9	2.50	38.6		
N°10	3.00	46.3		

Tabla N° 2.9. Fuerzas de detonadores con FM

El fulminato de mercurio es la primera materia explosiva usada en la fabricación de los iniciadores y detonadores. Se usa puro o como mezcla con clorato de potasio, nitrato de bario, trisulfuro de antimonio u otros. En el estado seco y puro, en iniciadores es bastante estable. En consideración a su reactividad con las mayorías de los metales, en los iniciadores el fulminato de mercurio se carga dentro de copas hechas de cobre, barnizadas o niqueladas previamente, para evitar su contacto con el cobre. Se usa en la fabricación de iniciadores y detonadores para explosivos militares, industriales y deportivos, solo y también como ingrediente en varias formulaciones sensibles a

la percusión y a la llama. En EEUU hoy día el uso de FM está prohibido para productos militares debido a su inestabilidad.

Además de puro, el FM fue usado como mezcla, primero con pólvora negra (en los detonadores comerciales y militares) y después con nitrato de potasio y con clorato de potasio. La mezcla con clorato de potasio (FM/KClO₃ 80/20 y 90/10) se usaba masivamente en vez de FM puro. Estas mezclas aunque son más higroscópicos que el FM puro, son más estables y seguras en el manipulación y carga de los detonadores, y tienen el balance de oxígeno casi positivo. También muestran un poder rompedor más fuerte que el FM puro.

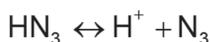
Las mezclas de FM con materiales inertes (trisulfuro de antimonio) y/o con combustibles arden muy rápido (deflagran no detonan) y en combinación con clorato de potasio se usan como inflamadores y primeras composiciones. Las mezclas de FM, con clorato de potasio y trisulfuro de antimonio, son mezclas bases usadas como primera para municiones de calibres pequeños y espoletas. Como aditivos se les agrega azufre, carbón, harina, tetril y otros. Las más importantes características^{1-3,5,10)} del fulminato de mercurio son:

– Peso molecular	: 284.6
– Formula empírica	: C ₂ N ₂ O ₂ Hg
– Velocidad de detonación	: 3500 m/s a 2.0 g/cm ³ : 4250 m/s a 3.0 g/cm ³ : 5000 m/s a 4.0 g/cm ³
– Punto de deflagración	: 160 – 165 °C
– Volumen específica	: 316 L/kg : 243 L/kg
– Densidad cristalina	: 4.42 g/cm ³
– Densidad aparente	: 1.22 – 1.75 g/cm ³
– Balance de oxígeno	: – 11.2%
– Contenido de nitrógeno	: 9.84%
– Calor de formación	: + 945 J/g
– Calor de explosión	: 1486 J/g
– Calor de combustión	: 3925.5 J/g
– Calor específico	: 4.6 J/g/°C
– Temperatura de detonación	: 4350 °C
– Temperatura de deflagración	: 165 °C

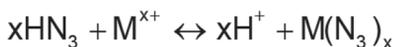
- Temperatura de iniciación : 210 °C (5 s)
: 239 °C (1 s)
: 263 °C (0.1 s)
- Energía de activación : 124.7 kJ/mol
- Sensibilidad al Impacto : 1 – 2 N m
: 2 kg, 5 cm (20 mg de muestra)
: 453.5 g, 10.16 cm (30 mg de muestra)
- Sensibilidad al Roce : 4.2 N
- Higroscopicidad : 0.02% a 30 °C y 90% RH
- Test a 100 °C : detona después 16 horas
- Test a 75 °C : pierde 0.18% / 48 horas
- Test al vacío a 100 °C : explota
- Trauzl test : 51% de TNT; 110 cm³
- Poder rompedor : 27.3 – 59% de TNT

2.5.3.2 Azida de Plomo

La azida de plomo, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ es una sal de Pb^{++} y ácido hidrazóico, HN_3 . El ácido hidrazóico (o ácido azothídrico) es un líquido muy volátil, muy tóxico y explosivo, con punto de ebullición de 37 °C. Es un ácido débil ($\text{pK } 2.8 \cdot 10^{-5}$) y por sus características, similar a los ácidos de halógenos (HCl, HBr). Es soluble en agua y la solución acuosa del ácido hidrazóico es poco ácida debido a la disociación dando los protones y azido aniones³.



Con los metales reacciona dando hidrógeno y sales metálicas llamadas azidas, altamente explosivas. Con los metales pesados tales como el plomo, el bario, la plata y otros proporciona sales insolubles en agua, muy explosivas que se usan como explosivos primarios. La formación de sales (M = metal, x = valencia de metal) se muestra en la siguiente ecuación:



Entre las sales metálicas del ácido hidrazóico, la sal de plomo(II) o azida de plomo, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, es la más conocida de uso común como explosivo primario debido a la rapidez con la que hace la transición de combustión a detonación.

La azida de plomo es un compuesto químico esencialmente covalente¹⁸⁾. La molécula de azida de plomo existe como un híbrido de dos estructuras resonantes como se muestra en la Figura N° 2.12.

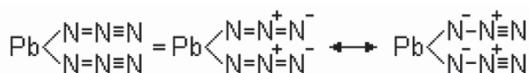
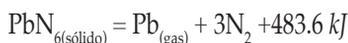


Figura N° 2.12. Estructuras resonantes de azida de plomo

La descomposición química de azida de plomo se desarrolla según la siguiente ecuación:



El átomo de plomo tiene cuatro electrones en sus orbitales de valencia, dos son del orbital (6s) y dos son del orbital (6p). Conforme a esto, en la mayoría de los compuestos el plomo es bivalente usando los dos electrones (6p) para formar enlaces. Los orbitales (p) son orientadas en el espacio a lo largo de (x), (y) y (z) ejes, como se muestra en la Figura N° 2.13.

Como el grupo azida (N_3^-) tiene una configuración casi lineal (con ángulo de eje -N-N-N de 177.9 grados) se puede suponer que azida de plomo tiene una estructura de cuña con ángulo del eje N-N-N-Pb-N-N-N de 90 grados donde el punto de inflexión es el átomo de plomo¹⁸⁾.

La azida de plomo es un compuesto cristalino²⁻⁵⁾ de color blanco con contenido de nitrógeno 28.86% y peso molecular 291.26. Existe en dos modificaciones alotrópicas, la ortorrómbica o α -modificación y la monoclinica o β modificación. Cristalográficamente, la modificación estable es la α -forma. Anteriormente, la β -forma se consideraba como la forma más sensible al roce e impacto, y fue identificada

como la causa de varios accidentes ocurridos durante la fabricación y la manipulación. Pero ahora se sabe que β -forma no es la más sensible y si la α -forma cristaliza como cristales alargados, puede detonar espontáneamente. Los nuevos conocimientos sobre su fabricación permiten la fabricación de azida de plomo ausente de β -forma. Sin embargo la azida de plomo pura es un compuesto peligroso y ahora es sólo utilizado para fines militares^{2-5,10}.

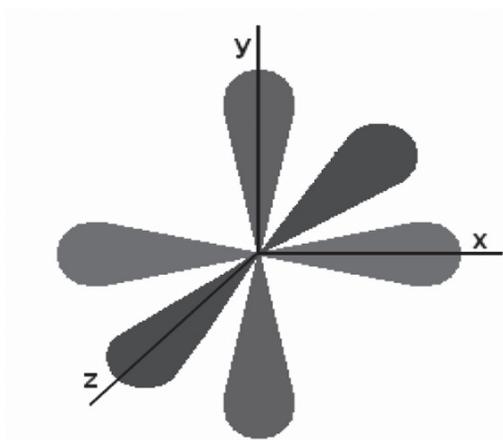


Figura N° 2.13. Configuración de orbitales (p).

La sal pura es muy sensible al roce y al impacto y puede detonar por si sola, seca y también cuando se guarda bajo el agua. Es muy sensible a la propagación de la iniciación, no tiene la presión muerta y no tiene carga mínima para detonación, incluso puede detonar una cantidad muy mínima (una molécula). No es suficientemente sensible a la llama y a la chispa eléctrica, y para mejorar su sensibilidad, a veces, se mezcla con estífnato de plomo. Una modificación de la azida de plomo conocida como azida de plomo dextrinada se usa masivamente para la fabricación de los detonadores para la minería y para iniciadores de distintos tipos.

La azida de plomo es soluble en ácido acético y casi insoluble en éter, acetona, alcohol, amoniaco y solventes orgánicos. En el agua su solubilidad es 0.02% a 18 °C y 0.09% a 70 °C. Es soluble en monoetanolamina y en soluciones de acetato de sodio, acetato de amonio, nitrato de sodio o nitrato de amonio. Se puede recrystalizar de al-

gunas soluciones mencionadas. El proceso de recristalización no es muy seguro dado que la azida de plomo puede explotar durante la recristalización. Por lo tanto la azida de plomo no se recristaliza durante el proceso de fabricación.

La azida de plomo no se considera como materia tóxica, pero se debe evitar la inhalación de polvo, porque puede causar dolor en cabeza y dilatación de venas y arterias

La azida de plomo experimenta reacciones de oxidación y reducción, parecido al ácido hidrazóico. En el aire, se descompone parcialmente formando ácido hidrazóico, nitrógeno y amoniaco. La descomposición es acelerada con la presencia de dióxido de carbono en el aire. En agua hirviendo se descompone a ácido hidrazóico.

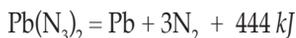
La azida de plomo se descompone completamente en una solución de ácido nítrico o acético y nitrito de sodio dando productos solubles en el agua y esta reacción se usa para la destrucción del producto rechazado y para neutralizar los riles.

En estado seco puede reaccionar con el cobre y el latón dando azida de cobre(II), $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, un producto muy sensible al impacto y al roce. Por lo tanto, la azida de plomo se usa en dispositivos de aluminio o zinc.

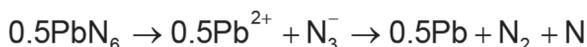
La luz afecta al azida de plomo cambiando su color superficial a amarillo. El cambio del color no ocurre dentro de la masa de cristales porque la superficie cambiada protege el resto del producto.

La azida de plomo es más efectiva en detonación que el fulminato de mercurio. Su temperatura de iniciación es más alta y no se descompone durante el almacenamiento a temperaturas medias y altas. Su desventaja es la sensibilidad reducida a la llama y a la chispa cuando esta prensado en los detonadores. Se usa principalmente para generar la onda de choque inicial, y luego la detonación de los explosivos secundarios en los iniciadores militares. Se usa en combinación con tetril o PETN; la azida de plomo explota por impacto, la detonación "acepta" tetril o PETN, y lo transmite al búster o a la carga explosiva principal.

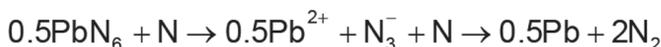
La descomposición explosiva de la azida de plomo se realiza según la siguiente reacción siguiente.



La reacción es exotérmica y el calor liberado puede iniciar las moléculas vecinas. La reacción se realiza en dos fases. La primera fase es una reacción de descomposición endotérmica consumiendo 213 kJ de energía.



Durante esta reacción un átomo de nitrógeno escape del N_3^- anión y luego reacciona con otro N_3^- anión dando dos moléculas de nitrógeno.



Esta reacción es exotérmica produciendo 657 kJ de energía. La diferencia de energía de estas dos reacciones, es suficiente para iniciar otras dos reacciones de descomposición llevando a cabo una reacción en cadena y totalidad de la azida de plomo explota. Así se puede entender la facilidad de detonación de la azida de plomo. También esta claro que la mínima cantidad de azida de plomo (hasta un cristal o molécula) puede detonar y así provocar una explosión masiva. La energía liberada junto con los gases calentados a alta temperatura, forman una onda de choque capaz de iniciar los explosivos secundarios.

Es conocido que la descomposición de la azida de plomo (y también de otras azidas de metales pesados) se desarrolla en forma explosiva. Las reacciones químicas de este tipo, son causadas por los efectos térmicos y mecánicos. El proceso de descomposición se puede dividir en dos fases. En la primera fase, la reacción se desarrolla en estado sólido y es acompañada con aparición de las deformaciones internas. Los productos intermedios no pasan en la fase gaseosa. La segunda fase contempla la fragmentación mecánica y postcombustión en la fase gaseosa.

Una característica muy importante de la azida de plomo pura, es que relacionada con su estabilidad, sensibilidad, manipulación y fabricación, esta la posibilidad de experimentar una auto-detonación espontánea sin ningún estímulo externo o con un estímulo de muy baja energía (un toque muy suave)

Ya hemos mencionado que la estructura de la azida de plomo es lineal con un punto de inflexión en el átomo de plomo (modelo de cuña). Durante la formación y el crecimiento de los cristales, estas cuñas¹⁸⁾ se pegan entre sí en forma paralela como se muestra en la Figura N° 2.16.

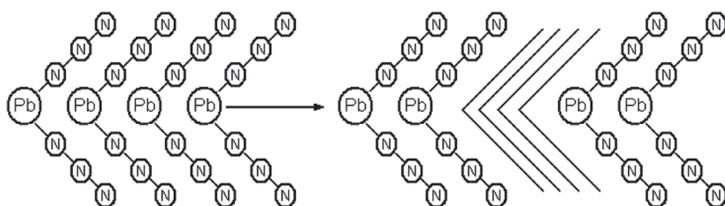


Figura N° 2.14. Estructura cristalina de la azida de plomo

La estructura en forma de cuña, no se encuentra en un estado energético mínimo, las interacciones mutuas de los orbitales atómicos y las cargas eléctricas pueden ser la causa de las fuerzas intermoleculares repelentes dentro de los cristales ya formados. Las fuerzas repelentes aumentan con el crecimiento de los cristales y el aumento de la masa de los monocristales¹⁸⁾.

Las tensiones mecánicas externas hacen que se separen las moléculas dentro de los cristales. Pero debido a la estructura molecular (de cuña) y a la disposición rígida de la malla cristalina, puede producirse el rompimiento de los enlaces débiles Pb-N_3 con liberación de una gran cantidad de energía y la formación de N_2 , una molécula muy estable y un átomo N el cual, como hemos visto anteriormente, puede iniciar la descomposición de otras moléculas de azida de plomo.

Esta hipótesis de que la energía de tensión de la malla cristalina aumenta la sensibilidad de la azida de plomo y que las detonaciones espontáneas son causadas por la liberación de la excesiva energía de tensión de la malla cristalina, fue confirmada varias veces. En muchas ocasiones $\alpha\text{-PbN}_6$ en la fase de crecimiento de los cristales,

ha sido detonada por una manipulación muy suave. El monocristal puede crecer hasta una magnitud crítica. Esto ocurre en condiciones especiales de cristalización de una solución subsaturada, sin ningún movimiento (agitación) durante un largo periodo de tiempo, evitando la posibilidad de que aparezcan nuevos núcleos de cristalización. Pasando la magnitud crítica se pueden crear algunos defectos en los cristales, los cuales se vuelven cristales anisotrópicos y supersensibles a los estímulos exteriores y a la tensión interior.

En la Figura N° 2.15 se muestra resumen gráfico de los resultados de la detonación espontánea de la azida de plomo y de los factores relacionados; el tamaño de cristal y tasa de crecimiento¹⁹.

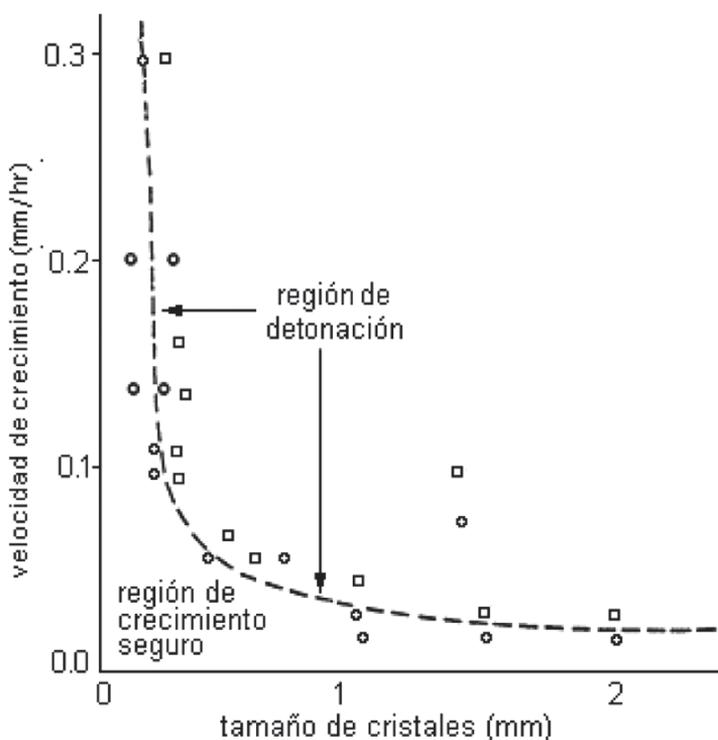


Figura N° 2.15. Detonación espontánea de la azida de plomo

De la posición de curva, se ve que los cristales mayores deberían crecer menos lento, y viceversa, para disminuir la probabilidad de autodetonación.

Durante la fabricación y la manipulación de la azida de plomo se han registrado tres causas principales de autodetonación¹⁸⁾.

1. **La autodetonación de los cristales** de tamaño sobre 500 μm en una solución madre, durante el crecimiento lento de los cristales de azida de plomo. Este caso, se puede reproducir en el laboratorio, y es seguro que sucede como consecuencia de las fuertes tensiones interiores en los cristales, por que no se aplicó ningún estímulo exterior
2. **La autodetonación de los detonadores** cargados con grandes cristales de azida de plomo pura. Este caso se puede explicar por una influencia exterior, por ejemplo, deformaciones elásticas de la capsula, la recristalización de la azida de plomo, la diferencia de la temperatura entre la cápsula y la masa de cristales, y otros, causando la rotura de los cristales críticos y la detonación.
3. **La autodetonación de las incrustaciones** depositadas (pegadas) a las paredes del equipamiento de fabricación de la azida de plomo. En este caso, los cristales pegados crecen de una manera no favorable por falta de mezclado. Este tipo de autodetonación ocurre con todos los tipos, incluyendo azida de plomo dextrinada.

Nunca se registró un caso de autodetonación con azida de plomo muy pura ni tampoco con cristales muy pequeños.

Para el uso militar, hoy día se utilizan los siguientes tipos de azida de plomo¹⁰⁾:

- DLA Azida de plomo dextrinada
- SLA Service Lead Azide
- CLA Azida de plomo coloidal
- PVALA Azida de plomo con alcohol polivinilo
- RD 1333 Azida de plomo especial
- DCLA Azida de plomo coloidal dextrinada

En la Tabla N° 2.10 se muestran las características de estos seis tipos de azida de plomo.

Características	DLA	SLA	CLA	PVALA	RD-1333	CDLA
Color	ao	b	b	ao	-	-
Pb(N ₃) ₂ (%)	92.7	98.1	99.9	96.0	98.7	95.3
Plomo total (%)	69.3	71.5	71.6	71.6	71.1	69.9
ptp (μm)	24.5	55.0	3.4	19.0	34.5	1.7
pV (g/cm^3)	1.8	-	0.8	-	-	-
d (103.425 kPa)	3.4	3.31	-	3.8	-	-
test de arena	13.8	-	15.0	-	-	-
T _{enc} (5 s a °C)	340	350	344	340	345	-
SI (Pic Ars)	4-6	2	2-3	4-5	5	3-6
cmí (mg)	90	25	-	30	25	-
ev a 120 °C (mL)	0.46	-	-	0.44	0.43	-
e a 100 °C (%)	0.34	0.08	-	0.13	0.3	-
H (%)	1.18	0.07	0.02	0.03	-	-

ptp: promedio de tamaño de partículas; cmí: carga mínima de iniciación; ev: estabilidad al vacío; e: estabilidad; H: higroscopicidad; ao: amarillo oscuro; b: blanco

Tabla N° 2.10. Características de varios tipos de azida de plomo

DLA, Azida de plomo dextrinada es también conocida como azida de plomo tipo I. La dextrina es usada como coloide de protección, para evitar la formación de cristales largos y para el control de forma de los cristales durante la precipitación.

SLA, Service Lead Azide es azida de plomo depositada sobre el carbonato de plomo como núcleos de cristalización. Esta forma de azida de plomo se usa en Inglaterra. La manera de fabricación es confidencial. SLA prácticamente no es higroscópica y es superior de DLA en funcionamiento.

CLA, Azida de plomo coloidal es conocida como la azida de plomo tipo II. CLA es la azida de plomo pura (sin dextrina) con tamaño de partículas 3 – 4 μm . No se puede usar en detonadores que se cargan por gravedad porque no tiene fluidez. Sin embargo, es ideal para dispositivos que se cargan con productos húmedos, como suspensiones en lacas de nitrocelulosa. Se usa como sustituto para el DLA molido

PVALA es azida de plomo con polivinilalcohol como coloide de protección. Tiene la misma sensibilidad al impacto que la DLA, no es higroscópico y es muy eficiente en los detonadores. La inflamabilidad es la misma que la de SLA y mejor que la de la DLA.

RD-1333 es una forma insensible de azida de plomo. Su fabricación y algunas características son confidenciales.

CDLA Azida de plomo coloidal dextrinada es DLA con tamaño de partículas alrededor de $2 \mu m$.

A principios del Siglo XX, la azida de plomo y el estifnato de plomo fueron identificados como la única alternativa viable de sustitución del fulminato de mercurio.

La azida de plomo fue inventada por Curtius en el año 1891. Agregando una solución de acetato de plomo a una solución de azida de sodio o amonio, precipitó un sedimento blanco caracterizado como azida de plomo³⁾.

Los trabajos de F Hyronimus y L. Wöhler indicaron la azida de plomo como alternativa para el fulminato de mercurio en la fabricación de los detonadores^{21,22)}. Luego, en Alemania y en Francia se empezó la fabricación comercial de azida de plomo.

La fabricación se realizó mezclando dos soluciones, una era la solución de azida de sodio y la otra una solución de nitrato de plomo. El mezclado se realizaba dosificando la solución de azida de sodio en una solución de acetato o nitrato de plomo a una temperatura elevada ($40 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$), agitandolo siempre. Durante la dosificación, el producto precipita con tamaños de cristales muy diferentes. Este método de fabricación no ha cambiado en lo sustancial hasta hoy día.

La azida de plomo fabricada durante ese tiempo era muy sensible a los estímulos físicos (roce, impacto y chispa eléctrica) y por ello, ocurrieron muchos accidentes durante su fabricación y aplicación, los que limitaron o casi impidieron su uso masivo. El producto cristalizaba en forma de cristales largos, con agujas y superficies planas que pueden quebrarse e iniciarse durante la fabricación y manipulación.

En la década del treinta, A. G. Lowndes²²⁾ experimentó con la producción de azida de plomo usando dextrina y gelatina (con una solución al 5%) como medio para la ejecución de la precipitación. Los cristales obtenidos eran pequeños y no experimentaban quebraduras. Luego, se iniciaron muchas investigaciones para superar los inconvenientes mencionados anteriormente, precipitando azida de plomo en presencia de adulterantes tales como cola fría sintética, gelatina, polivinilalcohol (PVA) o dextrina²⁴⁻²⁸⁾. Así los autores mencionan que la azida de plomo precipitada en presencia de estos adulterantes es mucho más estable, cristaliza en forma de cristales aglomerados y se puede usar en la fabricación de detonadores con más seguridad. Como resultado de las investigaciones, se encontró para la dextrina una aplicación masiva en la fabricación de azida de plomo para lo cual se desarrollaron varios métodos de fabricación incluyendo procesos continuos.

Aunque la azida de plomo tiene una velocidad de detonación ligeramente menor, es menos rompedora y tiene menos potencia explosiva, siendo un primario marcadamente mejor que el fulminato de mercurio. Es superior en estabilidad y no es afectada por un almacenamiento prolongado. Cambiando el uso de fulminato de mercurio por azida de plomo en los detonadores usados en la minería y en las municiones de guerra³⁾.

En la producción de explosivos primarios (azida de plomo, estifnato plomo y bario, fulminato mercurio y otros), ciertas características físicas tales como la distribución del tamaño de las partículas, la forma, la densidad, la fluidez, etc. son muy importantes. Estas características están relacionadas con la aplicación del producto. Para su uso como explosivos primarios y como integrante en mezclas de iniciación, los productos deben tener alta densidad, buena fluidez y ausencia de partículas finas (polvo). Algunos intentos se han hecho para obtener estas características deseables, especialmente para la azida de plomo y el estifnato de plomo.

Ya hemos mencionado que los primeros intentos en ese campo fue la precipitación de azida de plomo en presencia de algunos adulterantes como cola fría sintética, gelatina o dextrina, con el propósito de obtener un producto cristalino sin superficies planas y sin partículas finas. Estos aditivos cambian la cristalización normal de la azida de

plomo y el estífnato de plomo. Es conocido, que la azida de plomo cristalina de alta pureza, es muy potente y una eficaz iniciadora para explosivos secundarios. Por otra parte, la azida de plomo cristalina es muy peligrosa debido a la iniciación indeseable, y por lo tanto su aplicación muy limitada y requería de muchas precauciones y prudencia. Para superar la manipulación peligrosa de azida de plomo cristalina se empezó a usar la dextrina en el proceso de precipitación, para obtener los cristales sin superficies definidas y sin puntas, con un tamaño de partículas más uniforme.

El producto, azida de plomo dextrinada era mucho más estable a los estímulos físicos (roce, fricción chispa eléctrica) y desde esa época empezó su producción y aplicación masiva. La dextrina ha sido y es todavía el adulterante más utilizado en la producción masiva de azida de plomo. Sin embargo, la dextrina, aunque da un producto estable tiene algunas desventajas, una cantidad apreciable (hasta 5%) se mantiene en la azida de plomo disminuyendo su poder de iniciación, la dextrina es susceptible al ataque de las bacterias por lo que se deteriora fácilmente, y es muy higroscópica. Además, la dextrina, como es producto de la descomposición del almidón, posee algunas variaciones en su composición dependiendo de la calidad y fuente del almidón y también, del proceso de descomposición, por ello es bastante difícil mantener la calidad de la dextrina constante entre los diferentes lotes de producción. Lo mismo vale para la goma arábica y la gelatina.

Para superar las desventajas de la dextrina y similares adulterantes, algunos intentos se han hecho utilizando polímeros sintéticos fabricados bajo condiciones reproducibles. Estos polímeros sintéticos, garantizan una calidad muy uniforme entre los diferentes lotes. El alcohol polivinílico, el polietilenglicol y los productos de condensación amina-aldehído (hasta el 2%) se han utilizado, como aditivos de modificación de los cristales en la producción de la azida de plomo²³⁾. Estos aditivos, actúan como modificadores de los cristales por su absorción en las superficies planas durante el proceso de precipitación. Los autores mencionan que todos los inconvenientes de la azida de plomo dextrinada han sido superados utilizando alcohol polivinílico como adulterante.

La carboximetilcelulosa también fue usada como modificador de los cristales en la precipitación de la azida de plomo, el estífnato

de plomo y el estifnato de bario y tiene un efecto completamente diferente²⁸). La carboximetilcelulosa existe en forma de sal de sodio soluble en agua. Inicialmente, los iones de metales pesados (Pb^{++} o Ba^{++}) forman sales metálicas insolubles de carboximetilcelulosa en la solución donde se precipitan los explosivos primarios. Estas sales sirven como núcleos (semillas) sobre la que los explosivos primarios pueden precipitar dando los gránulos compactos. Las sales de metales pesados de carboximetilcelulosa son uniformemente dispersas en todos los gránulos. Además de la carboximetilcelulosa, algunas otras sales insolubles se usan como núcleos de precipitación de la azida de plomo. Una variación militar de azida de plomo conocida como "Service Leed Azide, SLA" se usa en Inglaterra y usa carbonato de plomo como núcleos de cristalización¹⁰).

Un efecto totalmente diferente tienen los aditivos fabricados por procesos de copolimerización, con los grupos amonios cuaternarios incorporados en su estructura²⁸). Varios copolímeros catiónicos de acrilamida que poseen grupos amonios cuaternarios, generalmente como cloruros, se utilizaban para la producción de las mezclas de iniciación basadas en azida de plomo. Durante la cristalización, la azida de plomo cristaliza con el compuesto auxiliar (3,5-dinitrobenzoato de plomo, 2,4-dinitroresorcinato de plomo e otro), formando cristales mixtos, que son completamente diferentes de los cristales de los ingredientes particulares. Además, otros aditivos sintéticos, también tienen influencia en el proceso de precipitación de los diferentes cristales^{29 31}).

Es evidente, que hay tres grupos principales de aditivos utilizados comúnmente para el control y la forma de crecimiento de cristales de los explosivos primarios. El primer grupo consta de adulterantes (modificadores de los cristales o aditivos de control de crecimiento de los cristales) que no participan en las reacciones, pero cambian la estructura cristalina de los productos. Estos aditivos son incorporados dentro de los cristales y también en sus superficies cambiando la cristalinidad original. La dextrina, la goma arábiga, el alcohol polivinílico, el polietilenglicol, y otros adulterantes pertenecen a este grupo.

El segundo grupo consta de aditivos que inicialmente participan en la reacción química dando cristales muy finos que sirven como centros (núcleos) de cristalización. La carboximetilcelulosa y el carbonato de sodio pertenecen a este grupo. Finalmente el tercer grupo consiste de copolímeros con grupos aniónicos o catiónicos incorporados en la estructura, siendo su función fijar los iones disponibles de la solución, y así dirigir la formación de los cristales.

Estos aditivos, y algunos otros más, se pueden considerar como impurezas incorporadas a los cristales durante el proceso de crecimiento y su efecto al crecimiento de los cristales es muy complicado de analizar. Lo más importantes características^{1-3,10)} de la azida de plomo son:

– Peso molecular	: 291.3
– Velocidad de detonación	: 4500 m/s (d = 3.8 g/cm ³) : 5300 m/s (d = 4.6 g/cm ³)
– Temperatura de explosión	: ~ 320 – 360 °C : 275 °C (LA dextrinada)
– Poder rompedor	: 95% de fulminato de mercurio : 37% de diazodinitrofenol
– Volumen específico	: 308 L/kg
– Presión de explosión	: 94,930 kg/cm ²
– Punto de fusión	: 245 – 250 °C con descomposición
– Densidad cristalina	: 4.8 g/cm ³ (α forma) : 4.93 g/cm ³ (β forma)
– Densidad aparente	: 0.8 g/cm ³ : 1.3 – 2.0 g/cm ³ (LA dextrinada)
– Balance de oxígeno	: – 5.5%
– Contenido de nitrógeno	: 28.85%
– Calor de formación	: + 1660 kJ/kg
– Calor de explosión	: 1540 kJ/kg
– Calor de combustión	: 2636 kJ/kg
– Energía de activación	: 41.8 – 46 kJ/moles
– Temperatura de detonación	: 3720 °C
– Sensibilidad al Impacto	: 2.5 – 6 N m
– Sensibilidad al Roce	: 0.1 – 1 N
– Trauzl test	: 40% de TNT; 110 cm ³ /10 g

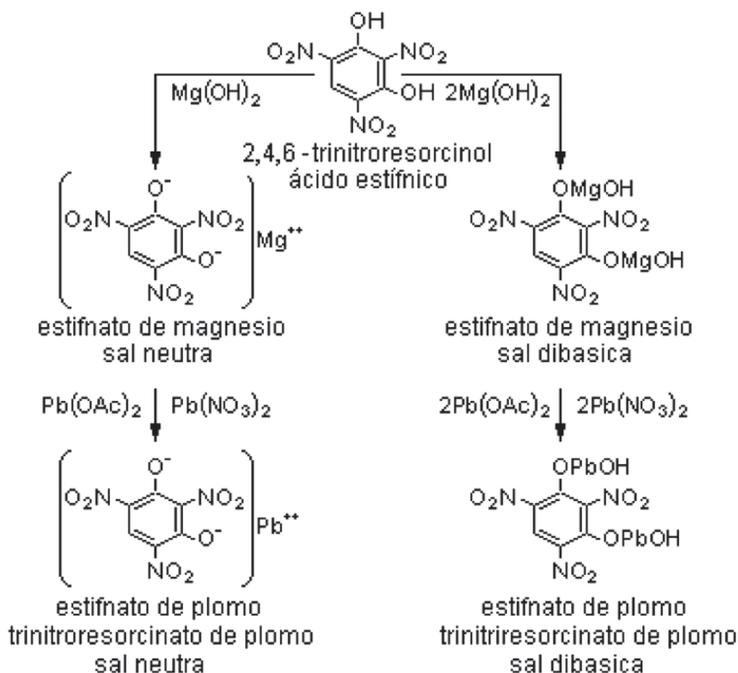
2.5.3.3 Trinitroresorcinato de Plomo (Estifnato de Plomo)

El trinitroresorcinato de plomo es una sal de trinitroresorcina (ácido estífnico) y plomo. Entre las varias combinaciones posibles de plomo(II) y ácido estífnico, la sal neutra y la sal básica tienen importancia como explosivos.

La descomposición explosiva de trinitroresorcinato de plomo, como sal neutra, mono hidratada, se realiza según la reacción siguiente.



En la Esquema N° 2.3 se muestra la formación de las sales neutra y básica, donde la más importante por su aplicación como primario y como compuesto de iniciación y encendido, es la sal neutra.



Esquema N° 2.3. Formación del estifnato de plomo, sal neutra y básica

El trinitroresorcinato de plomo (sal básica) fue inventado¹²⁾ en el año 1874 mientras que la sal neutra fue inventada²⁾ en el año 1914.

Al contrario de la azida de plomo y el fulminato de mercurio, el estifnato de plomo es un compuesto exotérmico³⁾. La sal neutra cristaliza con una molécula de agua de cristalización y calentando 15 horas a 115 °C pierde el agua de cristalización. El trinitroresorcinato de plomo prácticamente no es soluble en el agua (0.04 g en 100 mL) y tampoco en la mayoría de los solventes orgánicos, si es soluble en ácido nítrico y ligeramente soluble en alcohol y en una solución acuosa de acetato amónico. No es higroscópico. Se considera como un compuesto muy estable a las temperaturas elevadas. A los 50 °C no cambia su peso después de 300 días, como tampoco a la de 70 °C después 150 días y a la de 90 °C después 50 días. La descomposición de estifnato de plomo empieza rápidamente a los 100 °C y a temperaturas más altas deflagra. En el aire saturado con humedad absorbe un máximo 0.05% de humedad. En estado seco o húmedo no reacciona con los metales.

Es resistente al efecto del dióxido de carbono en el aire húmedo^{2,3)}. En contacto con otros explosivos y oxidantes no muestra ninguna reacción química. El estifnato de plomo es muy estable en las mezclas con el ácido pícrico, la azida de plomo, el nitrato de amonio, el nitrato de bario, el tetraceno, el trisulfuro de antimonio, el hexógeno, el tetril, el TNT y el PETN.

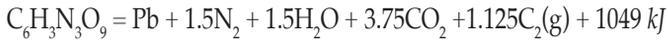
Comparando la sal neutra con la sal básica se puede ver que la sal básica tiene un mejor balance de oxígeno que la sal neutra, pero la sal neutra tiene un mejor balance energético y libera más gases durante la detonación. Esta anomalía se puede explicar sabiendo que la sal básica tiene un grupo $Pb(OH)$ en su estructura. El oxígeno de este grupo es muy fuerte enlacado y el grupo entero es lastre para calor y gases liberadas.

Es muy sensible a la llama y a la chispa cuando esta seco, pero en estado húmedo su sensibilidad disminuye, así que se puede transportar con un 30% de humedad. Se ha comprobado que la causa de numerosos accidentes debido a la ignición durante el secado, el vertido, el traslado, la agitación, etc., fueron provocados por una descarga de electricidad estática acumulada.

Cuando se expone a la llama o a un fuerte golpe, explota con un gran estampido. Su velocidad de detonación depende de su densidad; 4900 m/s a 2.6 g/cm³ y 5200 m/s a 2.9 g/cm³. Es menos sensible al

impacto y al roce que el fulminato de mercurio y la azida de plomo pero es más sensible al calor.

La descomposición explosiva del estifnato de plomo se desarrolla según la siguiente reacción:



Su fuerza es débil y no puede iniciar la detonación del TNT ni tampoco la del tetрил, pero provoca la detonación del PETN cuando esta suelto. También puede iniciar la dinamita 40%. Estas limitaciones han reducido su aplicación y nunca se usa puro, así para el empleo civil y militar el estifnato de plomo se usa en mezclas para iniciación (formulaciones tipo sinoxid, con tetraceno), y de ese modo, mejora la sensibilidad de la azida de plomo a la chispa y a la llama y para proteger la azida de plomo del afecto del dióxido de carbono (del aire). También, se usa en iniciadores eléctricos (gotas), debido a que su punto de iniciación es bajo y también para lograr un tiempo de iniciación rápido (detonadores sísmicos).

El trinitroresorcinato de plomo se sintetiza por medio de una reacción de metátesis, y se fabrica a partir de dos soluciones acuosas: nitrato o acetato de plomo y estifnato de magnesio o sodio. Se puede fabricar en batch (en reactores de acero inoxidable con agitador mecánico) y en forma continua (en columna de vidrio, con agitación por medio de aire).

En la primera fase de producción, se preparan dos soluciones por separado, una es la solución de plomo y la otra es la solución de estifnato. En la segunda fase de la producción, estas dos soluciones se mezclan agregando una a la otra, bajo condiciones específicas (temperatura, pH, régimen de agitación). El producto precipita como cristales o aglomerados anaranjados debido a su solubilidad muy baja en el agua madre. La forma y el tamaño de los cristales dependen de las condiciones de reacción, y se pueden modificar usando algunos aditivos tales como alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa u otros. Después de la precipitación, el producto se filtra, lava con agua y alcohol y se seca a temperatura ambiente.

Las más importantes características¹⁻³⁾ del trinitroresorcinato de plomo se muestran a continuación.

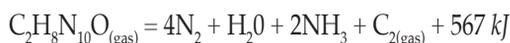
- Peso molecular : 468.3 (monohidratado)
: 450.3 (anhídrido)
- Velocidad de detonación. : 2100–5200 *m/s*, dependiendo de la densidad
- Punto de deflagración : ~ 260 °C
- Volumen específico : 407 *L/kg*
: 386 *L/kg*
- Densidad cristalina : 3.0 *g/cm³*
- Densidad aparente : 1.3 – 1.6 *g/cm³*
- Balance de oxígeno : – 22.2%
- Poder rompedor : 50% de TNT
- Energía de activación : 315.4 *kJ/mol*
- Contenido de nitrógeno : 8.97%1
- Calor de formación : – 1826 *kJ/kg* (a presión constante)
: – 1786 *kJ/kg* (a volumen constante)
- Calor de explosión : 1549 *kJ/kg*
: 1916 *kJ/kg*
- Calor de combustión : 5234 *J/g*
: 4648 *J/g* (a volumen constante)
- Temperatura de deton. : 2700 °C
- Sensibilidad al impacto : 2.5 – 5 *N m*; 1.5 *N m*
- Sensibilidad al roce : 0.8 *N*
- Sensibilidad a la chispa : 0.000 *J*
- Higroscopicidad : pierde 0.02% a 30 °C y 90% RH
- Trauzl test : 42% de TNT; 130 *cm³* / 10 *g*

2.5.3.4 Tetraceno

El tetraceno existe como cristales pequeños, de color amarillo claro, en forma de agujillas, las cuales son insolubles en agua y en la mayoría de los solventes orgánicos^{2,3}. El tetraceno es un compuesto básico y se disuelve en ácido clorhídrico concentrado. Hasta 75 °C es estable, tanto seco como húmedo. Sobre 100 °C empieza descomponerse. No ataca los metales ni tampoco otros explosivos. Con agua hirviendo se hidroliza desprendiendo nitrógeno y con hidróxido de sodio se descompone.

El tetraceno suelto detona fácilmente por encendido, pero prensado detona en forma mucho más débil. Prensado con 200 *kg/cm²* queda muerto y no puede detonar por encendido. Prensado puede detonar con la onda de choque de otro explosivo.

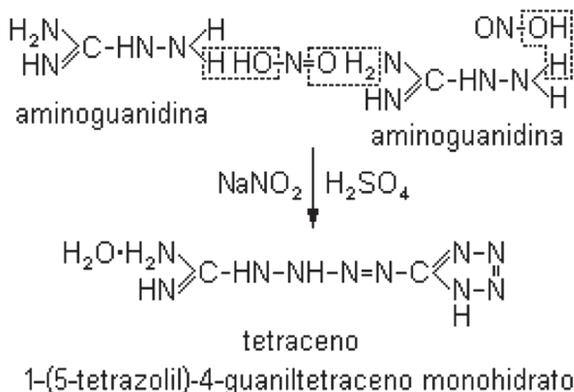
La descomposición explosiva del tetraceno se desarrolla según la siguiente reacción:



En contacto con una llama el tetraceno produce una explosión ligera y mucho humo negro, que es característico en los explosivos con alto contenido de nitrógeno. Tiene una temperatura de inflamación bastante baja. Por la facilidad con que se inflama, por el alto calor de explosión y por el gran volumen de productos gaseosos tiene alguna importancia como explosivo. Por otra parte, la dificultad con que pasa de la combustión a la detonación lo hace poco adecuado para su uso en los detonadores. En estado suelto puede provocar la detonación del PETN, pero no la de otros explosivos menos sensibles

Su aplicación está limitada solamente a la producción de varias mezclas de iniciación y especialmente en mezclas tipo sinoxid. En estas mezclas el tetraceno participa en un 2 – 5%, aumentando la sensibilidad. En las mezclas se puede pensar a más altas presiones.

El tetraceno se sintetiza por reacción de diazotación, y se fabrica a partir del nitrito de sodio y la aminoguanidina (como sulfato), en solución acuosa con ayuda de ácido sulfúrico o acético. La formación de tetraceno se muestra en la Esquema N° 2.4.



Esquema N° 2.4. Formación del tetraceno

A la solución de nitrito de sodio en agua, se le agrega lentamente una solución de sulfato de aminoguanidina y ácido acético. La temperatura de reacción se mantiene en 40 °C y el producto precipita. Se decanta del agua madre, se lava con agua, se filtra y lava nuevamente con alcohol, luego se seca a temperatura ambiente. Precipita en forma de los cristales blancos pequeños. Las más importantes características¹⁻³⁾ del tetraceno son:

- Peso molecular : 188.2
- Poder rompedor : 58% de TNT
- Punto de deflagración : ~ 140 °C
- Densidad cristalina : 1.7 g/cm³
- Densidad aparente : 0.45 g/cm³
- Balance de oxígeno : – 59.5%
- Contenido de nitrógeno : 74.43%
- Calor de formación : + 1005 kJ/kg
- Calor de explosión : 2755 J/g
- Volumen específico : 1190 L/g
- Sensibilidad al impacto : 1.4 N m
- Trauzl test : 155 cm³ / 10 g; 53% de TNT
- Sensibilidad a la chispa : 0.01 J
- Test a 75 °C : pierde 0.5% / 48 horas
- Higroscopicidad : 0.77% a 30 °C y 90% RH

2.5.3.5 Diazodinitrofenol

El diazodinitrofenol cristaliza en forma de cristales pequeños o en forma de granos. Su color depende del proceso de fabricación y puede variar desde el amarillo claro hasta el oscuro^{2,3)}. Se descompone sin fundirse a 177 °C. En el agua es prácticamente insoluble (0.08%). Es ligeramente soluble en alcohol, metanol y kerosén. Es soluble en ácido clorhídrico concentrado, ácido acético, acetona, nitrobenzono, anilina, nitroglicerina y piridina. Se descompone en una solución diluida de hidróxido de sodio (0.5%) característica que se usa para su destrucción en riles. Es estable en temperaturas de hasta 50 °C.

El diazodinitrofenol se almacena en envases y ambientes oscuros debido a su descomposición por efecto de la luz.

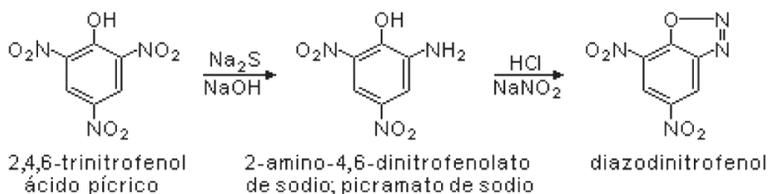
La descomposición explosiva del diazodinitrofenol se desarrolla según la siguiente reacción química.



La mayoría de sus productos de detonación son gaseosos lo que junto con una temperatura de explosión muy alta (3700 °C) y una alta cantidad de calor que libera hace del diazodinitrofenol un explosivo primario muy fuerte, más fuerte que los primarios, que contienen metales en su composición. Un gramo de diazodinitrofenol prensado con 240 kg/cm^2 en una capsula de cobre da un aumento de volumen de 25 mL cuando detona en Trauzl chico. Bajo de las mismas condiciones el fulminato de mercurio da 8 mL y la azida de plomo da 7 mL .

A pesar de su fuerza como primario, el diazodinitrofenol no encontró un uso masivo en la práctica. Debido a su bajo peso específico se debe prensar a una alta presión en los detonadores y para lograr ello se necesita que la capsula sea muy firme. Otra desventaja es que puede tener la presión muerta cuando no se inicia con llama (mecha se seguridad). En los detonadores comunes y en los sistemas de iniciación se puede prensar hasta 9140 kg/cm^2 sin perder su sensibilidad.

El diazodinitrofenol se sintetiza mediante una reacción de diazotación, a partir de picramato de sodio, nitrito de sodio y ácido clorhídrico, en una solución acuosa. A la suspensión de picramato de sodio en agua se le agrega la solución de nitrito de sodio, de un golpe, a la temperatura de 30 °C. Después se dosifica el ácido clorhídrico lentamente cuando el producto precipita. El producto precipitado se decanta del agua madre, se filtra y se lava con agua. Para propósitos especiales, como por ejemplo para detonadores electrónicos, al efectuar cambios en las condiciones de ejecución del proceso, se puede obtener un producto muy fino (5 μm , flash diazo). En ese caso, el producto es muy sensible y después de lavado con agua, se deshidrata utilizando el alcohol absoluto. El producto no se seca y se usa con un 20 – 30% de humedad proveniente del alcohol. En la Esquema N° 2.5 se muestra la formación del diazodinitrofenol.



Esquema N° 2.5. Formación del diazodinitrofenol

Lo más importantes características¹⁻³⁾ de diazodinitrofenol se muestran a continuación.

- Peso molecular : 210.1
- Velocidad de detonación : 6600 m/s, $d = 1.5 \text{ g/cm}^3$
- Volumen específica : 876 L/kg
- Punto de deflagración : 180 °C
- Densidad cristalina : 1.63 g/cm³
- Densidad aparente : 0.28 – 0.80 g/cm³
- Balance de oxígeno : – 60.9%
- Contenido de nitrógeno : 26.67%
- Calor de combustión : 9384 J/g
- Calor de formación : – 1527 kJ/kg
- Calor de explosión : 720.5 kJ/mol
- Sensibilidad al Impacto : 1.5 N m
- Temperatura de det. : 3700 °C
- Poder rompedor : 95 – 99% de TNT, 200% de MF (test de arena)
- Sensibilidad a la chispa : 0.012 J
- Test a 100 ° C : pierde 2.1% / 48 horas
- Higroscopicidad : 0.04% a 30 °C y 90% de HR
- Trauzl test : 326 cm³ / 10 g

2.5.4 Fabricación de Azida de Plomo y Estifnato de Plomo

La fabricación de los explosivos primarios (sales de metales pesados. en la mayoría de los casos, de plomo) mediante reacción de precipitación (metátesis), es basada en la reacción acuosa entre dos soluciones^{2,3)}. Una solución es la de una sal de plomo soluble en el agua (nitrato o acetato), y la otra es la de azida de sodio (para fabricar la azida de plomo), la solución de estifnato de sodio o magnesio (para fabricar el estifnato de plomo), u otra con la parte aniónica de los primarios.

La fabricación se puede realizar en forma batch (discontinua) o en forma continua. En la primera fase del proceso de fabricación, se preparan las soluciones por separado siendo esta fase común para ambos tipos de fabricación (discontinua o continua).

La solución de plomo se prepara para varias cargas y tiene una concentración de alrededor de un mol de sal de plomo en un litro de agua.

La solución de azida de sodio (para azida de plomo) tiene una concentración de 0.6 – 0.8 moles por un litro de agua.

La solución de estifnato de sodio o magnesio (para estifnato de plomo) tiene la concentración de 0.45 – 0.55 moles por litro de agua.

Otras soluciones con parte de molécula aniónica (para fabricar otros primarios) tienen la concentración parecida.

Algunos aditivos para controlar el crecimiento y la forma de los cristales se usan en cantidades de 0.1 – 0.55% basados en el peso del producto final y se agregan en la solución de azida de sodio o estifnato de sodio o magnesio.

Fabricación en Batch

La fabricación en batch de azida de plomo se realiza en equipos compuestos de dos estanques para las soluciones, un reactor, una bomba para dosificar la solución de azida y un filtro de vacío^{2,3}. Los equipos se muestran en la Figura N° 2.16.

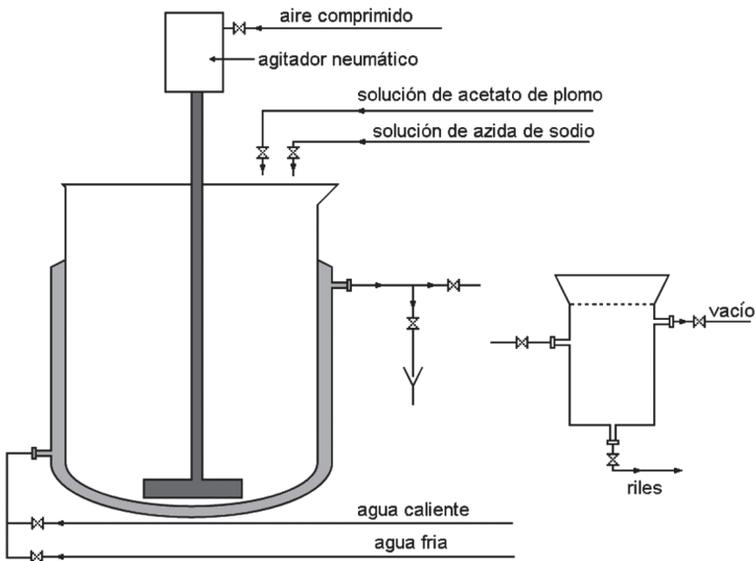


Figura N° 2.16. Fabricación de azida de plomo en forma batch

En el reactor se agrega una cantidad de solución de acetato de plomo, la agitación se pone en marcha y el reactor se calienta haciendo circular agua caliente a través de una camisa o manto para calentar. Cuando se alcanzan los 60 °C, se inicia con la dosificación de la solución de azida de sodio. La dosificación se realiza en dos fases. En la primera fase, al comienzo de la reacción, una parte de la solución se dosifica más rápido, y el producto comienza a precipitar como un sedimento coloidal, después de la dosificación de una octava parte de la solución de azida de sodio. La solución madre se vuelve turbia y el producto procede a precipitar durante la dosificación más rápida.

Cuando se consigue cierta cantidad de precipitado coloidal, la dosificación de solución de azida de sodio se detiene y la reacción continúa sólo por agitación. Durante la agitación prolongada el sedimento coloidal se convierte en microcristalino y el agua madre vuelve a ser transparente. Este sedimento se llama "primer precipitado".

La cantidad de cristales (peso y "numero") en el "primer precipitado" es importante y principalmente determinan su tamaño final. Mientras más cristales ("números") se obtienen en el "primer precipitado", cristales más pequeños se lograrán en el producto final, y viceversa. La cantidad de cristales en el "primer precipitado" correspondiente al tamaño de partícula deseado en el producto final, sólo se puede determinar experimentalmente.

Para el producto final con tamaño de partículas en el rango de 80-180 μm , la cantidad correspondiente de "primer precipitado", se obtiene después de la dosificación de un cuarto de solución de azida de sodio con la dosificación de 18 mL/min (6 gotas por segundo).

Cuando se alcanza la cantidad óptima del "primer precipitado" o cuando se cambia el precipitado coloidal a microcristalino, se procede con la segunda fase de dosificación de la solución de azida de sodio a una velocidad más lenta (9 mL/min , o 3 gotas por segundo) y el proceso de crecimiento de los cristales comienza. El nuevo producto comienza a precipitar sobre los cristales del "primer precipitado" como semillas de cristalización.

Es muy importante mantener la cantidad de cristales ("numero" de los cristales) durante el proceso entero de crecimiento de cristales

como era en el “primer precipitado.” Para lograr eso, la segunda fase de dosificación tiene que ser ejecutada a tal velocidad que la solución madre se mantenga transparente durante la adición el resto de la solución de azida de sodio. Esto significa que no aparezcan nuevos cristales y que el nuevo precipitado se adhiera a los núcleos del “primer precipitado”.

Mantener las condiciones de la reacción, es posible llevar a cabo la reacción de manera que la totalidad del precipitado nuevo se adhiera al “primer precipitado”. En ese caso, el producto final tendrá una estructura cristalina, sin partículas finas. El promedio de tamaño de las partículas depende entonces de la cantidad nucleada en el “primer precipitado”.

Sin embargo, la forma de los cristales no es favorable. La mayoría de los cristales tienen forma aproximadamente rómbica, con filos, superficies planas, y espigas, lo que los hace muy sensibles a los estímulos externos. La forma de los cristales se puede mejorar usando aditivos para su crecimiento controlado. Entre los aditivos usados para este propósito los más conocidos son la dextrina, la PVA, la carboximetilcelulosa, la gelatina, la goma arábica y los polímeros sintéticos²¹⁻²⁸). Estos aditivos intervienen en la fase de crecimiento de los cristales, modificando la cristalización normal, que en la mayoría de los casos, tiene como consecuencia una mejor sensibilidad del producto final.

Fabricación continua

La fabricación de la azida de plomo en forma continua, se realiza de manera parecida a la descrita anteriormente. Las soluciones son casi las mismas y se preparan por separado para varias horas de trabajo. En la Figura N° 2.17 se muestra el equipamiento correspondiente.

El elemento principal del equipamiento es la columna de precipitación, hecha de vidrio. Al lado izquierdo se muestra la columna diseñada en el año 1931 por Josef Meissner inventor de la fabricación continua de azida de plomo²⁸).

De la misma manera (batch y continua), se pueden fabricar además de la azida de plomo otros primarios tales como azida de plata, esti-

fnato de plomo y de bario, picramato de plomo, picrato de plomo y otras sales.

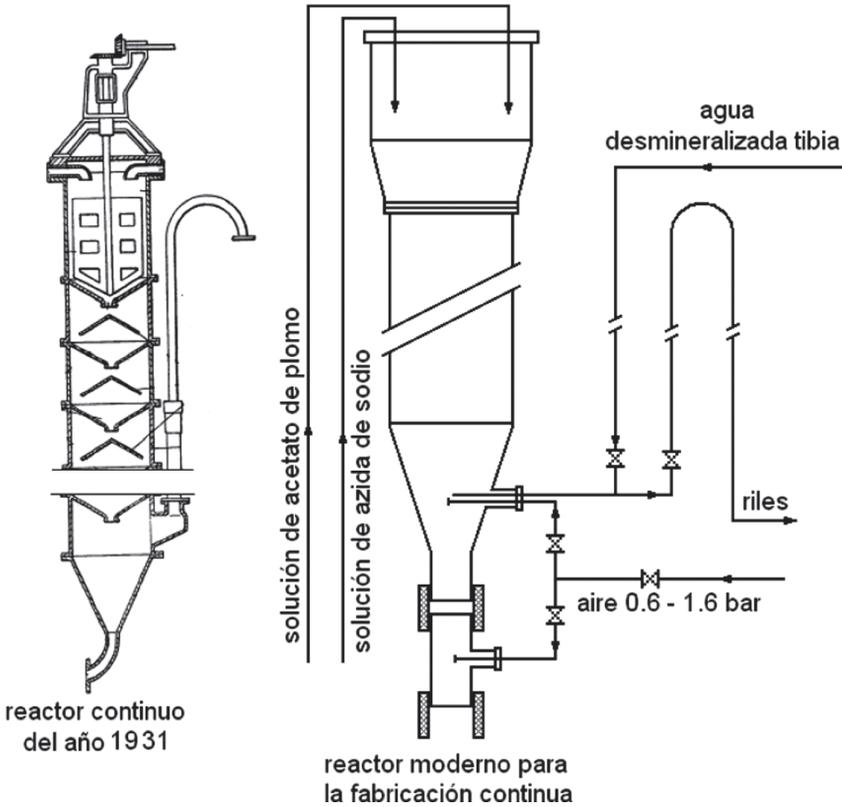


Figura N° 2.17. Equipos para la fabricación continua

También se pueden fabricar algunas mezclas de primarios tales como la de azida de plomo con estífnato de plomo, o picramato de plomo o con algunas sales más inertes para disminuir la sensibilidad de la azida de plomo.

Una interesante mezcla obtenida por reacción química de metátesis es una mezcla homogénea de azida de plomo y un componente auxiliar (polinitrobenzoatos o polinitroresorcinatos de plomo) con ayuda de polielectrolito catiónico que influye en la fase de crecimiento de los cristales. En la mezcla obtenida, el contenido de azida de plomo es de 65 – 85%. La reacción de precipitación

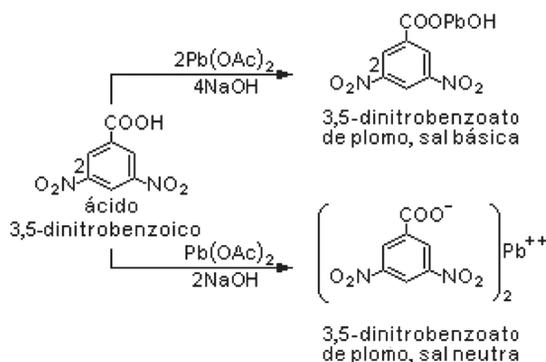
se realiza de la manera descrita anteriormente. Se usan dos soluciones. Una solución es de acetato de plomo y la otra es de azida de sodio y polinitrobenzoato o polinitroresorcinato de sodio³⁰). En esta solución se agrega polielectrolito catiónico en una cantidad de alrededor de 0.1% en base al producto final. La segunda fase contempla la precipitación, en la cual, durante la dosificación, la mezcla explosiva empieza a cristalizar como aglomerados mixtos, no transparentes y casi redondos. En resumen, el polielectrolito sirve como modificador de cristalización y facilita la obtención de cristales mixtos sin superficies planas, puntas ni tampoco aristas afiladas. En este caso, los aniones reactantes (azida anión y polinitrobenzoato o polinitroresorcinato anion) y copolímero, mediante sus grupos amonio cuaternarios, forman un aducto principal, con aniones incorporados en la estructura del polímero. Luego, la reacción con Pb^{++} se lleva a cabo y las partículas mixtas participan. Como consecuencia, las moléculas del componente auxiliar son distribuidas uniformemente dentro de las partículas de azida de plomo.

Entre varias sales de plomo y los polinitrocarboxibenzenos o polinitrohidroxibenzenos, 3,5-dinitrobenzoato de plomo, como sal básica, tiene algunas ventajas. En primer lugar, esta sal por si sola es un explosivo débil, muy inflamable y muy barato. El ácido 3,5-dinitrobenzoico, como un ácido univalente, puede formar dos sales diferentes de plomo(II). Una sal es básica y su formación ocurre en soluciones básicas. Otra sal es neutra y su formación ocurre en soluciones neutras o ácidas débiles^{2,3}).

Durante la precipitación, dos sales, la azida de plomo y el 3,5-dinitrobenzoato de plomo cristalizan juntos a partir de azida de sodio, 3,5-dinitrobenzoato de sodio y acetato de plomo. La reacción básica se puede presentar por la ecuación como sigue.



En la Esquema N° 2.6 se muestra esquemáticamente la formación de sal básica y la sal neutra de ácido dinitrobenzoico.



Esquema N° 2.6. Formación de 3,5-dinitrobenzoato de plomo

El producto, obtenido en forma de los cristales mixtos casi ovalados tiene las siguientes ventajas³⁰⁾:

- El producto cristaliza en forma de gránulos casi ovalados
- Alto peso volumétrico 1.3 – 1.8 g/cm³.
- Alto escurrimiento
- Baja sensibilidad al impacto y al roce
- Baja higroscopicidad
- Mejor sensibilidad a la llama
- Alto poder de iniciación
- Baja sensibilidad a la chispa eléctrica
- Posibilidad para ser usado en capsulas de cobre

Como polielectrolito de control de crecimiento de los cristales, se usa polielectrolito AS-3605, un copolímero catiónico de archilamida³⁰⁾. El copolímero es soluble en agua, con grupos amonio cuaternario como cloruros, incorporado a lo largo de la cadena principal. Su estructura básica se puede presentar en la Figura N° 2.18.

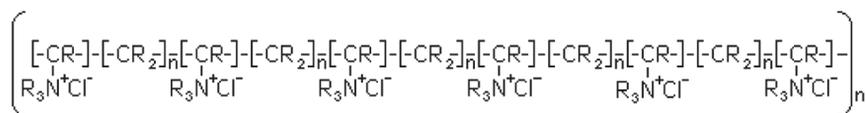


Figura N° 2.18. Estructura básica de un polímero catiónico

El tipo de polímero (catiónico o aniónico), se elige en base de composición de la mezcla. Esta mezcla, es compuesta de azida de plomo y 3,5-dinitrobenzoato de plomo. La mezcla tiene un catión común (Pb^{++}) y dos aniones diferentes (azido y 3,5-dinitrobenzoato). Para facilitar la formación de dicha mezcla, con los cristales particulares distintos de los iniciales, se deben "fijar" los aniones a lo largo de cadena del polímero, y para este propósito, se debería usar el polímero catiónico. De esta manera, la disposición de los aniones determinan la forma de cristalización de los ingredientes. Al contrario, si se usa un polímero aniónico, los cationes (en este caso cationes Pb^{++}) van a "fijarse" a lo largo de cadena. En la reacción con aniones, la disposición de Pb^{++} no va a interferir en la forma de los cristales mixtos.

En la solución acuosa, estos copolímeros se disocian a los aniones cloruros y parte del polímero que lleva los cationes amonio cuaternarios. Al inicio de la reacción, en la solución de azida de sodio y 3,5-dinitrobenzoato de sodio, estos grupos amonio cuaternario catiónicos atraen los aniones azidos y 3,5-dinitrobenzoatos, depositándolos a lo largo de la cadena del copolímero, dando una estructura compleja. La complejación basada en la atracción de las cargas opuestas entre cadenas de polímero (carga +) y aniones (carga -) ocurre. La estructura básica del complejo de polímero y aniones se muestra en la Figura N° 2.19.

Los aniones mencionados son vinculados a la cadena de copolímero y pierden su movilidad original. En medio de la reacción (en la presencia de Pb^{++} cationes), cuando ambas sales empiezan a precipitar, la disposición de los aniones a lo largo de la cadena principal dirige la forma de cristalización.

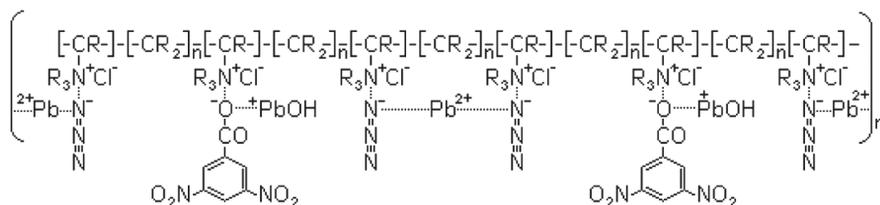


Figura N° 2.19. Estructura básica del complejo

Los cristales iniciales empiezan a aparecer, pero bajo condiciones específicas. Estos efectos no permiten que la azida de plomo y el

3,5-dinitrobenzoato de plomo cristalicen en su forma normal. Esta modificación en el proceso de cristalización cambia la estructura y la forma cristalina. Los cristales resultantes no son ideales, han perdido su cristalinidad, las superficies planas, las aristas y las puntas, por lo que se convierten en aglomerados semiesféricos y no transparentes. En dos palabras: precipitan cristales “muy malos”. Sin embargo, estos cristales “muy malos” son buenos en relación al escurrimiento, la manipulación y, especialmente, en su sensibilidad a los estímulos físicos (impacto, fricción).

2.5.5 Iniciadores Verdes

Iniciadores y detonadores verdes son dispositivos de iniciación que no contienen plomo ni tampoco otros metales pesados, los que pueden contaminar el medio ambiente y perjudicar la salud de las personas. En el mundo existen generalmente dos maneras para evitar el uso de plomo en los sistemas de iniciación; los primarios verdes y los iniciadores sin primario.

2.5.5.1 Primarios Verdes

Los dos primarios de uso más masivo en los detonadores y en los sistemas de iniciación, son la azida de plomo y el estifnato de plomo, que tienen en su estructura este metal, elemento químico muy venenoso e indeseable con el medioambiente, especialmente porque entre los productos de descomposición de estos primarios está el plomo metálico, en estado gaseoso o sólido. Para evitar la contaminación por plomo se deben terminar con el uso, en primer lugar, de la azida de plomo y el estifnato de plomo en los iniciadores, y cambiarlos por otros primarios que no contengan los metales pesados en su estructura. Entre los primarios comunes, que no contienen plomo están el tetraceno y el diazodinitrofenol, sin embargo ninguno de ellos son un sustituto adecuado para su aplicación. En todo caso, en el último tiempo, se está trabajando mucho para encontrar nuevos sustitutos tanto para la azida de plomo como para el estifnato de plomo. Muchos compuestos químicos, ricos en nitrógeno y oxígeno están en juego, pero solamente algunos tienen más importancia³⁵).

Los candidatos para substituir la azida de plomo, más importantes son:

- Azida de Plata
- 5-Nitrotetrazolato de Plata
- Nitrotetrazolato de Cobre (I)
- Ethilendinitramina de Cobre (II)
- Dinitroacetoniitrilo de Potasio

Como candidatos para substituir el estifnato de plomo, los más importantes son:

- 5-(Picrilamino)tetrazol
- 5-(Guanilamina)-(1H)-tetrazol nitrato monohidratado
- 5,5'-Hidrazo-di-(1H)-tetrazol
- 7-Hídrosi-4,6-dinitro-4,7-dihidrobzofurazanuro de potasio (KDNBF)

Estos primarios (y también algunos otros) son objeto de muchas investigaciones a lo largo del mundo con el propósito de encontrar un primario verde que posea las características de iniciación y de seguridad iguales o parecidas al azida de plomo y al estifnato de plomo. Aunque se han publicados muchos trabajos de investigación y en desarrollo, todavía no se han encontrado los sustitutos adecuados.

2.5.5.2 Iniciadores sin Primario

Después de la Segunda Guerra Mundial, empezó el desarrollo de iniciadores y detonadores sin primario, tanto eléctricos como no eléctricos, cargados solamente con explosivo secundario. Las metas principales fueron lograr los artefactos de iniciación con una configuración parecida o similar a los iniciadores comunes y con un funcionamiento confiable y seguro. Se desarrollaron especialmente dos tipos de iniciadores sin primario. Un tipo es en base de la transición de deflagración a detonación, (DDT y contemplan con sistemas eléctricos y no eléctricos) y otro tipo es en base de iniciación directa (solo eléctricos). En la Figura 2.20 se muestra la energía de iniciación de iniciadores sin primario.

Transición de deflagración a detonación (TDD)	Iniciación directa
Baja engría	Alta energía
~ 1 mJ	~ 100 kJ

Figura N° 2.20. Dos tipos de iniciación sin primario

Estos tipos de iniciadores no tienen ninguna desventaja pero si muchas ventajas tales como:

- Detonadores contruidos solo por explosivos secundarios
- Se pueden usar en sistema eléctrico y/o no eléctrico
- Mejor seguridad de trabajo en la fase de fabricación
- Mejor seguridad de trabajo en la explotación
- Preferible por usuarios
- Su precisión es igual a la de los iniciadores con primario
- Su confiabilidad es igual a la de los iniciadores con primario

Transición de deflagración a detonación

La transición de deflagración a detonación, es el proceso donde una combustión subsónica (deflagración o llama) se convierte en una combustión supersónica (detonación).

Después de que una deflagración es creada, es posible aumentar su velocidad luego de lo cual sucede la transición a detonación. Bajo determinadas circunstancias, una llama puede acelerar hasta altas velocidades (más de 1000 *m/s*) y de repente convertirse en una detonación en lugar de una deflagración.

La configuración de iniciador con DDT contempla una mezcla suficientemente sensible y de muy rápida reacción química, prensada de tal forma que permite la aceleración de la llama. La mezcla se encuentra dentro de una estrecha capsula de acero con obstáculos a lo largo de la propagación que permite una alta velocidad de llama y alta razón de volumen de expansión. En la Figura N° 2.21 se muestra configuración del dispositivo para DDT. El proceso DDT se puede dividir en cuatro fases.

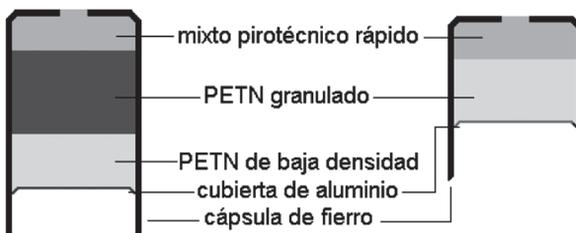


Figura N° 2.21. La configuración del dispositivo DDT

La primera fase. El proceso comienza con el primer impulso que genera la llama e inicia la deflagración. Una fuente de baja energía (por ejemplo una chispa) inicia el fenómeno. La energía liberada al inicio del fenómeno se usa para la aceleración del proceso, pero también una parte de energía se gasta al entorno. Si la energía liberada supera las pérdidas, la llama inicial seguirá desarrollándose y acelerándose.

La segunda fase. La aceleración la llama hasta la turbulencia provoca un aumento en la velocidad de liberación de la energía. La formación las ondas de compresión y la unión con ondas de choque comienza como consecuencia de la posible interacción del frente de llama con obstáculos sólidos, o bien con las ondas reflejadas, así como con las especies que se expanden al reaccionar.

La tercera fase. Formación y amplificación de núcleos de subexplosiones. Uno o varios núcleos de explosión se forman en pequeñas zonas de reactantes que alcanzan las condiciones críticas de ignición (este proceso se denomina “la explosión dentro de la explosión”). Las temperaturas críticas son aproximadamente entre 800 y 1200 °C. Estos centros de explosión crean pequeñas ondas explosivas que se amplifican rápidamente en la mezcla circundante.

La cuarta fase. Formación de la onda detonante. Las ondas explosivas amplificadas y el frente inicial de reacción se combinan para formar un frente de detonación supersónico y sostenible.

En la Figura 2.22 se muestra esquemáticamente el proceso de la transición de deflagración a detonación³⁶.

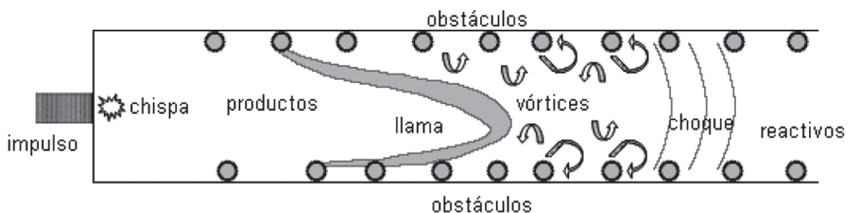


Figura 2.22. Transición de deflagración a detonación

En la Figura 2.23 se muestra gráficamente la transición de deflagración a detonación⁸.

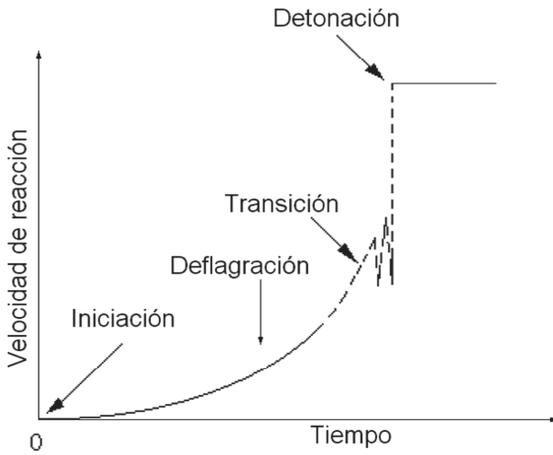


Figura 2.23. Grafico de transición de deflagración a detonación

En cualquier caso, algunos aspectos relacionados con el proceso DDT no son muy conocidos, como la forma en la que se alcanzan las condiciones críticas necesarias para la formación de las subexplosiones, o cómo se amplifican las ondas explosivas procedentes de las mismas.

Iniciación directa

Existen tres tipos de iniciadores que funcionan en iniciación directa mediante una corriente eléctrica:

- Con alambre que estalla (EBW) 500 V
- Con lamina que estalla (EFD) 2000 V
- Con placa volante (FPD) 1 V

En la Figura 2.24 se muestra configuración de dispositivo de iniciación con alambre que estalla.

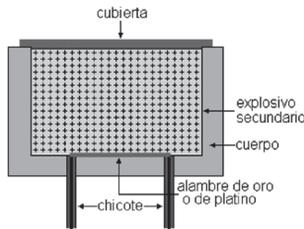


Figura N° 2.24. Esquema de dispositivo con alambre que estalla

Los iniciadores con alambre que estalla, cuentan con una fuente de corriente de alto voltaje y un filamento muy delgado de oro o de platino, como carga explosiva llevan solo explosivos secundarios (PTEN, RDX HNS) de baja densidad. Pasando la corriente de alto voltaje a través de filamento, el filamento se funde y luego vaporiza, de modo que el impacto y calor generados inician el explosivo secundario directamente, sin pasar por el estado de deflagración³⁴).

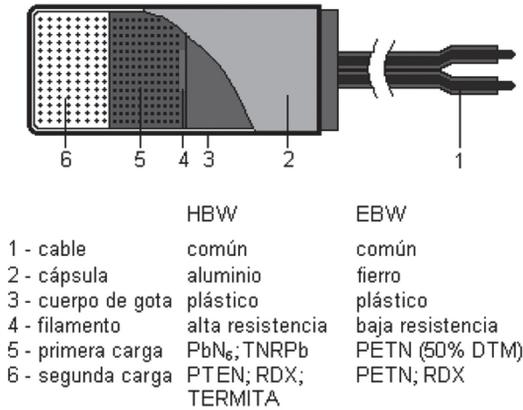


Figura N° 2.25. Diferencia de características de iniciadores comunes e iniciadores con alambre que estalla

En la Figura N° 2.25 se muestra la diferencia de las características de iniciadores comunes e iniciadores con alambre que estalla. En la figura N° 2.26 se muestra la diferencia de construcción entre los dos tipos de iniciadores.

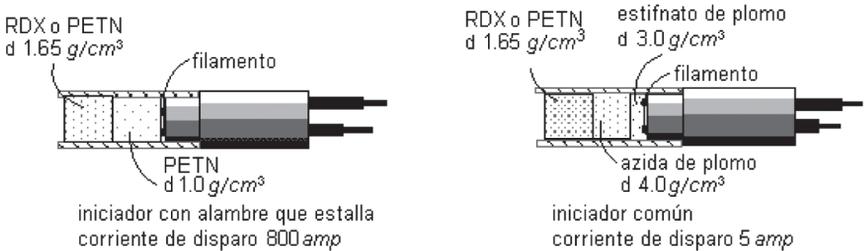


Figura N° 2.26. La diferencia de construcción entre los dos iniciadores.

El iniciador con lámina que estalla cuenta con un pellet de explosivo secundario, una lamina perforada, una lamina dieléctrica, una resistencia en forma de lámina y una lamina base. Las cuatro láminas son laminadas juntas, como una sola, la que se junta con el pellet de

explosivo secundario. Pasando el corriente, la resistencia en forma de lámina explota iniciando el pellet de explosivo secundario.

En la Figura N° 2.27 de muestra configuración y varios diseños de iniciadores con lámina que estalla³⁷⁾.

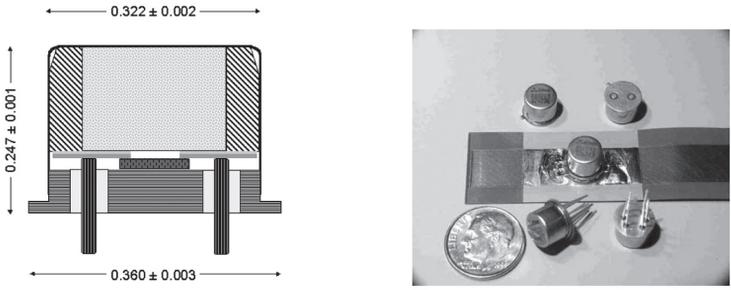


Figura N° 2.27. Configuración (izquierda) y apariencia de los iniciadores con lámina que estalla

2.6 Explosivos Secundarios

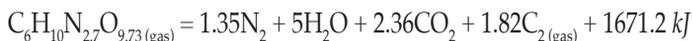
Los explosivos secundarios son explosivos con una energía de iniciación elevada y por consiguiente menos sensible al roce, impacto, llama, chispa eléctrica y otros estímulos físicos. Pueden detonar con onda de choque proviene de explosivos primarios. Son más poderosos que los explosivos primarios y se usan principalmente para demolición y destrucción.

2.6.1 Nitrocelulosa

La nitrocelulosa (NC, nitrato de celulosa) es un derivado nitrado de la celulosa de madera o del linters de algodón y su estructura se muestra en la figura siguiente²⁻¹⁰⁾.



La reacción de descomposición química de la nitrocelulosa con 13.3% de nitrógeno es como sigue¹⁸⁾:



La nitrocelulosa o nitrato de celulosa es una mezcla de nitratos obtenidos mediante la nitración de la celulosa, un polímero natural, que se encuentra en todas las plantas. La celulosa es un polímero de cadena larga, de glucopiranososa, un monosacárido con tres grupos hidroxilos libres. La cantidad de unidades de glucopiranososa o el grado de polimerización (GP) es variable. La celulosa usada para la fabricación de nitrocelulosa militar tiene GP 1000 hasta 1500. En la fabricación de la nitrocelulosa, los grupos hidróxilos se pueden esterificar con ácido nítrico usando una mezcla sulfonítrica (mezcla ácido nítrico y ácido sulfúrico).

La celulosa es un homopolisacárido (compuesto por un solo tipo de monosacárido) constituido por unidades de β -D(+)-anhidroglucosa en forma piranósica, unidas entre sí por enlaces de tipo acetático o enlace glicosídico. La celulosa puede ser descrita como un polímero lineal donde las unidades se enlazan entre sí usando el C₁ de una unidad y el C₄ de la otra, dando origen a un polímero lineal.

En la formación de la molécula de celulosa ocurren reacciones sucesivas entre grupos hidroxilos de C₁, con grupos hidroxilos de C₄, con eliminación de una molécula de agua por cada enlace formado. En la molécula de celulosa, por cada unidad de glucosa contiene tres grupos hidroxilos libres en los átomos de carbono 2, 3 y 6 respectivamente. En esta molécula existen dos grupos terminales que difieren entre sí, uno grupo es reductor (C₁) debido al enlace hemiacetal intramolecular y el otro (C₄) no es reductor.

La celulosa existe en forma de hilos (microfibrillas) de estructura micelar y está compuesta de números cristaliticos en forma de barras, orientados a lo largo de las microfibrillas. Las fibras de celulosa están constituidas de regiones cristalinas (altamente ordenadas) y de regiones amorfas (desordenadas). Estas regiones no poseen fronteras bien definidas, y probablemente, existen regiones con una orientación intermedia. En las regiones cristalinas las cadenas de celulosa se ordenan en forma de microcristalitos y cristaliticos que forman las micelas.

En la región cristalina, la fibra tiene una mayor resistencia a la tracción, al alargamiento y a la solvatación (absorción de solvente), mientras que en la región amorfa tiene una mayor flexibilidad y una mejor absorción de solventes. Los reactivos químicos reaccionan penetrando en las regiones amorfas más fácilmente que en las regiones cristalinas¹⁶. En la Figura N° 2.28 se muestra la estructura de celulosa.

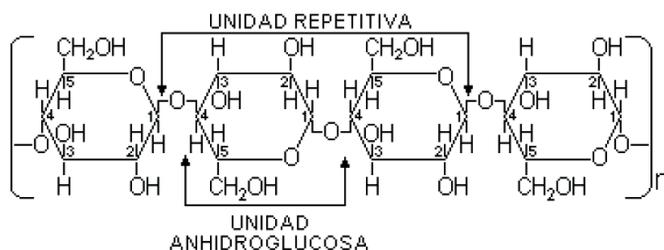
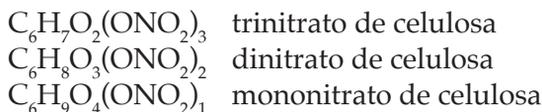


Figura N° 2.28. Estructura de celulosa

La celulosa casi pura se encuentra en las resinas de algunas plantas, en el algodón y en algunos papeles de filtración. Se fabrica por medio del tratamiento del algodón con ácidos o bases diluidas y luego lavando con abundante agua. Hoy día, dos tipos de celulosa se usan mayoritariamente para la fabricación de nitrocelulosa. Un tipo es el línters de algodón, y otro tipo es la celulosa de madera (árboles perennifolios, caducifolios y coníferas). El algodón y la leña experimentan varios procesos químicos y físicos para obtener la celulosa apta para la nitración.

La reacción de nitración de la celulosa contempla el cambio del hidrógeno (de tres grupos hidroxilos contenidos en anhidroglucosa) por nitro grupos (de ácido nítrico).

Una formula molecular representativa de producto nitrado puede ser $C_6H_7O_2(OH)_x(ONO_2)_y$, donde $(x) + (y) = 3$. Según este, el mononitrato ($x = 2$; $y = 1$) tiene el contenido de nitrógeno 6.76%, el dinitrato ($x = 1$; $y = 2$) tiene el contenido de nitrógeno 11.11% y el trinitrato ($x = 0$; $y = 3$) tiene el contenido de nitrógeno 14.14%. En continuación se muestran las formulas moleculares de este tres nitrocelulosas.



En la practica se pueden obtener productos con cualquier contenido de nitrógeno (hasta 14.14%) por medio de cambios en la composición del ácido nitrante, y también, cambiando la relación celulosa/ácido, el tiempo, y/o la temperatura de nitración.

En la nitrocelulosa con menos de 14.14% de nitrógeno, los grupos nitro son distribuidas al azar a lo largo de la cadena polimérica así que los valores (x) y (y) presentan el promedio del cadena entera. El contenido de nitrógeno determina las características químicas y físicas de cada nitrocelulosa en particular. Cinco tipos de nitrocelulosa conocidos están relacionados con su contenido de nitrógeno^{2,7,10}.

La piroxilina o colodión es la nitrocelulosa de 8 a 12.3% de nitrógeno, de color amarillo opaco. La densidad es 1.653 g/cm^3 , temperatura de fusión (con descomposición) es de más de $135 \text{ }^\circ\text{C}$, el calor de formación es -903.7 kJ/mol y el calor de explosión es 4.85 kJ/g (para 12% de nitrógeno). Es soluble en alcohol, acetona y ácido acético glacial, de donde precipita agregando el agua.

Cuando una capa de la solución se evapora, queda una película delgada sin color. La piroxilina es muy inflamable. Se descompone por efecto de la luz. Para la fabricación de celuloide se usa la piroxilina de 11.0–11.2% de nitrógeno, mientras para la fabricación de dinamita (explosivos de voladura) se usa el producto con 11.5–12.0% de nitrógeno. Para el propósito militar se usa la piroxilina con $12.20 \pm 0.10\%$ de nitrógeno.

La pirocelulosa es nitrocelulosa con $12.6 \pm 0.10\%$ de nitrógeno. Es insoluble en agua y éter, pero muy soluble en una solución éter/alcohol (2/1), acetona, acetato de etilo, acetato de metilo, oxido de propileno. Es soluble en nitroacetato de etilo y alcohol. La pirocelulosa se usa como propelente y como ingrediente de propelentes.

El Algodón de pólvora (guncotton) es nitrocelulosa con 13.35–13.45% de nitrógeno y es el producto con el más alto contenido de nitrógeno obtenido por la nitración mediante mezcla sulfonítrica. La densidad máxima es 1.656 g/cm^3 y el punto de fusión (con descomposición) es de más de $135 \text{ }^\circ\text{C}$. El calor de formación es 836.8 kJ/mol y el calor de detonación es 4.85 kJ/g , para agua líquida y 4.27 kJ/g para agua gaseosa (para NC con 13.35% de nitrógeno). El algodón pólvora es

insoluble en agua y éter, muy poco soluble en alcohol y algo más en la mezcla éter/alcohol (2/1). Es soluble en acetona, acetato de etilo y otros solventes orgánicos. Se usa como propelente y como iniciador para detonadores eléctricos.

La nitrocelulosa de alto contenido de nitrógeno es nitrocelulosa con 13.75 a 14.14% de nitrógeno. La densidad máxima es 1.656 g/cm^3 , su calor de formación es 799.1 kJ/mol y el de detonación es 4.8 kJ/g (con 14.14% de nitrógeno). Es insoluble en agua, éter, alcohol isopropílico y n-propil alcohol, muy poco soluble en alcohol etílico, alcohol metílico y mezcla de éter/alcohol (2/1). Por otra parte es soluble en acetato de metilo, nitrometano, nitropropano, acetona, acetato de etilo, oxido de propileno y acetato de amilo. Esta nitrocelulosa se usa para la preparación de propelentes de mejores características balísticas que las del algodón de pólvora, aunque es más cara.

La nitrocelulosa mixta es una mezcla formada por un 60–65% de algodón de pólvora (13.4% de nitrógeno); con un 25–40% de pirocelulosa (12.6% de nitrógeno). El algodón pólvora reúne las mejores características balísticas de la nitrocelulosa mixta, pero es muy poco soluble en la mezcla de éter/alcohol (2/1), mientras que la nitrocelulosa mixta es soluble en dicha mezcla de solvente. Esta característica facilita el uso de nitrocelulosa mixta en la fabricación de propelentes de base simple. Dos calidades de nitrocelulosa se usan normalmente en la producción del propelente de base simple; una con $13.15 \pm 0.05\%$ de nitrógeno y otra con $13.25 \pm 0.05\%$ de nitrógeno.

La nitrocelulosa seca es muy sensible a impacto, roce, calor y chispa por lo que casi nunca se manipula como producto seco. La sensibilidad al impacto para todos los tipos de nitrocelulosa es aproximadamente 8 cm y significa que la sensibilidad esta el nivel del fulminato de mercurio o la azida de plomo, o 4.6 veces más sensible que el TNT. Así, es muy sensible al impacto de balas mostrando 100% de iniciación.

Aunque las temperaturas de iniciación (ensayo de 5 segundos) no son tan bajas ($170\text{--}230 \text{ }^\circ\text{C}$), una descomposición rápida de la nitrocelulosa ocurre a temperaturas mayores a $100 \text{ }^\circ\text{C}$. La nitrocelulosa puede detonar húmeda (con 40% de agua) cuando esta en un contenedor de fierro, por medio de dinamita. La detonación se facilita cuando el

agua está congelada. Bajo las mismas condiciones puede detonar y cuando está húmeda de alcohol (35%).

El poder rompedor (violencia, brisance) de la nitrocelulosa (según el test de arena) es parecido al del TNT, pero menos que el del tetril, y se incrementa a mayor contenido de nitrógeno. La velocidad de detonación del algodón pólvora (densidad 1.2 g/cm^3) es $7,300 \text{ m/s}$, mayor que la del TNT. Los propelentes hechos de nitrocelulosa pueden detonar o arder y su poder rompedor es también alto. El Trauzl test del algodón pólvora (13.2 a 13.4% de nitrógeno) es 136 a 147% de valor de TNT y el test del mortero balístico es 118% del valor de TNT.

La pureza de la nitrocelulosa es importante para su aplicación. Los sulfatos de celulosa son inestables al calor y humedad, y los propelentes fabricados a partir de nitrocelulosa contaminada con sulfatos son por consiguiente menos estables y se deterioran más rápido. Los nitratos de nitrocelulosa oxidada sufren un efecto similar.

Los ensayos de estabilidad química muestran que la nitrocelulosa de alta pureza es mucho menos estable que la mayoría de los explosivos secundarios militares. El ensayo de estabilidad en el vacío, indica que la estabilidad de la nitrocelulosa disminuye con el aumento del contenido de nitrógeno. Hay evidencias que la nitrocelulosa experimenta una descomposición lenta a temperatura ambiente. La velocidad de descomposición aumenta 3.71 veces para cada 10 grados de aumento en la temperatura. La presencia de humedad acelera este efecto, mientras la presencia de ácidos lo hace más rápido aún. La presencia de materias alcalinas tiene el mismo efecto que los ácidos, pero más acentuado.

La nitrocelulosa es un producto higroscópico. Por ejemplo, la pirocelulosa absorbe un 3% de humedad a los $30 \text{ }^\circ\text{C}$ y 90% de HR. Bajo de las mismas condiciones, la nitrocelulosa mixta (con 13.15% de N_2) absorbe 2.5% de humedad, el algodón de pólvora (con 13.45% de N_2) absorbe 2% de humedad y la nitrocelulosa de alto contenido de nitrógeno (con 14% de N_2) absorbe 1% de humedad.

La solubilidad de los diferentes tipos de nitrocelulosa tiene un rol muy importante en su aplicación en el campo militar y también en el civil. Los propelentes sin humo (de base simple, doble y triple),

tienen la nitrocelulosa como su ingrediente principal. También se usa en varias mezclas explosivas como aglutinante energético. En el campo civil, la nitrocelulosa se usa como materia prima para la producción de dinamita, barnices y lacas para pinturas, películas, y etc. En la Tabla N° 2.11 se muestran varios tipos de nitrocelulosa de uso militar.

En el campo de los explosivos y propelentes, la nitración de celulosa es una reacción química importante y se realiza en varias fases. La primera fase de nitración es la penetración de ácido nítrico en la estructura compleja de nitrocelulosa.

Tipo		N, (%)
Grado A	Pirocelulosa	
Tipo I		12.6±0.10
Tipo II		12.6±0.15
Grado B	Algodón pólvora	13.35 min.
Grado C	Nitrocelulosa mixta	
Tipo I		13.15±0.05
Tipo II		13.25±0.05
Grado D	Piroxilina	12.20±0.10
Grado E		12.00±0.10

Tabla N° 2.11. Nitrocelulosa de uso militar

Como el estado amorfo en que queda parte de la celulosa es más reactivo que el estado cristalino, la segunda fase contempla la nitración de la parte amorfa de la nitrocelulosa. Al mismo tiempo la estructura micelar empieza destruirse. La tercera parte contempla el hinchamiento y rompimiento de la estructura micelar. El agente de nitración, como un agente de esterificación cualquiera, ataca un lado de micelas, y mientras transcurre la nitración, el punto de ataque se mueve gradualmente a lo largo de la cadena. Al principio la de nitración, las cadenas son desordenadas, pero cuando se alcanza el 12.2% de nitrógeno, se hace posible un arreglo ordenado de las cadenas y es posible que aparezcan estructuras de trinitratos. La nitración de celulosa es un proceso reversible y se puede escribir.



El valor (γ) puede estar entre 0 y 3 a lo largo del polímero. Por lo tanto, para cualquier concentración de ácido para la nitración, existe un equilibrio correspondiente, manteniendo las demás condiciones iguales (temperatura y presión). En caso de que la concentración de los ácidos de nitración (con la celulosa ya nitrada) disminuya un poco por adición de agua, el equilibrio va a moverse hacia el lado izquierdo y la nitrocelulosa ya formada, va a hidrolizarse parcialmente hasta el contenido de nitrógeno correspondiente a la nueva composición de ácidos nitrantes. Esta reacción es conocida como denitración. La velocidad de denitración es insignificante salvo en el caso de que los ácidos nitrantes se diluyan hasta muy bajas concentraciones y se enfrían al mismo tiempo. Este es el caso de cuando la nitrocelulosa mojada con los ácidos, se vierte en un gran volumen de agua. En otro caso, cuando la nitrocelulosa ácida se vierte en una pequeña cantidad de agua y dejando que la temperatura suba, va a producirse una cierta cantidad de denitración. Esto se debe tenerse en cuenta durante la ejecución del proceso de centrifugado (para separar la nitrocelulosa de los ácidos) y la nitrocelulosa mojada no se debe dejar sin lavar durante tiempos prolongados para impedir la denitración, especialmente en las capas exteriores.

El proceso de nitración de celulosa se puede realizar usando distintos sistemas para nitración⁷.

- Ácido nítrico puro
- Ácido nítrico y ácido sulfúrico (mezcla binaria)
- Ácido nítrico, ácido sulfúrico y agua, mezcla sulfonítrica (mezcla ternaria)
- Ácido nítrico y ácido fosfórico, mezcla fosfonítrica (mezcla binaria)
- Ácido nítrico y ácido acético, mezcla acetónitrica (mezcla binaria)
- Ácido nítrico, ácido sulfúrico y tetracloruro de carbono (mezcla ternaria)
- Ácido nítrico y nitrato de potasio (mezcla binaria)
- Pentóxido de nitrógeno

De todos los métodos de nitración industriales existentes en la actualidad, se emplea por razones económicas casi exclusivamente, el

de la mezcla sulfonítrica. En general, para la producción de todos los tipos de nitrocelulosa se usa una mezcla sulfonítrica con la siguiente composición:

Ácido nítrico	: 15 – 27%
Ácido sulfúrico	: 55 – 67%
Agua	: 9.5 – 20%

La composición de los ácidos nitrantes depende del tipo de celulosa a nitrar, el contenido de nitrógeno requerido en el producto final y también de las condiciones ambientales. Una temperatura ambiental alta, puede causar la denitración de la nitrocelulosa, por lo que la concentración de ácido nítrico debería ser más alta durante el verano.

La fabricación de la nitrocelulosa en el mundo se realiza por inmersión de la celulosa en la mezcla sulfonítrica, bajo de condiciones determinadas, donde el reacción de esterificación se lleva a cabo. Al terminar la reacción, la nitrocelulosa se separa de la mezcla, y se lava varias veces con agua tibia para eliminar los ácidos. Existen tres procedimientos⁷⁾ generales para la fabricación de la nitrocelulosa:

- Procedimiento en reactores de nitración
- Procedimiento Selwig (nitración en la centrífuga)
- Procedimiento Thomson (nitración en estanques de cerámica)

La nitración de la celulosa en centrífugas y en estanques de cerámica hoy día esta obsoleta. La mayoría de los procedimientos esta basada en reactores para nitración. En la Tabla N° 2.12 se muestra la composición de los ácidos nitrantes en relación con el tipo de nitrocelulosa requerida y el tipo de celulosa usada.

El proceso se ejecuta en un equipo compuesto por un reactor (o varios reactores conectados en serie) para nitración, una centrífuga (o centrífuga continua) y equipos auxiliares. La nitración se realiza en el reactor para nitración donde se cargan, por medio de una bomba, 750 – 1200 kg de mezcla sulfonítrica. Después se agrega manualmente 15 – 24 kg de celulosa, en forma lenta, en porciones, y con agitación de ácidos. La temperatura de nitración debe estar entre

10 y 40 °C, dependiendo de que tipo de nitrocelulosa se fabrica. La velocidad de agitación debe ser de alrededor de 40 rpm, con lo cual, la celulosa se moja fácilmente con los ácidos. Luego, se baja la velocidad de agitación y la reacción se prolonga 20 – 25 minutos más. Al final, se aumenta la velocidad de agitación, y la suspensión de nitrocelulosa en ácidos se vierte en la centrífuga.

Ingredientes de ácido nitrante (%)	Pirocelulosa		Algodón de pólvora		NC de alto N ₂	
	Líters algodón	Pulpa madera	Líters algodón	Pulpa madera	Líters algodón	Pulpa madera
Ácido sulfúrico	59.2	57.0	60.5	59.5	-	-
Ácido nítrico	21.5	23.5	24.5	28.5	49.0	70-85
Ácido nitrosilsulfúrico	3.5	4.4	4.0	3.0	-	-
Agua	15.8	15.1	11.0	9.0	-	-
Ácido fosfórico	-	-	-	-	49.0	-
Ácido fosfórico anh.	-	-	-	-	2.0	-
Nitrato de potasio	-	-	-	-	-	15-30

Tabla N° 2.12. Composición de los ácidos nitrantes

La filtración de la suspensión en la centrífuga se realiza bajo condiciones determinadas (tiempo de filtración y régimen de revoluciones). A continuación, la nitrocelulosa húmeda de ácidos, se transporta, por medio de agua, a recipientes (de 50 m³), donde se lava repetidas veces con agua tibia (30 – 40 °C). Con esta operación se disminuye drásticamente el contenido de ácido sulfúrico y nítrico. La suspensión de nitrocelulosa lavada se transporta al reactor (autoclave) donde la suspensión se calienta hasta 110 – 130 °C. Durante esta operación se realiza la estabilización de la nitrocelulosa.

Después de la estabilización, se realiza el tratamiento mecánico: el corte de hilos. Esta operación se realiza por medio de equipos especialmente diseñados para este propósito (refinadores) y su función es cortar los hilos de nitrocelulosa para facilitar los tratamientos posteriores. Después se hace la estabilización alcalina, en la cual la suspensión se calienta a 100 °C, con presencia de 1% de carbonato de calcio. Al final, la nitrocelulosa se filtra usando filtros continuos, donde se lava con agua.

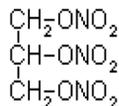
La nitrocelulosa con alto contenido de nitrógeno se fabrica a partir de algodón pólvora (13.35-13.54% de N_2) usando una mezcla de ácido nítrico, ácido acético y anhídrido acético como ácido nitrante.

La nitrocelulosa es el ingrediente principal en la producción de distintos tipos de propelentes sin humo. Tiene un uso muy amplio, tanto militar como civil. Las características¹⁻¹⁰⁾ más importantes de la nitrocelulosa se muestran a continuación:

- Velocidad de detonación : 6300 m/s; $d = 1.3 \text{ g/cm}^3$
- Volumen específico : 765 L/kg
- Punto de iniciación : $\sim 180 \text{ }^\circ\text{C}$
- Punto de fusión : 617 $^\circ\text{C}$
- Densidad cristalina : $\sim 1.67 \text{ g/cm}^3$
- Densidad aparente : 0.23 g/cm^3
- Balance de oxígeno : -28.7% (para NC con 13.3% N_2)
- Contenido de nitrógeno : 12.2 – 13.45%
- Calor de formación : -2582 kJ/kg,
- Calor de explosión : 4408 kJ/kg
- Temperatura de detonación : 3100 $^\circ\text{C}$
- Sensibilidad al Impacto : 3 N m
- Sensibilidad al Roce : 353 N (sin reacción)
- Trauzl test : $375 \text{ cm}^3 / 10 \text{ g}$
- Diámetro crítico : 20 mm

2.6.2 Nitroglicerina

La nitroglicerina (NG, 1,2,3-Trinitratopropano, trinitrato de glicerina, trinitrato de 1,2,3-propanotriol) es un compuesto orgánico obtenido a partir de glicerina y ácido nítrico²⁻¹⁰⁾. Su estructura química se muestra en la figura siguiente.



La reacción de descomposición química de nitroglicerina se muestra a continuación:



La nitroglicerina es un éster de glicerina y ácido nítrico. Como glicerina posee tres grupos hidroxilos, todos ellos son esterificados. La nitroglicerina es un líquido denso, de color blanco o amarillo pálido y de sabor dulce. La nitroglicerina pura cristaliza en cristales estables de forma rómbica bipiramidal con punto de solidificación de 13.2 °C y punto de fusión de 13.5 °C. Bajo ciertas condiciones, la nitroglicerina puede cristalizar como cristales triclínicos inestables, con punto de solidificación de 2.1 °C y punto de fusión de 2.8 °C. Los cristales inestables se transforman a la forma estable en dos semanas. La nitroglicerina tiene un punto de ebullición aparente de 145 °C, pero esta es la temperatura a la cual empieza una descomposición violenta no explosiva que puede parecer como ebullición. La ebullición verdadera se lleva a cabo a presión reducida, entre 2 *mmHg* a la temperatura de 125 °C y 50 *mmHg* a la temperatura de 180 °C.

La nitroglicerina es muy poco soluble en agua (0.172 g/L a 20 °C) así mismo el compuesto casi no es higroscópico cuando se expone a la humedad elevada. Es soluble en etanol (absoluto y desnaturado), disulfuro de carbono, tetracloruro de carbono y tricloroetileno. Con el alcohol caliente es miscible. También es miscible con éter, acetona, benceno, acetato de etilo, ácido acético glacial, tolueno, fenol, nitrobenceno, cloroformo y otros. Es buen solvente para dinitro y trinitro tolueno.

El ácido sulfúrico concentrado descompone la nitroglicerina con formación de ácido nítrico. Con una solución acuosa de hidróxido de sodio la nitroglicerina reacciona muy lentamente debido a su inmiscibilidad, pero agregando etanol, la reacción se vuelve rápida. Con agua pura, la nitroglicerina hidroliza muy lentamente. La solución acuosa de disulfuro de sodio descompone la nitroglicerina con generación de calor por lo cual esta reacción se puede utilizar para la destrucción de desechos.

Para el uso militar existen dos calidades de nitroglicerina. La tipo I, obtenida a partir de glicerina y la tipo II obtenida a partir de glicerina polimerizada parcialmente. Sus características son muy parecidas⁷⁾.

La nitroglicerina es un compuesto muy sensible aunque es muy puro. El ensayo de fricción con péndulo balístico y ensayo del impacto indican una sensibilidad muy alta. Según el ensayo de impacto conforme a Picatinny Arsenal test, la nitroglicerina es más sensible que el fulminato de mercurio. El ensayo de impacto depende de las superficies de impacto, la calidad de las superficies y de la aeración de la nitroglicerina. Una mayor superficie de contacto otorga mayor sensibilidad, y cualquier irregularidad de las superficies aumenta la sensibilidad obtenida. La detonación se atribuye a la iniciación termal proveniente de las burbujas de gases comprimidas y esta compresión será mayor entre las superficies irregulares.

La sensibilidad de la nitroglicerina aumenta con el incremento de la temperatura y el producto congelado es mucho menos sensible que líquido. Lo más sensible es la mezcla de los cristales con el líquido. Muchos accidentes han ocurrido cuando la dinamita congelada empieza a fundirse. Generalmente, una gran cantidad de nitroglicerina líquida no confinada, se inflama difícilmente aplicando llama o calor, y la facilidad para encenderse aumenta cuando la forma o capa de líquido es más delgada. Pero puede explotar en vez de inflamarse cuando una gran cantidad de nitroglicerina se somete a un calentamiento localizado y repentino.

Comparando con otros explosivos, el ensayo de temperatura de explosión (5 segundos test, 222 °C) no indica la sensibilidad observada a la iniciación por calor. A 50-60 °C, la nitroglicerina líquida no explota ni tampoco arde aplicando una chispa eléctrica de 13 kV y 8 mF proveniente de un condensador. No existen datos disponibles sobre la sensibilidad de nitroglicerina a la iniciación con explosivos primarios. Pero, el hecho que la dinamita 40 se inicia con estífnato de plomo, indica un alto grado de sensibilidad porque el estífnato de plomo no puede iniciar el PETN prensado, un explosivo muy sensible a la iniciación^{7,10}.

La nitroglicerina pura es muy sensible y no se puede transportar de manera común. La mezcla con acetona (30%) es relativamente insensible, así se puede transportar en camiones o tren, pero detona con detonador N° 8. La regeneración de la nitroglicerina de su mezcla con acetona se realiza agregando agua o evaporando la acetona con una corriente de aire. Además de la acetona, se pueden usar otros sol-

ventes orgánicos como por ejemplo acetato de etilo. Otra manera de transporte y manipulación de nitroglicerina es preparar una emulsión con agua (13%), estabilizada con metilcelulosa. Esta emulsión no detona con detonador N° 8.

La velocidad de detonación de la nitroglicerina depende de la forma de iniciación. Cuando se inicia en manera correcta, la velocidad de detonación es 7700 m/s para el producto de 1.60 g/cm^3 de densidad, pero cuando se inicia incorrectamente, la velocidad de detonación puede ser 1500 hasta 2000 m/s . Usando el ácido pícrico o el tetril como búster, la velocidad de detonación sube a 9150 y 9100 m/s . Los ensayos de compresión de bloque de plomo y ensayo en arena indican que el poder rompedor de nitroglicerina es 115 y 120% del TNT. La expansión en el bloque de plomo (Trauzl) es mayor que los demás explosivos militares, pero el ensayo del péndulo balístico indica que el hexógeno y PETN son explosivos más poderosos. Esto ocurre, por que la nitroglicerina tiene un balance de oxígeno positivo, mientras que el hexógeno y el PETN tienen el balance de oxígeno negativo. En el Trauzl test la muestra es aislada de aire y el oxígeno ambiental no influye en los valores obtenidos. En el ensayo del péndulo balístico la muestra está en contacto con el aire y el oxígeno ambiental puede cambiar los valores reales.

La nitroglicerina es bastante estable a temperaturas de hasta $50 \text{ }^\circ\text{C}$. A temperaturas más elevadas, la velocidad de descomposición aumenta rápido y a la de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, la nitroglicerina es menos estable que la mayoría de explosivos secundarios. La nitroglicerina no reacciona con los metales, por que es insoluble en agua, y además es un producto neutro y estable. Pero, la presencia de ácidos altera la descomposición.

La nitroglicerina se fabrica por nitración de la glicerina usando una mezcla sulfonítrica (ácido nítrico $\sim 40\%$, ácido sulfúrico $\sim 55\%$ y agua $\sim 5\%$). El proceso se ejecuta de la siguiente manera: a la mezcla sulfonítrica se le dosifica glicerina a una temperatura de alrededor de $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Durante el proceso, la mezcla se agita por medio de aire comprimido y la nitroglicerina empieza separarse de los ácidos como una emulsión. Al final de la reacción, la nitroglicerina se separa de los ácidos como un líquido flotante que se somete a un proceso de lavado, el cual se hace con agua y una solución de carbonato de sodio.

En el proceso de fabricación de la nitroglicerina, las operaciones más peligrosas son la nitración y la separación de la nitroglicerina de los ácidos.

Actualmente en el mundo existen cuatro tecnologías para la fabricación de la nitroglicerina, tres son continuos (Schmid-Meissner, Biazzini y Gyttop) y uno discontinuo (Nathan). Los procesos químicos involucrados en estas cuatro tecnologías son los mismos, pero los equipamientos son diferentes. Las ventajas de los procesos continuos son: la producción más rápida, el mejor control de los procesos, más bajo costo y mejor seguridad de trabajo debido a la menor cantidad de producto acumulado en los equipos correspondientes⁷.

Según el procedimiento Schmid-Meissner⁷, la nitración se realiza en un equipamiento compuesto de:

- El reactor de nitración (nitrador) de acero inoxidable de 50 L de capacidad, equipado con serpentín para enfriamiento (de 5 m² de superficie), y un agitador con aspas helicoidales.
- El separador de acero inoxidable de 550 L de capacidad, equipado con 20 hojalatas onduladas y con un serpentín para enfriamiento. El separador entero está puesto en un ángulo de 45 grados.
- Las columnas para lavado con decantadores (tres columnas conectadas en serie), hechas de vidrio, de 3.5 m de altura y 0.2 m de diámetro.
- El recipiente para nitroglicerina pura.

Para nitración se usa una mezcla sulfonítrica binaria (50% de ácido nítrico y 50% de ácido sulfúrico) y razón de nitración es 1:4 – 5.

Al comienzo del proceso, el nitrador y el separador se llenan con la mezcla sulfonítrica débil (ácido nítrico 13 – 15%, ácido sulfúrico 61% y agua 14 – 16%). Las columnas y decantadores se llenan con agua. El agitador y el enfriamiento se ponen en marcha. Cuando la temperatura alcanza 20 °C, se dosifican la glicerina y la mezcla sulfonítrica en una relación determinada. Una mezcla de ácido débil y nitroglicerina (en forma de emulsión) abandonan el nitrador y pasan al separador donde se separan por gravedad. La nitroglicerina flota en el parte superior del separador y con agua (usando un tubo venturi, como eyector), se traslada al fondo de la primera columna para lavar con

agua fría. De la misma manera, la nitroglicerina se lava en la segunda columna con agua amoniacal. En la tercera columna, el lavado se realiza usando agua tibia (50 °C).

Según el procedimiento Biazzi⁷⁾, la nitroglicerina se fabrica de manera parecida. Hay algunas diferencias en el equipamiento⁷⁾. Las más importantes partes del equipamiento son:

- *El reactor* de nitración (nitrador) de acero inoxidable de 65 L de capacidad, equipado con un serpentín para el enfriamiento (de 5.7 m² de superficie), y turbo agitador.
- *Los separadores* de 180 dm³, hechos de acero inoxidable, especialmente diseñados para este propósito. Los separadores tienen una forma de lentes.
- *El sistema para lavado*, compuesto de tres estanques con agitadores.

El procedimiento de fabricación es muy parecido a como esta descrito el anterior. Se usa la mezcla sulfonítrica de la misma composición, y la razón de nitración es 1:5.

Según el procedimiento Gyttop⁷⁾, la nitración de la glicerina se ejecuta en el eyector. El eyector es un tipo de tubo venturi con dos entradas y una salida. El volumen de eyector, es decir el volumen donde se realiza la nitración, es muy pequeño (menos de 1 dm³), y su construcción y régimen del trabajo permiten que los reactivos se mezclan muy intensivamente y que la emulsión de nitroglicerina se mantenga en el eyector muy corto tiempo.

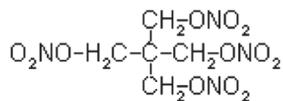
Para la nitración se usa la mezcla sulfonítrica con agua (ácido nítrico 27.5%, ácido sulfúrico 61% y agua 9.5%), y la razón de nitración es 1:13.

Al principio de la fabricación, a través del eyector circula la mezcla sulfonítrica a una temperatura de 0 – 5 °C, cuando se abre la llave (con flujo ajustable) para la dosificación de glicerina por succión. La emulsión (con una temperatura de 40 – 45 °C), abandona el eyector después de 0.5 s., pasa a través de un intercambiador de calor, donde se enfría a 10 – 15 °C, y entra al separador. Para este procedimiento, se usa un separador tipo centrífugo con 3000 rpm. El lavado de la nitroglicerina se realiza de la misma manera como esta descrito anteriormente. Las características¹⁻¹⁰⁾ más importantes de la nitroglicerina son:

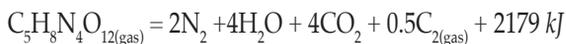
– Peso molecular	: 227.1
– Punto de solidificación	: 13.2 °C
– Velocidad de detonación	: 7600 m/s; d = 1.59 g/cm ³
– Volumen específico	: 715 L/kg
– Densidad	: ~1.59 g/cm ³
– Viscosidad	: 0.36 p a 20 °C
– Presión de vapor	: 0.00177 mmHg a 25 °C
– Balance de oxígeno	: + 3.5%
– Contenido de nitrógeno	: 18.50%
– Calor específico	: 1.49 J/gK
– Calor de formación	: – 1633 kJ/kg
– Calor de explosión	: 6766 kJ/kg
– Temperatura de detonación	: 4250 °C
– Sensibilidad al Impacto	: 0.2 N m
– Sensibilidad al Roce	: 353 N (sin reacción)
– Trauzl test	: 520 cm ³ / 10 g
– Diámetro crítico	: 24 mm

2.6.3 Pentaeritritoltetranitrato

El pentaeritritoltetranitrato (PETN. 1,3-dinitrato-2,2-bis-nitratometilpropano, 2,2-bis-nitroximetil-1,3-propandiol dinitrato, pentrita o nitropenta) es un explosivo de alto poder²⁻¹⁰. Su estructura química se muestra en la siguiente figura.



La reacción de descomposición química del PETN se muestra a continuación:



El pentaeritritoltetranitrato (PETN) es un éster de pentaeritrita (un alcohol simétrico con cuatro grupos hidroxilos) y ácido nítrico, con la apariencia de un polvo blanco cristalino. Existe en dos formas cristalinas polimórficas, una es de estructura tetragonal y la otra es de estructura ortorrómbica. El cambio de fase entre las

dos estructuras polimórficas ocurre a los 130 °C. La estructura tetragonal tiene una densidad de 1.778 g/cm³, mientras la estructura ortorrómbica tiene la densidad de 1.716 g/cm³. La fabricación normal de PETN entrega cristales tetragonales. El PETN se funde a 141 °C y su punto de ebullición es de 160 °C a la presión de 2 mmHg. A esa presión atmosférica el PETN experimenta descomposición sobre los 210 °C. La dureza de los cristales es un poco menor que 2 (escala de Mohs)¹⁰.

El PETN es insoluble en agua, soluble en tolueno, benceno, N,N-dimetilformamida, acetato de etilo y metilo, es poco soluble en éter y alcohol y muy soluble en acetona. También es soluble en ácido nítrico. La solubilidad depende de la temperatura. Con varios nitro compuestos orgánicos y también con la nitroglicerina y el hexanitrate de manitol forma mezclas eutécticas con puntos de fusión determinados. A diferencia de la mayoría de los nitro ésteres, el PETN no forma un gel coloidal con la nitrocelulosa.

Debido a su estructura simétrica, el PETN es muy resistente a diferentes reactivos, en lo cual difiere de la mayoría de los ésteres nítricos. No experimenta una reacción de descomposición con la solución acuosa de disulfuro de sodio a 50 °C. Por otro lado, el PETN se descompone muy fácilmente con una solución acuosa de cloruro de hierro. Con una solución de hidróxido de sodio (2.5%) experimenta una descomposición muy lenta, mientras que la nitrocelulosa se descompone muy rápido bajo de las mismas condiciones²⁻¹⁰.

En general, el PETN es caracterizado como un explosivo sensible, de alto poder y violencia (brisanza). Aunque la sensibilidad no es una característica absoluta, no cabe ninguna duda que el PETN es mucho más sensible que el TNT y menos sensible que la azida de plomo. Prácticamente el PETN necesita una pequeña cantidad (menos de 1 mg) de azida de plomo para iniciarse. Por su violencia y fuerza, parámetros mucho mejor definidos que la sensibilidad, el PETN es uno de lo más poderosos explosivos secundarios.

La velocidad de detonación del PETN depende de su densidad, del diámetro de carga, el nivel de confinamiento y el tamaño de las partículas. Los valores obtenidos son desde 2670 m/s (para 0.185 g/cm³) hasta 8300 m/s (para 1.773 g/cm³). El diámetro crítico es de 0.9 mm

(densidad 1 g/cm^3 , tamaño de partículas $0.025\text{-}0.1 \text{ mm}$) y disminuye con el aumento de la densidad. La presión de detonación depende de la densidad y los valores obtenidos son 67.1 katm (para $d=0.88 \text{ g/cm}^3$) hasta 333.6 katm (para $d=1.764 \text{ g/cm}^3$). El poder (fuerza) de PETN es de 145% respecto del TNT (mortero balístico) y del 173% del TNT (Trauzl test). El poder rompedor (brisance) del PETN (de 1.5 g/cm^3) es 129% respecto al TNT

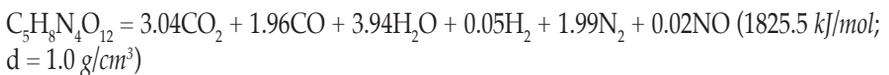
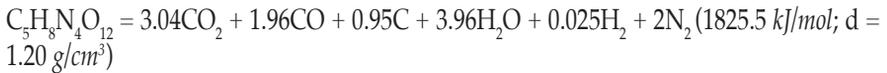
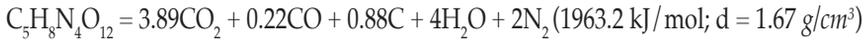
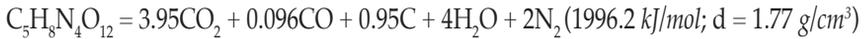
El PETN no es sensible al impacto como la nitroglicerina y nitrocelulosa, pero es más sensible que el RDX y el tetritol. La sensibilidad a la carga estática indica un valor de 0.036 J (1200 V , 500 mF y 0.127 mm de distancia). Para uso militar, el PETN debe cumplir con las siguientes características¹⁰.

- Color : blanco o amarillo oscuro
- Humedad : 40%
- Punto de fusión : $141 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$
- Contenido de nitrógeno: $17.5\% \text{ min.}$
- Insoluble en acetona : $0.10\% \text{ max.}$
- Partículas insolubles : no hay
- Acidez o alcalinidad : $0.01\% \text{ max.}$
- Estabilidad en vacío : $5 \text{ mm} / 2.3 \text{ g}$ durante 20 horas.
- Granulometría : Clases A,B,C y D

El Clase A se usa para la fabricación de cordón detonante y amplificadores (búster), el Clase B para formulaciones de cebado, El Clase C para la fabricación de pentolita y El Clase D para iniciadores y detonadores.

El ensayo de estabilidad en el vacío (100 y $120 \text{ }^\circ\text{C}$) indica que el PETN es más estable que la nitrocelulosa o nitroglicerina, pero un poco menos estable que el RDX, tetritol o TNT. A la temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$, el PETN es bastante estable y se puede mantener así por más de 100 horas sin una descomposición significativa. El almacenamiento a $65 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 20 meses no causa inestabilidad o un exceso de acidez indeseable, y después 24 meses solo se genera un leve exceso de acidez. Como el RDX, el tetritol y el TNT es mucho menos sensible al almacenamiento a $65 \text{ }^\circ\text{C}$, al PETN no le es favorable el almacenamiento y uso en condiciones tropicales.

La composición de los productos de detonación y el calor de descomposición dependen de la densidad del PETN. Las cuatro ecuaciones listados abajo son validas para la densidad estipulada⁷⁾:



El PETN se fabrica a partir de pentaeritrita y ácido nítrico concentrado. Hoy día se usa el método semicontinuo, con tres operaciones principales: la nitración, la dilución y la cristalización.

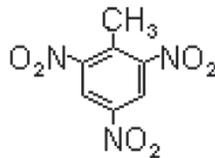
La nitración de pentaeritrita se ejecuta usando un sistema de dos o cuatro nitradores. El ácido nítrico concentrado (99%) se dosifica en el primer nitrador, donde después, se dosifica el pentaeritritol usando como sistema de dosificación un tornillo sin fin. El nitrador se enfría haciendo circular un líquido refrigerante a través del manto. La temperatura de nitración se mantiene a 15 – 20 °C, y la nitración se termina en 40 minutos. Después, se continúa con la dosificación simultanea del ácido nítrico y la pentaeritrita en el primer nitrador, y el líquido sobrante del primer nitrador pasa por gravedad al segundo, después al tercero y al final al cuarto nitrador. Así se termina el proceso de nitración. El líquido del cuarto nitrador pasa al reactor para dilución, donde se agrega agua hasta alcanzar la concentración de ácido nítrico, de 30%. El PETN precipita, se filtra y recristaliza de acetona⁷⁾.

El tetranitrato de pentaeritrita se usa en la fabricación de cordón detonante de distintos gramajes, y como amplificador (búster) de detonación. También, en mezcla con el TNT, se usa para llenar algunos proyectiles (bombas). Flegmatizado con plastificantes, se usa como explosivo plástico para distintos propósitos. Las más importantes características¹⁻¹⁰⁾ del PETN son:

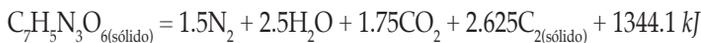
- Peso molecular : 316.1
- Punto de fusión : 141.3 °C
- Velocidad de detonación : 8400 m/s; d = 1.7 g/cm³
- Volumen específico : 768 L/kg
- Punto de deflagración : ~ 202 °C
- Densidad : ~1.76 g/cm³
- Balance de oxígeno : - 10.1%
- Contenido de nitrógeno : 17.72%
- Calor de formación : -1683 kJ/kg
- Calor de explosión : 6404 kJ/kg
- Temperatura de detonación : 4230 °C
- Sensibilidad al Impacto : 3 N m
- Sensibilidad al Roce : 60 N
- Trauzl test : 523 cm³ / 10 g
- Diámetro crítico : 6 mm

2.6.4 Trinitrotolueno

El trinitrotolueno (TNT, 2,4,6-Trinitrometilbenceno, trotil, trilita) es un nitroderivado de tolueno, un explosivo de alto poder²⁻¹⁰. Su estructura química se muestra en la figura siguiente.



La reacción de descomposición química del trinitrotolueno, se muestra a continuación:



El trinitrotolueno (TNT) es un nitro compuesto derivado del tolueno que consiste en la introducción de tres grupos nitro en el anillo del benceno. Entre los posibles isómeros del trinitrotolueno, el 2,4,6 trinitro isómero conocido como α -trinitrotolueno tiene importancia y uso como explosivo militar y civil.

El TNT cristaliza en cristales romboédricos incoloros o de color amarillo pálido. El producto puro tiene su punto de solidificación

a 80.75 ± 0.05 °C. La densidad cristalina de TNT puro es de 1.65 g/cm^3 , su peso específico es de $1.554\text{-}1.553 \text{ g/cm}^3$ y la densidad del TNT fundido a 82 °C es de 1.467 g/cm^3 . El TNT cristalino se puede prensar hasta 1.610 g/cm^3 de densidad, mientras que el TNT fundido, prensado con 5 kg/cm^2 puede tener 1.620 g/cm^3 de densidad. Al tener un punto de fusión bajo, se puede fundir y vertir dentro del vaso de un proyectil de artillería y en otros artefactos explosivos. Al fundirse el TNT aumenta su volumen aproximadamente en un 12% respecto del inicial, luego la solidificación del líquido provoca la correspondiente contracción en el volumen, lo que origina dificultades (rechupes) en las cargas obtenidas por fundición.

El punto de fusión y/o el punto de solidificación (el término más común para TNT) es una característica muy importante y determina el uso de TNT tanto para un propósito militar como civil. Se determina a partir de TNT líquido (fundido) calentado a 85 °C. El producto líquido se vierte a un recipiente equipado con un termómetro de precisión (división de escala a 0.01 °C). El producto se deja enfriar muy lentamente, sin mezclarlo. La temperatura empieza bajar y baja a alrededor de 70 °C sin cristalizar, dando un líquido subenfriado. Ahora, el recipiente con el líquido subenfriado se traslada muy cuidadosamente (sin movimientos bruscos) al sistema aislado (condición adiabática). Después de cierto tiempo necesario para lograr un estado de equilibrio entre el líquido subenfriado y su entorno, la cristalización de TNT se inicia moviendo el termómetro muy levemente o con un suave golpe. El TNT líquido empieza a cristalizar y la temperatura. Las condiciones adiabáticas permiten que el calor de cristalización se use solamente para hacer subir la temperatura del líquido y no para el calentamiento de entorno. En el desarrollo del proceso de cristalización del TNT líquido, la temperatura sube hasta un máximo y después empieza bajar. Se anota esta temperatura máxima como la temperatura de solidificación^{7,10}.

Varios países tienen requisitos específicos para el punto de solidificación del TNT. Generalmente el TNT con punto de solidificación sobre 80.40 °C se utiliza para amplificadores (búster), sobre 80.20 °C para proyectiles de artillería, sobre 80.00 °C para munición de morteros, minas, granadas y otros artículos explosivos y sobre $76\text{-}78$ °C para explosivos de demolición. En Estados Unidos para uso militar se utiliza el TNT con punto de solidificación sobre 80.20 °C, y para uso

civil se utiliza producto con punto de solidificación sobre 76 °C. La reducción del punto de solidificación de TNT esta relacionada con el contenido de derivados asimétricos de trinitrotolueno, y con la presencia de dinitrotoluenos, como impurezas⁷⁾.

El TNT es prácticamente insoluble en agua, soluble en los ácidos sulfúricos y nítricos, poco soluble en etanol, éter y tetracloruro de carbono, y muy soluble en acetona, benceno, tolueno y cloroformo. No es higroscópico

Con algunos explosivos tales como el PETN, el Tetril, el RDX, la nitroglicerina, el dinitro naftaleno y el trinitro fenol, forma mezclas eutécticas con diferentes puntos de fusión.

El TNT es muy quebradizo hasta la temperatura de 36 °C, y elevando la temperatura se vuelve más dúctil. A la temperatura de 210-212 °C y a la presión de 12 *mmHg* el TNT empieza a destilar con descomposición. No es posible determinar el punto de ebullición de TNT porque se descompone a 310 °C, con auto encendido.

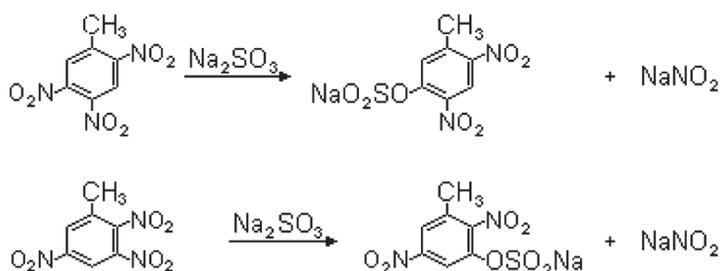
Es bastante estable en contacto con los ácidos, pero con el ácido nítrico concentrado experimenta una reacción a 110 °C dando trinitro benceno. También reacciona con las bases dando las sales órgano metálicas. En el contacto con metales (aluminio, plomo, fierro) en presencia de ácido nítrico diluido, reacciona con la formación de compuestos complejos con alto contenido de metales, insolubles en el tolueno y muy sensibles al roce y al impacto. Por lo tanto esta prohibido usar aluminio y plomo como materiales de constricción en el equipamiento para fabricar TNT.

El TNT es muy estable a temperaturas elevadas. Después de más de 150 horas de calentamiento a 145-150 °C, el punto de solidificación de TNT baja a 79.90 °C. En contacto con llamas empieza a fundirse y el auto encendido empieza a 330 °C. La luz del sol afecta a TNT disminuyendo el punto de solidificación en 0.5 °C.

En una solución acuosa de sulfito de sodio, el TNT experimenta una reacción distinta que los isómeros asimétricos. A temperatura ambiente, el TNT se disuelve en la solución acuosa y su nivel de solubilidad depende de la concentración del sulfito de sodio. A temperaturas elevadas se produce la substitución del grupo nitro por grupo SO₃Na.

Los isómeros asimétricos reaccionan en forma totalmente diferente, por lo cual esta reacción resulta ser muy importante para la fabricación de TNT militar. La reacción diferente permite separar los isómeros asimétricos, los cuales disminuyen el punto de solidificación del TNT y facilitan su exudación⁷⁾.

El proceso de sulfitación se realiza a 70-80 °C con 2-3% de solución de sulfito de sodio, y a 30 °C con un 6-8% de solución. Los productos sulfitados son solubles en agua y se separan fácilmente del TNT puro. La reacción de los isómeros asimétricos con el sulfito de sodio (que se llama sulfitación) se puede presentar en la Esquema N° 2.7.



Esquema N° 2.7. Sulfitación de los isómeros asimétricos de TNT

El TNT es lo menos sensible al choque de todos los explosivos militares comunes (excepto el picrato de amonio). Explota de cuando en cuando en las pruebas de impacto de bala de fusil, es bastante insensible al roce y tiene bastante alta su temperatura de explosión. Es menos sensible a la iniciación que el tetril y tiene el mismo orden de sensibilidad que el ácido pícrico. Las materias extrañas, en especial las de naturaleza arenosa, hacen que el TNT sea mucho más sensible al choque. Una mezcla de TNT y herrumbre es sensible al choque como el tetril, pero la sensibilidad al roce no aumenta significativamente. El TNT fundido cuando esta confinado, tiene una sensibilidad del orden de fulminato de mercurio y se debe ser muy cuidadoso en la manipulación de grandes cantidades de TNT fundido.

El TNT es un explosivo con un poder rompedor bajo (81% del tetril y 91% del ácido pícrico, según las pruebas de arena), mientras la potencia de TNT (según la prueba de Trauzl) es 78% del tetril¹⁰⁾.

El TNT es un explosivo muy estable para uso como cargas explosivas. Las pruebas de estabilidad indican que el TNT no cambia significativamente durante más de 20 años de almacenamiento en condiciones normales. La estabilidad química del TNT no presenta ningún problema práctico, pero su almacenamiento a temperaturas elevadas puede provocar su inestabilidad física en forma de exudación de una mezcla eutéctica de TNT e impurezas, que tiene forma aceitosa. La exudación depende del punto de solidificación. El TNT con un punto de solidificación de 80.2 °C se puede almacenar a 50 °C, pero exuda a 65 °C cuando está cargado en los proyectiles. Para evitar la exudación a 65 °C, se utiliza el TNT con punto de solidificación de 80.4 °C. El TNT puro, con punto de solidificación de 80.75 °C no exuda a 70 °C.

El TNT es poco tóxico y no ejerce ninguna acción vesicatoria ni tampoco lacrimógena. Se ha sugerido un máximo de concentración en el aire de 1.5 mg/m³ para evitar una toxicidad excesiva.

El TNT se fabrica mediante procesos continuos y discontinuos. Para la nitración del tolueno se usa una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico. La nitración se ejecuta en fases. Primero mononitración y después di y trinitración. Luego de la nitración completa, el producto se lava con agua y una solución de sulfito de sodio.

Existen varios tipos de nitración continua del tolueno y todos tienen 10 o más nitradores y separadores conectados en serie. El tolueno, el ácido nítrico (55%) y el ácido débil se dosifican en los dos primeros nitradores conectados por un tubo de rebosamiento, donde se forma el mononitrotolueno, mientras la temperatura se mantiene a 35 – 40 °C. El mononitrotolueno se separa del ácido débil en separadores, y se dosifica en los siguientes nitradores, junto con el ácido nítrico concentrado, donde se hace la nitración del mononitrotolueno.

La nitración se termina en los últimos nitradores, dosificando el ácido sulfúrico concentrado. Es muy importante terminar completamente la nitración del dinitrotolueno hasta trinitrotolueno porque el dinitrotolueno no reacciona con la solución de sulfito de sodio y queda como una impureza en el TNT. Todos los nitradores son conectados en serie y el contenido de un nitrador pasa al siguiente a través de tubos de rebosamiento. La temperatura en los nitradores aumenta a lo largo de la serie y al final alcanza 100 °C.

En todos los sistemas para la fabricación continua de trinitrotolueno se usa el principio de contracorriente, donde los productos menos nitrados son puestos en contacto con el ácido más débil, a la temperatura más baja, y viceversa⁷.

A la salida del último nitrador, el trinitrotolueno crudo contiene un 5 – 6% de ácido débil, los productos de oxidación y los productos asimétricos de nitración del tolueno. La purificación del trinitrotolueno crudo se realiza por los siguientes procesos:

- Lavado con agua caliente (97 °C), para extraer la mayoría de los ácidos.
- Lavado con una solución de carbonato de sodio a 90 °C, para eliminar las trazas de los ácidos.
- Lavado con solución de sulfito de sodio a 80 °C, para eliminar los productos asimétricos.
- Lavado con agua a 90 °C.

Para realizar estas operaciones se necesita un sistema de dos reactores y un separador por cada operación

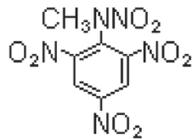
El trinitrotolueno es un importante explosivo para empleo en destrucciones y remociones (blasting) y como carga explosiva para todos tipos de armas. Es un explosivo común del uso militar. Se puede moldear por fusión y prensar. Es muy estable, relativamente insensible, y no necesita flegmatización. La más importantes características¹⁻¹⁰ de trinitrotolueno son:

- Peso molecular : 227.1
- Punto de solidificación : 80.65 °C
- Velocidad de detonación : 6900 m/s, $d = 1.60 \text{ g/cm}^3$
- Volumen específico : 685 L/kg
- Punto de deflagración : ~ 300 °C
- Densidad cristalina : 1.654 g/cm³
- Densidad aparente : ~ 0.85 g/cm³
- Balance de oxígeno : – 73.9%
- Contenido de nitrógeno : 18.50%
- Calor de formación : – 261.5 kJ/kg
- Calor de explosión : 4569 kJ/kg
- Temperatura de detonación : 3630 °C

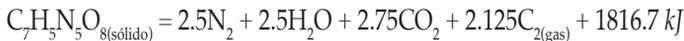
- Sensibilidad al Impacto : 15 N m
- Sensibilidad al Roce : 353 N (sin detonación)
- Trauzl test : 300 cm³ / 10 g
- Diámetro crítico : 5 mm

2.6.5 Tetрил

El tetрил (2,4,6-trinitrofenil-N-metil-nitramina, tetralita, pirenita, CE) es un explosivo de alto poder, nitro y nitramino derivado de anilina²⁻¹⁰. Su estructura química se muestra en la figura siguiente.



La reacción de descomposición química de tetрил se muestra a continuación:



El tetрил cristaliza en forma monoclinica. El producto recién preparado es incoloro, pero cuando se expone a la luz adquiere rápidamente un color amarillo. Es insoluble en agua, éter, disulfuro de carbono y tetracloruro de carbono. Es poco soluble en alcohol, cloroformo y dicloroetano. Es soluble en ácido nítrico concentrado, acetona y benceno. El punto de fusión del producto puro es 129.45 °C, pero, para uso militar se acepta el producto con un mínimo de 128.5 °C.

El tetрил es un explosivo muy estable. A temperatura normal se puede almacenar durante 20 años, mientras que a 65 °C por un año. No es higroscópico y es muy resistente al contacto con los ácidos diluidos. Con las soluciones básicas experimenta una reacción de hidrólisis dando origen al ácido pícrico⁷⁻¹⁰.

El tetрил se fabrica de dos maneras, una es a partir de la dimetilánilina, y la otra es a partir del dinitroclorobenceno. En ambas maneras se usa una mezcla de ácido nítrico y ácido sulfúrico.

La fabricación de tetрил a partir de dimetilánilina se realiza en dos fases. La primera fase es la fabricación del sulfato de dimetilánilina,

que se realiza en forma discontinua. La dimetilanimilina y el ácido sulfúrico (96%), (en relación de 1:14.4), se mezclan cuidadosamente en un reactor a la temperatura de 25 – 30 °C. Así se obtiene una solución llamada sulfo-solución.

La segunda fase de fabricación del tetril se realiza en forma continua usando dos nitradores, un cristizador y un filtro de vacío. En el primer nitrador, se dosifica la sulfo-solución y la mezcla sulfonítrica (ácido nítrico 67%, ácido sulfúrico 16% y agua 17%). La temperatura se mantiene a 68 – 72 °C. El contenido del primer nitrador se pasa al segundo nitrador por medio de un tubo de rebosamiento, donde la reacción se termina a 70 °C. A continuación, el contenido pasa al cristizador donde se enfría a 20 °C, temperatura a la cual el producto cristaliza. Después se efectúa la filtración, el tetril crudo se lava con agua a 90 °C, y recristaliza de benceno.

La fabricación de tetril, a partir del dinitroclorobenceno, se realiza en dos fases. La primera fase es la reacción del dinitroclorobenceno con metilamina en un medio acuoso y en presencia de hidróxido de sodio. El producto de la reacción es la dinitrometilanimilina. La reacción dura 12 horas a la temperatura de 95 – 100 °C. Después de efectuar su enfriamiento, el producto cristaliza. En la segunda fase de fabricación del tetril, la dinitrometilanimilina experimenta una nitración con mezcla sulfonítrica o con ácido nítrico al 80%. El tetril crudo se lava y recristaliza.

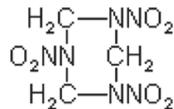
El tetril es más sensible que el TNT al impacto de una bala de fusil. El test de fricción con el péndulo balístico no produce explosión con el zapato de hierro. La temperatura de explosión es menor que la de TNT. La carga mínima de primarios para lograr una detonación confiable es 0.20 a 0.29 g para fulminato de mercurio y 0.025 a 0.10 g para azida de plomo. Con un contenido de agua del 60% no se puede iniciar con detonadores comunes. Su poder rompedor es mayor que el del TNT (113-123%).

El tetril es un explosivo muy poderoso y muy sensible a la iniciación. El producto puro se usa en los detonadores y como carga amplificadora de la onda de choque, en los iniciadores militares. Se usa mezclado con el trinitrotolueno (tetrítol) como explosivo de los proyectiles. Las características¹⁻¹⁰⁾ más importantes del tetril son:

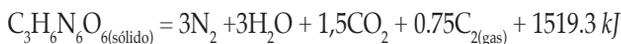
- Peso molecular : 287.1
- Punto de fusión : 129.5 °C
- Velocidad de detonación : 7570 m/s; d = 1.71 g/cm³
- Volumen específico : 750 L/kg
- Punto de deflagración : ~ 185 °C
- Densidad cristalina : 1.73 g/cm³
- Densidad aparente : 0.96 g/cm³
- Balance de oxígeno : - 47.4%
- Contenido de nitrógeno : 34.39%
- Calor de formación : + 117.1 kJ/kg
- Calor de explosión : 4773 kJ/kg
- Temperatura de detonación : 3530 °C
- Sensibilidad al Impacto : 3 N m
- Sensibilidad al Roce : 353 N (detonación)
- Trauzl test : 410 cm³ / 10 g
- Diámetro crítico : 6 mm

2.6.6 Hexógeno

El hexógeno (RDX, 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazaciclohexano) es una nitramina cíclica de alta energía, con tres grupos nitramino²⁻¹⁰). Su estructura química se muestra en la figura siguiente.



La reacción de descomposición química del hexógeno se muestra a continuación¹⁸):



El hexógeno tiene puntos de fusión de 202, 203.5, 204.1 o 206-207 °C dependiendo de las fuentes de datos. Solidifica en forma de cristales ortorrómbicos incoloros. Es insoluble en agua y poco soluble en alcohol, éter, benceno, tolueno, cloroformo, tetracloruro de carbono y disulfuro de carbono. Es más soluble en acetona, ciclohexanona, y g-butirolactona.

Estos últimos solventes se usan para la recrystalización de hexógeno. También es soluble en ácido nítrico concentrado y no reacciona

con el ácido clorhídrico. No es higroscópico. El ácido sulfúrico concentrado descompone el hexógeno. No es higroscópico. En el ácido sulfúrico diluido e hirviendo, el hexógeno experimenta una reacción de hidrólisis dando amoníaco, formaldehído y ácido nítrico. Con el TNT forma una mezcla eutéctica con 4.16% de hexógeno y 79 °C de punto de fusión.

La estabilidad de hexógeno es mejor que la del PETN y casi la misma que la del TNT. Soporta un almacenamiento a 85 °C durante 10 meses o a 100 °C durante 100 horas sin alteración significativa.

El hexógeno no es muy toxico, pero inhalando su polvo fino no flegmatizado se pueden caer en crisis epilépticas.

El hexógeno es un explosivo secundario muy poderoso, y hoy día es el más importante explosivo secundario de producción masiva. Su poder rompedor es parecido al del PETN. Su sensibilidad al impacto es muy parecida a la del tetril pero es más sensible al roce y al impacto de las balas de fusil. Es tres veces más sensible al impacto que el TNT y el aumento de la temperatura disminuye su sensibilidad. La granulación del hexógeno influye en su sensibilidad, donde el producto más fino es menos sensible. En el test de fricción con el péndulo balístico, el hexógeno explota con el zapatillo de fierro pero no explota con zapatillo de fibra.

Como producto puro, se usa en la fabricación de cordón detonante y en los detonadores para altas temperaturas de explotación (con capacidad de empleo a 160 °C, para perforaciones sísmicas de hasta 5000 m de profundidad). También se usa como oxidante para propelentes energéticos (propelentes compuestos de base doble modificada, CMDB).

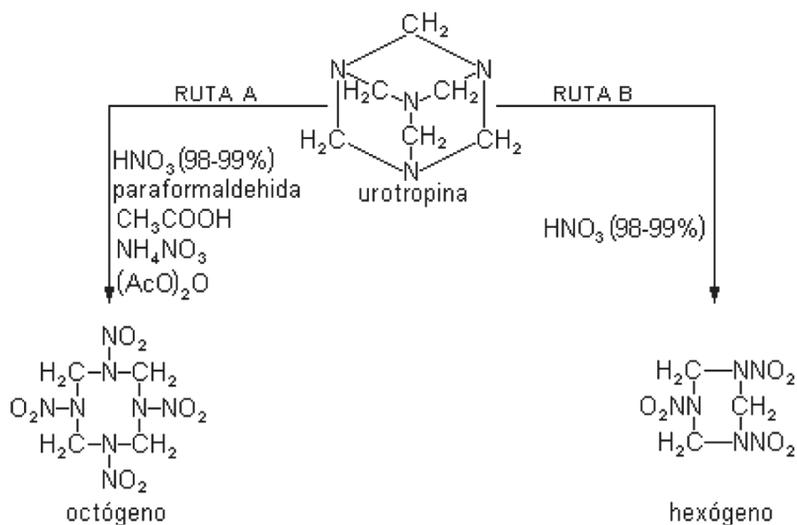
Se puede usar en ojivas de proyectiles tipo HE, usando la técnica de prensado para llenar los vasos de fragmentación. Debido a su alta temperatura de fusión y descomposición, (temperaturas de 202 a 207 °C son notablemente altas), no se puede cargar por moldeado (fundición). Esta técnica, se puede usar mezclando el hexógeno con materias de bajo punto de fisión (bajo los 100 °C).

Para uso militar, el hexógeno se usa flegmatizado (estabilizado) con ceras (hasta un 10%) o con trinitrotolueno (hexotol, ciclitol, com-

posición B)), donde incluso se puede agregar un poco de aluminio (hexal). En esta forma se usa como explosivo para bombas y proyectiles de todos tipos, como carga de ojivas de torpedos y en municiones antiaéreas. También se usa como explosivo plástico (C4).

En el empleo con fines militares, se utilizan dos calidades de hexógeno; la calidad A que es el producto puro, con un contenido de octógeno del 0-5% y punto de fusión de más de 200 °C y la calidad B que tiene un contenido de octógeno 4-17% (como impureza) y un punto de fusión más de 192-193 °C. Ambas calidades deben cumplir con un 0.05% de materias insolubles en acetona y un 0.03% de materias inorgánicas insolubles. Su acidez no debe ser mayor a 0.05% y 0.03% respectivamente. Ambas calidades tienen la misma sensibilidad al impacto, fricción, calor y iniciación, porque el octógeno, como impureza general, tiene su sensibilidad parecida a la del hexógeno.

En la fabricación del hexógeno y también la del octógeno, dos de lo más importantes explosivos de la familia de la nitramina, se utiliza la urotropina y el ácido nítrico fumante como las principales materias primas. Ambos explosivos se pueden fabricar con los mismos equipamientos cambiando solamente la relación de las materias primas y el procedimiento⁷⁾. En la Esquema N° 2.8 se muestra la formación del octógeno (ruta A) y el hexógeno (ruta B).



Esquema N° 2.8. Formación del octógeno y hexógeno

El hexógeno se fabrica a partir de hexametilentetramina (urotropina) y/o paraformaldehído, más ácido nítrico y anhídrido acético (Figura N° 2.36, Ruta B). En su fabricación no se puede usar ácido sulfúrico para deshidratación, por que el hexógeno experimenta una reacción de descomposición con el ácido sulfúrico. Se fabrica en procesos continuos y discontinuos. Las dos calidades del hexógeno (A y B) se fabrican en distintas maneras.

La calidad A del hexógeno se fabrica mediante la nitración de la urotropina. El proceso consiste en la dosificación lenta de urotropina en ácido nítrico fumante (una parte de urotropina y 11 partes de ácido), a 30 °C o menos, agitando siempre. Después de enfriar a 0 °C, se agita 20 minutos más y la mezcla se vierte en una gran cantidad de agua fría. El producto crudo se lava con agua para eliminar los ácidos y después se recristaliza con acetona, ciclohexanona u otro solvente apropiado.

La calidad B de hexógeno se fabrica por la nitración de la urotropina en presencia de nitrato de amonio y anhídrido acético. La temperatura de reacción debe ser de 60-65 °C. La agregación de los reactivos dura 6 horas, después, el contenido del reactor se enfría a 20 °C. El hexógeno precipita, se filtra, lava y recristaliza.

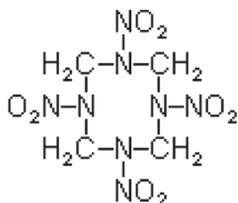
La recristalización del hexógeno se efectúa usando acetona u otro solvente apropiado, para lograr distintos tamaños y forma de los cristales. Las características¹⁻¹⁰⁾ más importantes del hexógeno son:

– Peso molecular	:	222.1
– Punto de fusión	:	~202 °C
– Velocidad de detonación	:	8750 m/s; d = 1.76 g/cm ³
– Volumen específico	:	900 L/kg
– Punto de iniciación	:	~ 230 °C
– Densidad cristalina	:	~1.82 g/cm ³
– Peso específico	:	1.74 g/cm ³
– Densidad aparente	:	1.02 g/cm ³
– Balance de oxígeno	:	– 21.6%
– Contenido de nitrógeno	:	37.84%
– Calor de formación	:	+ 318 kJ/kg
– Calor de detonación	:	6322 kJ/kg (agua líquida)
– Calor de explosión	:	5647 kJ/kg (agua líquida)
	:	5397 kJ/kg (agua gaseosa)

- Temperatura de detonación : 3380 °C
- Sensibilidad al Impacto : 7.5 N m
- Sensibilidad al Roce : 120 N
- Trauzl test : 480 cm³ / 10 g
- Diámetro crítico : 8 mm

2.6.7 Octógono

El octógono (HMX, 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazaciclooctano) es el más alto homólogo del hexógono con cuatro grupos nitramino²⁻¹⁰. Su estructura química se muestra en la figura siguiente.



La reacción de descomposición¹⁸⁾ química del octógono se muestra a continuación:



El octógono es un explosivo muy importante de la familia nitramina. Es un polvo blanco cristalino y existe en cuatro formas; alfa, beta, gamma y delta. Cada variante tiene su nivel de estabilidad y existen diferencias en las características físicas tales como densidad y solubilidad. La forma más estable del octógono es la beta, así en el siguiente texto, cuando se hable de octógono se referirá a la forma beta.

El octógono cristaliza en forma monoclinica con una densidad de 1.96 g/cm³. Es estable hasta 104 °C, la temperatura a la cual se transforma en la forma alfa. Es soluble en acetona, dimetilformamida, acetonitrilo, ciclohexanona, g-butirolactona. No es higroscópico, como tampoco es soluble en agua, acetato de etilo o disulfuro de carbono. Químicamente es muy parecido al hexógono, pero no se descompone fácilmente en los medios alcalinos.

Se fabrica como hexógono, pero cambiando las condiciones de reacción. La formación del octógono se muestra en la Figura N° 2.8, Ruta A.

En el reactor se agrega ácido acético glacial, ácido acético anhídrido y paraformaldehído. La solución obtenida se calienta a 44 °C y, con agitación permanente, se dosifica la mezcla de ácido acético anhídrido, nitrato de amonio, ácido nítrico y hexametilentetramina. Después de terminada la dosificación, el octógeno se precipita agregando agua. El precipitado se filtra, lava con agua y seca. Se recristaliza con acetona.

El octógeno es un poderoso explosivo secundario, y hoy día es el más poderoso explosivo secundario de producción masiva. Se usa para la fabricación del cordón detonante y de detonadores para perforaciones sísmicas de alta profundidad (temperaturas de hasta 250 °C), y como explosivo plástico. También se usa en los altos hornos altos para eliminar depósitos. Su mezcla con el TNT (octol) se usa como carga explosiva para algunos proyectiles. Últimamente, el octógeno se está usando en la formulación de propelentes de alta energía (propelente de base doble modificada, CMDDB).

Para el uso militar se utilizan dos calidades de octógeno; calidad A que tiene un mínimo de 93% de octógeno y 7% de hexógeno, mientras que la calidad B tiene como mínimo un 98% de octógeno y hasta un 2% de hexógeno. Ambas calidades deben tener exclusivamente la forma beta del octógeno, un punto de fusión 277 °C, un máximo de 0.05% de materias insolubles en acetona, un máximo de 0.03% de materias inorgánicas insolubles y un 0.02% de acidez.

El octógeno es muy parecido al hexógeno tanto al impacto como a la fricción. En el test del péndulo balístico, explota con zapatilla de fierro, pero no explota con zapatilla de fibra. La carga mínima de azida de plomo es 0.3 g, para obtener su máximo poder rompedor. Es más potente que el TNT y varios ensayos indican los valores desde 150 hasta 170% del poder del TNT.

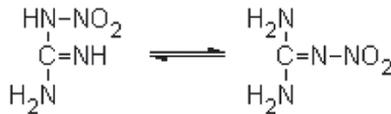
La estabilidad al vacío a 150 °C, indica que el octógeno es parecido al TNT. No es higroscópico. Lo más importantes características¹⁻¹⁰⁾ de octógeno son:

- Velocidad de detonación : 9100 m/s; $d = 1.9 \text{ g/cm}^3$
- Punto de fusión : ~ 278 °C
- Volumen específico : 927 L/kg

- Punto de deflagración : $\sim 287\text{ }^{\circ}\text{C}$
- Densidad : 1.96 g/cm^3
- Densidad aparente : 1.17 g/cm^3
- Balance de oxígeno : $+ 21.6\%$
- Contenido de nitrógeno : 37.83%
- Calor de formación : $+ 252.8\text{ kJ/kg}$
- Calor de explosión : 6197 kJ/kg
- Sensibilidad al Impacto : 7.4 N m
- Sensibilidad al Roce : 120 N
- Trauzl test : $480\text{ cm}^3/10\text{ g}$
- Diámetro crítico : 8 mm

2.6.8 Nitroguanidina

La nitroguanidina (NQ, picrita) es una nitramina²⁻¹⁰⁾ cuya estructura química se muestra en la figura siguiente.



La reacción de descomposición química de la nitroguanidina se muestra en continuación



La nitroguanidina es un explosivo conocido también como picrita o guanilnitramina. Existe en dos formas tautoméricas, una es la nitramina y la otra es la nitroimina. El producto cristaliza en dos formas cristalinas; una es alfa forma con los cristales largos, delgados, brillantes y planos que son dúctiles y muy difíciles de pulverizar. La forma alfa se utiliza normalmente como explosivo. La otra forma la beta cristaliza en agua caliente como plaquitas alargadas en forma de racimos parecidos a los helechos.

La nitroguanidina es un sólido blanco. Su punto de fusión depende de la velocidad de aplicación del calor, así si este se aplica lentamente, el producto puro se funde normalmente a $232\text{ }^{\circ}\text{C}$. La solubilidad al agua de las dos formas de nitroguanidina es parecida, a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de 0.44 g , y a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ es de 8.25 g en 100 mL de agua. Es insoluble en éter

y muy poco soluble en etanol, metanol o acetona. Es algo soluble en ácido sulfúrico, solubilidad que aumenta a medida que aumenta la concentración del ácido.

La nitroguanidina es poco básica y durante su calentamiento con ácido sulfúrico concentrado se generan gases nitrosos. La misma descomposición ocurre durante el contacto prolongado con ácido sulfúrico a temperatura ambiente. Al estar en suspensión en agua a temperatura normal, es bastante estable, pero a temperaturas elevadas ocurre su descomposición con generación de amoníaco.

La nitroguanidina es un compuesto muy estable a temperaturas bajo de su punto de fusión, más estable que los nitroésteres, y tan estable como el TNT. A la temperatura de fusión, la descomposición ocurre casi instantáneamente. Los productos de descomposición de la nitroguanidina son menos erosivos que los de los otros explosivos de poder similar.

En consideración a que tiene relativamente baja su temperatura de explosión (2090 °C), la nitroguanidina es usada como ingrediente energético de los propelentes de base triple (además de la nitrocelulosa y la nitroglicerina) disminuyendo significativamente el fogonazo en la boca y también la erosión del tubo. Durante la Segunda Guerra Mundial, las propelentes de base triple, utilizada en los cañones antiaéreos alargaron la vida útil de sus tubos de 1700 tiros hasta 15000 tiros. En la tabla N° 2.13 se muestra la erosión de algunas formulaciones⁷⁾.

Formulación	Peso (g)	Presión (kg/cm ²)	Erosión (g)
Nitroguanidina	3.90	2020	2.3
Gelatina explosiva	3.35	2460	31.4
Balistita	3.55	2450	24.3
Propelente de base simple	3.55	2240	6.4

Tabla N° 2.13. Erosión de varias formulaciones

La nitroguanidina es un explosivo que detona muy difícilmente y su velocidad de detonación disminuye notablemente con el aumento de densidad. El producto con la densidad de 0.80 g/cm³ detona con 4685

m/s, pero con una densidad de 1.45 g/cm^3 detona con la velocidad de 2640 m/s cuando se encuentra dentro de un tubo de fierro de $27/34 \text{ mm}$ de diámetro. El diámetro de carga también influye en la velocidad de detonación lo que es característico en los explosivos que detonan difícilmente. Con el aumento del diámetro de carga aumenta la velocidad de detonación (4340 m/s a 20 mm y 5520 m/s a 27 mm). En grandes cantidades puede detonar con un detonador. Su velocidad de detonación es 7650 m/s a la densidad de 1.55 g/cm^3 . El poder rompedor es menor que el de TNT (en la prueba de arena) y su potencia, según el péndulo balístico, es del 104% de la de TNT.

La nitroguanidina es menos sensible al impacto que el tetril y no detona por impactos de bala de fusil. Es menos sensible a la iniciación que el TNT y necesita 0.72 g de DDNF para iniciarse (TNT se inicia con 0.29 g de DDNF).

La nitroguanidina se fabrica por deshidratación del nitrato de guanidina con ácido sulfúrico concentrado. La reacción es bastante simple. Mucho más complicada es la fabricación del nitrato de guanidina y para este propósito se utilizan cuatro procesos⁷⁾.

1. La reacción de sulfocianato de amonio con amoniaco y nitrato de plomo bajo presión. El proceso es bastante peligroso y a menudo se produce su detonación.
2. La reacción de sulfocianato de guanidina con ácido nítrico o con mezcla sulfonítrica.
3. La reacción de cianamida de calcio con nitrato de amonio a temperaturas elevadas.
4. La reacción de cianamida de calcio con nitrato de amonio a temperaturas elevadas en una solución de agua o de solventes orgánicos.

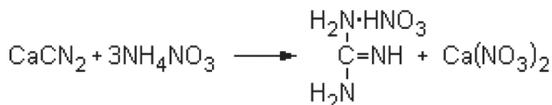
Actualmente día el último proceso, el de la solución acuosa, es el que se utiliza mayormente para la fabricación de la nitroguanidina. El proceso contempla cuatro reacciones. La primera es la reacción del cianato de calcio con el nitrato de amonio dando el nitrato de guanidina y nitrato de calcio. La segunda reacción es la formación de nitrato de calcio como una reacción secundaria no deseable. La tercera reacción es la

deshidratación de nitrato de guanidina con ácido sulfúrico concentrado. La cuarta reacción es la recuperación de nitrato de amonio

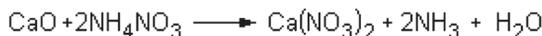
La primera reacción se lleva a cabo en forma discontinua, pero existen intentos para obtener el proceso continuo. En esta fase, se realiza y se recupera el nitrato de amonio. La reacción se ejecuta en reactor de acero inoxidable conectado a un sistema de absorción de amoníaco. El reactor se carga con la solución de nitrato de amonio y se calienta a 110 °C. Luego se dosifica la cianamida de calcio en polvo. La evolución del amoníaco y la destilación del agua empiezan y la masa entera se vuelve efervescente. Después de la dosificación de cianamida de calcio la temperatura de la reacción aumenta a 125-130 °C cuando la reacción termina. Agregando agua la temperatura baja a 90-100 °C, la masa se filtra y el filtrado se agita cuando el nitrato de guanidina cristaliza en forma de los cristales alargados. La suspensión obtenida se filtra y el filtrado se lleva a otro reactor donde se lleva a cabo la regeneración del nitrato de amonio.

La segunda fase de la fabricación de nitroguanidina es la deshidratación del nitrato de guanidina. Este proceso, se lleva a cabo en forma continua usando el ácido nítrico concentrado para el proceso de deshidratación. El equipamiento está compuesto de una serie de reactores, estanque para dilución, filtro rotatorio, sistema para lavado y estabilización de la nitroguanidina, y el sistema de secado. En el Esquema N° 2.9 se muestra la formación de la nitroguanidina.

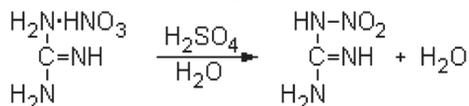
1. Formación de nitrato de guanidina



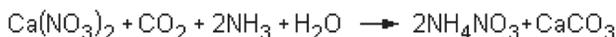
2. Reacción secundaria



3. Formación de nitroguanidina



4. Recuperación de nitrato de amonio



Esquema N° 2.9. Producción de nitroguanidina

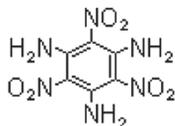
Puesto que el nitrato de guanidina puede producirse de coque, caliza, nitrógeno atmosférico y agua, para la fabricación de nitroguanidina no es necesario disponer de recursos naturales especiales, como el petróleo o tolueno, un subproducto industrial derivado de la fabricación de coque.

Para el uso militar se utilizan dos tipos de nitroguanidina. Un tipo tiene pureza del 98.0% y el otro una de 99.0%. Ambas tipos tienen 0.30% ceniza, pH 4.5-7.0, acidez 0.6%, volátiles 0.25%, sulfatos 0.20% y impurezas insolubles en agua 0.20%. Lo más importantes características¹⁻¹⁰⁾ de nitroguanidina son:

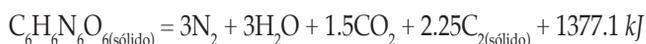
- Apariencia : cristales blancos, parecidos a fibras
- Peso molecular : 104.1
- Energía de formación : -773.4 kJ/kg (a volumen constante)
- Entalpía de formación : -893.0 kJ/kg (a presión constante)
- Balance de oxígeno : -30.7%
- Contenido de nitrógeno : 53.83%
- Volumen específico : 1042 dm³//kg
- Covolumen : 1.077 dm³//kg
- Calor de combustión : 8.456 kJ/kg
- Calor de explosión : 3071 kJ/kg (H₂O líquido)
: 2730 kJ/kg (H₂O gaseoso)
- Temperatura de explos. : 2098 °C
- Energía específica : 932 kJ/kg
- Presión específica : 9660 m
- Densidad : 1.71 g/cm³
- Punto de fusión : 232 °C (con descomposición)
- Test de bloque de plomo : 305 cm³/10 g
- Velocidad de detonación : 8200 m/s (densidad máxima)
- Punto de deflagración : no deflagra
- Sensibilidad al impacto : 49 N m, no detona
- Sensibilidad al roce : 353 N no reacciona
- Diámetro crítico : 1 mm no reacciona en test de tubo de fierro

2.6.9 Triaminotrinitobenceno

El triaminotrinitobenceno (TATB, 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitobenceno) es nitro y amino derivado de benceno²⁻¹⁰⁾. Su estructura química se muestra en la siguiente figura.



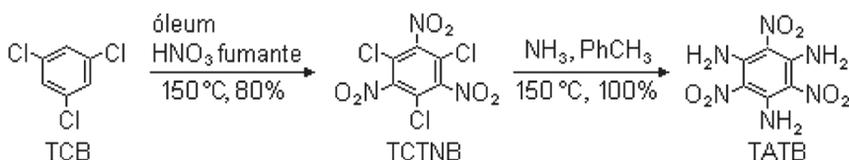
La reacción de descomposición química del triaminotrinitrobenzeno se muestra a la continuación:



El TATB, abreviado de 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzeno, se ha convertido en un explosivo importante y contemporáneo, aunque es conocido desde hace más de 100 años. El TATB es muy insensible al impacto y a la fricción, tiene una alta estabilidad térmica, se puede utilizar en el rango de 260 a 290 °C, y no tiene punto de fusión observables (se descompone a más de 350 °C). Estas propiedades se deben a los fuertes enlaces de hidrógeno intermolecular e intramolecular entre los grupos nitro y amino adyacentes.

TATB encuentra un uso militar amplio en las municiones de baja vulnerabilidad (LOVA) y en aplicaciones que requieren alta estabilidad térmica es decir, en las ojivas de los misiles de alta velocidad. Numerosas composiciones explosivas con TATB son hechas para propósitos especiales tales como formulaciones de amplificadores (boosters), en accesorios para la prospección de petróleo y otros. Su uso explosivo también es amplio. Se usa como reactivo para la producción de cristales líquidos para pantallas y para producir hexaaminobenceno. Además, el TATB hoy día se usa en las armas nucleares modernas por razón de seguridad.

Aunque tiene características muy buenas, su precio es muy alto e impide su uso civil masivo. Se fabrica a partir de triclorobenceno según las reacciones dadas en la Esquema N° 2.10.



Esquema N° 2.10. Síntesis de TATB

El TATB es un explosivo fuerte, por su poder se encuentra entre el RDX y el TNT, pero es más resistente al calor y al choque físico en comparación con cualquier otro material conocido con contenido de energía comparable. Tiene una densidad muy alta debido a la introducción de los grupos amino en la molécula. Las características¹⁻¹⁰⁾ más importantes de la nitroguanidina son:

Apariencia	: cristales amarillos
Bruto formula	: $C_6H_6N_6O_6$
Peso molecular	: 258.2
Energía de formación	: - 426.0 kJ/kg
Calor de formación	: - 597.9 kJ/kg
Balance de oxígeno	: - 55.8%
Porcentaje de nitrógeno	: 32.6
Punto de fusión	: 350°C (descomposición)
Calor de explosión	: 3115 kJ/kg (agua líquida)
Densidad	: 1.94 g/cm ³
Test de bloque de plomo	: 175 cm ³ / 10 g
Velocidad de detonación	: 7350 m/s (d = 1.80 g/cm ³)
Sensibilidad al impacto	: 50 N m
Sensibilidad al roce	: 353 N sin explosión

2.7 Explosivos Industriales

Los explosivos industriales se utilizan principalmente para las tronaduras mineras, construcción de túneles, demolición de edificios, prospección sísmica y otras aplicaciones civiles.

Al contrario de los explosivos primarios y secundarios (también conocidos como explosivos militares), los cuales son formados por moléculas uniformes, los explosivos industriales (para uso civil) son mezclas compuestas de oxidantes, combustibles, sensibilizadores y componentes inertes. Las proporciones de estos componentes en el producto aseguran que las mezclas finales tengan un balance de oxígeno ligeramente positivo⁷⁾. Esto permite una buena detonación y minimiza los gases de descomposición nocivos para la salud (NO_x, CO, etc).

Los explosivos industriales necesitan una energía de iniciación alta y por lo tanto, son menos sensibles a los estímulos externos tales como

la fricción, el impacto, la llama, las descargas eléctricas u otros, los cuales afectan a los explosivos primarios y secundarios. La mayoría de los explosivos industriales pueden detonar solamente con ondas de choque producida por explosivos secundarios, siempre y cuando, los explosivos industriales sean sensibilizados con microesferas o burbujas de aire (introducción de “hot spot” en el explosivo). Esta es una de las principales razones, por la cual, estos explosivos son más seguros para manipular.

Los explosivos industriales más importantes son los explosivos gelatinosos, ANFO, explosivos slurries y emulsiones explosivas. Los últimos tres tipos de explosivos industriales no contienen ingredientes clasificados como explosivos y tienen como ingrediente principal el nitrato de amonio (AN). Estos explosivos experimentan una detonación no-ideal, debido a su lenta velocidad de la reacción, comparada con los explosivos secundarios. La presión y la velocidad de detonación son mucho más bajas para un diámetro infinito de carga. El comportamiento y la detonación se pueden controlar introduciendo las cavidades del aire (microesferas) conocidos como áreas de calor o puntos calientes (hot spot)

2.7.1 Explosivos Gelatinosos

Los explosivos gelatinosos (Dinamita) son mezclas físicas³⁸⁾ de sensibilizantes (nitroglicerina y/o nitroglicol, gelatinizados con nitrocelulosa de bajo contenido de nitrógeno), combustibles (aserrín, carbón o aceite mineral) y oxidantes (nitrato de amonio). Se envasan en cartuchos y son sensibles al detonador. Durante el almacenamiento, la migración del sensibilizador (también llamado exudación) ocurre y la vida útil de este tipo de explosivos es limitada a un máximo dos años.

La fabricación de los explosivos gelatinosos se realiza en tres etapas: preparación de las materias primas, mezclado y finalmente el encartuchado.

El nitrato de amonio y los otros oxidantes, primero se muelen y tamizan para lograr una granulometría óptima. Después, los productos tamizados se secan hasta llegar a un contenido de agua de menos del 1%. Como sensibilizante se usa Nitroglicerina (a veces se usa una

mezcla con nitroglicol) gelatinizada con Nitrocelulosa de bajo contenido de nitrógeno. La nitrocelulosa debe cumplir con los siguientes requisitos:

- Viscosidad : < 350 *cp*
- Solubilidad en éter-alcohol : ~ 98%
- Contenido de nitrógeno : 11.8 – 12.2%

El proceso de mezclado se realiza en mezcladoras de cobre con paletas de acero inoxidable recubiertas con goma conductora. La amasadora se carga primero con nitrocelulosa, y después con nitroglicerina y/o nitroglicol. En principio, el amasado se realiza a temperatura ambiente y después, a 45 – 50 °C, luego se cargan los oxidantes y otros ingredientes y el amasado continúa durante 30 – 40 minutos. Finalmente, la masa se traslada a una máquina para su encartuchado.

2.7.2 ANFO

El ANFO (**A**mmonium **N**itrate **F**uel **O**il) es una mezcla de nitrato de amonio (92-94%) y aceite combustible o petróleo (6-8%). Los ANFO explosivos no contienen ingredientes clasificados como explosivos, se clasifican como agente para voladura (“blasting agent”), y son difíciles de detonar³⁸). El ANFO puede detonar solamente cuando se inicia con amplificadores de onda explosiva (booster), los cuales están hechos de explosivos secundarios (TNT o PETN).

Una variación del ANFO, usada para mejorar la su resistencia al agua y su efecto energético, está hecha a partir de ANFO y emulsión explosiva. Este producto se conoce como ANFO pesado. La relación entre la emulsión explosiva y el ANFO varía entre 10/90 y 40/60. La emulsión explosiva (la cual es resistente al agua) llena el espacio entre los gránulos de nitrato de amonio, protege los gránulos y aumenta la densidad de explosivo y, por lo tanto, se aumenta la energía liberada por unidad de volumen del explosivo durante la detonación. En estos casos, también, se pueden usar microesferas de vidrio para sensibilizar el explosivo.

El ANFO también se puede usar en combinación con aluminio para aumentar su efecto energético.

Para la fabricación de agentes de voladuras tipo ANFO se usa nitrato de amonio y aceite combustible (o petróleo). El nitrato de amonio debe ser de una forma de gránulos porosos ("prills) los que poseen una alta absorción de diesel o aceites (al contrario, el nitrato de amonio cristalino no absorbe mucho petróleo). Durante la fabricación de ANFO, el aceite combustible cubre los gránulos de nitrato de amonio y penetra en los poros (cavidades) aumentando así la superficie del contacto. Este tipo de gránulos que pueden fluir fácilmente, fueron desarrollados para el mercado de los fertilizantes, los cuales requieren un producto que se pueda espaciar fácilmente y en forma pareja. Sin embargo, la tecnología para producir nitrato de amonio poroso (o de baja densidad) es más complicada que la tecnología de fabricación del nitrato de amonio para fertilizante. El nitrato de amonio grado explosivo (EGAN) necesita un agente tenso activo y otros aditivos para alcanzar la porosidad deseada.

El nitrato de amonio para agente de voladura se fabrica en una torre especial. Una solución de nitrato de amonio (94 – 94%, al 110 – 130 °C) se deja caer en forma de gotas de la parte superior de la torre. Mientras caen, el agua se evapora, las gotitas líquidas se solidifican, adquiriendo, al fondo de la torre, una forma aproximadamente esférica y tamaño relativamente uniforme. Las condiciones de manufactura en la torre deben ser bien controladas, para lograr la fabricación de gránulos porosos que absorban un mínimo 6% petróleo o aceite. Los gránulos de alta densidad no absorben la apropiada cantidad de aceite o petróleo y como consecuencia su funcionamiento como agente de voladura no es bueno. Para agentes de voladuras, los tamaños de los gránulos de nitrato de amonio poroso, deben estar entre 1.19 – 3.36 mm de diámetro. Esto resulta en una densidad de carga de 0.80 – 0.85 g/cm³. Algunos fabricantes de ANFO mezclan el producto poroso con el producto molido para lograr una densidad de carga más alta (1.05 g/cm³) y por lo tanto, este producto tiene un contenido energético más alto por unidad de volumen.

Debido a la alta solubilidad del nitrato de amonio en el agua, ANFO no se puede cargar en perforaciones con agua, a pesar de que el aceite o el petróleo entregan una cierta resistencia de agua. Si esto no es suficiente, se pueden utilizar mangas de plástico para dar la protección necesaria.

Una mezcla uniforme del nitrato de amonio y de aceite combustible es esencial para el completo desarrollo de la fuerza explosiva. Algunos agentes de voladura son premezclados y encartuchados por el fabricante, pero esta forma de explosivos se utiliza muy poco. Con el propósito de aplicación, varios métodos para preparar ANFO en terreno han sido desarrollados y están disponibles comercialmente. El mejor método, aunque no siempre el más práctico, es usando máquinas parecidas a las mezcladoras de cemento (betoneras). Un método más común y bastante eficaz contempla también la adición de petróleo dentro de bolsas que contienen nitrato de amonio poroso. Después de drenar por lo menos una media-hora, los gránulos porosos en general han absorbido la cantidad correcta de petróleo. El nitrato de amonio poroso y petróleo se pueden mezclar, por ejemplo, en el piso con una pala de madera.

El petróleo se puede también agregar al nitrato de amonio poroso, mientras se vierte en la perforación. Para este propósito, alrededor 3.78 L petróleo por cada 63 kg de nitrato de amonio igualarán aproximadamente al 6% en peso del aceite. El nitrato de amonio (contenido de una o dos bolsas) se vierte en la perforación (pozo) y luego se agrega la cantidad calculada del aceite. Esta técnica muestra bastantes buenos resultados.

2.7.3 Explosivos Slurries

Los explosivos slurries (o water gel), también son conocidos como hidrogeles, corresponden a mezclas de una solución acuosa de oxidante (nitrato de amonio, de sodio o de calcio), con combustibles, aglomerantes y sensibilizantes³⁹). Estos tipos de explosivos contienen altos porcentajes de agua (10 – 20%), donde una parte o todo el oxidante es disuelto. Debido a la presencia del agua, este tipo de explosivos suelen llamarse hidrogel (water-gel).

Dependiendo de sus ingredientes, los slurries se clasifican en slurries para voladuras (SBA) y en slurries explosivos (SE). Los slurries para voladuras contienen combustibles inactivos tales como carbón, azufre o aluminio, son insensibles a los detonadores y se pueden iniciar solamente con amplificadores (boosters). Se sensibilizan introduciendo una gran cantidad de microesferas. Los slurries explosivos contienen otras materias explosivas (como TNT), y se pueden iniciar

con detonadores. La suspensión es estabilizada con goma arábica (o con otro gelatinizante) lo cual permite al slurry explosivo ser impermeable al agua.

Durante las últimas dos o tres décadas, la mayoría de los fabricantes de explosivos para uso civil han desarrollado varios procesos para la fabricación de los slurries explosivos, que por lo general son bastante parecidos. Las diferencias más importantes están en los aditivos usados y en el equipamiento. La producción puede ser continua o discontinua (en batch). Independiente de la manera de fabricación, el producto final se puede encartuchar, o se puede cargar en camiones contruidos para este propósito que luego los son transportados a la faena minera.

Si el producto es encartuchado, los agentes sensibilizadores (microesferas o burbujas de aire) se agregan en la fábrica, antes del envasado. Si el producto se carga primero en los camiones, el producto no contiene sensibilizantes, ya que estos se agregan en el momento previo al cargado en los pozos de la mina o faena.

En la fabricación de Slurries, primero se prepara una solución acuosa supersaturada del oxidante (nitrato de amonio solo o mezclado con otros nitratos) a una temperatura cercana a los 90 °C. En otro reactor por mientras se prepara una mezcla de aglomerantes, combustibles y otros ingredientes. Esta parte del slurry se calienta a 50 °C para lograr que sea fluida. Estas dos soluciones se mezclan entre sí (en una relación determinada) haciéndolos pasar a través de mezcladores estáticos, y después, la mezcla así obtenida, se carga en malaxados con disco rotatorio (alrededor de 700 rpm), donde se le agregan microesferas como sensibilizantes. Como alternativa, el producto se puede sensibilizar mediante aditivos químicos para gasificación. Este aditivo se agrega en la última fase de la producción, antes del encartuchado, o antes de cargar las perforaciones.

2.7.4 Emulsión Explosiva

La emulsión explosiva es una mezcla de dos fases líquidas, una es una solución acuosa sobresaturada de nitrato de sodio y/o nitrato de amonio (fase oxidante) y la otra fase es aceite o petróleo (fase combustible). Las dos fases líquidas se mezclan íntimamente, de tal

modo que la fase acuosa es dividida en gotas muy pequeñas, recubiertas con la fase aceitosa, formando una emulsión densa.³⁷⁾ Para impedir la separación de las fases, se agregan aditivos para estabilizar y emulsionar. Este tipo de mezcla se conoce como emulsión agua en aceite ("*water-in-oil*" emulsión). En forma similar al ANFO y los slurries para voladuras, las emulsiones explosivas no contienen componentes clasificados como explosivos. La emulsión base (matriz) es difícil de detonar, por lo cual se tiene que agregar ANFO y/o sensibilizadores tales como microesferas de vidrio o burbujas de aire (las que se generan a través de un proceso químico entre el nitrito de sodio y ácidos, mas catalizadores).

Esta característica y la insensibilidad al impacto y a la fricción antes de ser sensibilizadas, hacen que las emulsiones explosivas tengan características que no son alcanzadas por ningún otro tipo de explosivos. Siendo estos los explosivos comerciales más seguros desde el punto de vista de la manipulación. Otra característica positiva de las emulsiones es su alta resistencia al agua y la humedad junto a una muy baja toxicidad de sus productos de detonación (muy bajo contenido de CO y NO_x). Los explosivos emulsiones se fabrican encartuchados o a granel bombeables.

La formulación de una emulsión es muy similar a la de las slurries para voladuras (hidrogel). Sin embargo, los aditivos para gelatinización usados para darle consistencia a los slurries, son substituidos por un emulsificante para las emulsiones explosivas. Estos agentes emulsificantes logran estabilizar las gotas del agente oxidante (nitrato de amonio) dentro del combustible. Esto produce una mezcla muy íntima entre las fases de combustible y el oxidante, lo cual resulta en altas velocidades de detonación. Las emulsiones explosivas se pueden fabricar a granel y también en forma encartuchada. Hoy día, en el mundo existen varios métodos para fabricar las emulsiones explosivas, pero todas tienen una base semejante. Primero, se prepara la solución supersaturada del oxidante en agua a la temperatura de alrededor de 90 °C. En forma paralela se prepara otra mezcla que contiene emulsificantes y aceites (o petróleo) la que se calienta a 40 – 60 °C. Estas dos soluciones se mezclan entre sí en reactores. Los reactores usados dependen de la empresa que fabrica el producto y por lo general estos reactores son diseñados por ellos mismos. Para los productos encartuchados, se le agregan microesferas para así sensi-

bilizar el producto. Como alternativa, el producto encartuchado también se puede sensibilizar usando burbujas de aire. El sensibilizante se agrega en la última fase de producción, antes del encartuchado, o antes de cargar las perforaciones.

Las emulsiones explosivas también se fabrican sin sensibilizarlas (a granel) para después transportarlas a la faena minera, donde se les agrega el sensibilizante en el momento previo al cargado. En general, los productos encartuchados se usan para las perforaciones de diámetros pequeñas. Las emulsiones a granel se utilizan en diámetros más grandes (75 – 400 *mm*). El producto cargado a granel llena completamente el espacio de la perforación y entrega la máxima energía a las rocas circundantes.

3 PROPELENTES

3.1 Introducción

Los propelentes (en ambiente común a veces se usa palabra pólvora) son una clase de materias energéticas donde la energía liberada durante la combustión se puede usar para hacer trabajo útil^{2,4,7,8,39}). El proceso de descomposición química se lleva a cabo en la superficie del propelente y se propaga por medio de conductividad y radiación térmica. Este tipo de propagación (al contrario de los explosivos donde la descomposición química se propaga a través del cuerpo de explosivo por medio de una onda de choque) es relativamente lento (desde *mm/s* hasta *cm/s*), dependiendo de la superficie de combustión, la conductividad térmica del propelente y la presión de combustión. Conforme a esto, los gases liberados se pueden controlar y dirigir para hacer trabajo útil (el movimiento y aceleración de los proyectiles en las armas y municiones, movimiento de los misiles y otros propósitos).

A continuación se detallan algunas de las fechas históricas más importantes relacionadas con los propelentes^{2-4,7,41}).

- En 1845 se inventó la nitrocelulosa (paralelamente en Suiza y Alemania).
- En 1846 se inventó la nitroglicerina (en Italia).
- En 1864 Edward Schultze inventó por primera vez la pólvora sin humo (Prusia).
- En 1884 se descubrió (en Francia). que la nitrocelulosa fibrosa puede ser gelatinizada con una mezcla éter-alcohol. El producto obtenido (normado Poudre B) puede ser laminado y enrollado, cortado en cuadrados y tiras, y fue estabilizado con 2% de difenilamina. Fue el primer éxito del propelente de base simple.

- En 1888 se inventó la “balistita” (Alfred Nóbel), disolviendo la nitrocelulosa en nitroglicerina y obteniendo la pólvora sin humo, como principio de propelente de base doble (PBD). La “balistita” se considera como el primer propelente de base doble y su fabricación comercial empezó en 1889.
- En 1914 se inventó “IMR propelente” en base simple (Du Pont) para el uso en fusiles.
- A partir del año 1920 se realizaron mejoramientos de los propelentes sin humo relacionados con su combustión progresiva. Se empezó con la fabricación de propelentes extruidos, laminados y esféricos (Du Pont, Winchester).
- Desde la Segunda Guerra Mundial se empezó la implementación de los propelentes tipo composita en los cohetes y misiles.

Desde entonces, muchos investigadores y científicos hicieron un gran trabajo para llegar a los que tenemos hoy día.

Cada tipo de propelentes debe cumplir con algunos requisitos generales tales como⁷⁾:

- Lograr la mayor velocidad posible de los proyectiles (en municiones o armas) o el mayor impulso específico posible (en misiles) con la menor carga de propelente.
- La menor erosión de las ánimas posible en las armas o toberas de misiles.
- Una iniciación más fácil dentro del rango de temperatura de -30°C hasta $+60^{\circ}\text{C}$.
- El menor coeficiente térmico de combustión posible, es decir que tenga su velocidad de combustión relativamente pareja a las distintas temperaturas iniciales de combustión.
- Que mantenga su estabilidad química y características balísticas iniciales durante un periodo de tiempo largo.

- Que mantenga sus propiedades mecánicas a las todas temperaturas de uso.
- Que no sea higroscópica.
- Que tenga mínimo fagonazo en bozal de ánima.
- Que genere el mínimo posible de humo visible.

Actualmente la mayoría de los propelentes cumplen con estos requisitos. Todos los propelentes, sin embargo si se usan en propulsión o para lanzar proyectiles, se dividen en dos grupos generales^{2,4,7,39}.

1. **Los propelentes homogéneos** (*propelente sin humo, coloidal*), preparados a partir de nitrocelulosa gelatinizada con solvente orgánico, o con otro tipo de aditivos para gelatinización.
2. **Los propelentes compoitas**, preparados por un proceso de mezclado de compuestos ricos en oxígeno (oxidantes) con combustibles de origen orgánico.

3.2 Propelente Homogéneo

El propelente homogéneo (pólvora homogénea, sin humo) es una clase de propelente compuesto por nitrocelulosa gelatinizada con plastificantes (común o nitro). Se invento hace más de un siglo, para superar muchas de las debilidades que tenía la pólvora negra que se usaba en las armas de esta época. Una de las debilidades era la generación de mucho humo visible durante la combustión. El nuevo propelente casi no tenía humo visible y por ello lleva nombre de propelente sin humo. El propelente homogéneo se divide en cuatro grupos generales^{2,4,7,39}:

- Propelente de base simple (PBS)
- Propelente de base doble (PBD)
- Propelente de base triple (PBT)
- Propelente de base doble modificado (CMDB)

3.2.1 Características del Propelente Homogéneo

3.2.1.1 Composición de propelente

El propelente homogéneo (propelente sin humo) está compuesto por nitrocelulosa como ingrediente energético común, gelatinizada o plastificada con plastificantes energéticos. Los plastificantes energéticos más utilizados son la nitroglicerina y la nitroguanidina. Este tipo de propelente se usa para armas de fuego (fusiles, morteros, cañones, obuses) y como combustible para motores cohetes.

En la Tabla N° 3.1 se muestran las formulaciones y algunas características de los propelentes homogéneos utilizados como carga de armas de fuego^{10,42}.

El propelente de base simple (PBS) tiene a la nitrocelulosa como su principal ingrediente energético. Este tipo de propelentes tiene bajo costo, baja temperatura de combustión y bajo contenido energético. Para disminuir la temperatura de combustión y también la erosión de los cañones de las armas, las nuevas formulaciones del propelente IMR (PBS de Dupont) no utiliza el dinitrotolueno sino que algunos otros aditivos (centralita), este se considera como un propelente de base simple aun cuando puede contener pequeñas cantidades de nitroglicerina^{2,7,10,39}.

El propelente de base doble (PBD) contiene nitrocelulosa y nitroglicerina como medio gelatinizante energético^{2,7,10,39}. La presencia de nitroglicerina hace los propelentes de base doble más energéticos que los de base simple. El potencial balístico aumenta y también lo hace la temperatura de combustión, teniendo como consecuencia una mayor erosión de los tubos en las armas de fuego.

El propelente de base triple (PBT) tiene, además de la nitrocelulosa, y la nitroglicerina, la nitroguanidina como ingrediente energético^{7,10,39}. La presencia de nitroguanidina otorga al propelente más energía sin un aumento significativo de la temperatura de combustión. La erosión de los tubos es reducida y también la llama en la boca de estos es menor debido al bajo contenido de hidrogeno y monóxido de carbono en los productos de combustión.

Ingredientes y características	Tipo de propelente									
	M1 PBS	M2 PBD	M5 PBD	M6 PBS	M8 PBD	M10 PBS	M31 PBT	M30 PBT	IMR PBS	M18 PBD
Composición (%)										
Nitrocelulosa	85.00	77.45	81.95	87.00	52.15	98.00	20.00	28.00	100.0	80.00
% N en NC	13.15	13.25	13.25	13.15	13.25	13.15	12.60	12.60	13.15	13.15
Nitroglicerina	-	19.50	15.00	-	43.00	-	19.00	22.50	-	10.00
Ba(NO ₃) ₂	-	1.40	1.40	-	-	-	-	-	-	-
KNO ₃	-	0.75	0.75	-	1.25	-	-	-	-	-
K ₂ SO ₄	-	-	-	-	-	1.00 ^a	-	-	1.00 ^a	-
PbCO ₃	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nitroguanidina	-	-	-	-	-	-	54.70	47.70	-	-
Dinitrotolueno	10.00	-	-	10.00	-	-	-	-	8.00 ^b	-
Dibutilftalato	5.00	-	-	3.00	-	-	4.50	-	-	9.00
Diethylftalato	-	-	-	-	3.00	-	-	-	-	-
Difenilamina	1.00 ^a	-	-	1.00 ^a	-	1.00	-	-	0.70	1.00-
Centralita	-	0.60	0.60	-	.060	-	1.50	1.50	-	-
Grafito	-	0.30	0.30	-	-	0.10 ^b	-	0.10 ^b	-	-
Criolita	-	-	-	-	-	-	0.30	0.30	-	-
Alcohol	0.75	2.30	2.30	0.90	0.40	1.50	0.30	0.30	1.50	0.50
Agua	0.50	0.70	0.70	0.50	0	0.50	0	0	1.00	0
Características										
T _c (K)	2417	3319	3245	2570	3695	3000	2599	3040	2835	2577
F (kJ/kg)	911	1076	1062	947	1140	1014	998	1089	988	955
C _{no} (%)	8.60	0	0	6.80	0	4.00	8.70	3.20	2.70	6.80
Q _c (J/g)	700	1080	1047	758	1244	936	807	794	868	772
V _{es} (moles/kg)	45.33	39.00	39.35	44.32	37.11	40.68	46.20	43.08	41.91	44.57
g	1.259	1.223	1.223	1.254	1.234	1.214	1.234	1.238	1.241	1.252
b (cm ³ /g)	1.104	1.008	0.994	1.081	0.962	1.003	1.115	1.057	1.045	1.093
d (g/cm ³)	1.57	1.65	1.65	1.58	1.62	1.67	1.64	1.66	1.62	1.62

^a: sobre la masa; ^b: tratamiento superficial; F: constante de fuerza ($= V_{es} RT_c$); C_{no}: carbono no oxidado.

Tabla N° 3.1. Propelentes homogéneos para armas de fuego

En la Tabla N° 3.2 se muestran las formulaciones de algunos tipos de propelentes (pólvoras) homogéneos utilizados como combustible para los motores cohetes⁴⁰.

Composición	Formulación (%)					
	T2	T3	T5	T6	T8	T9
Nitrocelulosa						
12.20% de nitrógeno		56.0		55.5		
13.15% de nitrógeno	58.0		57.5		58.0	
Nitroglicerina	30.0	27.0	39.2	27.5	22.5	49.8
Dinitrotolueno	2.5	9.3		1.05	2.5	40.7
Triacetina					8.5	
Sulfato de potasio	1.5		1.5	1.5		
Metilcelulosa		0.11				
Etilcelulosa						4.5
Centralita	8.0	7.2	1.75	4.0	8.0	
Negro de humo	0.02		0.05	0.5		
Estearato o salicilato de plomo		0.5	0.1	0.5	0.5	
Estearato de calcio						0.5
Cera clorinada						4.5

Tabla N° 3.2. Formulaciones de propelentes homogéneos para cohetes.

3.2.1.2 Características físicas

Los propelentes para armas de fuego deben funcionar dentro del rango de la temperatura de empleo (-40 a 75 °C) como también, deben mantener sus performances durante varios años (min 10 años) de almacenamiento. Los granos de propelente deben resistir (mantener su forma y no quebrarse) el fuerte choque proveniente de la combustión (deflagración) del sistema de encendido, especialmente a las bajas temperaturas cuando los granos tienen tendencia a quebrarse. También, los granos no deben ablandarse y por consiguiente así deformarse bajo el impulso de iniciación. Si esto ocurre, la carga de propelente puede compactarse y así los gases de encendido no pueden penetrar fácilmente dentro de la carga y encender todos los granos al mismo tiempo.

La compresibilidad de los granos de propelente es una medida del nivel de compresión que no provoca la fractura de los granos. Para

propelentes de armas de fuego la compresibilidad puede ser máximo 30% a 25 °C, donde este valor está basado en la experiencia histórica. En el diseño de municiones algunas características físicas de los propelentes, tales como la expansión térmica, el calor específico y la difusión térmica tienen un rol muy importante^{7,39}.

Lo mismo vale para los propelentes homogéneos de los motores cohetes. En ese caso, es importante la configuración (geometría) de los granos y la ausencia de defectos como burbujas y ranuras, o mejor dicho aún, la ausencia de todas tipo de irregularidades dentro del grano (bloque).

3.2.1.3 Encendido

El encendido de la carga de propulsión formada por el conjunto de los granos de propelente, se logra elevando la temperatura de la superficie de estos a la temperatura de ignición. Es deseable el encendido simultáneo e instantáneo de todas las superficies previstas para quemarse. Esta suposición es básica, para la aplicación de propelente en las armas de fuego y muy importante en los cálculos balísticos y termoquímicos. La pólvora negra se utiliza habitualmente como carga de ignición para cañones y también para los motores de cohete. En los morteros se usa propelente de base doble, en forma de plaquitas pequeñas^{7,39}.

La pólvora negra es el medio de ignición más eficiente para el propelente de base doble, ya que no genera muchos gases por unidad de peso, genera un choque de iniciación moderado, también genera alta presión de iniciación, adicionalmente las partículas sólidas y líquidas calientes, contenidas en sus productos de combustión ayudan a la transferencia de calor a las superficies de la carga de propelente^{2,3}.

Algunas reglas relacionadas con la inflamabilidad de los propelentes son muy importantes para el diseño y/o formulación del propelentes.

1. El aumento del contenido de nitrógeno en la nitrocelulosa causa un ligero mejoramiento de la inflamabilidad.

2. El cambio de una parte de la nitrocelulosa por nitroglicerina (como gelatinizante energético) en la formulación de propelentes mejora significativamente la inflamabilidad.
3. La incorporación de gelatinizantes inertes (no energéticos) tales como dibutilftalato o triacetina empeora la inflamabilidad.
4. La incorporación de trinitrotolueno o dinitrotolueno a la formulación de propelente disminuye drásticamente la inflamabilidad.
5. Hasta 5% de nitrato de potasio en la formulación mejora significativamente la inflamabilidad.
6. Disminuyendo la temperatura inicial del propelente, la inflamabilidad empeora.

3.2.1.4 Sensibilidad

El propelente homogéneo, debido a su estructura coloidal, posee una sensibilidad menor que los ingredientes principales tales como la nitrocelulosa, nitroglicerina y nitroguanidina. Desde el punto de vista de la práctica, la sensibilidad de propelente homogéneo, en la mayoría de los casos, está relacionado con el calor, la chispa y el impacto de alta energía^{1,7)}.

El nivel de confinamiento determina el comportamiento del propelente en el frente de calor, definiendo si el propelente va a deflagrar o detonar. Los experimentos realizados con el encendido de una columna (pila) de propelente, han demostrado que la compresibilidad proporcionada por la parte superior de columna, puede ser suficiente para provocar una detonación si se enciende desde la parte inferior de la pila.

Cada propelente en particular tiene una distinta altura en la columna de detonación llamada altura crítica, y generalmente esta es inversamente proporcional al contenido de energía y a la temperatura inicial del propelente. Los propelentes para armas menores, compuestos generalmente de nitrocelulosa tienen una altura crítica de 38 – 50 *cm*, mientras que el propelente para cañones, de granos grandes y con moderadores, tiene una altura crítica de alrededor de 76 *cm*.

Los propelentes son sensibles a la chispa eléctrica solo cuando están en forma de polvo. Algunos análisis indican que el propelente en polvo se enciende mucho más fácilmente con una chispa eléctrica que la nitrocelulosa. La humedad relativa sobre 60% impide la descarga estática y así se mejora la sensibilidad.

Los propelentes se pueden iniciar por frotación y por impacto de munición de calibre menor. Dependiendo del nivel de confinamiento ocurre deflagración o detonación.

3.2.1.5 Estabilidad

La estabilidad de la nitrocelulosa, ingrediente principal de los propelentes homogéneos, es bastante baja y fué discutida en “**1.5 Características de las Materias Explosivas Químicas**”. La estabilidad de los propelentes homogéneos es bastante peor. La nitrocelulosa experimenta una reacción de degradación según dos procesos químicos. En el primer proceso, la nitrocelulosa pierde los óxidos de nitrógeno y esta es una de las propiedades esenciales de la nitrocelulosa. La velocidad del proceso depende de la temperatura, pero aun, a temperaturas muy bajas el proceso se lleva a cabo. En el segundo proceso de degradación, los óxidos de nitrógeno formados en el primer proceso, atacan las moléculas de nitrocelulosa. La velocidad de degradación aumenta con el aumento de la temperatura y el número de moléculas de óxidos de nitrógeno. Después de algunos años, debido a la muy baja conductividad calorífica del propelente, estos dos procesos causan el auto calentamiento de los granos de la nitrocelulosa por encima de su temperatura de iniciación, y la auto iniciación ocurre.

El primer proceso de degradación es espontáneo y no se puede detener. El segundo proceso de degradación se puede controlar de dos maneras. De la primera forma, el calor de reacción se disipa mediante un disipador (conductor) de calor adecuado, por ejemplo la vainilla metálica de la munición es un excelente conductor del calor. Esta forma de disipación, no soluciona el problema de degradación para las municiones mayores que 75 mm. La segunda manera es mucho más eficaz pues contempla estabilizadoras químicas que son incorporados en las formulaciones del propelente. Los estabilizantes químicos tienen mayor afinidad con los óxidos

de nitrógeno de la nitrocelulosa y reaccionan con ellos antes de que puedan atacar una nueva molécula de nitrocelulosa. Esto limita la velocidad de degradación a la velocidad del primer proceso. Pero los estabilizantes se consumen absorbiendo los óxidos de nitrógeno y así la vida útil de los propelentes homogéneos es proporcional a la cantidad de estabilizantes agregados. Algunos propelentes se pueden estabilizar de esta manera de modo que su vida útil es de 30–40 años. A lo largo del mundo actualmente se usan como estabilizantes la difenilamina, la centralita y la acardita⁷⁾.

3.3 Selección del propelente

La selección del propelente (pólvora) para uso en los cañones y otras armas de fuego, depende de los requerimientos particulares. En general los armas de fuego (cañones, morteros, fusiles y otros) son diseñados para que cumplan con los performances específicos y también que los cañones puedan soportar la presión máxima desarrollada, dentro de la recámara de combustión y dentro del tubo. Al encenderse, los propelentes generan una gran cantidad de productos gaseosos calientes. La totalidad de la combustión o deflagración en las armas de fuego ocurre en algunos milisegundos y la presión de los gases causa la aceleración del proyectil a lo largo del tubo. Conociendo las características de los ingredientes usados en la composición de los propelentes, se puede diseñar una formulación correspondiente a las performances requeridas y también a las limitaciones de las armas de fuego.

La selección del propelente para los motores cohetes también está en función de los cohetes en particular. Los cohetes aire-tierra utilizan solo propelentes de crucero que funcionan dentro de un amplio rango de temperaturas, especialmente a las temperaturas más altas. Los cohetes tierra-tierra necesitan una fuerza de empuje alta, realizada durante corto tiempo (booster), no necesita fase de crucero y el propelente debe tener el impulso específico muy bien definido. Los cohetes hiloguiados necesitan un empuje bajo junto a un tiempo de combustión largo. Este tipo de cohetes tienen los motores configurados de dos fases. La primera fase (booster) debe tener un empuje alto y una velocidad de combustión alta para que

el cohete pueda abandonar el tubo lanzador. La segunda fase (de crucero) debe tener un empuje bajo y una velocidad de combustión baja para que el cohete pueda ser hiloguiado. La forma del bloque de propelente debe ser en función del tiempo y modo de combustión. Las características mecánicas del bloque de propelente son importantes así como también la homogeneidad.

La selección del propelente para una aplicación en particular se realiza tomando en cuenta varios efectos, entre cuales podemos destacar los siguientes⁷⁾:

1. Costo del propelente.
2. Requerimientos de la balística interior y exterior.
3. Compatibilidad de la combinación propelente/ arma y propelente/ motor cohete.
4. Efectos en la boca del tubo y en la salida de la tobera.
5. Velocidad del proyectil en la boca.
6. Temperatura de llama del propelente.
7. Performances balísticas de los granos de propelente.
8. Forma de los granos.
9. Coordinación entre la velocidad de producción de los gases con el aumento de la recámara de combustión por el movimiento del proyectil.
10. Coordinación entre velocidad de la producción de los gases con la presión de trabajo dentro del motor cohete.

Un propelente de bajo costo y de baja temperatura de llama, es preferible para un sistema arma/ cartucho en particular, si cumple con la velocidad en la boca y con la presión máxima.

Otros efectos muy importantes son las características balísticas de los granos de propelente, y la coordinación de velocidad de producción de gases con el aumento del volumen de la recámara de combustión. La forma de los granos afecta tanto a la cantidad de propelente en la recámara, como al desarrollo de la presión dentro de las armas.

Para los motores cohetes, el costo, la disponibilidad de los ingredientes y sus características, también tienen una gran importancia en la selección del propelente. La visibilidad de los productos de combustión y su efecto en el medio ambiente favorecen a los propelentes de base doble, mientras las características de combustión favorecen el propelente composita.

La carga de propelente desempeña un rol importante en las incrustaciones y la erosión de los tubos de las armas. La erosión a menudo se ha reducido drásticamente por medio de aditivos para la reducción del desgaste, que se añaden a la composición del propelente o a la carga, como un recubrimiento interior del cartucho.

Dos efectos en la boca son importantes en la selección de propelente. Uno es el fogonazo y el otro es el humo. Ambos efectos son sensoriales. El fogonazo es la aparición de llama en la boca de los tubos. Hay dos tipos de fogonazo: el primario que proviene de los gases de combustión incandescentes, y el secundario que proviene de la combustión de los gases afuera del tubo con la participación del oxígeno ambiental. El fogonazo secundario, que es mucho más importante que el primario, se puede disminuir de varias maneras. Una forma es el empleo de aditivos químicos (sales de los metales alcalinos), además, se puede disminuir bajando la temperatura de combustión del propelente, como también disminuyendo la cantidad de óxido de carbono e hidrógeno en los productos de combustión. En las armas de calibre menor se disminuye con un dispositivo mecánico ensamblado en la boca.

El humo, está formado por las partículas inorgánicas que escapan del tubo después del proyectil y tienen su origen en la combustión del sistema de encendido, incrustaciones y en la combustión de propelente. La visibilidad de humo aumenta en condiciones atmosféricas húmedas.

3.4 Propelente de Base Simple

El propelente de base simple es una mezcla gelatinizada (coloide) de nitrocelulosa de bajo y alto porcentaje de nitrógeno. La gelatinización se realiza con ayuda del solvente correspondiente (o con una mezcla de solventes). Por su apariencia, el propelente de base simple es quebradizo y no transparente, desde el color amarillo hasta el verde oscuro. El propelente grafitado tiene color oscuro. En el aire se quema fácilmente, pero en una gran cantidad, puede detonar cuando se quema.

Además de la nitrocelulosa, el propelente de base simple contiene; estabilizantes (como difenilamina), modificadores de combustión (como dinitrotolueno), plastificantes (como ftalato de butilo), y otros aditivos. Algunos tipos de propelente de base simple contienen, como tratamiento superficial, centralita, alcanfor o grafito, para aumentar la progresividad de la combustión^{7,39}. Las características generales de los propelentes de base simple son:

- Calor de combustión : 2930 – 4185 kJ/kg
- Temperatura de combustión : 2563 – 3312 K
- Volumen específico de gases : 886 – 1000 dm³/kg
- Fuerza : 9000 – 10700 at/kg
- Covolumen : 0.936 – 0.994 dm³/kg
- γ (c_p / c_v) : 1.22 – 1.26
- Temperatura de iniciación : 168 – 182 (°C)
- Peso específico : 1.57 – 1.61 (g/cm³)
- Peso volumétrico : 0.64 – 0.89 (g/cm³)
- Erosión del ánima : baja
- Estabilidad química : buena
- Absorción de humedad : sensible

El propelente de base simple se usa como carga de proyección⁷⁾ para distintas municiones tales como:

- En munición hasta el calibre 57 mm.
- En munición de calibre menor y mayor, es usada por Estados Unidos y Francia.
- Cañones antiaéreos de 40 mm
- Obuses 75 mm, 105 mm, 155 mm, 203 mm y 240 mm

- Cañones 90 mm, 155 mm, 175 mm, 203 mm, (8 pulgada) y 280 mm
- Cañones sin retroceso de 57 mm y 105 mm

En la Tabla N° 3.3 se encuentran las formulaciones y características de tres tipos de propelente de base simple^{10,42}.

Ingredientes y características	Tipo de propelente		
	M-1	M-6	M-10
	Formulación (%)		
NC. 13.15% N (%)	85.00	87.00	98.00
Dinitrotolueno (%)	10.00	10.00	
Dibutil ftalato (%)	5.00	3.00	
Difenilamina (%)	1.00	1.00	1.00
Sulfato de Potasio (%)	-	-	1.00
Grafito (%)	-	-	0.10
Solvente (%)	0.75	0.90	1.50
Humedad (%)	0.50	0.50	0.50
T _c (V const.) (K)	2417	2570	3000
T _c (P const.) (K)	1919	2050	3430
Q _c (kJ/kg)	2930	3172	4031
γ (c _p /c _v)	1.2593	1.2543	1.2342
V _c ; (= bP ⁿ) (m/s)	0.002143	0.00298	
Coficiente n	0.71	0.702	
p _{es} (g/cm ³)	1.75	1.58	1.67
d _c (g/cm ³)	0.1	0.2	

Tabla N° 3.3. Características de algunos tipos de propelente de base simple

3.4.1 Fabricación de Propelentes de Base Simple

La fabricación de propelentes de base simple comienza con el chequeo de las materias primas. Todas las materias primas deben cumplir con los requisitos establecidos para cada procedimiento y formulación en particular^{2,7,39}.

Una atención especial se debe dar a la calidad de la nitrocelulosa. Para fabricar un buen propelente, se usan dos calidades de nitrocelulosa, una con alto y otra con bajo contenido de nitrógeno. El contenido de nitrógeno es lo más importante porque determina la fuerza,

temperatura de combustión y poder calorífico del propelente. La solubilidad de la mezcla de nitrocelulosa en éter-alcohol debe ser dentro de un rango que garantice buenas características mecánicas del propelente. Si la solubilidad está bajo el 20%, no se puede lograr la gelatinización completa de la nitrocelulosa y la masa de propelente obtenida queda frágil. En el otro extremo, cuando la solubilidad de la nitrocelulosa es muy alta, la masa del propelente después de gelatinización es muy elástica (dúctil), y las dimensiones finales de los granos no se mantienen fijos.

La viscosidad de la nitrocelulosa con bajo contenido de nitrógeno, es importante dado que influye en las características mecánicas de la masa de propelente⁷. Cuando se fabrica un propelente con alto contenido de nitrógeno, es decir cuando se usa menos nitrocelulosa con bajo contenido de nitrógeno, la misma debe tener una alta viscosidad (140 – 200 *cP*).

Características	% de N alto	% de N bajo
Contenido de N (%)	13.00 – 13.55	12.65
Solubilidad (%)	< 20	> 90
Ceniza (%)	< 0.4	< 0.4
Fineza (mL)	65 – 100	65 – 100
Estabilidad BJ (mL NO/g)	< 2.0	< 2.0

BJ = Bergman-Junk

Tabla N ° 3.4. Características de la nitrocelulosa

La longitud de los hilos de nitrocelulosa debe corresponder a lo estipulado en los requisitos técnicos, porque los hilos largos pueden provocar problemas durante la extrusión. Las características más importantes de la nitrocelulosa destinada a ser usada en la fabricación de propelentes de base simple, se muestran en la Tabla N° 3.4. La fabricación de los propelentes de base simple se realiza en varias etapas.

Cálculo de la composición

La primera etapa en la fabricación de los propelentes de base simple consiste en determinar la relación de las nitrocelulosas con bajo y con alto contenido de nitrógeno, y la preparación de

la mezcla. La relación de los dos tipos de nitrocelulosas, depende del tipo de propelente que se va a fabricar, ya que influye en sus características balísticas. Para calcular primero la relación de las nitrocelulosas y luego la solubilidad de la mezcla, se usan las ecuaciones de cruz y ecuaciones aditivas. El mezclado de los dos tipos de nitrocelulosa se realiza, en una suspensión acuosa después del proceso de refinado (corte de hilos), o durante el proceso de desagüe (eliminación del agua) de la nitrocelulosa. La última manera es la más común.

Desagüe de la nitrocelulosa

La gelatinización de la mezcla de nitrocelulosas se puede realizar solamente cuando la nitrocelulosa no contiene más de un 1% de agua. Desde el proceso de fabricación, la nitrocelulosa sale con un 25-30% de agua. La eliminación del agua se realiza actualmente, cambiando el agua por alcohol etílico lo que permite que nunca se manipule con nitrocelulosa seca.

Los procesos de deshidratación y mezclado de los dos tipos de nitrocelulosa, hoy día se realizan en prensas hidráulicas con cuatro cilindros y cuatro pistones. En cada cilindro se puede poner alrededor de 15 kg de nitrocelulosa (calculándola como seca). Los pistones son fijos pero los cilindros pueden cambiar su posición. Primero se cargan ambos tipos de nitrocelulosa en un cilindro y se hace compactación. Después, sobre la mezcla compactada se agrega alcohol y el cilindro se desplaza bajo el segundo pistón, el cual presiona el alcohol a través de la mezcla. Durante esta operación la mayor parte del agua en la nitrocelulosa es reemplazada por alcohol. Ahora, el cilindro se pone bajo del tercer pistón donde se hace la filtración del alcohol. El cuarto pistón empuja la nitrocelulosa del cilindro. La prensa funciona automáticamente, en forma casi continua. Al final, la mezcla de nitrocelulosas contiene 25 – 35% de alcohol y alrededor de 0.5% del agua.

Preparación de la pasta (masa) de propelente

La gelatinización de la nitrocelulosa (obtención del coloide) se realiza por medio de una mezcla de solventes (éter/alcohol 64:36). En esta

mezcla, la nitrocelulosa de bajo contenido de nitrógeno se disuelve fácilmente y así penetra en la estructura hinchada de la nitrocelulosa de alto contenido de nitrógeno.

El proceso de gelatinización se lleva a cabo en amasadoras (malaxadoras) especialmente construidas para este propósito. La amasadora se carga con 150 – 200 kg de mezcla de nitrocelulosas (calculándola como seca) y se le agrega la mezcla de solventes (90 –150% en base de nitrocelulosa seca), previamente preparada, tomando en cuenta el contenido de alcohol ya presente en la nitrocelulosa. Después se le agrega difenilamina como solución alcohólica, se cargan lo demás aditivos y el deshecho de propelente humectado. Al terminar el carguío de la amasadora, la masa entera se amasa alrededor de dos horas para la mayoría de los propelentes. En caso de propelentes con sales inorgánicas, el proceso de amasado dura 2 – 5 horas. La temperatura del amasado se mantiene a 25 – 28 °C. Después, la masa ya malaxada se descarga dentro de los contenedores con tapas herméticas.

Extrusión y presecado

El proceso de extrusión de la masa del propelente se realiza con dos objetivos. Uno es obtener una forma determinada de la masa de propelente conforme a su uso y función en las armas, y el otro es finalizar el proceso de gelatinización de la nitrocelulosa. La extrusión se realiza en prensas especiales, aplicando una presión de 200 – 400 atmósferas. Después del proceso de amasado, la pasta del propelente es opaca, mientras que al salir de la prensa, la masa es casi transparente, y se pueden ver los ramos de hilos de nitrocelulosa con alto contenido de nitrógeno.

En los inicios de la fabricación de estos propelentes, para la extrusión de la masa se usaron las prensas mecánicas. Hoy día, se usan exclusivamente, las prensas hidráulicas, horizontales o verticales. Las prensas tienen 2 cilindros de 30 – 50 dm^3 de volumen total, tres pistones de distintos diámetros y las matrices correspondientes.

El propelente en proceso (15 – 20 kg), después del amasado, se carga dentro del primer cilindro, este se pone bajo el primer pistón, en el cual se compacta, y al mismo tiempo, se elimina el aire presente

tanto en la masa como en el cilindro. La eliminación del aire se debe hacer lo mejor posible para minimizar el desecho de propelente. A continuación, el primer cilindro se pone bajo del segundo pistón, el cual, con una presión de 200 – 400 atmósferas, extrude el propelente, forzándolo a través de una malla o reja de bronce o latón y de la matriz. Sobre la reja quedan las impurezas mecánicas eventualmente presentes en el propelente. La matriz otorga al propelente extruido la forma necesaria. Finalmente, el primer cilindro se pone bajo el tercer pistón el cual limpia el cilindro y extrae la matriz y la reja. Mientras tanto, el segundo cilindro se carga con masa fresca y se somete a la misma secuencia de operaciones. La prensa funciona en forma automática.

Al salir de la prensa, la masa del propelente (en forma de cintas, tubitos perforados, espagueti u otras formas) contiene 60 – 70% de solventes, provenientes de los usados en el proceso de amasado. La masa extruida va al proceso de presecado, donde se elimina una parte de los solventes. El presecado se realiza en cámaras de distintos tipos, a la temperatura de 30 °C máximo. En las cámaras se tiene la posibilidad de recuperar los solventes, y de esta manera de secado se facilita la disminución de solventes en la masa de propelente entera en forma pareja (inerior y superficial). Con esta operación, el contenido de los solventes baja hasta 20 – 35% (dependiendo de las dimensiones de la forma (geometría) extruida). El proceso de presecado no se debe realizar en un espacio abierto, porque, además de la pérdida de los solventes, el propelente se seca superficialmente, y en el interior, la masa se seca muy lentamente, se forman cáscaras, y todo esto puede causar distorsiones en la forma extruida. Durante el presecado se produce una contracción de la masa extruida hasta de un 30 – 50% de las dimensiones postuladas. A veces, el presecado se realiza dentro de los vapores de éter y alcohol.

Cortado y tamizado

El propelente presecado se corta a las dimensiones requeridas. Para este propósito, se usan diferentes cortadoras. El propelente multiperforado se corta con un disco con cuchillos. Otros tipos de cortadoras usan cuchillos rotatorios, neumáticos o mecánicos (excéntricos), o cuchillos helicoidales.

El propelente cortado se tamiza para separar el polvo, los granos chicos y grandes (largos). Para este propósito se usan tamices con vibración, equipados con un dispositivo donde se separan los granos regulares. El propelente que queda fuera de las dimensiones se reutiliza en el proceso de amasado.

Desolvatación

Después de los procesos de cortado y tamizado, en el propelente queda un 15 – 20% de solventes, cantidad que se debe eliminar casi totalmente para mantener las características balísticas del propelente durante su almacenamiento. Normalmente, el propelente debe contener alrededor de 0.7 – 1.3% de solventes, dependiendo de las condiciones climáticas, lo que garantiza que, durante el almacenamiento, las características del propelente no van a cambiar. La eliminación de los solventes se realiza en dos etapas.

La primera etapa es el secado en el vacío, donde el contenido de los solventes es bajado al 3 – 6%. Para este propósito se usan secadoras de vacío donde el propelente se seca a 600 – 650 *mmHg* a la temperatura de 55 °C (para granos grandes) o a 35 °C (para granos pequeños). Las secadoras están equipadas con sistemas de condensación y recuperación de los solventes usados.

La segunda etapa es la eliminación de los residuos de los solventes usando agua caliente. La operación se realiza en estanques de 5000 *dm³* de capacidad, con piso de madera, donde se ponen los sacos con propelente. Los estanques se llenan con agua blanda y se calientan hasta 80 °C, introduciendo el vapor, durante 50 horas.

Tratamiento superficial

El tratamiento superficial es una operación prevista para los granos pequeños, y que se realiza con el propósito de mejorar las características de combustión del propelente. En este proceso la superficie de los granos se impregnan con un material energéticamente inactivo, disminuyendo así la velocidad de combustión de la capa de propelente tratada. Al quemarse, los granos inician su combustión con una velocidad más baja que la velocidad de quemado del resto del grano.

Luego, empieza quemarse el resto del propelente a una velocidad más alta.

El efecto de cambio de velocidad de combustión (de más baja hacia una más alta) resulta al aumento la “progresividad” de combustión. Para este efecto los granos de propelente se impregnan con aditivos tales como la centralita, el alcanfor, ésteres de ácido ftálico, el dinitrotolueno u otros. El proceso de tratamiento superficial se realiza generalmente por dos maneras.

Una manera es el tratamiento de los granos de propelente en tambores rotatorios. Los tambores se cargan con 200 – 250 kg de propelente, el grafito (0.1%, para descarga estática) y bolas de madera o de plástico, de diámetro hasta 50 mm. En otro lado se prepara una solución de aditivos en etanol. Para evitar que los granos de propelente se peguen, se usa etanol de 78 – 82%. El tambor se pone en marcha, y la solución de aditivos se agrega en forma de neblina.

Otro método de tratamiento superficial usa las tinas llenas con una solución de aditivos. El propelente es sumergido en la solución y mantenido en ella durante cierto tiempo.

Los solventes absorbidos por el propelente tratado (por ambas maneras), se elimina usando agua caliente y después se seca en una secadora de aire.

Homogenización

El propelente que sale del tratamiento superficial se debe homogeneizar para obtener un lote con características balísticas lo más parejas posibles. La homogeneización se realiza en dos etapas. En la primera etapa se mezcla el propelente de 8 tratamientos superficiales usando el cilindro rotatorio. El propelente se carga dentro del cilindro y la homogeneización dura alrededor de 60 minutos. En la segunda etapa, el propelente de varias primeras etapas se homogeneiza en mezcladores estáticos, donde se carga el propelente, el que, a través de tolvas y discos especialmente contruidos, se realiza la homogeneización.

3.5 Propelente de Base Doble

El propelente de base doble es un coloide, compuesto de dos ingredientes activos y explosivos, uno es siempre nitrocelulosa y el otro es un explosivo líquido tal como la nitroglicerina, el nitroglicol, el dinitrato de dietilenglicol u otro^{2,7,39}.

Además, contiene estabilizantes (centralita o nitrodifenilamina), plastificantes (ftalatos), modificadores de combustión (aluminio, magnesio, perclorato de potasio, hexógeno) u otros aditivos.

En la bibliografía correspondiente se pueden encontrar varios tipos de clasificación de los propelentes de base doble. Entre ellos, la más practica parece ser la clasificación según la forma de fabricación:

- Propelente laminado (balistitas)
- Propelente extruido
- Propelente moldeado
- Propelente esférico
- Propelente modificado (CMDB)

3.5.1 Propelentes Laminados (Balistita)

El propelente laminado se fabrica usando laminadoras para moldear los granos. Este tipo de propelente, con un calor de combustión bastante alto, se usa en las municiones para morteros, y para armas con ánima corta. Su uso restringido tiene origen en alta erosión que produce en las ánimas, su estabilidad química baja, su coeficiente de temperatura alto y por la exudación de la nitroglicerina. El rango de temperatura para su combustión optima es -20 hasta $+45$ °C.

Generalmente, la mayoría de los propelentes laminados de base doble están compuestos de nitrocelulosa ($\sim 57\%$), nitroglicerina ($\sim 40\%$) y aditivos ($\sim 3\%$). Como aditivos, los usados más frecuentemente tienen centralita, grafito, acetona, nitrato de potasio, sulfato de potasio, nitrodifenilamina y otros. Las características generales de los propelentes laminados son⁷⁾:

- Calor combustión : ~ 5100 J/g
- Temperatura de combustión : ~ 3800 K

- Volumen específico de gases : $\sim 950 \text{ dm}^3/\text{kg}$
- Fuerza : $\sim 13000 \text{ at}/\text{kg}$
- Covolumen : $\sim 0.950 \text{ dm}^3/\text{kg}$
- $\gamma (c_p/c_v)$: ~ 1.24
- Temperatura de iniciación : $\sim 168 \text{ (}^\circ\text{C)}$
- Peso específico : $\sim 1.60 \text{ (g}/\text{cm}^3)$
- Peso volumétrico : $\sim 0.65 - 0.75 \text{ (g}/\text{cm}^3)$
- Erosión de ánimas : existe
- Estabilidad química : baja
- Sensibilidad a la humedad : baja
- Exudación de nitroglicerina : posible

El propelente laminado se usa como carga impulsora en munición para morteros y en munición para armas con cañones cortos

En la Tabla N° 3.5 se muestran las formulaciones de algunos tipos de propelentes laminados⁷⁾.

Ingredientes	Tipo de propelente; composición (%)						
	Estados Unidos		Belga	Unión Soviética		Francia	Suecia
	M-8	M-9	BAL	NBL	NBK	BAL	AK10
Nitrocelulosa	52.5	57.0	57.9	27.4	58.5	58.0	61.0
% N en NC	13.2	13.2	12.4	12.0	12.7	12.7	13.1
Nitroglicerina	43.0	40.0	39.0	40.7	40.3	4.0	36.0
Centralita	1.5	1.5	2.6	1.4	1.2	1.0	1.0
Dietiltalato	3.0						
Vaselina	0.5	0.5	0.1		0.5		
KNO_3	1.5						
Grafito	0.3			0.1			
Acetona	10.0						10.0
Difenilamina	1.0						

Tabla N° 3.5. Composición de algunos tipos de propelentes laminados

3.5.1.1 Fabricación de Propelentes Laminados

La fabricación del propelente laminado (balistita) se realiza en varias etapas⁷⁾.

Preparación de masa primitiva (wet mixture)

La masa primitiva es una mezcla de nitrocelulosa impregnada (gelatinizada) con nitroglicerina y/o nitroglicol, y los correspondientes aditivos. El proceso de impregnación se realiza en una suspensión de nitrocelulosa en agua y depende de la dispersión de esta, la agitación de la suspensión y la temperatura del proceso. A temperatura ambiente (alrededor de 20 °C), el proceso de impregnación es muy lento. La nitrocelulosa impregnada mantiene su estructura fibrosa, pero es un poco más blanda. En esta fase de la fabricación, la impregnación está empezando y continúa durante las siguientes fases de producción.

La masa primitiva se fabrica en reactores de acero inoxidable, con un volumen de 0.6 – 6 m³, equipados con agitadores mecánicos (con aspas de hélice) o mediante agitación por medio de aire comprimido. Primero, en el reactor se vierte agua y se calienta hasta 30 – 35 °C. Después, se le agrega la nitrocelulosa y, por medio de agitación se forma una suspensión de nitrocelulosa en agua. Una vez formada la suspensión, se dosifica la nitroglicerina y otros aditivos. La impregnación, con agitación permanente, dura alrededor de 40 minutos. Luego, la suspensión se traslada a un recipiente grande equipado con un agitador mecánico. En ese recipiente se reúnen varias cargas de masa primitiva y se realiza su homogeneización por agitación mientras el proceso de impregnación continúa. El contenido del recipiente es un lote de masa primitiva. Después de la homogeneización total, se realiza la filtración de la suspensión usando una centrífuga o un equipo para filtración continua.

La masa primitiva, con contenido de agua del 20 – 40% se embala y se guarda para madurar. Durante la maduración de la masa primitiva, el proceso de impregnación continúa, por lo tanto, el tiempo de maduración debe ser lo más largo posible (hasta 4 meses). Un tiempo de maduración prolongado, disminuye la posibilidad de exudación de

la nitroglicerina, facilita los tratamientos en laminadoras, disminuye el desecho y mejora los resultados balísticos.

Preparación de la masa de propelente

Una vez filtrada y madurada la masa primitiva, ésta experimenta un proceso de laminado en una laminadora de dos cilindros, operación en que adquiere las formas de láminas y el contenido de agua baja hasta 6 – 8%. Después, las laminas se secan en secadoras con aire caliente (40 – 50 °C) durante 35 – 40 horas, secado donde el contenido de agua baja a un 1%. Las láminas de propelente secas se amasan en malaxadoras donde, eventualmente se agrega un 10 – 12% de acetona. El tiempo de amasado dura alrededor de 2 horas. Durante todas estas operaciones, la impregnación de la nitrocelulosa sigue llevándose a cabo.

Gelatinización en laminadoras

Esta operación se realiza con el propósito de terminar la gelatinización y preparar las láminas de propelente para el corte. Se usan laminadoras con uno o dos juegos de cilindros (rodillas) calentados a 40 – 95 °C. En algunos casos los cilindros giran con velocidades diferentes. Esta es la fase más peligrosa en la fabricación del propelente de base doble y a menudo hay incendios en las laminadoras. Las láminas obtenidas deben tener el grosor parejo en todo lo largo.

Corte y secado de láminas

Las laminas obtenidas de la última laminadora se cortan en la forma requerida en cortadoras muy parecidas a las empleadas para el propelente de base simple. El propelente cortado se tamiza para separar los granos que estén fuera de medida. En el caso del propelente de base doble con acetona, los granos obtenidos se deben secar en secadoras con aire caliente (45 °C).

Tratamiento superficial

Este tratamiento se hace en los tambores rotatorios usando grafito como aditivo. El grafito llena todas las irregularidades en la superficie de granos, mejorando sus características balísticas.

3.5.2 Propelentes Extruidos

El propelente extruido se fabrica usando prensas para moldear los granos. Este tipo de propelente se puede usar como propelente para motores cohetes (propelentes para cohetes), y como carga propulsora en distintos tipos de armas (propelentes para cañones).

3.5.2.1 Propelente Extruidos, para Cohetes

El propelente de base doble para uso como combustible de motores cohetes, además de nitrocelulosa, nitroglicerina y estabilizadores químicos, debe contener algunos aditivos (modificadores de combustión) que le permitan lograr las características balísticas requeridas⁷⁾. En la Tabla N° 3.6 se muestran las composiciones y las características de algunas tipos de propelentes extruidos para cohetes.

Ingredientes	Origen de propelente					
	Japón	Alemania	EE.UU.	EE.UU.	EE.UU.	
Composición (%)						
Nitrocelulosa	60	63	52.20	51.50	56.50	
Nitroglicerina	27		43.00	43.00	28.00	
Nitronaftaleno	7					
Dinitrotolueno					11.00	
Centralita	3	0.5		1.00	4.40	
Sulfato de potasio	3			1.25		
Dietilenglicol dinitrato		35				
Cera montana		0.2				
Grafito		1.2				
Dietilftalato			3.00	3.00		
Difenilamina			0.60			
Nigrosina			0.10			
Nitrato de potasio			1.10			
Negro de humo				0.20		
Cera de candelilla				0.05	0.10	
Características						
Q _c (J/g)	3847	3705	5195	5053	4286	
I _{es} (s)	221	288	248	246	216	
T _c (K)	V = con	2965	2844	3782	3771	2803
	P = con	2428	2316	3249	3163	2282

Tabla N° 3.6. Composición del propelente extruido para cohetes

Este tipo de propelente se fabrica en forma de bloques (granos) mucho más grandes que los demás tipos de propelente. Las dimensiones (el diámetro y longitud) de los bloques están en función de las dimensiones del motor cohete en particular. El diámetro del bloque es restringido por las dimensiones de las prensas para extrusión y prácticamente hay un límite de diámetro de prensas. En Estados Unidos hay prensas hidráulicas donde se pueden extruir bloques de hasta un diámetro de 550 mm, pero no son muy buenas para una producción masiva. La mayoría de las prensas son de un diámetro de 380 mm y facilitan la fabricación masiva de bloques de un diámetro de hasta 250 mm.

Los propelentes para cohetes deben ser sometidos a un control muy riguroso y amplio. Además de los ensayos comunes para los propelentes de base doble, mucha atención se debe prestar a su homogeneidad y compactibilidad. Este tipo de control se realiza por medio de ultrasonido y rayos X. El bloque de propelente no debe contener fisuras ni burbujas tanto en su superficie como tampoco en su interior. La presencia de estos defectos puede tener, como consecuencia, la explosión del motor durante la combustión de propelente.

Otro tipo de ensayo importante corresponde al ensayo estático del propelente en un motor experimental en el banco de pruebas. Su importancia radica porque entrega las características básicas del propelente que sirven para determinar las características de combustión y rendimiento de trabajo de los motores cohetes reales. Para realizar el ensayo se prepara un bloque de propelente de ciertas dimensiones, normalmente de 5800 ± 35 g de peso. La forma de bloque debe ser cilíndrica ya que así otorga una combustión neutra (bloque compacto, cilíndrico, aislado por superficies exteriores excepto la superficie frontal), con superficie de combustión constante durante todo el quemado.

Se realizan ensayos del motor cohete con el propelente ensamblado; a tres temperaturas $+50$ °C, $+20$ °C y -20 °C. El bloque se ensambla en el motor estándar de prueba equipado con la tobera estándar y con un sensor para medir la presión dentro del motor. El conjunto del motor cohete se fija sobre un carrito móvil, ubicado sobre una plataforma firme. El frente del motor toca una pared vertical firme donde se ubica el sensor para medir la presión que ejecuta motor (empuje) durante la combustión.

El espacio detrás de tobera debe estar vacío para los gases de combustión. El ensayo otorga un diagrama compuesta de dos curvas; presión versus tiempo y empuje versus tiempo⁷⁾. El modelo de diagrama se muestra en la Figura N° 3.1.

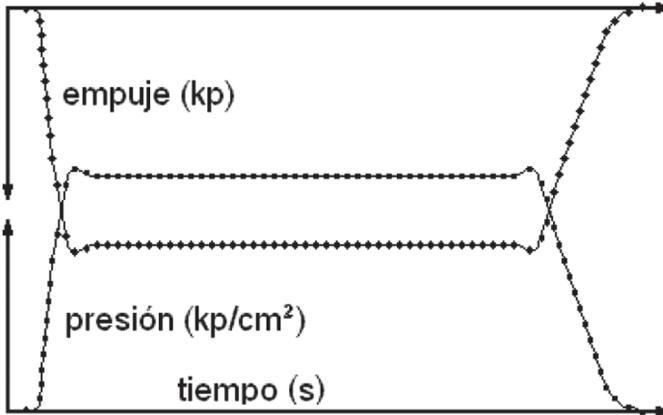


Figura N° 3.1. Diagrama de ensayo estático.

Las curvas deben ser complementarias, como un objeto y su imagen en el espejo, sin cambios bruscos y deben tener formas parecidas como se muestra en la Figura N° 3.1, en todas las (tres) temperaturas de los ensayos mencionadas. De este diagrama se obtienen las siguientes características del propelente:

- Presión máxima (kp/cm^2)
- Presión media (kp/cm^2)
- Superficie bajo de curva presión-tiempo (cm^2)
- Superficie bajo de curva empuje-tiempo (cm^2)
- Empuje máximo (kp)
- Empuje medio (kp)
- Tiempo de combustión (s)
- Tiempo de trabajo del motor (s)
- Impulso total (kps)
- Impulso específico (s)
- Integral presión-tiempo ($kp \cdot s / cm^2$)

En la Tabla N° 3.7 se muestran las características generales más importantes que deben cumplir los propelentes para cohetes, antes del diseño de la forma del bloque para cada tipo de motores⁷⁾.

Características balísticas	Temperatura de ensayo (°C)		
	+50	+21	-20
Presión medida (kp/cm^2), máx.	170	130	105
Empuje (kp)	1950 ± 50	1400 ± 50	1050 ± 50
Integral presión-tiempo ($kp \cdot s/cm^2$)	93	92	92
Tiempo de funcionamiento (s)	0.60-0.65	0.80-0.85	1.00-1.10
Impulso total ($kp \cdot s$)	>1100	>1100	>1100
Impulso específico (s)	>200	>200	>200

Tabla N° 3.7. Características balísticas generales de los propelente para cohetes

Este tipo de propelente se usa como combustible de motores de los siguientes sistemas.

- Mísiles no guiados
- Mísiles hiloguiados
- Mísiles antitanques
- Mísiles tierra – aire
- Armas con multicañones
- Mísiles contra aviones y buques
- Mísiles contra submarinos

Fabricación de Los Propelentes para Cohetes

La producción de propelente extruido para motores cohetes se realiza en varias etapas⁷.

La preparación de la masa primitiva (wet mixture), preparación de la masa de propelente y gelatinización en laminadoras, son las fases de fabricación de los propelentes para cohetes, las cuales son idénticas a como está descrito para la producción de pólvora laminada (balistita).

La fabricación de bloques de propelentes para cohetes se realiza usando prensas especialmente diseñadas para este propósito. Hoy día, en el mundo se usan dos tipos de prensas. Un tipo son prensas verticales donde se prensan granos o bloques hasta de 100 mm de diámetro. Otro tipo son prensas horizontales donde se prensan bloques de propelente hasta 250 mm de diámetro. Las más importantes partes de las prensas son:

- Cilindro de prensa con manto para calentar con agua caliente
- Pistón para prensar
- Reja metálica
- Soporte de matriz
- Matriz, con o sin punzones, con manto para calentar
- Cortadora

Una vez terminada la gelatinización en las laminadoras, las laminas (pañños) de propelente se enrollan formando cilindros, cuyas dimensiones (el diámetro y largo) deben corresponder al cilindro de la prensa. Esta operación se realiza manualmente eliminando todas las materias extrañas. Los enrollados se ponen dentro de armarios a una temperatura de 55-60 °C donde se guardan hasta su extrusión. Esta operación es delicada y se ejecuta por personal especializado. Cuando la prensa está lista para empezar, el enrollado se pone dentro del cilindro y el punzón se baja hasta el borde superior del enrollado. A continuación, en el cilindro de la prensa se aplica un vacío (2 – 8 *mmHg*) para extraer el aire desde su interior, y se comienza a bajar el punzón muy lentamente. El grano o bloque de propelente que sale de la matriz se corta a la dimensión requerida. La temperatura de presión debe ser 70 – 85 °C.

Todos los granos o bloques de propelente experimentan un control riguroso, donde primero, se realiza un control visual, en el cual, los granos con cualquier irregularidad se rechazan y se devuelven al reproceso, y a continuación, todos los granos seleccionados se someten a un control por medio de ultrasonido y rayos X, para detectar burbujas o materiales extraños, como partículas metálicas u otras. El propelente defectuoso se devuelve a reproceso.

El tratamiento mecánico se hace con el propósito a dar a los granos o bloques de propelentes las dimensiones finales. Después del prensado, la mayoría de los granos están fuera de las medidas requeridas, esto porque, es imposible lograr las dimensiones requeridas en las prensas debido a la dilatación térmica del propelente. Esta operación se realiza en un torno o en una maquina fresadora, y es una operación muy semejante al tratamiento de los metales.

Para lograr un régimen determinado de combustión de los propelentes para cohetes dentro de los motores, algunas superficies de los bloques se deben inhibir, es decir proteger de la combustión. De esta manera, se logra que la combustión se realice solamente por superficies no inhibidas, y, como resultado final, tenemos la combustión progresiva, regresiva o neutra (ver detalles en “**3.10 Combustión de Propelente**”).

La inhibición se realiza principalmente con poliésteres o con laminas de etilcelulosa. Usando el procedimiento correspondiente, el inhibidor se aplica sobre la superficie que no debe quemarse, con un espesor de 5 – 8 *mm*. Luego, los bloques inhibidos se llevan a la dimensión final por medio de mecanizado. El espesor final del inhibidor debe ser 3 – 5 *mm*.

Para cumplir con su propósito, el inhibidor debe quedar muy bien adherido a la superficie que cubre, debe ser resistente a temperaturas elevadas, debe ser un buen aislante térmico y su adsorción de nitroglicerina debe ser mínima. Algunos inhibidores contienen agentes supresores de llama tales como la oxamida ($C_2H_4N_2O_2$, diamida del ácido oxálico) o trióxido de antimonio para impedir la quema del inhibidor al término de la combustión del propelente.

3.5.2.2 Propelentes Extruidos, para Cañones

Los propelentes de base doble para cañones, además de nitrocelulosa, contienen nitroglicerina o nitroglicol como otro componente energético y como plastificante. En la Tabla N° 3.8 se muestran las composiciones y las características balísticas de algunos tipos de propelentes para cañones de base doble⁷.

Aunque tienen algunas ventajas (menor calor de combustión, menor erosión, mayor poder de gelatinización, menor coeficiente térmico, menor sensibilidad al impacto y otros), el propelente de base doble con nitroglicol en vez de nitroglicerina, hoy día casi no se fabrica porque se prende con mayor dificultad, y porque su rendimiento es malo, necesitando mayor carga para lograr efectos balísticos parecidos.

Ingredientes	Origen de propelente				
	Inglaterra	Inglaterra	Alemania	Alemania	EE.UU.
Composición (%)					
Nitrocelulosa	56.5	65.0	69.4	62.4	77.4
Nitroglicerina	26.0	29.0			19.5
Dietilenglicol dinitrato			25.3	25.7	
Centralita	4.0	2.0	5.0	8.0	0.6
Vaselina	3.5			1.8	
Dinitrotolueno	10	4.0			
Grafito			0.1	0.1	0.3
Oxido de Magnesio			0.15		
Diamilftalato				0.8	
Nitrato de Bario					1.4
Nitrato de Potasio					0.6
Solvente					2.3
Características					
C_c (kJ/kg)		4240	3450	3014	4520
γ (c_p/c_v)	1.25	1.24	1.25	1.28	1.22
V_{es} (L/kg)	1017	934	1023	1116	
Fuerza (at/kg)	11800	11900	9750	8500	
$T_{c(P_{const.})}$ (K)	2728	3220	2525	2000	2712

Tabla N° 3.8. Composición de propelentes extruido para cañones

Actualmente, a lo largo de mundo, se fabrican dos tipos de propelentes de base doble para cañones; fríos y calientes. Los propelentes fríos tienen un calor de combustión de hasta 3550 kJ/kg , y se usan en cañones de armas con tubos estriados, mientras los propelentes calientes tienen calor de combustión y hasta 5200 kJ/kg , y se usan para proyectiles no rotatorios y en armas con cañones (tubos) de ánima lisa (no estriados).

Los propelentes para cañones se usan como carga de proyección de municiones para varios tipos de cañones:

- Cañón sin retroceso 106 mm , granos de 7 perforaciones
- Cañón 37 mm , granos uniperforados
- Cañón 122 mm , granos en forma de tubos
- Cañón 90 mm , granos en forma de tubos.

Fabricación de Propelentes Extruidos para Cañones

La producción de propelente para cañones se realiza de la misma manera, que los propelentes para cohetes hasta la fase de prensado de la masa primitiva⁷. El proceso de prensado se realiza en prensas con las matrices correspondientes a la forma prevista de los granos. Las condiciones de funcionamiento de las prensas son las mismas que fueron descritas para los propelentes de cohetes, pero en este caso, las prensas están conectadas con cuchillas para cortar los granos a la longitud requerida. Las demás operaciones son muy parecidas a lo anterior.

3.5.3 Propelentes Moldeados

El desarrollo de misiles y cohetes, como armas tácticas, durante los últimos 50 años, han exigido el desarrollo de propelentes con forma de bloques, cuyas dimensiones superan las que poseen las prensas existentes (horizontal y vertical) para extrudir los propelentes⁷. Los nuevos misiles y cohetes de largo alcance (intercontinental) exigen propelentes con tiempos de combustión prolongados y esto se puede lograr usando bloques o granos más grandes que lo que permiten las dimensiones de las mayores prensas existentes. Por esa razón, en Estados Unidos, Francia y la Unión Soviética, después de la Segunda Guerra Mundial, se empezó el desarrollo de métodos de fabricación de propelentes para cohetes basados en el proceso de colado (moldeando) de propelentes de base doble. El desarrollo de esta tecnología ha permitido la producción los bloques de propelente de dimensiones ilimitadas, con respeto al diámetro, y también a su longitud.

Por sus características, el propelente moldeado (fundido) es parecido a los propelentes de base doble. La estabilidad química debe ser igual que la de los propelentes de base doble y sus características mecánicas deben ser parecidas a la de los propelentes para cohetes.

Los propelentes moldeados se usan en la elaboración de los motores cohetes de gran diámetro, normalmente para armas estratégicas e intercontinentales. Dependiendo de su formulación, se pueden usar como carga propulsora o como combustible de marcha.

3.5.3.1 Fabricación de Propelentes Moldeados

Este propelente se fabrica por el proceso de moldeado usando como materias primas generales, un propelente base y una solución para gelatinización⁷⁾. El propelente base se mezcla con la solución para gelatinización dentro del molde correspondiente, y después de la gelatinización, la masa entera se transforma en un bloque homogéneo de propelente moldeado.

El propelente base, para la fabricación del propelente moldeado, puede ser uno de base simple, en forma de cilindros de 1 mm de diámetro y de altura, o propelentes esféricos de 1 mm de diámetro. Estas dimensiones de granos facilitan una homogenización pareja a lo largo de bloque, una alta reproductividad de fabricación y la de obtención de las características balísticas, e impiden que los granos de propelente base se hinchen demasiado por efecto de la solución para gelatinización. El propelente base generalmente tiene las siguientes características:

- Nitrocelulosa(12.20% N) : 56.5%
- Centralita : 2.5%
- Aditivos : 2.5%
- Humedad : 1.4%
- Peso volumétrico : > 0.8 g/cm³
- Temperatura de iniciación : > 168 °C
- Calor de combustión : ~3347 kJ
- Estabilidad a 100 °C : más de 10 días
- Estabilidad BJ a 120 °C : 2 mL

La solución para la gelatinización contiene nitroglicerina y/o dinitrato de dietilenglicol, y un flegmatizante (triacetina) para disminuir la sensibilidad al roce e impacto. La solución también contiene centralita como estabilizante. Aunque el propelente base ya contiene centralita, a la solución para gelatinización se le agrega alrededor de un 1% adicional para prever la denitración de la nitroglicerina durante el calentamiento del bloque o grano, antes de que ocurra la homogeneización completa. El propelente de base doble moldeado generalmente tiene las siguientes características:

- Nitrocelulosa (12.20% N) : 56.5%
- Nitroglicerina : 33.0%
- Triacetina : 8.0%
- Centralita : 1.0%
- Dióxido de titanio : 1.5%
- Calor de combustión : ~4131.7 kJ/kg
- Peso específico : ~1.5 g/cm³
- Temperatura de iniciación : 182 °C

La producción de propelentes moldeados se realiza usando un equipamiento compuesto del molde, estanque para la solución de gelatinización, cámaras para la curación y bombas de vacío. Primero, se arma el molde, compuesto de una base firme con un orificio para el llenado con la solución, un cilindro, punzones y una placa perforada. Cuando el molde esta armado, el mismo se llena con el propelente base, se pone la placa perforada y la tapa superior con un tubo para el vacío.

La solución para gelatinización se prepara en un estanque, agregando primero la triacetina y después nitroglicerina. El estanque se traslada hacia el molde y se conecta con su base usando una manguera de goma con pinza. Por medio de la bomba de vacío, se aplica el vacío dentro del molde, y el molde se llena con la solución desde abajo.

A continuación, el molde lleno se traslada a una cámara calentada por medio de aire caliente a 45 – 50 °C para realizar la gelatinización previa. Esta gelatinización dura 60 – 70 horas a temperatura mencionada. Luego, el molde se enfría a temperatura ambiente, se desarma la tapa, la placa perforada, la base de molde, y el cilindro con el propelente se traslada a la cámara para realizar la gelatinización final. Esta operación dura 70 – 90 horas a la temperatura de 65 –70 °C.

Después del enfriamiento a temperatura ambiente, el bloque de propelente moldeado se saca del cilindro, se sacan los punzones, y en un torno, el bloque se ajusta a las dimensiones requeridas. La inhibición de algunas superficies del bloque, si es necesario, se realiza de la misma manera como fue descrita para los propelentes para cohetes.

3.5.4 Propelentes Esféricos

El propelente esférico (inglés: *ball powder*) es un propelente de base doble, con la forma de esferas (bolas) compactas, su uso más masivo empezó después de la Segunda Guerra Mundial. Por su composición, el propelente esférico es una variante de los propelentes de base doble con nitroglicerina como plastificante⁷). Su composición y características generales son las siguientes:

- Nitrocelulosa (13.1 – 13.2% N) : ~ 82.0%
- Nitroglicerina : ~ 12.0%
- Difenilamina : ~ 1.0%
- Centralita : ~ 4.0%
- Grafito : ~ 0.2%
- Carbonato de Calcio : ~ 0.3%
- Calor de combustión : ~ 3600 kJ/kg
- Peso específico : ~ 1.55 g/cm³
- Peso volumétrico : ~ 0.93 g/cm³
- T. de iniciación : ~ 173 °C
- T. de combustión : ~ 3100 K

El propelente esférico tiene algunas ventajas comparándolo con los otros tipos de propelente homogéneo entre cuales se destacan:

- Mejor estabilidad química por que contiene una nitrocelulosa más estable
- Mayor peso volumétrico
- Mayor fuerza y consecuentemente mayor presión y velocidad inicial
- Con un tratamiento superficial se ajustan más fácilmente las características balísticas y la manera de combustión
- Menor erosión de las ánimas de los armas.

Actualmente, el propelente esférico tiene su principal uso en la munición para fusiles NATO 7.62 mm. Además, se usa en las municiones de otros tipos de fusiles, ametralladoras, varios tipos de pistolas, y de

cañones antiaéreos de 20 *mm*. Su uso para armas de calibre superior a 20 *mm* no es recomendable.

3.5.4.1 Fabricación de los Propelentes Esféricos

Para la fabricación de los propelentes esféricos se usan las siguientes materias primas:

- Nitrocelulosa o propelente rechazado
- Nitroglicerina
- Difenilamina
- Centralita
- Solvente (acetato de etilo, acetato de amilo, metiletil cetona u otros)
- Aditivos (grafito, dibutil ftalato, goma arábica, u otros)

La fabricación de los propelentes esféricos es bastante simple y se realiza en una planta compuesta de un reactor para preparación de laca, un reactor para granulación, un sistema de alimentación, un clasificador de granos, un sistema para aplastamiento de granos y separación de agua, una secadora y tambores para el tratamiento superficial⁷⁾.

La nitrocelulosa y/o propelente rechazado (que previamente fue molido bajo agua y tratado con benceno para extraer sus aditivos) se dosifica en el reactor para la preparación de laca. Luego se dosifican los aditivos y al final el solvente. La mezcla se agita durante cierto tiempo, hasta que se logra una consistencia de laca.

A continuación la laca se dosifica en el reactor para granulación previamente cargado con agua. El contenido del reactor se agita y calienta hasta 40 °C, oportunidad en que se dosifica la nitroglicerina como solución en acetato de etilo, y el emulsificante (goma arábica). Se continúa con el calentamiento del contenido del reactor, agitando fuerte. Cuando la temperatura dentro del reactor alcanza 68 °C, se detiene con el calentamiento y dicha temperatura se mantiene por varias horas. Luego, se alza la temperatura para evaporar el solvente. Al terminar la evaporación del solvente, en el reactor se forma una suspensión de gránulos esféricos de propelente. Los granos se aplastan utilizando una laminadora con dos cilindros, se separan del

agua y se clasifican conforme a su tamaño. Después de secado, se les agrega el grafito en los tambores rotatorios.

Una gran ventaja en la fabricación de los propelentes esféricos, en comparación con la de los laminados o extruidos esta relacionada con la seguridad del trabajo. Una operación en el reactor para granulación, que dura alrededor de 10 horas, reemplaza varias operaciones tales como el tratamiento de la nitrocelulosa, la deshidratación, el amasado, la extrusión, el corte y el secado al vacío.

3.6 Propelentes de Base Triple

El propelente de base triple (a veces llamado pólvora blanca) es una mezcla gelatinizada, compuesta de nitrocelulosa, nitroglicerina y/o nitrato de diglicol, y nitroguanidina. Además, contiene estabilizantes (como centralita), plastificantes (como ftalatos), modificadores de combustión y otros aditivos^{7,10}.

El propelente de base triple como carga de proyección para municiones de armas de largo alcance y de alta velocidad inicial se empezó a usar en Alemania, antes de la Segunda Guerra Mundial. El objetivo de su uso era la disminución de la erosión de las ánimas usando propelentes con bajo calor y temperatura de combustión. Actualmente, los propelentes de base triple se usan principalmente en Inglaterra para los cañones antiaéreos. En la Tabla N° 3.9 se muestran algunas formulaciones de propelente de base triple⁷.

Los propelentes de base triple son muy estables y no higroscópicos. Su combustión es muy regular (con iniciadores fuertes) y tiene las siguientes características:

- Baja temperatura y calor de combustión
- Baja erosión de ánimas
- Buena estabilidad
- Insensible a la absorción de humedad

Ingredientes	Origen y tipo del propelente					
	Inglaterra			EE UU		Alemania
	N	NQ	NFQ	M17	M15	PL 8.8
Composición (%)						
Nitrocelulosa (%)	19.0	20.8	16.0	23.1	20.0	43.5
Nitroglicerina (%)	18.7	20.6	21.0	21.5	19.0	
Nitrato de diglicol (%)						18.65
Nitroguanidina (%)	55.0	55.0	55.0	54.7	54.7	30.0
Centralita (%)	7.3	3.6	7.5	1.5	6.0	
Criolita de potasio (%)				0.3	0.3	
Características						
V_{es} (L/kg)	1057	1001	1066			1023
Q_c (kJ/kg)	3203	3683	3160	4031	3299	3140
F (at/kg)	9950	10810	9950	11080	10130	9770
y (c_p/c_v)	1.27	1.25	1.27			1.25
$T_{c(V\ const)}$ (K)	2410	2800	2410	3030	2575	2525
pV (g/cm ³)	0.99	1.025	0.99			1.015
Covolumen (dm ³ /kg)	1.004	0.975	1.004			0.985

Tabla N° 3.9. Composición de propelentes de base triple

3.6.1 Fabricación de Propelentes de Base Triple

La fabricación de propelentes de base triple es similar a la producción de propelentes de base doble⁷⁾. La masa de propelente se prepara en las amasadoras. Primero, en la amasadora con paletas levantadas se dosifica la nitrocelulosa húmeda (con 30% de alcohol) y una mitad de la carga de la nitroguanidina. La amasadora se pone en funcionamiento y las paletas se bajan paulatinamente mezclando la nitrocelulosa y nitroguanidina. Cuando las paletas están en posición inferior, se agrega nitroglicerina estabilizada con 12% de acetona, y la masa entera se amasa 10 minutos. Luego, se detiene el amasado, y el contenido se traslada a la otra amasadora con paletas fijas, tipo Z. En ella el proceso continúa durante 30 minutos, mientras la amasadora se calienta a 50 °C, haciendo circular agua caliente. Luego, la amasadora se detiene y se agrega la otra mitad de la carga de nitroguanidina. Se continúa con el amasado otros 30 minutos momento en que se le agrega la centralita y después de eso, la masa entera se amasa 60 minutos más. Al final, la temperatura de la masa de propelente se baja a 15 °C, haciendo circular agua fría.

Al terminar el proceso de amasado, la masa de propelente se traslada a la prensa de extrusión. La extrusión se realiza en prensas hidráulicas verticales, parecidas a las prensas usadas para la extrusión del propelente de base doble. La masa extruida se corta, seca y eventualmente se agrega grafito en tambores rotatorios. Para todas estas operaciones se usan los equipos ya descritos.

3.7 Propelente de Base Doble Modificado (CMDB)

Los propelentes de base doble convencional son compuestos de nitropolímeros (nitrocelulosa), nitrocompuestos (nitroglicerina u otro nitroplastificante) y aditivos inertes. El nivel energético de propelente de base doble está limitado por la relación de nitrocelulosa y nitroplastificante³⁹).

El aumento de la energía termodinámica, impulso específico y densidad del propelente de base doble se puede obtener incorporando en la matriz de base doble, oxidantes inorgánicos cristalinos. También se puede agregar una cantidad de aluminio en polvo para lograr una máxima energía. Este tipo de propelente son llamados propelentes de base doble modificados (CMDB, el acrónimo de nombre en inglés "Composite Modified Double Base Propellants"). La formulación general de un CMDB es de 60% de matriz de base doble y un 40% de oxidante y aluminio en polvo.

Por sus características fisicoquímicas, los propelentes CMDB están entre los propelentes compositas y los propelentes de base doble. Las ventajas de este tipo de propelente son un impulso específico alto y flexibilidad en la velocidad de combustión.

Los propelentes CMDB son, por su estructura física, propelentes heterogéneos, parecidos a los propelente compositas. La matriz base (nitrocelulosa y nitroglicerina) sirve como aglutinante, se quema por sí misma, mientras la combustión del propelente CMDB se lleva a cabo por un mecanismo diferente. La velocidad de combustión del CMDB depende del oxidante cristalino incorporado en la mezcla base.

El perclorato de amonio cristalino (AP) es un oxidante usado comúnmente en la formulación de CMDB. La matriz base (nitrocelulosa y nitroglicerina) sirve como aglutinante para las partículas de AP.

Las partículas de AP experimentan una descomposición térmica dando una llama rica en oxígeno que se difunde en los gases reactivos producidos por la descomposición de la matriz base. Los productos de la combustión final, se establecen a lo largo de la fase gaseosa y la temperatura de combustión aumenta. El AP mejora el déficit de oxígeno proveniente de la presencia de nitrocelulosa y también incrementa el impulso específico. El aluminio también incrementa el impulso específico y mejora la estabilidad de la combustión⁴³.

Este tipo de propelente se usa en los misiles lanzados desde submarinos, el propelente es muy energético que no obstante genera un humo blanco muy denso.

El octógono (HMX) y hexógeno (RDX) son otras partículas cristalinas apropiadas para implementar en el CMDB. Como el HMX y RDX son compuestos estequiometricamente balanceados, la combustión del CMDB con nitraminas se desarrolla por diferentes mecanismos en comparación con el CMDB con AP. Las partículas de nitraminas se queman en forma independiente de la matriz base.

Un filamento gaseoso de monopropelente, de cada partícula, se difunde en los gases reactivos de la matriz base encima de la superficie de combustión generando una mezcla de gases homogénea.

La nitroguanidina cristalina es otro ingrediente que se puede adicionar al propelente CMDB. Agregando la nitroguanidina en la matriz base se obtiene el propelente de base triple, descrito detalladamente en el texto anterior.

3.8 Gelatinización de la Nitrocelulosa

El ingrediente principal en todos los tipos de propelentes sin humo es la nitrocelulosa. La nitrocelulosa es un éster de celulosa y ácido nítrico que se fabrica por nitración de la celulosa. Como producto final, posee una estructura fibrosa (microfibrillas), muy liviana y así no es aplicable su uso como propelente⁴⁴.

Su uso en la fabricación de propelentes se inició cuando se descubrió que se puede gelatinizar con solventes u otros compuestos. La nitrocelulosa es soluble en varios solventes orgánicos tales como la acetona, ésteres de ácido acético, mezclas de etiléter y alcohol, 2-metilpirolidona y otros. También es soluble en nitroglicerina, nitroglicol, dinitroglicol, centralita, alcanfor, fenchone y otros compuestos nominados como gelatinizantes o plastificantes.

La solución líquida de nitrocelulosa gelatinizada se llama coloide, mientras la solución sólida se llama gel. Como una regla general, los solventes en contacto con polímeros parecidos a la nitrocelulosa actúan en principio como agentes de hinchado y luego, como agentes de dispersión. La estructura fibrosa de la nitrocelulosa no se pierde durante la disolución.

Cuando la nitrocelulosa se trata con un solvente, se forma el gel y el proceso es conocido como gelatinización. En el caso de uso de un solvente volátil (como por ejemplo la mezcla éter/alcohol), el mismo puede ser evaporado para lograr un material sólido coloidal, parecido al plástico (propelente de base simple). Con los solventes no volátiles, la nitrocelulosa forma un gel, pero se debe aplicar calor para finalizar el proceso (propelentes de base doble y triple). En caso de que el calor no se pueda aplicar por razones de seguridad, la gelatinización se puede lograr usando un solvente que no disuelva la nitrocelulosa (alcohol, agua) y el proceso de gelatinización se lleva a cabo a temperatura ambiente.

En el caso de los solventes sólidos (alcanfor), también se usa alcohol y agua para facilitar la disolución. Este proceso se llama plastificación. Ambos procesos, la gelatinización y la plastificación otorgan un material flexible, resistente a la fractura. La diferencia es que el agente gelatinizador pretende acercar las moléculas, mientras el agente plastificador pretenda alejarlos. La solubilidad de nitrocelulosa en solventes orgánicos y la formación del gel se puede explicar por la formación los compuestos moleculares de adición (asociación de distintas partes de las moléculas mediante fuerzas débiles, tales como atracción electrostática o enlaces de hidrogeno) de la nitrocelulosa y solventes.

Gelatinización con solventes

Este tipo de gelatinización se aplica en la fabricación de propelentes de base simple compuesto de nitrocelulosa. Como solvente se usa la mezcla de dietiléter y etanol en relación de 64/36. La solubilidad de la nitrocelulosa depende del contenido de nitrógeno. La nitrocelulosa con un 13% o más de nitrógeno es insoluble o muy poco soluble (hasta 4% máximo), mientras que la nitrocelulosa con bajo contenido de nitrógeno (desde 12.0 hasta 12.6% de nitrógeno) es muy soluble (hasta 100%). En la Figura N° 3.2 se muestra la solubilidad de la nitrocelulosa en la mezcla etiléter y etanol.

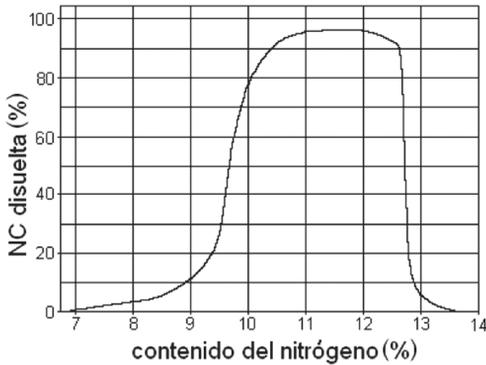


Figura N° 3.2. La solubilidad de nitrocelulosa

En la fabricación del propelente de base simple se usa una mezcla de nitrocelulosa de alto (insoluble) y bajo (soluble) contenido de nitrógeno y como solvente el etiléter o una mezcla etiléter/etanol. La relación de solvente y la mezcla de nitrocelulosas está dentro del rango del 90-150%. Bajo la influencia del solvente, la nitrocelulosa de alto contenido de nitrógeno se hincha y pasa a la forma coloidal. Al mismo tiempo la nitrocelulosa de bajo contenido de nitrógeno se disuelve en el solvente dando el colodión. Este colodión se deposita alrededor de las insolubles e hinchadas fibras de nitrocelulosa de alto contenido de nitrógeno y la mezcla entera obtiene una forma homogénea, amorfa, transparente, relativamente blanda y dúctil que permite el tratamiento mecánico (extrusión, laminado, prensado).

Gelatinización con plastificantes

En la producción del propelente de base doble, se usa nitroglicerina en vez de solventes para el proceso de gelatinización. Es conocido que algunos nitratos orgánicos (nitroésteres) tales como la nitroglicerina, dinitrato de etilenglicol (nitroglicol), dinitrato dietilenglicol (nitrato de diglicol) y otros, pueden gelatinizar la nitrocelulosa. Con este proceso se logran dos cosas, una es la posibilidad de usar nitrocelulosa en la producción de propelentes, y la otra es la estabilización de los explosivos líquidos muy sensibles en su manipulación. Como resultado de ambos logros, nació el propelente de base doble.

La gelatinización de la nitrocelulosa con nitroglicerina y otros nitroésteres es poco específica. Bajo de ciertas condiciones, la adsorción de la nitroglicerina (en múltiples capas) se lleva a cabo en sitios específicos de la nitrocelulosa por medio de enlaces de hidrógeno (puente de hidrógeno) en los anillos piranósicos disponibles en la estructura de microfibrillas de la nitrocelulosa. Mezclando ambos compuestos secos y puros, la nitroglicerina puede absorber, en el proceso de gelatinización, solamente alrededor de un 7% de nitrocelulosa.

La prueba de gelatinización muestra esto muy fácilmente. Usando 100 g de nitroglicerina y agregando la nitrocelulosa en porciones pequeñas, luego mezclando lentamente con una espátula de madera, la nitrocelulosa se disuelve. Después de la primera porción de nitrocelulosa, se puede ver que la estructura fibrosa de la NC desaparece y que la solución de nitroglicerina empieza a endurecerse. De esta manera, no se puede agregar ni tampoco homogenizar más de 7 g de nitrocelulosa. El gel obtenido es blando y no es adecuado para un tratamiento mecánico. Así se logró usar la nitroglicerina como dinamita.

Cuando se descubrió que en suspensión acuosa o en solución, la nitroglicerina puede absorber hasta un 50% de nitrocelulosa, nacieron varios tipos de propelentes de base doble y triple. El proceso de gelatinización empieza en la etapa de la suspensión o emulsión y continúa efectuándose durante todas, hasta la última, las fases de la producción del propelente.

3.9 Propelentes Compositas

Los propelentes compositas, que pertenecen al grupo de los propelentes compuestos, son una mezcla homogénea de ingredientes que reaccionan entre sí (un proceso de combustión), produciendo gases capaces de hacer trabajo útil^{7,39}). Las clases de propelentes compuestos más importantes son: los propelente composita y la pólvora negra. La pólvora negra fue descrita en “4.13 Pólvora Negra”.

Durante la Segunda Guerra Mundial, se empezó con el desarrollo de un nuevo tipo de propelente (pólvora) para los cohetes y misiles de largo alcance, basado en una mezcla de oxidantes y combustibles, junto con algunos aditivos para mejorar las características de combustión y propulsión.

Sin embargo, el término “propelente composita” significó algo más específico durante las últimas décadas: una mezcla de un oxidante y un combustible (hidrocarburo) que sirve como aglutinante de los ingredientes sólidos. Esta mezcla, además, contiene varios ingredientes tales como plastificantes, aditivos térmicos, estabilizadores, modificadores balísticos, y otros.

Estos tipos de propelentes sólidos, compuestos de combustible (reductor) y oxidante mezclados íntimamente, substituyeron los propelentes de base doble y simple en un grado considerable, especialmente para los grandes cohetes no militares.

El propelente composita debe satisfacer varios requisitos generales tales como^{7,39}):

1. *Debe tener características energéticas buenas, definidas como impulso específico (relación entre el empuje y el gasto de propelente en unidades de tiempo). El impulso específico está relacionado con el contenido de oxidante. Pero, el propelente composita con un contenido de oxidante alto es, al mismo tiempo, un explosivo potente lo que aumenta la posibilidad de una iniciación indeseable durante la producción y la manipulación.*
2. *Debe tener una densidad alta que permita el aumento de la carga dentro del motor.*

3. *Debe tener buenas características mecánicas, que permitan que el bloque de propelente resista el régimen de combustión (presión de combustión del iniciador y presión durante la combustión del propelente) dentro del motor de modo que el grano de propelente no se quiebre.*
4. *Debe tener una buena estabilidad química así que sus características no cambian durante el almacenamiento.*
5. Que se pueda fabricar bajo condiciones aceptables en la guerra y en la paz.

El propelente composita es usada principalmente para la propulsión de cohetes y misiles. Por lo tanto su combustión debe estar acomodada a su uso. La combustión debe ser pareja y con una liberación uniforme de los productos de combustión gaseosos durante todo el proceso de quemado

El propelente composita se usa para la mayoría de los misiles y cohetes aire-aire, tierra-aire, cohetes Ariane y Space Shuttle, base bleed cargas para el obús 155 mm. También se usa en generadores de gases de distintos tipos y propósitos.

3.9.1 Composición de Propelentes Compositas

Los ingredientes más importantes de los propelentes compositas son los oxidantes (normalmente un compuesto inorgánico rico en oxígeno) y aglutinantes que tienen un doble rol. El primero, es que se utilizan para mantener los ingredientes sólidos (oxidante y otros) en una forma compacta y apta para su manipulación. El segundo, que sirven como combustibles. Los ligadores o aglomerantes, son polímeros orgánicos líquidos, capaces transformarse en una masa gomosa después del curado.

Oxidantes

Generalmente, cualquier compuesto inorgánico, rico en oxígeno, se puede usar como oxidante para los propelentes composita. Estos compuestos poseen un exceso estequiométrico de oxígeno, que se utilizan para la oxidación del combustible polimérico y de otros aditivos. En la Tabla N° 3.10 se muestran algunos oxidantes ordenados por el contenido del oxígeno disponible⁴⁵⁾.

Formula	Nombre	O ₂ (%)	P _{es} (g/cm ³)	Observación
O ₂ sólido	Oxígeno congelado	100	1.14	Criogénico
LiO ₃	Ozónido de litio	73		Futuro lejano
NO ₂ ClO ₄	Perclorato de nitronio	66	2.25	Muy hig.
LiO ₂	Superóxido de litio	61		Futuro
LiClO ₄	Perclorato de litio	60	2.43	Muy hig.
LiNO ₃	Nitrato de litio	58	2.38	Hig.
Mg(ClO ₄)	Perclorato de Mg	57	2.60	Muy hig.
NaO ₃	Ozónido de sodio	56		Futuro
H ₃ OClO ₄	Ácido perclórico 84%	54	1.88	Hig.
Ca(ClO ₄) ₂	Perclorato de calcio	54		No atractivo
NaClO ₄	Perclorato de sodio	52		Hig.
H ₂ O ₂ sólido	Peróxido de hidrógeno	47	1.71	futuro
KClO ₄	Perclorato de potasio	46	2.52	Utilizado
KO ₃	Ozónido de potasio	46		No atractivo
Ca(O ₂) ₂	Superóxido de calcio	46		No atractivo
NaClO ₃	Clorato de sodio	45	2.49	No atractivo
NaO ₂	Superóxido de sodio	44		No atractivo
NH ₂ OH·HClO ₄	Perclorato de hidroxilamina	42		Utilizado
N ₂ H ₆ (ClO ₄) ₂	Diperclorato de hidrazina	41	2.2	Hig.
KNO ₃	Nitrato de potasio	40	2.1	No atractivo
NH ₄ ClO ₄	Perclorato de amonio	34	1.95	Utilizado mucho
N ₂ H ₅ ClO ₄	Perclorato de hidrazina	24	1.94	Explosivo
NH ₄ NO ₃	Nitrato de amonio	20	1.73	gg
N ₂ H ₅ NO ₃	Nitrato de hidracina	8.4	1.20	Bajo T _f
C ₃ H ₅ (NO ₃) ₃	nitroglicerina	3.5	1.59	Líquido

Hig.: higroscópico; gg: generadores de los gases

Tabla N° 3.10. Oxidantes para propelente compósita

Los átomos de metales, si están presentes en la molécula de oxidante y también en los combustibles sólidos, van a producir un indeseable flujo de dos fases en la tobera de los cohetes. Debido a su presencia como líquidos o sólidos en los productos de combustión o descomposición, se forman pequeñas partículas suspendidas en los gases de combustión. Utilizando oxidantes sin metales se logra un mayor impulso específico del propelente³⁹).

El contenido de oxidantes, en la mayoría de los casos, es de 40-90% de la masa del propelente. Un alto porcentaje de oxidante es deseable, porque el aumento de su contenido aumenta el impulso específico. Los oxidantes sólidos más comunes para uso en los propelentes composita son:

- AP Perclorato de amonio
- AN Nitrato de amonio
- KP Perclorato de potasio
- KN Nitrato de potasio
- LP Perclorato de litio
- NP Perclorato de nitronio (todavía en desarrollo)
- HP Diperclorato de hidrazina

La mayoría de los otros nitratos por sí mismos, no parecen ser suficientemente energéticos como para descomponer el ligador polimérico. Algunos otros percloratos tales como el perclorato de litio, perclorato de hidrazonio y otros están en fase de desarrollo.

Los percloratos tienen una desventaja en comparación con los nitratos, porque sus productos de combustión son muy corrosivos debido a la presencia de ácido clorhídrico. Sin embargo, los percloratos son más ricos en oxígeno y facilitan la fabricación los propelentes más energéticos. Los percloratos de amonio y potasio son poco higroscópicos y los propelentes hechos con estos oxidantes son, a su vez, poco higroscópicos. Aunque el perclorato de potasio es mejor oxidante (tiene su potencial de oxidación más alto) que el perclorato de amonio, el ultimo oxidante otorga mejores características balísticas debido a que su productos de combustión son más livianos y más voluminosos. Una desventaja de los percloratos (potasio, amonio y otros) es que sus productos de combustión son muy visibles (como humo blanco).

Ligadores

Los ligadores son generalmente algunos polímeros, similares en su naturaleza al pegamento epóxido. Están formados por dos ingredientes líquidos o semilíquidos que se mezclan y reaccionan entre sí para formar un sólido gomoso. Sus naturalezas líquidas facilitan las operaciones de mezclado y disminuyen su peligrosidad. Los li-

gadores sirven para cementar el oxidante y otros ingredientes en una masa sólida, parecida a la goma, y también actúan como combustible^{7,39,45}).

Puesto que el ligador está químicamente enlazado, la fuerza y la elasticidad del bloque (o grano) de propelente son significativamente mejoradas. Su naturaleza elástica también reduce la inestabilidad de la combustión, por medio de la disminución de las variaciones de presión. Además, porque en el proceso no se utilizan solventes para la fabricación del propelente composita, no ocurre la contracción (como consecuencia de la evaporación de los solventes) de los bloques una vez formados.

El ligador sostiene todos los ingredientes del propelente composita juntos. Los bloques (granos) obtenidos tienen una textura como la de un borrador de lápiz, de modo que el propelente sea más flexible ante las tensiones generadas por la presión interna durante la combustión. Una masa rígida es mucho más probable fragmentarse, incrementando las superficies de quemado, y aumentando con ello, violentamente las presiones internas capaces de causar la explosión de motor. El contenido del ligador en el propelente composita es generalmente cerca del 5-25% de la masa total. Existe una gran variedad de polímeros que se pueden usar como ligadores en el propelente composita. Los polímeros de butadieno ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) y sus derivados tienen el uso más frecuente, debido a su flexibilidad y la presencia de los enlaces dobles, que entregan una energía adicional durante la combustión. Los polímeros más comunes que se usan como ligadores en el propelente de composita son:

- HTPB Polibutadieno con grupos terminales hidroxílicos
- CTPB Polibutadieno con grupos terminales carboxílicos
- PBNA Polibutadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico copolímero
- PBAA Polibutadieno-ácido acrílico copolímero
- PEG Polietilenglicol
- PAD Óxidos de poli alquilenos
- PCB Policaprolactona poliol
- PPG Polipropilenglicol
- PS Polisulfuros
- PU Poliuretano poliésteres o poliéteres
- PPVC Plastisol de cloruro de polivinilo

Todos los ligadores mencionados arriba, excepto el último (PPVC), son productos curados de dos compuestos: un prepolímero líquido y un aditivo líquido para el curado. Los sistemas del ligador no son permutables; es decir, el aditivo de curado de PBNA no se puede utilizar con HTPB (polibutadieno con grupos terminales hidroxílicos), y viceversa.

En cualquier sistema, la relación entre el aditivo de curado y el prepolímero es importante y debe permanecer dentro de ciertos límites, o la mezcla no curará. Una vez que esté curado, el ligador no puede volver a ser líquido, es decir el curado del ligador no es un proceso reversible.

Todos los ligadores, para ser usados en la fabricación del propelente composita deben tener algunas características determinadas.

1. *La menor viscosidad posible (o la más alta fluidez posible) a la temperatura de producción de propelente composita.*
2. *Una muy buena capacidad de humectación de los ingredientes sólidos. A veces, para mejorar la humectación se le agregan aditivos que mejoran la tensión superficial, tales como la lecitina, el lauril sulfato de sodio u otros.*
3. *La más baja tensión de vapor posible. El proceso de fabricación del propelente exige, que el moldeado de la masa de propelente, se realice bajo vacío. Así para evitar la formación de burbujas durante esa operación, el ligador elegido debe tener la menor tensión de vapor posible.*
4. *La temperatura de curado más baja que sea posible.*
5. *El menor calor de curado posible.*
6. *La mínima contracción posible de los bloques curados.*

El PBNA (polibutadieno-acrilonitrilo-ácido acrílico copolímero) es un líquido claro, muy denso, pegajoso, con olor a acridina. Oxida fácilmente tomando un color marrón oscuro, que no parece afectar su uso. Se puede curar a un sólido por medio de una resina de epóxido³⁹).

En consideración a que el PBNA es ácido, no se puede usar en combinación con magnesio, zinc, o compuestos básicos tales como el carbonato de estroncio. Es mucho más difícil homogeneizar el PBNA con materias sólidas y procesarlo que el HTPB. Las temperaturas elevadas (varios días a 45-60 °C) se requieren para la curación. El potlife (el tiempo antes de que la mezcla empiece a endurecerse) es varias horas o más.

El PBNA da un impulso específico y una densidad un poco más alta que en la formulación equivalente usando HTPB. La velocidad de combustión del propelente con PBAN es también más alta que la del propelente con HTPB. Los propelentes con HTPB son más fáciles de mezclar y son menos pegajosos que los propelentes con PBNA. El HTPB no curado (prepolímero) es menos viscoso que PBNA no curado, así que se puede cargar con más ingredientes sólidos (en la mayoría de los casos oxidantes). Además, el HTPB es menos reactivo con los metales y las bases que el PBNA.

El HTPB (denominado generalmente como R 45 o R 20; valores que se refieren al número aproximado de monómeros, butadienos, de una cadena típica de la molécula), es un líquido de color ámbar, con una viscosidad parecida al aceite pesado de motor, y con un leve olor aromático. Se puede curar con diisocianatos o poliisocianatos. Para ese propósito se usan varios isocianatos con distintos tiempos y temperaturas de curado, desde algunas horas a temperatura ambiente hasta varias semanas a 50-65 °C.

El tolueno-2,4-diisocianato (TDI) es un ejemplo de aditivo de curado. Sin embargo, los isocianatos usados como aditivos de curado son tóxicos, generalmente sensibles a la humedad, y puede producir burbujas dentro del bloque de propelente. Los aditivos de curado más comunes son³⁹:

- MAPO Óxido de tris (2-metil-1- aziridinil) fosfina
- IPDI Diisocianato de isoforona
- TDI Tolueno-2,4-diisocianato
- HMDI Hexametil diisocianato
- DDI Dimeril diisocianato

- TMP Trimetilolpropano
- BITA Trimezoil-1(2-etil)-aziridina

En las últimas décadas se han desarrollado nuevos tipos de ligadores, energicamente activos, los cuales, durante la combustión, aumentan las performances de los propelentes^{45,39, 46}). Lo más comunes ligadores energéticos son:

- GAP (glicidil azida polímero)
- BAMO/AMMO (copolímero bis-azidometiloxetano y azidometilmetiloxetano)
- BAMO/NIMO (copolímero de azidometiloxetano y nitrometilmetiloxetano)
- PGLYN (poli glicidil nitrato)

Los compuestos (orgánicos e inorgánicos) con $-N=N\equiv N^+$ enlaces en su estructura se llaman azidas y por su naturaleza son compuestos endotérmicos. (Ya hemos mencionado la azida de plomo en “2.5.3.2 Azida de Plomo”).

Las azidas experimentan una descomposición térmica generando nitrógeno gaseoso molecular (N_2) y una gran cantidad de calor. Los polímeros que tienen una estructura hidrocarbúrica con enlaces $-N=N\equiv N^+$ son conocidos como azido polímeros y tienen una unidad $-N_3$ enlazada al átomo de carbono. El glicidil azido polímeros (GAP), tal como el poli (3,3-bis-azido metil oxetano) (BAMO) y el poli(3-azidometil-3-metil oxetano) (AMMO) son típicos azido polímeros termoplásticos energéticos (ETPE, Energetic Thermoplastic Elastomers) usados como ligadores activos (energéticos) en las formulaciones de los propelentes y explosivos

Los polímeros funcionalizados por grupos azido tal como el glicidil azido polímeros (GAP) fueron anunciados como la próxima generación de ligadores (aglutinantes) energéticos a principios de la década de 1980. El GAP fue sintetizado por primera vez en 1972 mediante la reacción de azida de sodio con poli epiclorohidrina (PECH-triol) en dimetilformamida como solvente. El GAP posee un grupo azido con tres átomos de nitrógeno por cada unidad estructural^{47,48,49}).

El GAP se puede curar a travez de la reacción con los isocianatos para dar una matriz polimérica extendida. Las características físico-químicas de GAP dependen del nivel de polimerización, estructura y del método de fabricación⁴⁶⁾, y se muestran en la Tabla N° 3.11.

Características	GAP diol	GAP triol	BAMO
Densidad (g/cm^3)	1.29	1.29	1.30
Color	Liquido amarillo	Liquido amarillo	
DH _i (kJ/g)	1.17	1.17	2.46
P _m	1700±300	≥900	9000
Funcionalidad	2.0	2.5-3.0	
Estabilidad en vacío (mL/g)	≥3	≥3	
T _g (°C)	-45	-45	-39.15
T _c (°C)	1097 (5 MPa)	1370	1747 (10 MPa)
T _i (°C)			60.85

p_m = promedio de peso molécula.

Tabla N° 3.11. Características del GAP y BAMO

El GAP tiene una baja temperatura de transición vítrea (-45 °C) y un bajo porcentaje de peso de la cadena del polímero de soporte, con lo que resulta, un sistema de unión energéticamente favorable. Sin embargo a bajas temperaturas el GAP es duro y frágil como consecuencia de los grupos N₃ conjugados y rígidos, los que limitan la flexibilidad de la cadena del polímero.

Además, la funcionalidad de GAP lineal es cerca de 2, y se debe aumentar por la adición de un triol o con el curado con triisocianato para alargar la matriz polimérica. La evolución del gas durante el curado del GAP líquido con los isocianatos es también un problema grave. Los isocianatos reaccionan con la humedad para generar dióxido de carbono, el que queda atrapado en los poros del polímetro curado, lo que trae como consecuencia, una disminución de las propiedades mecánicas, del rendimiento y la seguridad de la composición explosiva. Se han encontrado algunos catalizadores órgano metálicos, como el trifenilbismuto (TPB) y el dilaurato de dibutilestaño que inhiben la formación de dióxido de carbono, y así facilitan el curado.

Las propiedades energéticas de los GAP polímeros no son consecuencia de los productos de oxidación, sino más bien se deben a la ruptura de los grupos azidas de la cadena, que generan el nitrógeno gaseoso con calor de la reacción de + 957 kJ/kg a 5 MPa.

El GAP también tiene un contenido relativamente alto de carbono, y por lo tanto tiene un alto potencial de combustión, quemándose sin problemas a temperaturas y presión elevadas.

La sensibilidad de la mezcla del GAP y RDX (86.4/13.6) es casi la misma que la sensibilidad del RDX y el aglutinante inerte HTPB (86.4/13.6).

Otro azido polímero energético es el derivado del 3,3-bis(clorometil) oxetano, en el cual se cambia el cloro por grupos azidos⁵⁰. El nuevo compuesto, 3,3-(bis-azido metil) oxetano (BAMO monómero) experimenta una polimerización dando un prepolímero poli[3,3-(bis-azido metil) oxetano] (polímero BAMO).

El polímero BAMO es un sólido a temperatura ambiente (punto de fusión 334 K) y en ese estado no se puede utilizar como ligador. Mediante la reacción de copolimerización del BAMO con el tetrahydrofurano (THF), nitratometil metil oxetano (NIMO), azidometil metil oxetano (AMMO) u otro compuesto adecuado, se logran copolímeros líquidos a temperatura ambiente, los cuales se pueden usar como ligadores energéticos en las formulaciones de propelentes. En la Figura N° 3.3 se muestran algunos ligadores energéticos en forma de prepolímeros.

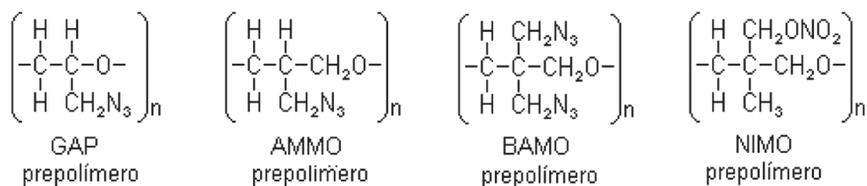


Figura N° 3.3. Algunos prepolimeros energéticos.

Los copolímeros BAMO con grupos OH terminales se curan con isocianatos y reticulan con trimetilolpropano. Las características del polímero BAMO se muestran en la Tabla N° 3.11.

El BAMO tiene un calor de formación positivo, con una temperatura de combustión mayor que la del GAP.

Otro ligador energético es el prepolímero PGLYN que es un líquido amarillo claro, de alta energía y densidad (1.46 g/cm^3), con baja temperatura de transición vítrea ($-35 \text{ }^\circ\text{C}$). Además, su sensibilidad es muy baja para la calificación A de la Clase 1 explosivos⁵¹. El PGLYN tiene una energía calculada de 2661 kJ/kg , que es comparativamente más alta que la del GAP (2500 kJ/kg).

El PGLYN es un prepolímero nitrado, obtenido por polimerización del nitrato de glicidol (GLYN) 2,3-epoxi propanol. Es curado con isocianatos, dando poliGLYN, un polímero de tipo uretano.

Este prepolímero es bastante estable químicamente, pero, cuando es curado con isocianatos durante un largo tiempo y bajo condiciones de envejecimiento acelerado, experimenta una descomposición. Sobre todo, la descomposición de GLYN polímeros no se puede evitar usando catalizadores. El problema de la descomposición se puede evitar, modificando las terminaciones de la cadena polimérica para obtener un PGLYN con terminaciones hidroxílicas.

Otros ingredientes

En la formulación del propelente composita a menudo se agregan otros ingredientes para mejorar las características balísticas y mecánicas.

Los plastificantes sirven para mejorar la flexibilidad de los propelentes terminados, y también, para facilitar su proceso de fabricación. La mayoría de los plastificantes son mucho menos viscosos que el ligador usado. Un plastificante puede llegar a componer hasta un 10% de la masa del propelente. También actúan como combustible auxiliar. Los plastificantes más comunes son:

- DOP Dioctyl ftalato
- DOA Dioctyl adipato

- DMP Dimetil ftalato
- DOS Dioctil sebacato
- IDP Isodecil pelagronato
- GAP Glicidil azida polímero (plastificante energético)
- NG Nitroglicerina (plastificante energético)

El combustible metálico (aditivo térmico) es generalmente un metal reactivo tal como el aluminio, magnesio, boro, berilio, circonio. Estos metales aumentan la temperatura de la combustión, la que mejora el impulso específico, y también reducen la inestabilidad de la combustión. Agregando solamente 0.1% de aluminio en propelentes, se disminuye bastante la inestabilidad de la combustión. En los propelentes comunes, el contenido de combustible metálico es de hasta 25%, y su uso es casi obligatorio.

Los estabilizantes sirven para aumentar la vida útil de los propelentes terminados, y también, para disminuir la descomposición química durante su almacenamiento. Con este propósito se usan la DFA (difenilamina), la PNA (fenilnaftilamina), la NMA (N-metil p-nitroanilina) y otros, en cantidad de hasta 2%.

Los modificadores balísticos regulan las características balísticas de la combustión del propelente. El óxido del cobre, hierro, cromo y algunos otros metales, como también algunos derivados líquidos del ferroceno, aumentan la velocidad de combustión. El fluoruro del litio y la oxamida tienen el efecto contrario, es decir disminuyen la velocidad de combustión.

El negro de humo y el dióxido de titanio se utilizan para hacer el propelente opaco, evitando la transmisión de la energía al través del grano por radiación⁷⁾. La mayoría de los modificadores balísticos se utilizan hasta un 1%.

En la Tabla N° 3.12a se muestran algunas formulaciones típicas del propelente composita⁴⁵⁾.

En la Tabla N° 3.12b se muestran las características de algunos propelentes composita en comparación con los propelentes de base doble típicos⁷⁾.

Ingredientes (%)	Ligador							
	PS	VP	GOMA		PU	PB		
NH ₄ ClO ₄	71.00	64.60	72.50	90.00		62.00	70.00	68.00
NH ₄ NO ₃					86.50			
KClO ₄		11.40					12.00	
Polímero	26.00	23.60	25.50	7.00	11.30	21.40	17.50	16.00
Catalizador	2.00	0.25						
Aditivos	1.00	0.15	2.00	0.10	2.20	1.10	0.50	
Plastificantes				2.90				
Aluminio						15.50		16.00

VP: poliésteres de vinilo.

Tabla N° 3.12a Formulaciones típicas de los propelentes compositas

Propelente	d (g/cm ³)	P (kg/cm ²)	I _{es} (s)	V _c (mm/s)	n	Características mecánicas
KClO ₄ /asfalto 70/30 grano prensado	1.80	50-280	180	10-15	0.54	Buenas
NH ₄ NO ₃ /acetilcelulosa grano moldeado	1.55	10-140	175	2.2	0.47	Medianas
NH ₄ ClO ₄ /poliéster grano moldeado	1.88	30-140	190	17.5	0.59	Medianas
NH ₄ ClO ₄ /polivinilcloruro grano moldeado	1.64	1-200	225	13.5	0.30	Excelentes
NH ₄ ClO ₄ /poliuretano grano moldeado	1.72	1-140	240	5-10	0.40	Excelentes
NH ₄ ClO ₄ /polibutadieno grano moldeado	1.74	1-140	250	12	0.21	Excelentes
PBD grano prensado	1.60	35-500	225	10-20	0.6-0.7	Buenas
PBD grano moldeado	1.58	20-300	210	10-15	0.7-0.8	Excelentes

P = presión en cámara de combustión; n = coeficiente en ley de combustión.

Tabla N° 3.12b. Características comparativas

Durante las últimas décadas, se han desarrollado los propelentes compósito de alta energía, donde los ligadores poliméricos se han estado cambiando por los polímeros energéticos y los oxidantes comunes (tales como el perclorato de amonio o el nitrato de amonio) se han estado cambiando por el octóxeno, el hexóxeno u otros oxidantes nuevos. Más detalles son dados en “3.11 Propelentes Avanzados”.

3.9.2 Fabricación de Propelentes Compositas

La producción del propelente composita se realiza en varias fases y esta basada en el mezclado de los ingredientes y moldeado de la masa obtenida⁷.

Tratamiento de oxidantes

Los oxidantes elegidos primero se secan y después se muelen. Estas operaciones son bastante peligrosas y se realizan en equipos diseñados especialmente para este propósito, a veces bajo atmósfera inerte. Después, los oxidantes molidos se tamizan para lograr las fracciones necesarias para los propelentes particulares. Normalmente se usan dos fracciones; fracción fina (hasta 100 micrones) y fracción gruesa (desde 100 hasta 500 micrones). Dependiendo de la formulación de propelentes, se pueden combinar estas dos fracciones para obtener la composición granulométrica requerida.

Amasado

El proceso de amasado se realiza en amasadora con paletas helicoidales, tapa y manto para calentar. Primero se agrega el prepolímero, el oxidante y los aditivos. La amasadora se cierra con tapa y la masa se mezcla durante un tiempo determinado para cada tipo de propelente.

A veces, el proceso de amasado se realiza a temperatura elevada (40 – 50 °C) y con ayuda del vacío. Al final, se le agrega aditivo para el curado y el mezclado continúa durante cierto tiempo. La masa terminada tiene distintas consistencias; como miel o como masa de pan.

Moldeado de bloques

La masa luego de terminado el proceso de amasado se moldea usando una matriz o molde correspondiente. El molde es compuesto de una cámara de moldear y punzones para dar forma a los bloques. La cámara es equipada con un embudo y una llave de paso. Bajo la llave existe una reja metálica.

La masa de propelente se vierte de la amasadora al embudo. Se aplica el vacío dentro de la cámara (2 – 5 *mmHg*) y se abre la llave de paso. La masa de propelente cae dentro de la cámara y alrededor de los punzones. De esta manera, se evita la incorporación de burbujas dentro de los bloques.

Después del moldeado, el molde, junto con los punzones y la masa del propelente, se someten al proceso de curado. El cual dura varias horas (hasta algunos días) y se realiza a temperatura elevada (40 – 200 °C). Cada tipo de propelentes tiene sus condiciones de curado propias, las cuales dependen del tipo de ligador usado, tipo de aditivo para el curado y, también, de los demás ingredientes usados.

Tratamiento mecánico

Cuando el proceso de curación está terminado, el molde se enfría bajo condiciones especiales, se desarma, y el bloque de propelente se saca del molde. A continuación, se pueden añadir aislantes (si es necesario) y el bloque se lleva al torno donde se ajusta a las dimensiones necesarias.

3.10 Combustión de Propelentes

3.10.1 General

La combustión de los propelentes pertenece al tipo de combustión que se produce sin participación del oxígeno ambiental (combustión pirotécnica). Este mecanismo de combustión es muy complejo, debido a la velocidad en que se desarrolla el proceso, las altas temperaturas de combustión, la formación de los radicales y otras especies inestables, y otros factores

Los propelentes de base doble (PBD) son homogéneos en su naturaleza y la estructura de su llama es probablemente unidimensional, la que se desarrolla a lo largo de la dirección de combustión. Los gases de descomposición producidos en la superficie de combustión, se mezclan con el oxidante y el combustible a nivel molecular. La combustión de PDB se desarrolla en cuatro zonas, la zona de espuma, la zona de efervescencia, la zona oscura y la zona de llama⁴³⁾.

Con presiones inferiores a 35 kg/cm^2 , la zona de llama luminosa no es dominante y la transferencia de calor desde la zona oscura a la zona de efervescencia, controla el proceso de combustión. A medida que la presión aumenta más allá de los 70 kg/cm^2 , la zona de llama está muy cerca de la superficie de combustión y la transferencia de calor desde la fase gaseosa a la superficie de combustión, controla la velocidad de combustión.

Así, las reacciones dentro de las zonas oscuras y efervescentes tienen un rol importante en el control de proceso de combustión a bajas presiones, mientras que a presiones mayores, las reacciones en fase gaseosa asumen gran importancia. En el caso de la PBD con el efecto plato y/o con catalizadores, la formación y el consumo del carbón y materias carbonosas, generan la combustión rápida y/o formación del efecto plato.

Cuando en la zona de efervescencia la relación de C/NO es más de uno, la PBD tiene una alta velocidad de combustión. Sin embargo, cuando la relación C/NO es igual a uno, se observa el efecto plato⁴³.

En el caso del propelente composita (PC) con perclorato de amonio (AP), las partículas de AP mezcladas con el combustible polimérico, se descomponen en la superficie de combustión del propelente, para producir NH_3 y HClO_4 , que reaccionan entre sí generando filamentos de mono-propelente por encima de la superficie en combustión. Los fragmentos de combustible, producidos por la descomposición del combustible polimérico, reaccionan con estos filamentos provocando la difusión de las lengüetas de la llama, por encima de la superficie de combustión.

Luego, la estructura de la llama del propelente AP, depende de la concentración de combustible, el tamaño de las partículas de AP y la presencia de catalizadores para la velocidad de combustión. Los gases de descomposición del AP y los del combustible difunden entre sí produciendo filamentos de difusión sobre la superficie de la combustión. Dado que la forma de estos filamentos cambia en el espacio y en el tiempo, la estructura de la fase gaseosa es muy heterogénea. Así la llama de difusión del AP es mucho más energética y

la llama mono-propelente del AP entrega mayores velocidades de combustión.

El propósito principal del propelente es hacer un trabajo útil (lanzamiento de proyectiles y propulsión de misiles) por medio de dos efectos de la combustión: la liberación de gases y de calor. La combustión del propelente es relativamente lenta, ocurre en la superficie de los granos y solo bajo algunas circunstancias específicas, se pueden lograr condiciones para que esta combustión se transforme en una deflagración y posteriormente en detonación. En las condiciones de combustión, los gases liberados y calentados a una alta temperatura originada en el calor liberado por la reacción, pueden ser utilizados para el lanzamiento de proyectiles o la propulsión de misiles y cohetes.

Normalmente, los gases liberados durante la combustión del propelente, pueden hacer un trabajo mecánico de dos maneras.

Una manera es mediante la combustión rápida del propelente dentro de un espacio cerrado con la consiguiente liberación de los gases durante un tiempo corto con empuje y expulsión de los proyectiles. Estas condiciones se encuentran en las municiones para fusiles y rifles, y también en los cañones de las armas, donde los proyectiles obtienen una velocidad determinada a la salida de cañones y después de lo cual se mueven de acuerdo a las leyes del movimiento.

La otra manera es una combustión relativamente lenta, dentro de un espacio semicerrado, con un escape permanente de los gases de combustión, regulada de tal manera que el propelente se quemara a una presión moderada (hasta 100 *kPa*). Estas condiciones son las que se encuentran en los motores de los cohetes y misiles.

La combustión del propelente y la emisión de los gases y sus escapes a través de la tobera, generan las condiciones para el movimiento de los cohetes y misiles en dirección opuesta a la dirección de escape de los gases (acción y reacción).

En ambos casos, los gases dentro de la cámara de combustión generan una presión que actúa en todas las paredes. En las municiones

y los cañones, la cámara es cerrada, y a un extremo está el proyectil fijado con cierta fuerza (engastado). Cuando la presión de la cámara sobrepasa esta fuerza, el proyectil empieza a moverse dentro de cañón, y su velocidad aumenta progresivamente hasta que sale del cañón. En ese momento no hay resistencia del proyectil a la presión de los gases, pero la presión todavía actúa en las paredes de la cámara, provocando un efecto indeseable que se denomina retroceso y el arma completa se mueve hacia atrás.

La situación es totalmente distinta en los cohetes y misiles con motores de combustión. Aquí la cámara está abierta en un extremo (tobera) y los gases generados empiezan a escapar. Pero la tobera está diseñada para no permitir el escape total de los gases. Una parte de los gases no puede escapar, provocando una presión adentro de la cámara, en todas las paredes excepto hacia de tobera, y por acción y reacción el motor que no está fijo, se empieza mover en dirección opuesta a la salida de los gases. Aquí al contrario de la munición, el retroceso se convierte en movimiento continuo, y este, en el vuelo de los misiles.

Con respecto al diseño físico de (geometría de combustión), los propelentes (como los granos en cañones de armas o como bloque en motores cohetes) pueden quemarse de tres formas diferentes⁷⁾:

Combustión neutra donde la superficie de combustión permanece constante durante la combustión entera y conforme a esto, la emisión de los gases es constante.

Combustión progresiva donde la superficie de combustión aumenta constantemente durante el transcurso de la combustión y conforme a eso, aumenta la emisión de los gases

Combustión regresiva donde la superficie de combustión disminuye constantemente durante el transcurso de la combustión y conforme a esto se disminuye y la emisión de los gases. En la Figura N° 3.4 se muestran las tres maneras de combustión del propelente.

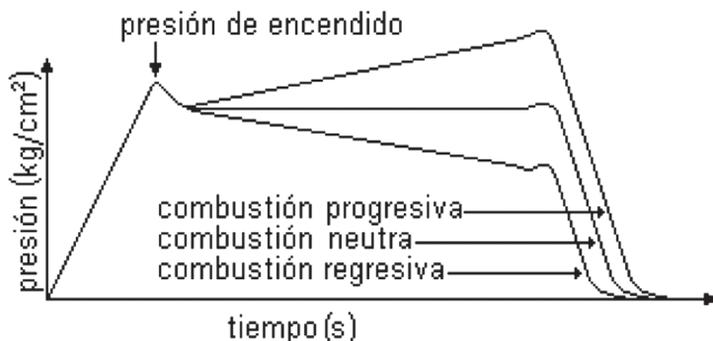


Figura N° 3.4. Tres maneras de combustión de propelente

En las curvas de presión versus tiempo se ve inicialmente la subida brusca de la presión con un máximo que corresponde a la presión de encendido. Después, la combustión se estabiliza y se efectúa conforme a la forma geométrica del propelente.

Para un propelente con una velocidad de combustión determinada, la forma geométrica de los granos o de los bloques es muy importante ya que determina el tiempo de combustión y la velocidad de generación de los gases dentro de los cañones de las armas o dentro de los motores cohetes.

Durante la combustión, un rol muy importante tiene la relación de la superficie de combustión con la masa total del propelente. Esta relación debería ser constante durante la combustión completa, sin cambios bruscos. El aumento y la reducción de la presión de trabajo, deberían ser graduales ya que tienen, como consecuencia un mejoramiento del rendimiento, en la capacidad de trabajo de los productos de combustión y también, un menos esfuerzo de los cañones de las armas.

3.10.2 Combustión en Armas de Fuego

La combustión del propelente dentro de las distintas municiones utilizadas por varias armas de fuego (pistolas, fusiles, cañones y otros) tiene como propósito general impulsar las balas como consecuencia de la combustión.

Las características termoquímicas tales como la temperatura, el peso molecular promedio y el covolumen de los gases de combustión son

importantes en la formulación del propelente para un uso en particular. Para los productos de combustión de los propelentes para armas de fuego normalmente se usa la siguiente ecuación de estado⁷⁾:

$$P(V-b) = nRT$$

Donde:

P = presión (Pa)

V = volumen (m^3)

b = covolumen (m^3)

R = constante universal de gases ($Pa \cdot m^3 \cdot K^{-1} \cdot moles^{-1}$)

T = temperatura (K)

Como se ha mencionado anteriormente, el covolumen (b) se toma en cuenta como el factor de corrección del volumen disponible para los gases de combustión a altas presiones (137 a 480 atm) los cuales se producen dentro de los tubos de las armas de fuego. A presiones menores, el covolumen se considera nulo (como cero) y la ecuación de estado mencionada anteriormente se transforma en la ecuación de los gases ideales.

Actualmente, las características termoquímicas se calculan usando varios programas computacionales especialmente diseñados para las armas de fuego. Como datos de entrada, estos programas utilizan la composición química, los calores estándares de formación y las formulas elementales de cada uno de los ingredientes. Como datos finales se entregan, (dependiendo de la programa) la temperatura de combustión [a (V) y (P) constante], el calor de explosión (combustión), el número de moles de los productos de combustión, fuerza, razón de calores específicos, covolumen y otros datos.

En algunos tipos de municiones, el propelente se encuentra dentro de los cartuchos y sellado con la unión cartucho-proyectil. En otros tipos de municiones el propelente se encuentra en la cámara de combustión del arma, y el proyectil se encuentra en el tubo de arma. En ambos casos el propelente se quema transformando la energía química en energía calorífica (calor). Los gases calientes, producidos por esta energía se expande y comienza a presionar en la base del proyectil. Cuando la presión generada sobrepasa la resistencia del proyectil al roce en el cañón o la fuerza de extracción (engaste) del proyectil

de la vainilla, el proyectil empieza moverse hacia la boca del arma. Con el desplazamiento del proyectil, la cámara de combustión crece y la velocidad de incremento de la presión disminuye gradualmente hasta llegar a un valor máximo⁵²).

La presión máxima se alcanza cuando el aumento de la presión debido a la generación de los gases, está equilibrado con la disminución de la presión debido al aumento de espacio de la cámara detrás del proyectil. Este equilibrio se logra cuando el proyectil avanza una distancia muy corta y después de ello, la presión empieza a disminuirse lentamente. Pero, la velocidad del proyectil aumenta rápidamente.

Cerca de la presión máxima, es decir cuando el proyectil está aún cerca de la cámara, se termina la combustión del propelente y no hay más generación de gases. Este punto es conocido como “todo propelente quemado” (all-burnt). El proyectil sigue su trayectoria y el aumento de volumen de la cámara de combustión causa una disminución de la presión. El proyectil sigue con movimiento pero con una aceleración reducida. Con el tiempo el proyectil alcanza la boca, donde la presión y la aceleración disminuyen bastante. Como conclusión se puede decir que debido al tiempo de combustión muy corto del propelente, sucede un aumento de presión repentino, que acelera muy rápidamente al proyectil, y como consecuencia, se obtiene una expulsión del proyectil a una velocidad muy alta. El ciclo balístico que ocurre dentro del arma (independiente del tipo de munición) se muestra en la Figura 3.5 y contempla los siguientes eventos⁵³:

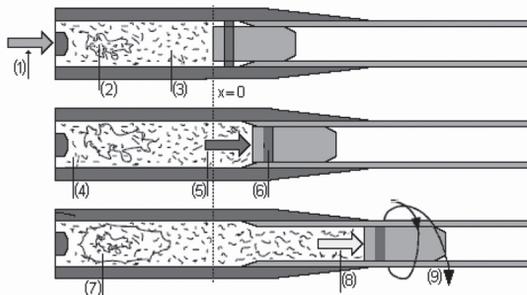


Figura N° 3.5. El ciclo balístico en las armas

1. La iniciación de propelente. Por estímulo mecánico (percusión) se inicia el tren de encendido compuesto por el fulminante y estopín con el propelente de iniciación.

2. El propelente empieza a quemarse y se produce la generación de los gases de combustión.
3. El aumento repentino de la presión y calor generados.
4. La presión dentro de la cámara de combustión alcanza 14-68 MPa.
5. El proyectil empieza moverse.
6. El aro de forzamiento empieza encajarse o engastarse en el cañon, sellando la cámara de combustión. La resistencia al movimiento de proyectil aumenta, aumentando la presión dentro de la cámara de combustión.
7. Debido a la alta presión, la velocidad de combustión de propelente aumenta.
8. El movimiento del proyectil se acelera y el volumen de la cámara de combustión aumenta.
9. En el caso del cañon estriado, empieza la rotación del proyectil.

Gráficamente, la posición del proyectil dentro de tubo del cañón⁵⁴⁾ y su relación con la presión y la velocidad de proyectil se muestra en la Figura N° 3.6.

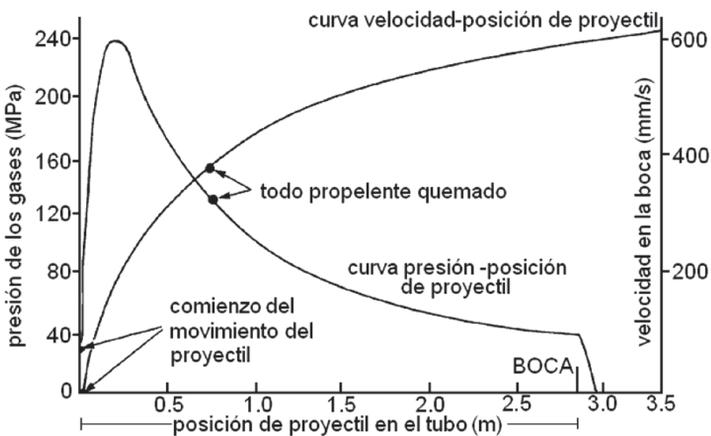


Figura N° 3.6. Curvas velocidad y presión versus posición del proyectil

Algunas conclusiones que se pueden obtener analizando las curvas presentadas en la Figura N° 3.6.

1. *No hay movimiento del proyectil hasta que la presión dentro de la recámara alcanza $\sim 285 \text{ kg/cm}^2$, indicando la presión necesaria para el engaste del aro de forzamiento en las estrías.*
2. *La presión máxima ($\sim 2447 \text{ kg/cm}^2$) se alcanza cuando el proyectil se mueve solo alrededor de 18 cm.*
3. *El proyectil avanza solo alrededor de 75 cm de su trayectoria dentro del tubo cuando todo propelente termina su combustión (posición "todo propelente quemado")*
4. *La presión cae hasta alrededor de 418 kg/cm^2 cuando el proyectil abandona la boca*
5. *Más de dos tercios de la velocidad de la boca ($\sim 620 \text{ m/s}$) se alcanza hasta de la combustión del propelente.*
6. *A la salida del tubo, el aumento de la velocidad del proyectil es irrelevante.*

Prolongando la curva velocidad-posición del proyectil a la derecha, se puede observar que el tubo tendría que ser alargado considerablemente para obtener un aumento significativo de la velocidad en la boca.

La velocidad del proyectil en la boca es un parámetro de mucha importancia en el diseño de arma, porque determina el alcance máximo del proyectil. Depende de la construcción del arma y de la forma y formulación del propelente usado. En la Figura 3.7 se muestra gráficamente la posición de la presión máxima y el desarrollo de la velocidad en la boca en función de la forma de los granos de propelente utilizados en los cañones⁵⁵.

Durante la combustión de propelente y en un instante durante el movimiento del proyectil a lo largo del tubo, la presión generada alcanza un máximo que depende de la forma de grano del propelente. Si este máximo está más lejos de la recámara de combustión, más alta velocidad en la boca va a lograrse y viceversa^{56,57}.

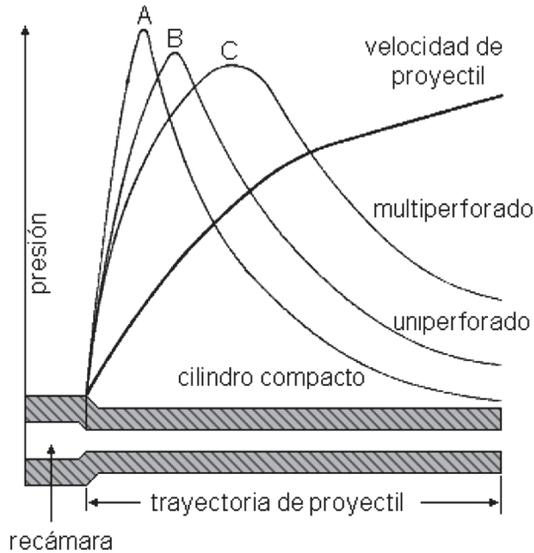


Figura N° 3.7. Posición de la presión máxima

La aceleración del proyectil se realiza durante su trayectoria a lo largo de todo el tubo. Una vez abandonando el tubo, cae la fuerza (presión) de los productos de combustión a la base del proyectil, y el proyectil sigue moviéndose por inercia con la velocidad lograda en este instante, denominada como velocidad en la boca. En ese momento el propelente prácticamente terminó su efecto.

El propelente es la fuerza motriz de cualquier arma. La munición sólida o proyectil con la recámara de combustión, son partes del arma, la que por otro lado, se puede considerar como un sistema químico, térmico y mecánico y que por ello, pertenece a los sistemas llamados máquinas térmicas, donde pertenecen también los motores de combustión interna, comunes en la vida cotidiana.

El motor convencional transforma la energía almacenada en la gasolina u otro combustible en energía mecánica la que puede ser transmitida mediante diferentes mecanismos. Pero solo una parte de la energía disponible se transforma a trabajo mecánico, otra parte se pierde, la mayoría como pérdida de calor. La situación es parecida con la munición, la energía almacenada en el propelente se transforma en diferentes tipos⁵⁸).

- Energía cinética o de movimiento del proyectil
- Energía de rotación del proyectil
- Energía cinética de retroceso
- Energía cinética de los gases de combustión
- Energía de rozamiento del proyectil
- Deformación del anillo de forzamiento
- Calor transferido a entorno
- Calor latente de los gases

De la energía térmica liberada durante la combustión del propelente, solo una parte es útil. Esta energía proporciona al proyectil una adecuada velocidad en la boca y, en el caso del cañón estriado, la rotación de estabilización. El grado de empleo útil del propelente se caracteriza por la eficiencia térmica (μt), es decir por la razón entre energía de proyectil en la boca y la energía calorífica del propelente⁵⁸).

$$\mu t = \frac{E_o}{427 \times m_{pr}^* \times Q_c}$$

Donde:

- μt = eficiencia térmica (%)
- E_o = energía de proyectil en la boca (kj)
- m_{pr}^* = masa de propelente (kg)
- Q_c = valor calorífico de propelente (kj/kg)
- 427 = equivalente mecánico del calor

La energía cinética del proyectil en la boca se puede calcular con la masa del proyectil y su velocidad, y cambiando $m^* = p/g$ se obtiene:

$$E_o = \frac{m^* \times V_o^2}{2} = \frac{p \times V_o^2}{2g}$$

Donde:

- E_o = energía de proyectil en la boca (kj)
- m^* = masa de proyectil (kg)
- V_o = velocidad de proyectil (m/s)
- g = 9.81 m/s², aceleración gravitacional
- p = peso de proyectil (N, kg m/s²)

La eficiencia térmica de un sistema arma-munición (como máquina térmica) depende de la construcción del arma y también de la munición. Su valor es de alrededor de 35-45% y se determina experimentalmente, para cada sistema arma / munición en particular.

Por ejemplo, la eficiencia térmica de un motor de combustión interna de una bicicleta es 25-31%, de un motor de automóvil es 20-25% y de cañón 20 mm Oerlikon es 45%. Como una máquina térmica, el sistema arma / munición es más eficiente que los motores de combustión interna comunes⁵⁸).

La velocidad en la boca es un parámetro muy importante y depende de la energía química liberada durante la combustión, la velocidad de generación de los gases de combustión y la eficiencia del arma.

La presión dentro del cañón y su desarrollo durante la combustión del propelente es muy importante para el correcto funcionamiento del arma. Generalmente, al principio de la combustión, la presión crece y aumenta con el movimiento el proyectil a lo largo del cañón, hasta que alcance su máximo, luego, baja rápidamente. La presión máxima determina el diseño del cañón y la presión que debe soportar. En la figura N° 3.8 se muestra el desarrollo de la presión dentro del tubo o cañón del arma⁵⁹).

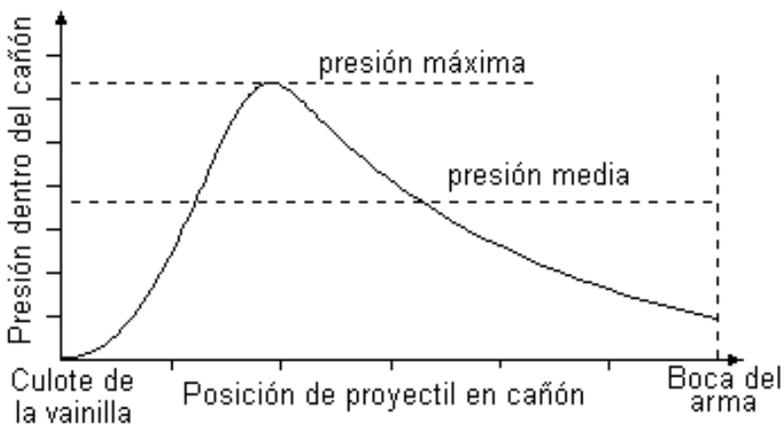


Figura N° 3.8 Desarrollo de presión dentro del tubo

La presión desarrollada se ejerce sobre la base del proyectil que hace que el proyectil se mueva y por lo tanto, realice un trabajo útil. El

trabajo total útil de la presión variable está representado por el área (superficie) encerrada por la curva y el eje de las abscisas y se puede escribir.

$$\int_0^d P S \Delta d = 0.5 m^* V_b^2$$

Donde:

P = presión a la base de proyectil (*Pa* o *atm*)

S = superficie de base de proyectil (m^2)

Δd = recorrido de proyectil (*m*)

m^* = masa de proyectil (*kg*)

V_b = velocidad en la boca (*m/s*)

El lado derecho de la ecuación es la energía cinética del proyectil en la boca, es decir cuando el proyectil abandona el cañón. El lado izquierdo de la ecuación es la integral de la curva de presión y representa el trabajo hecho por la presión generada lo que se puede considerar como la performance del propelente. Muchos factores influyen en la performance del propelente, entre todos lo más importantes son:

- Composición del propelente
- Velocidad de combustión
- Características del encendido
- Peso de carga o densidad de carga
- Factores ambientales
- Construcción del sistema arma-munición-proyectil
- Resistencia de grabación del anillo de guía

El desarrollo exacto de la presión dentro del cañón depende de la manera como se puede controlar el tiempo de combustión. La combustión es un fenómeno superficial y el tiempo de combustión depende de dos factores generales. Un factor es la velocidad de combustión, es decir la velocidad de propagación de la reacción química de descomposición (combustión). Este factor depende de la formulación del propelente y de la presión de combustión el que para las municiones de armas de fuego (donde la combustión se realiza dentro de un espacio cerrado) no se puede cambiar.

Otro factor es la forma del grano, definida por la superficie total de propelente disponible para la combustión y el espesor de los granos conocido como espesor web (w , interior y exterior). Este factor se puede controlar para obtener la superficie de combustión requerida y conforme a esto, para adquirir el tiempo de combustión particular. El espesor web es la distancia entre dos superficies que se queman e influye en el tiempo de combustión, mientras la superficie y forma de granos influyen en el desarrollo de la presión durante la combustión.

El grano cilíndrico con 7 perforaciones deja al final de la combustión, 12 trocitos de propelente (slivers), de sección triangular (aproximadamente 15% de la masa del grano). Estos slivers se queman regresivamente y en la mayoría de los casos, se queman dentro de tubo de arma. Pero en armas con tubos cortos o en el caso de una carga de propelente reducida, los slivers no quemados pueden ser expulsados o arrastrados fuera de los tubos. Al contrario, los granos con forma de roseta (con 7 perforaciones) con superficie externa ondulada, tienen 6 slivers muy pequeños y así se elimina o disminuye la cantidad de propelente expulsado^{10,62}. En la Figura 3.9 se muestra el espesor web y el desarrollo de la combustión para dos granos progresivos, uno es un grano cilíndrico y el otro es una roseta, ambos con 7 perforaciones.

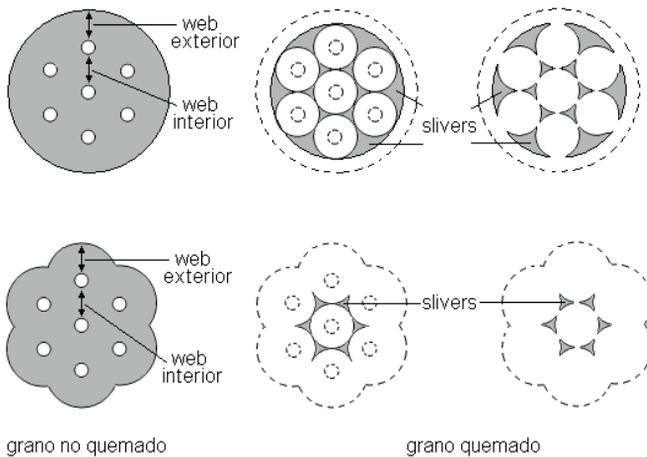


Figura N° 3.9. Espesor web y desarrollo de combustión

Como una regla general, un menor espesor (w), implica un tiempo mas corto en la combustión de la carga de propelente y una presión

más alta dentro del tubo. Las armas de fuego están diseñadas para operar con la máxima presión, lo que se debe tomar en cuenta para el diseño de los granos de propelente. Esto otorga cierta libertad a los diseñadores de las cargas de propelente, pues facilita que se puedan usar distintas alternativas para el mismo propósito.

Las dimensiones de los granos de propelente (longitud, diámetro externo y diámetro de perforaciones) son específicas para cada forma y se encuentran dentro de un rango muy estrecho. En la práctica existen algunas relaciones entre las dimensiones de los granos de propelente.

La misma velocidad del proyectil se puede lograr con una menor cantidad de propelente con un menor espesor (w) o con una mayor cantidad de propelente pero con mayor espesor (w), esto ocurre porque, la presión generada por la combustión del propelente con menos (w) es bastante más alta. En general, para los proyectiles más pesados o para velocidades de boca más altas se usan los granos más grandes y con un espesor (w) mayor.

El mismo tiempo de combustión se puede lograr con propelentes rápidos (de alta velocidad de combustión) con formas de granos para una combustión muy regresiva y con propelente lentos (de velocidad de combustión muy baja) con formas de granos para una combustión muy progresiva.

La razón entre la longitud media y el diámetro exterior medio de los granos de propelente debe ser de 2.10 a 2.50 para granos multiperforados y de 3 a 6 para los granos uniperforados.

La razón entre el diámetro externo medio y el diámetro medio de las perforaciones debe ser 5 a 15 para los granos multiperforados y aproximadamente 3 para granos uniperforados.

La diferencia entre el espesor (w) medio exterior y el espesor (w) medio interior no debe ser mayor al 15% del espesor (w) medio.

Para obtener un tiempo de combustión y presión óptimo, la carga del propelente para las municiones de armas debe estar compuesta por granos no aislados, de distintas formas y tamaños. En la Figura N°

3.10 se muestran varias formas de granos de propelente para municiones^{2,51,54,56,59}).



Figura N° 3.10. Formas de granos del propelente para municiones

En la Figura N° 3.10 se ve que los granos de forma compacta, tubo perforado, cintas, plaquitas, esferas y anillos tienen una *combustión regresiva*, es decir la superficie de combustión disminuye durante el desarrollo de la combustión. Se usan para armas que necesitan propelentes muy vivos y energéticos.

Los granos con forma de tubos y tubos cortos tienen la *combustión neutra*, es decir, la superficie de combustión se mantiene pareja durante el desarrollo de la combustión y la emisión de gases de la combustión. Se usan principalmente para los cañones de largo alcance.

Los granos con 7 y más perforaciones, ovalados o con forma de rosetas, tienen una *combustión progresiva*, es decir la superficie de quemado aumenta con el desarrollo de la combustión hasta casi el final del proceso. Luego, la combustión termina en forma regresiva debido a los pedacitos pequeños (slivers) de propelente que quedan cuando se consume la mayoría del propelente.

El aumento de la emisión de gases ocurre junto con el aumento de la cámara de combustión (como consecuencia del movimiento del proyectil) impidiendo una baja brusca de la presión cuando se alcanza su valor máximo.

En la Figura N° 3.11 se muestra el desarrollo de la presión y la velocidad en la boca con la posición del proyectil dentro del tubo de armas.⁵⁹⁾

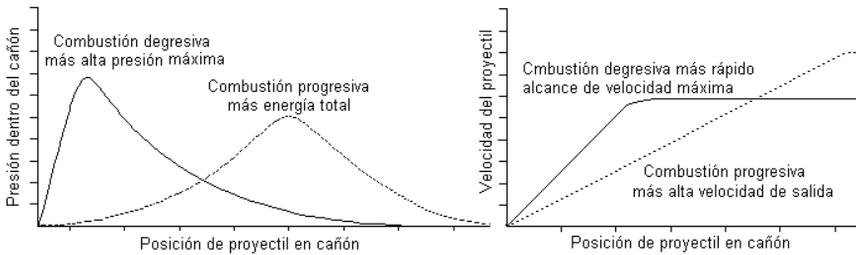


Figura N° 3.11. Presión dentro del cañón y velocidad en la boca

Los granos progresivos aumentan la presión más lentamente que los granos regresivos y por esa razón tienen la presión máxima más baja. Por otro lado, los granos regresivos aceleran el proyectil más rápido cuando este se encuentra al inicio de su recorrido en el cañón, mientras los granos progresivos entregan una velocidad en la boca más alta.

El tipo de granos que se va a usar para un arma en particular, depende de su aplicación. Sí la longitud del cañón está restringida, como por ejemplo para los cañones de los aviones, es mejor usar un propelente regresivo por que alcance la velocidad máxima en la boca en el tiempo más corto. En este caso el cañón debe ser más grueso para soportar la presión máxima. Sí la longitud del cañón no es restringida, como por ejemplo para cañones de buques y tanques, es mejor usar granos progresivos para así disminuir el estrés de la presión máxima y para obtener una mayor velocidad en la boca^{52,56)}.

El comportamiento del propelente durante la combustión en los cartuchos y municiones, es decir en espacios cerrados, y donde la energía liberada sirve para lanzar balas y proyectiles, se define por cinco importantes características^{39,52,56)}:

- Fuerza
- Vivacidad
- Rapidez (quickness)
- Velocidad de combustión
- Calor de combustión

La Fuerza de propelente es la presión máxima generada, cuando una unidad de masa del propelente (normalmente un kilo) se quema dentro de una unidad de volumen (normalmente un dm^3 , o un litro) y se puede calcular a partir de las leyes de los gases. Según la ley combinada de las gasas ideales, se puede escribir⁷⁾:

$$P_o \cdot V_{es} / T_o = P_c \cdot V_c / T_c$$

$$P_c = (P_o \cdot V_{es} \cdot T_c) / (T_o \cdot V_c)$$

$$P_c = 0.37824 V_{es} \cdot T_c \text{ (kg} \cdot \text{dm}^{-2} / \text{kg)}$$

$$P_c = 0.0037824 V_{es} T_c \text{ (at/kg)}$$

Donde:

- P_o = presión atmosférica (103.32 kg/dm^2 o $1,0332 \text{ kg/cm}^2$)
- V_{es} = volumen especifica (dm^3/kg)
- T_o = temperatura normal (273.16 K)
- P_c = presión de combustión (kg/dm^2)
- V_c = volumen de combustión (1 dm^3)
- T_c = temperatura de combustión (K)

Esta ecuación es válida para presiones de combustión bajas. Para altas presiones de combustión, que es lo normal para la combustión de los propelentes en condiciones de uso real, el volumen de combustión (V_c) se debe disminuir para covolumen de propelente.

Este tipo de cálculo es complicado debido a las muchas variables incluidas y la incertidumbre sobre los datos para los covolumenes disponibles en la literatura. Por lo tanto, la fuerza del propelente (F) se determina experimentalmente en una bomba manométrica^{60,61)}.

Durante la combustión, el equipo entrega dos datos, presión lograda (P), y cambio de presión por tiempo (dP/dt). Con estos datos se hace una curva donde se puede leer presión máxima (P_m). A continuación, la fuerza de propelente se puede calcular por la relación:

$$F = k \times P_m \quad (\text{kg} \cdot \text{dm}^{-2})$$

Tomando en cuenta el covolumen y la densidad de carga se obtiene:

$$F = P_m (d_c^{-1} - b) \quad (\text{kg} \cdot \text{dm}^{-2})$$

Donde:

P_m = presión máxima durante la combustión ($\text{kg} \cdot \text{dm}^{-2}$)

k = constante, función de densidad de carga, covolumen y pérdidas de calor por conducción.

b = covolumen (dm^3/kg)

d_c = densidad de carga (kg/dm^3)

En el trabajo práctico con propelentes para las armas de fuego, a menudo se usa una magnitud llamada fuerza relativa. Se determina en una bomba manométrica quemando, bajo las mismas condiciones, la muestra de un propelente patrón y la muestra del propelente en particular, determinando las presiones máximas. Luego, la fuerza relativa se expresa como razón entre la presión máxima del propelente patrón y la del propelente en particular.

La fuerza es un parámetro muy importante para evaluar la energía termodinámica del propelente para las armas, parecido al impulso específico que se usa para evaluar los propelentes para cohetes.

La vivacidad del propelente (A) es la medida de la velocidad de liberación de la energía y se define^{60,61} como el cambio de la presión con el tiempo (dP/dt), dividido por la presión máxima (P_m)

$$A = (dP/dt)/P_m \quad (\text{s}^{-1})$$

Según esto, la vivacidad es la medida de la velocidad con que el propelente genera la energía. Se determina experimentalmente, en una bomba manométrica, usando la curva del cambio de presión (dP/dt) versus presión (P). Para dicha fórmula, se usa dP/dt que corresponde a la presión conocida como "presión de acción" (P_a), y se puede expresar como^{60,61}:

$$P_a = 0.625P_m$$

Para una composición definida, la vivacidad de propelente se puede variar cambiando la forma de granos, donde el espesor web (w) tiene una influencia muy importante. Por ejemplo, dos granos del mismo propelente con forma de paralelepípedo, una con espesor (w_1) y otra con espesor de (w_2), donde ($w_1 < w_2$) tienen distinto comportamiento cuando se queman en una bomba manométrica y en el cañón de un arma. En la Figura 3.12 se muestran los diagramas de desarrollo de la presión en una bomba manométrica y en el tubo de un cañón.

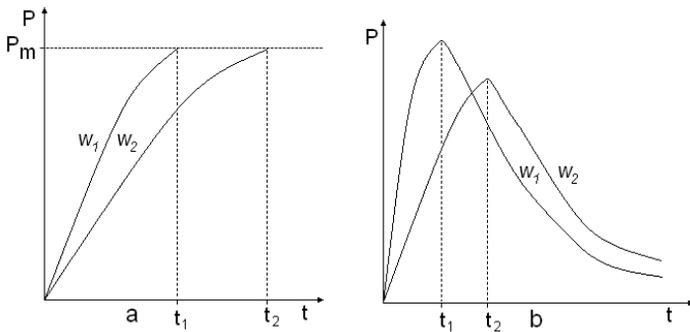


Figura N° 3.12. Desarrollo de la presión en una bomba manométrica (a) y en el tubo de un cañón (b).

En la Figura N° 3.12, el grafico (a) muestra las curvas teóricas de desarrollo de la presión en una bomba manométrica de dos propelentes con distintos espesor web (w), mientras el grafico (b) muestra las curvas teóricas de desarrollo de la presión de los mismos propelentes en el cañón de un arma^{52,56}).

Comparando el desarrollo de la presión para estas dos formas de granos en los cañones de armas (Figura N° 3.12, b), se puede ver que el propelente con menor espesor web (w_1) genera una presión mayor que el propelente con un mayor espesor de combustión (w_2), y su presión máxima se ubica más cerca del eje de las ordenadas. Después, la curva de presión del propelente con w_1 cruza la curva de presión del propelente con w_2 . El propelente con w_2 tiene la presión máxima menor y conforme a esto mejor rendimiento.

En la bomba manométrica, en cada instante, hasta el término de la combustión, la presión que desarrolla el propelente con los granos

más delgados, (con menor w) es más alta que la presión que desarrolla el propelente con los granos más gruesos (con mayor w).

En base a lo expresado, se puede decir que, durante la combustión en los cañones de armas, un propelente es menos “vivo” que otro (con la misma forma, composición y peso de carga, pero con distinto w) si, bajo de las mismas condiciones de combustión, genera una presión máxima y una velocidad inicial del proyectil menor.

El propelente vivo tiene su espesor de combustión (w) delgado o poroso y durante la combustión genera la presión máxima más rápido. Además, debido a la presión de combustión alta, se queman completamente, sin residuos y se utilizan como iniciadores. Como carga de proyección se usa en obuses y morteros.

El propelente menos vivo que también es conocido como “propelente flojo” tiene su espesor w más grueso, y genera una presión máxima más baja. La subida y bajada de presión es relativamente lenta, dando una curva prolongada y aplastada con una gran superficie de trabajo que otorga una velocidad inicial al proyectil bastante alta. Su combustión a veces se realiza con residuos. Para superar los residuos de su combustión y para disminuir la dispersión de los proyectiles, el propelente menos vivo se usa solamente en las armas con cañones largos.

El aumento de la velocidad inicial del proyectil usando los propelentes menos vivos tiene un límite. Disminuyendo la vivacidad de propelente, se alcanza cierta velocidad inicial máxima del proyectil, y disminuyendo aún más, la dispersión de los tiros aumenta y la velocidad inicial disminuye independiente si se aumenta el peso de carga.

La rapidez (quickness) de propelente (Q) es la velocidad de liberación de la energía y se define como el producto de la fuerza (F) por la vivacidad (A).

$$Q = F \times A = P_m \times (dP/dt) / P_m = k(dP/dt) \text{ (kg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{seg}^{-1}\text{)}$$

En la práctica, se maneja como rapidez relativa y se determina en una bomba manométrica, quemando bajo las mismas condiciones,

la muestra de un propelente patrón y la muestra de un propelente en particular, y determinando la curva dP/dt para ambas propelentes. Luego, la rapidez relativa se expresa como la razón entre la rapidez del propelente patrón y la del propelente en particular. En otras palabras, la rapidez relativa significa la velocidad de entrega de la energía latente en relación con la de otro propelente elegido como estándar referencial. La rapidez a veces se define como la velocidad de combustión (o de consumo) del propelente (rapidez relativa) bajo una presión generada dentro de la munición^{60,61}.

La velocidad de combustión del propelente para armas de fuego es la velocidad a la cual el frente de llama se mueve, perpendicularmente a la superficie ardiente. También puede ser definido como la velocidad de regresión de la superficie ardiente. La combustión del propelente es un fenómeno superficial, en el cual la superficie ardiente retrocede, capa por capa, en una dirección normal a la superficie. También se llama velocidad de combustión laminar. Este concepto es conocido como ley de Poibert. En el caso de un grano de propelente, el grano se contrae constantemente mientras el frente de llama se traslada hacia su centro. La velocidad de combustión es independiente de la forma de los granos³⁹).

Los propelente para cañones y municiones se queman bajo condiciones de volumen y presión no-constantes. La velocidad de generación de los gases cambia muy rápido en el tiempo, y el cambio de la temperatura y la presión se efectúa simultáneamente con el desplazamiento del proyectil a lo largo del tubo. Aunque el cambio de la presión es muy rápido y brusco, en las condiciones del uso en armas, la velocidad de la combustión del propelente para los cañones y municiones se puede expresar matemáticamente según la ecuación de Saint Robert y Vieille:

$$V_c = bP^n$$

Donde:

V_c = velocidad de combustión (*mm/s*)

b = coeficiente empírico, y depende de la temperatura

P = presión de combustión (*atm* o *kPa*)

n = exponente de presión

Graficando el logaritmo de velocidad de combustión versus logaritmo de presión para la mayoría de propelentes, se obtiene una línea recta donde (b) y (n) son constantes. En la Tabla N° 3.13 se muestran los valores (n) y (b) para algunos propelentes estándares.

	Pólvora				
	M1	M2	M5	Mj10	M30
b	0.002143	0.002432	0.002989	0.004004	0.00576
n	0.710	0.755	0.702	0.695	0.6525

Tabla N° 3.13. Valores de *b* y *n* para algunas pólvoras

La velocidad de combustión linear es en general directamente proporcional a la temperatura inicial de propelente. El coeficiente de la temperatura en la ecuación de velocidad de combustión, se define como la razón de cambio de la velocidad de combustión y de cambio de la temperatura inicial a la presión constante. Los valores de los coeficientes de combustión son de alrededor de 0.077%/°C para propelente M10, y 0.05%/°C para propelente M30 a 2100 kg/dm² de presión.

La velocidad de combustión aumenta con el incremento de la temperatura de llama. En la bibliografía correspondiente se pueden encontrar algunas relaciones para estimar la velocidad de combustión del propelente en base a la temperatura de llama adiabática.

Los propelentes utilizados en las armas de calibre menor a veces tienen un aditivo de retardación impregnado por encima de la superficie de combustión, que altera (cambia) la composición química de la capa exterior de los granos con el propósito de disminuir su velocidad de combustión inicial. El dinitrotolueno y la centralita se utilizan comúnmente como aditivos de retardación. Estos aditivos deberían tener el punto de fusión de menos de 100 °C y además de retardar la velocidad de combustión tienen un efecto de impermeabilidad.

La velocidad de combustión del propelente aumenta con el incremento de la velocidad de los productos gaseosos cerca de la su-

perficie de combustión. El fenómeno es conocido como combustión erosiva. La porción de la combustión erosiva depende de la geometría del grano y la composición del propelente. Los propelentes "calientes" experimentan una combustión erosiva menor que los propelentes "fríos". Los granos de forma de tubitos largos experimentan la combustión erosiva, y los diámetros de las terminaciones en tubo aumentan más rápido durante la combustión. Los tubos cortados no experimentan combustión erosiva y se queman conforme a la ley de Piobert.

La velocidad de combustión real de los propelentes no está siempre conforme a la del estado estacionario o al valor esperado, debido al cambio rápido de la presión, así que la velocidad de combustión instantánea no corresponde a la presión instantánea. Este fenómeno se llama combustión dinámica y no se ha investigado tanto como para que sea incorporado en la ecuación de combustión.

La velocidad de combustión (linear) se determina experimentalmente usando dos métodos; un método es la bomba de Crawford y otro es la bomba manométrica.

La investigación de la combustión del propelente dentro de un volumen restringido, la velocidad de generación de los gases de combustión y sus efectos en la aceleración del proyectil, pertenece a la balística interior. Generalmente hay cuatro ecuaciones relacionados con la balística interior.

1. La ecuación de velocidad de la combustión.
2. La ecuación de forma, que considera la geometría de los granos de pólvora.
3. La ecuación de la energía disponible para la aceleración del proyectil
4. La ecuación del movimiento del proyectil basada a la tercera ley de Newton.

Los detalles de cálculo de la balística interior se pueden encontrar en la literatura especializada.

La diferencia fundamental entre propelentes de armas y propelentes de motor cohete está en la magnitud de la presión de combustión. Como la presión de combustión en las armas es extremadamente alta, más de 1000 *atm* (más de 100 *MPa*), los coeficientes (a) y (n), en la ecuación de velocidad, se determinan empíricamente. Aunque los propelentes para los motores cohete se queman bajo las 200 *atm* (20 *MPa*), la expresión de la velocidad de combustión de los propelentes para armas es similar a la que vale para los propelentes para cohetes.

En cañones y municiones, donde se desarrolla una presión dentro del rango de 700 – 3500 *atm*, el coeficiente (n) es alrededor de 0.9. En este tipo de armas, donde se necesita una combustión progresiva, los propelentes deben tener el exponente de presión (n) alto (cerca de 1), mientras el coeficiente (b) debe ser lo menor posible.

3.10.2.1 Efectos de la Combustión

La combustión del propelente se efectúa, como la mayoría de las reacciones de combustión, con liberación de gases como productos de combustión. Debido a que el propelente está constituido de compuestos orgánicos, que contienen carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno, los productos de combustión pueden aparecer como dióxido de carbono, óxido de carbono, agua, nitrógeno molecular, junto con una pequeña cantidad de grafito (en los casos de balance de oxígeno negativo) u oxígeno (en los casos de balance de oxígeno positivo).

Consideremos ahora la combustión de la nitrocelulosa, el ingrediente más frecuente de un propelente homogéneo. Como la nitrocelulosa es un polímero, es muy difícil saber su estructura exacta, pero podemos imaginar una glucopiranososa con tres grupos hidroxilos esterificados con ácido nítrico. Su combustión va a proceder conforme a la ecuación química:



Dos moles de nitrocelulosa producen 22 moles de productos de combustión. Dos moles de nitrocelulosa (594 g) ocupan un volumen de 0.3356 L [594 g dividido por el peso específico de la NC (~1.68 g/cm³) da 335.6 mL = 0.3356 L]. Calculando el volumen de los gases generados se obtiene:

$$22 \times 22.711 \text{ L} = 499.77 \text{ L (a } 0 \text{ }^\circ\text{C y } 0.986 \text{ atm)}$$

$$22 \times 22.711 \text{ L} = 499.77 + (499.77 \times 25 / 273.15) = 545.51 \text{ L (a } 25 \text{ }^\circ\text{C)}$$

A 25 °C el volumen de los productos de combustión es 1700 veces mayor que el volumen de la nitrocelulosa inicial. Si esta combustión se hace en un espacio cerrado (cañón o cartucho) ocurre un aumento de presión significativo. El propelente de base simple (casi pura nitrocelulosa gelatinizada) tiene un peso volumétrico de alrededor de 0.85 g/cm³ y en los cartuchos se carga el 0.85% de volumen total.

Para el carguío de un cartucho con nitrocelulosa se necesitan 822 mL (0.822 L) de espacio libre bajo del proyectil. Como la temperatura de combustión se acepta en 1500 K. Calculando la presión generada por la combustión de 594 g de NC dentro del cartucho, antes del movimiento del proyectil, se obtiene:

$$PV/T = P_0 V_0 / T_0$$

$$(P \times 0.822) / 1500 = (0.986 \times 499.77) / 273.15$$

$$P = (0.986 \times 499.77 \times 1500) / (273.15 \times 0.822)$$

$$P = 3296.1 \text{ atm (teórico)}$$

$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$$

$$P = 3296.1 \times 101325 = 333\,565\,953 \text{ Pa} = 333.56 \text{ MPa}$$

Donde:

T₀ = temperatura inicial (273.15 K o 0°C)

P₀ = presión inicial (1 atm o 101.325 kPa)

V₀ = volumen inicial (499.77 L)

T = temperatura de combustión supuesta (1500 K o 1227 °C)

P = presión dentro de cartucho a 1500 K

V = volumen de cartucho (0.822 L)

Ensamblamos ahora el cartucho de .822 L de volumen con un proyectil de 40 kg y diámetro 15.5 cm. La superficie donde actúa la presión calculada arriba es:

$$A = r^2 \pi = 0.0775^2 \times 3.14 = 0.01886 \text{ m}^2$$

Por definición, la presión es fuerza (F) por superficie (S) donde obra y se puede escribir:

$$P = F/S \text{ (F = fuerza en N, S = superficie en } m^2)$$

$$F = P S$$

$$F = 333\,565\,953 \times 0.01886 = 6\,291\,053.9 \text{ N}$$

Por otro lado, la fuerza es igual al producto de masa (m^*) por la aceleración (a) y se puede escribir.

$$F = m^*a \text{ y entonces } a = F/m^*$$

Reemplazando en la formula anterior se obtiene la aceleración del proyectil:

$$a = 6298812.5 \text{ N} / 40 \text{ kg} = 157276.3 \text{ m/s}^2$$

La aceleración es el cambio de la velocidad por unidad de tiempo y se puede escribir:

$$a = \Delta V / \Delta t = V/t = (m/s) / s = m/s^2$$

Cambiando metros por (d) se obtuve $a = d/t^2$ (d = desplazamiento del proyectil en metros, t = tiempo en segundos)

El proyectil va a ser lanzado desde el cartucho con una aceleración de 157276.3 m/s^2 . La velocidad inicial de proyectil es 0 m/s . Después de un segundo su velocidad será 157276.5 m/s . Pero, el proyectil abandona el tubo del arma en un tiempo mucho menor y nunca "estará" todo un segundo a la aceleración estipulada. Ahora imaginamos que el largo del tubo (d, desplazamiento igual a largo de tubo) es de 6 m , lo que significa que el proyectil va a ser acelerado durante 6 m de su trayectoria (abandonando el tubo no hay más aceleración).

De $a = d/t^2$ tenemos $t^2 = d/a$ o $t = \sqrt{d/a}$ que es el tiempo de recorrido del proyectil dentro del cañón.

Ahora, usando la ecuación de la aceleración ($a = d/t^2$) podemos despejar d/t ($d/t = at$) que es la velocidad del proyectil en la boca del

cañón. Aplicando el valor obtenido anteriormente para la aceleración se obtiene que el proyectil viaje a través de tubo durante 0.006176 s y que a la salida de la boca tenga una velocidad de 971.3 m/s.

En ese momento, el proyectil continua su trayectoria con la velocidad lograda por la aceleración, y además de la inercia, en el proyectil empiezan a actuar la fuerza gravitacional de la tierra, y su trayectoria empieza a curvarse hacia abajo. La masa de proyectil no afecta más en su trayectoria.

Según las fórmulas del proyectil inclinado en el vacío tenemos que el alcance es igual a $(V^2/g) \cdot \sin 2j$ (g es la aceleración de gravedad, 9.81 m/s y j es la inclinación del tubo en grados). Aplicando el valor de la velocidad obtenido anteriormente tenemos $[(971.3)^2/9.81] \sin(2 \times 45) = 96169$ (45° es la inclinación del tubo en grados para alcanzar la distancia máxima). El alcance del proyectil es entonces de 96348 m.

Este cálculo está hecho con una temperatura de combustión supuesta de 1500 K. Aplicando la ecuación de P. Tavernier para el cálculo de la temperatura de combustión tenemos:

$$T = 423 + 2.767Q_c \quad (K)$$

(Q_c es calor de combustión y para la NC con 13.5% de nitrógeno es 1080 cal/g)

$$T = 423 + 2.767 \times 1080 = 3411.36 \quad (K)$$

Repitiendo lo mismo cálculo con la temperatura de combustión de 3411.36 K se obtiene:

Presión dentro del cartucho de 0.822 L	: 7 486.9 atm = 758 609 436.5 Pa
Fuerza en proyectil de 155.5 mm de diámetro	: 14 307 373. N
Aceleración del proyectil de 40 kg	: 357 594.3 m/s ²
Velocidad de proyectil en la boca	: 1464.6 m/s
Alcance máximo	: 218 569.9 m

Estos cálculos están hechos para condiciones ideales e hipotéticas y sirven solamente para entender la ruta de desarrollo de varias for-

mulas y ecuaciones de la balística interior mencionadas en textos más especializados. En la práctica la situación es diferente.

Antes de todo, fue mencionado que la energía calorífica liberada por la combustión del propelente, no se puede usar en su totalidad para hacer trabajo útil, es decir para la aceleración del proyectil. Una parte significativa (60-65% aprox.) de la energía térmica se pierde en la cámara de combustión como calor, y esta pérdida es inevitable según las leyes termodinámicos. Por lo tanto, la mayoría de las formulas y ecuaciones en la literatura especializada de la balística interior contienen algunas constantes y coeficientes obtenidos en forma práctica o empírica.

El movimiento del proyectil después de su salida del cañón depende, de la velocidad obtenida al salir de la boca del cañón. Después, el proyectil recorre una trayectoria definida como trayectoria del proyectil inclinado, y su forma no depende de la masa (peso) de proyectil. Debido a su velocidad inicial, el proyectil continúa desplazándose por inercia.

Si no hay ninguna otra fuerza afectando al proyectil, su movimiento será rectilíneo uniforme, su dirección será definida por la posición del cañón y su alcance será indefinido. Pero, ahora, el proyectil empieza a ser afectado por la fuerza de aceleración gravitacional con dirección vertical y sentido hacia la superficie de la tierra. La trayectoria del proyectil abandona la línea recta inclinada y empieza a curvarse. Después de un tiempo definido el proyectil logra alcanzar su altura máxima y por efecto de la fuerza gravitacional, es atraído hacia la tierra hasta su caída final en la superficie.

En estas condiciones (cuando al proyectil lo afecta solo la velocidad inicial y la fuerza de la aceleración gravitacional, es decir cuando se desplaza en el vacío) la trayectoria tiene la forma de una parábola y su magnitud depende de la velocidad inicial y la posición (inclinación) del cañón. Aplicando las ecuaciones del proyectil inclinado se puede calcular la altura máxima y el alcance del proyectil.

$$\begin{aligned}\text{Alcance } (m) &= (V^2/g) \cdot \sin 2\theta \\ \text{Altura máxima } (m) &= (V^2 \times \sin^2 \theta) / 2g\end{aligned}$$

Donde:

g = aceleración gravitacional, 9.81 m/s^2

j = ángulo de inclinación de cañón (grados)

Estudiando un poco estas dos ecuaciones se puede ver que el alcance máximo se logra cuando $j = 45$ grados ($\sin^2 j = 1/2$) y la altura máxima cuando $j = 90$ grados ($\sin^2 j = 1$). Cualquiera desviación de los ángulos de 45 y 90 grados va a resultar en alcance y altura menores.

En estas dos ecuaciones no figura la masa (peso) de proyectil. Los proyectiles de distintas masas (pesos) van a tener la misma trayectoria si obtienen la misma velocidad inicial. Sin embargo, los proyectiles de distintas masas necesitan distintas fuerzas para lograr la misma velocidad y estas fuerzas son proporcionales a sus masas.

En las condiciones reales, además de la velocidad inicial y la fuerza de aceleración gravitacional, la trayectoria de los proyectiles es afectada por la resistencia de aire y las condiciones climáticas. Por lo tanto, la trayectoria de proyectil no tiene la forma de la parábola ideal, sino que esta se encuentra un poco deformada. Esta deformación no se puede definir exactamente y se determina empíricamente.

3.10.3 Combustión en los Motores Cohetes

Todos los tipos de cohetes y misiles comunes se mueven, (vuelan) usando la propulsión de gases como la fuerza motriz. La propulsión es un fenómeno basado en el principio de acción y reacción, donde la "reacción" se imparte a un cohete por el momentum de las materias expulsadas a través de la tobera^{39,48}.

La propulsión de los cohetes está basada en la ley de conservación de la cantidad del movimiento. Cualquier superficie, libre de la fuerza de rozamiento, desde la cual se arroje un objeto, experimentara un "retroceso" en la misma dirección y en sentido contrario, el que será inversamente proporcional a la masa del objeto arrojado.

En un cohete, debido a la combustión del propelente, se genera un chorro de gases a gran velocidad (acción), que sale de la cámara de combustión a través de la tobera. La propulsión del cohete se efectúa

como “reacción” a este chorro, impulsando el cohete en la misma dirección de dichos gases, pero en sentido contrario, generando cierto impulso. Cuanto mayor sea la masa de los gases y la velocidad a la cual son expulsados en la “acción”, mayor será el “retroceso” que experimentará el cohete.

En la mecánica clásica, la cantidad del movimiento (p) es definido por el producto de la masa (m^*) por la velocidad (V):

$$p = m^* \cdot V \text{ (kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)}$$

El cambio de la cantidad de movimiento (Δp) se llama impulso (I) y es igual a la fuerza (F) multiplicada por el cambio del tiempo (Δt) (tiempo de aplicación de la fuerza):

$$\begin{aligned} \Delta p &= F \cdot \Delta t \\ I &= F \cdot t \text{ (kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

Estas relaciones sirven para calcular el movimiento de los cohetes. Durante la expulsión de los gases de combustión, los mismos gases expulsados tienen una cantidad de movimiento que igual a su masa (m^*) multiplicada por su velocidad (V), es decir, $p = m^* \cdot V$. Según la ley de la conservación de la cantidad del movimiento, la misma cantidad de movimiento lograra el cohete de masa (m^*_1) y una velocidad de (V_1)

$$m^* \cdot V = m^*_1 \cdot V_1$$

De esta relación se puede calcular velocidad del cohete:

$$V_1 = m^* \cdot V / m^*_1$$

Si la expulsión de los gases se realiza a una velocidad constante (V). La fuerza que empuja el cohete (empuje) se puede expresar, según la segunda ley de Newton, como:

$$F = (\Delta m^* / \Delta t) \cdot V$$

Se ve que la fuerza de propulsión depende de la masa de los gases expulsados y de su velocidad. En la práctica, es más conveniente que la masa de gases sea la menor posible, porque el cohete los debe lle-

var, aumentando así su peso. En este caso, su velocidad debe ser lo más alta posible para mantener una gran cantidad del movimiento. Está claro que el empuje debe ser mayor que el peso (masa) inicial del cohete, para que pueda despegar del suelo. Durante el vuelo, manteniendo la velocidad de escape constante, el combustible se gasta, por lo que el peso del cohete disminuye y la velocidad del cohete aumenta.

Los propelentes (pólvora) que se usan como combustible en los motores cohetes, en su forma física, son moldeadas o extruidos como granos (bloques) de distintos tamaños y formas (a menudo con una o más perforaciones longitudinales de distinta forma, circular o como estrella) que permiten una combustión más larga y pareja. En la Figura N° 3.13 se muestran algunas formas (corte transversal) de bloques de propelente de uso común^{7,39}.

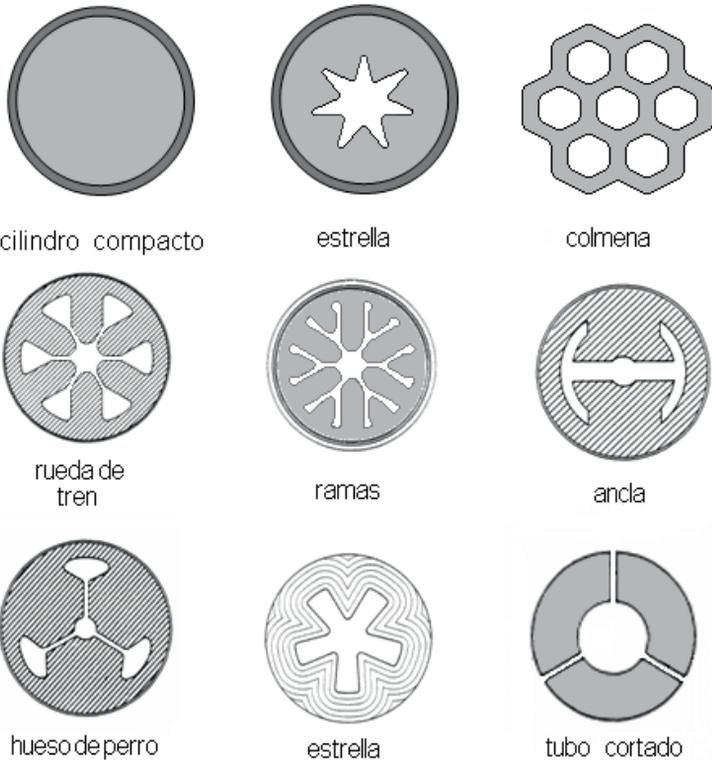


Figura N° 3.13. Formas de bloques de propelente

La forma física del bloque determina el régimen de combustión y con el mismo propelente se pueden lograr distintos tipos de combustiones. Las características mecánicas del grano deben ser muy buenas, para que puedan resistir las condiciones violentas dentro del motor durante la combustión. La combustión del propelente empieza con la combustión del iniciador (en la mayoría de los casos pólvora negra), provocando un choque de presión muy alto. Después, el propelente empieza a quemarse, generando una presión moderada (dependiendo de la construcción del motor) y una corriente fuerte de gases de propulsión. Todo esto provoca un choque sobre el grano, y después, un “ataque” constante durante la combustión. Esto significa que el bloque de pólvora debe resistir (mantener su entidad) todos los esfuerzos físicos y que no se fracture (rompe) hasta que se quemé completamente. El bloque de pólvora debe ser compacto y totalmente homogenizado y sin burbujas adentro. La presencia de burbujas causa un aumento de la superficie de combustión, y conforme a esto un incremento de la presión que incluso puede causar la explosión del motor.

3.10.3.1 Modos de Combustión

Combustión frontal (tipo cigarrillos)

Este tipo de combustión se logra por medio de un bloque de propelente con forma de un cilindro compacto, sin perforación, aislado en todas sus superficies, excepto del lado frontal. La superficie de combustión es relativamente pequeña y el tiempo de combustión es largo con una propulsión (empuje) baja. Durante todo el tiempo que dura el quemado del grano, la superficie de combustión se mantiene constante y la relación presión-empuje es constante o neutra. Esta forma del bloque se usa como fase de marcha en los motores cohetes. El bloque debe ser totalmente homogéneo, sin ninguna irregularidad (como burbujas, fisuras y otros) en su interior. El aislante debe estar muy bien adherido, sin aire entre el aislante y el propelente, y entre propelente y las paredes de motor.

Combustión por superficie exterior

Este tipo de combustión se logra por medio de un bloque de propelente sin perforación ni aislamiento, o perforado y aislado solo en

su superficie interior. Esta configuración facilita la combustión por el exterior de los granos, tiene una gran superficie inicial de combustión y, como consecuencia de esto, el tiempo de combustión es corto. La combustión es regresiva porque la superficie de combustión disminuye durante el quemado. Una desventaja de este tipo de combustión es el contacto del grano durante la combustión con la reja en salida de gases de cámara. Otra desventaja es la dificultad de fijación del bloque dentro del motor.

Combustión multiradial

Este tipo de combustión se logra en un bloque de propelente con perforaciones longitudinales y con una configuración exterior con forma de estrella, colmena o tubos lisos, sin aislamiento. La combustión es poco regresiva, y también existe el problema de la fijación.

Combustión central

Este tipo de combustión se logra en un bloque de propelente con perforación central, el bloque está aislado en su superficie externa y tiene una combustión progresiva. La perforación puede tener la forma de un círculo, una estrella u otra forma que regula la combustión y la emisión de los gases.

3.10.3.2 Parámetros de la Combustión

El comportamiento del propelente durante la combustión en los motores, es decir en un espacio (volumen) parcialmente abierto al exterior, donde la energía liberada en la reacción, materializada por gases a alta presión que escapan a través de una tobera sirven como propulsión de los proyectiles, permiten identificar y definir las seis características más importantes^{7,39,48}:

- Empuje
- Velocidad final
- Impulso (total y específico)
- Velocidad de combustión
- Tiempo de combustión
- Velocidad característica

Empuje

El empuje (F), es un parámetro básico de la propulsión, el que se puede explicar como la relación entre la presión dentro del motor y la presión ambiental, y el cual tiene una dimensión vectorial. En otras palabras, el empuje es el resultado de la presión de los gases sobre (contra) las paredes de cámara de combustión. Matemáticamente se puede escribir:

$$F = F_m + F_p$$
$$F = (m' / g) \cdot V_e + P_e S_e$$
$$F = [(kg/s)/(m/s^2)] \cdot (m/s) + (kg/cm^2) \times cm^2 = kg$$

Donde:

- F = empuje (kp, kg, N)
- m' = gasto de propelente (kg/s)
- g = aceleración gravitatoria (9.81 m/s²)
- V_e = velocidad de gases a través de tobera (m/s)
- P_e = presión al salida de tobera (kg/cm²)
- S_e = superficie de la tobera (cm²)

El empuje (total) es la suma de dos tipos de empuje. Un tipo es el empuje de momentum (F_m, el primer miembro de la ecuación anterior), que se puede definir como el producto de la masa expulsada de la tobera (m') por su velocidad (V_e) y es el componente principal del empuje de un motor cohete.

El otro tipo de empuje es el empuje de la presión (F_p, es el otro miembro de la ecuación), el que se puede definir como el producto de la diferencia de las presiones (P_e y P_o, presión ambiental) y el área de salida de la tobera (S_e) y significa la resultante de las acciones de las fuerzas, las cuales obran en la superficie de salida de la tobera. Depende de la construcción del motor cohete.

Más simple, el empuje se puede definir como el producto de la velocidad de los gases expulsados del motor (V_e, m/s) por el flujo de masa (m', kg/s) del propelente expulsado.

$$F = m' \times V_e$$
$$F = (kg/s) (m/s) = kg \cdot (m/s^2) = (N)$$

En la práctica, la fuerza de propulsión (empuje) que desarrolla el cohete es igual al producto de la masa de los gases (m') que arroja en un segundo, por la velocidad de los mismos (V_e), es decir:

$$F = m' \cdot V_e$$

Por lo tanto si un motor cohete consume 10 kg de propelentes por segundo, y expulsa los gases a una velocidad de 3.000 m/s, el empuje obtenido es:

$$F = 10 \cdot 3000 / 9.81 = 3.061 \text{ t (toneladas) } \text{ ó } 3061 \text{ kg.}$$

(La masa es igual al peso dividido por la constante gravitatoria 9.8 m/s^2)

De esta fórmula se ve que el cohete debería desarrollar un empuje mayor que su peso total a plena carga para que pueda elevarse del suelo.

Velocidad final

Aplicando la fórmula de la dinámica que dice “la cantidad de movimiento de un sistema es constante”, tendremos:

$$m' \cdot V_e = m_{\text{coh}}^* \cdot V_{\text{coh}}$$

Donde:

m' = la masa de gases expulsados (kg/s)

V_e = la velocidad de gases expulsados (m/s)

m_{coh}^* = la masa total del cohete (kg)

V_{coh} = la velocidad de cohete (m/s)

Para calcular la velocidad que adquiere el cohete despejamos (V_{coh}) en la fórmula anterior y obtenemos:

$$V_{\text{coh}} = m' \cdot V_e / m_{\text{coh}}^*$$

Esta fórmula dice que la velocidad del cohete depende de tres factores: su masa, la masa de los gases que expulsa por segundo, y la velocidad de éstos. Por lo tanto para poder aumentar la velocidad del

cohete se debe disminuir su masa (m_{coh}^*), aumentar la velocidad de los gases expulsados (V_e), o aumentar la cantidad de gas expulsado por segundo (m'), y de ser posible, las tres cosas a la vez.

Se supone que la cantidad de gases expulsados por unidad de tiempo, y su velocidad de salida, son constantes durante todo el tiempo de funcionamiento del motor cohete. Pero, como la cantidad de propelentes disminuye con motivo de su combustión, la masa del cohete entero también disminuye. Por lo tanto, su velocidad va a aumentar progresivamente hasta que alcance su velocidad máxima lo que ocurre cuando el combustible se haya acabado por completo. De esta forma se ve que el cohete despegga del suelo muy lentamente al principio, y, después acelera progresivamente a medida que transcurre su vuelo.

Esta característica le permite vencer con mayor facilidad la resistencia del aire que vencer el despegue con su velocidad máxima. Si el cohete contiene mayores cantidades de combustible, su combustión durara más tiempo, y por lo tanto la velocidad final aumentará. Sin embargo, el aumento de la cantidad de combustible va a aumentar y el peso del cohete también. Por lo tanto, para estimar la posibilidad de aumentar la velocidad final por medio de un aumento del combustible, se debe utilizar el término “razón de masas”, que corresponde al cociente de la masa total del cohete al despegar (m_1^*) y la masa final después de consumir el total del combustible (m_2^*).

La velocidad máxima que alcanza un cohete al final de la combustión es función de la “razón de masas”. Una ecuación fundamental en el diseño de los cohetes, que considera esta relación fue establecida por Tsiolkovsky.

$$V_{\text{coh}} = V_e \cdot \ln(m_1^*/m_2^*)$$

En este caso, la velocidad final (V_{coh}) será igual al producto de la velocidad de los gases expulsados (V_e) y el logaritmo neperiano de la razón de masas (el logaritmo neperiano es igual al logaritmo decimal $\times 2.3$). La velocidad final del cohete, será exactamente igual a la velocidad de salida de los gases cuando el logaritmo es 1, es decir cuando la razón de masas es 2.718, que es la base de los logaritmos neperianos.

Un ejemplo nos ayudará a realizar los cálculos. Supongamos que un cohete tiene una “razón de masas” de 3, lo que quiere decir que el combustible representa los dos tercios de su peso total, y que expelle los gases a una velocidad de 2000 m/s . La velocidad que alcance el cohete al final de la combustión será:

$$V_{\text{coh}} = 2000 \cdot \log_e 3 = 2200 \text{ m/s}$$

Si en vez de logaritmos neperianos utilizamos logaritmos decimales, la fórmula se transformará en:

$$v_{\text{coh}} = 2000 \cdot (\log 3) \cdot 2.3 = 2200 \text{ m/s}$$

Si la “razón de masas” hubiese sido de 10 y los gases se expelieran a la misma velocidad de 2000 m/s , la velocidad final del cohete sería:

$$V_{\text{coh}} = 2000 \cdot (\log 10) \cdot 2.3 = 4600 \text{ m/s}$$

De estas relaciones se puede ver la importancia que tiene la “razón de masas” en la velocidad final del cohete.

Impulso (total y específico)

El impulso específico (I_{sp}) de una sistema de propulsión es el impulso (cambio de la cantidad de movimiento) logrado por una unidad de propelente gastado. Dependiendo de la unidad usada como cantidad de propelente (masa o peso), la dimensión de impulso específico puede ser velocidad (m/s) o tiempo (s). La diferencia entre estas dos dimensiones es aceleración gravitacional (9.81 m/s^2).

El impulso específico es la medida de rendimiento del motor de un cohete, y se determina como la cantidad de empuje producida por una unidad de masa o peso de propelente (m') que escapa en una unidad de tiempo, donde (g) es la aceleración de la gravedad (9.81 m/s^2). Aplicando el peso del propelente el impulso específico tiene dimensión de tiempo (s).

$$I_{\text{sp}} = F / (m' \cdot g)$$

$$I_{\text{sp}} = (kg \cdot m/s^2) / [(kg/s) \cdot (m/s^2)] = s$$

Aplicando la masa de propelente el impulso específico tiene la dimensión de velocidad (m/s).

$$I_{sp} = F / (\dot{m})$$
$$I_{sp} = (kg \cdot m/s^2) / [(kg/s)] = m/s$$

Alternativamente, (I_{sp}) muestra la cantidad de tiempo durante el cual el propelente puede entregar un empuje igual al peso inicial del propelente:

Básicamente, a mayor impulso específico, menor cantidad de propelentes se necesita para lograr la cantidad de movimiento requerido. Según esto, el método de propulsión es más eficiente (relacionado a propelente) si el impulso específico es mayor. Es muy importante no confundir el empuje con el impulso específico. Impulso específico es una medida del empuje generado por una unidad de propelente gastado, mientras que el empuje es una medida de la fuerza lograda por un motor cohete en particular.

El impulso específico se puede considerar como el tiempo (en segundos) durante el cual un kilogramo de propelente va a generar un empuje de un kilogramo. O lo que es lo mismo, el impulso específico determina la cantidad de empuje producido por un kilogramo de propelente durante un segundo.

El impulso específico es una medida común de eficiencia del propelente y el sistema de propulsión, y es parecido al consumo recíproco del combustible para motores convencionales de automóviles y aviones. A mayor valor del impulso específico, mejor rendimiento del sistema de propulsión.

En la Tabla N° 3.14 se muestran los impulsos específicos para algunos propelentes y sistemas de propulsión. Son considerados los propelentes clásicos, y también, algunos sistemas de propulsión futuristas^{63,64}.

Se debe tener en cuenta que el impulso específico, sin considerar problemas técnicos, puede alcanzar como máximo a $300 \cdot 10^6 m/s$, o $30 \cdot 10^6 s$ (según la teoría de relatividad). De la Tabla N° 3.14 se ve que la propulsión con antimateria teóricamente puede alcanzar estos valores, es decir, el cohete con ese tipo de propulsión puede

viajar a la velocidad de luz. Pero, por ahora, ese tipo de propulsión es solamente tema de consideraciones teóricas y está muy lejano de la vida real lo mismo que su uso para viajes entre las estrellas y galaxias.

Propulsión	I_{sp} (s)
Zinc + Azufre	240
Aluminio + Perclorato de Amonio	287
Hidrazina + Tetroxido de Nitrógeno	313
Etanol + Oxígeno	330
Metano + Oxígeno	370
Hidrogeno + Oxígeno (space shuttle)	465
Hidrógeno + Flúor (escape de HF)	545
Hidrogeno + Ozono (ozono, líquido inestable)	580
Berilio + Oxígeno (escape toxico)	710
Hidrógeno + energía nuclear	800-1000
Iónico (empuje bajo)	3000
Pulso Nuclear	5000
Núcleo líquido, nuclear	10000
Fusión de He ³	2 millones
Antimateria	30 millones

Tabla N° 3.14. Impulso específico de algunos sistemas de propulsión

Impulso total (I_t) es producto del empuje y el tiempo de trabajo del motor cohete_{7,39}.

$$I_t = Ft$$

Las unidades de impulso total son las de la fuerza multiplicada por el tiempo, generalmente kilogramos segundo (*kgs*) o newton segundo (*Ns*).

Aunque el empuje es muy importante para la caracterización de la *capacidad de elevación* de un cohete, no provee una indicación de cuanto tiempo va a durar la propulsión. Para eso, se necesita determinar la *salida total*, en términos de capacidad de propulsión. La clave esencial para esto, es el *impulso total* del motor cohete, que incorpora el elemento tiempo, o la duración del empuje.

Es importante tener en cuenta que el impulso total es una magnitud relativa y determina la capacidad de la propulsión. Por ejemplo, un impulso total de 200 *kgs* puede proveer de un empuje promedio de 100 *kg* durante 2 segundos, o el empuje de 25 *kg* durante 8 segundos. Si el empuje producido es menor que el peso del cohete, este nunca va a elevarse del suelo, independiente del tiempo de duración y la magnitud del impulso total obtenido.

Velocidad de combustión

La velocidad de combustión, es decir la velocidad de consumo del propelente debido a su combustión, es un parámetro fundamental para el diseño del motor cohete. Aquí, se debe dar atención a que la combustión del propelente se realiza superficialmente, por capas paralelas entre sí^(7,39).

La velocidad de combustión (*V*), de los propelentes sólidos es una velocidad lineal de consumo, que se realiza en dirección normal a la superficie de combustión, y se puede expresar según la ecuación de Saint Robert y Vieille:

$$V = bP^n$$

Donde:

- V* = velocidad de combustión (*mm/s*)
- b* = coeficiente empírico, y depende de la temperatura inicial
- P* = presión de combustión (*atm.* o *kPa*)
- n* = exponente de presión (exponente de velocidad de combustión)

En la práctica, esta fórmula se usa en su forma logarítmica, es decir que permita la construcción de diagramas log *V* – log *P* en sistema coordenado.

$$\text{Log } V = \text{log } b + n \times \text{log } P$$

La coeficiente empírico (*b*) depende de la formulación del propelente en particular y de su temperatura, no tiene dimensión y su valor normal está entre 0.02 y 0.5 para la mayoría de los propelentes

El exponente de presión (*n*) es una medida del cambio de la velocidad de combustión con el cambio de la presión de combustión, de-

pende de la formulación del propelente y, muy poco, de su temperatura inicial. Tampoco tiene dimensión.

En los motores cohetes, donde se necesita que la presión de combustión (cuando se alcanza el equilibrio de la combustión), sea constante, el coeficiente (n) debe estar entre 0.3 – 0.6, pero no debería acercarse al cero. Sí el exponente de la presión es mayor, la presión de combustión puede subir muy rápido, provocando la explosión del motor cohete. Al contrario, sí el exponente de presión es muy bajo, el desarrollo de la presión baja durante la combustión y puede provocar que esta se apague.

El exponente de presión es un parámetro importante para mantener y sostener estable la presión de trabajo en la cámara de combustión. Para la mayoría de los propelentes, la velocidad de combustión (V) está dentro del rango de 2.5 – 50 mm/s , y depende principalmente de la presión de combustión y de la formulación del propelente.

La temperatura inicial del propelente tiene una influencia menor para la velocidad de combustión. La velocidad de los gases cerca de la superficie de combustión también influye en la velocidad de quemado, sin embargo tiene una mayor influencia solamente en el caso de bloques de propelentes muy largos. Este efecto se denomina combustión erosiva.

Durante la combustión, el motor cohete funciona en un estado de equilibrio dinámico, entre la velocidad de combustión y la velocidad de escape de los gases a través de la tobera. Este equilibrio dinámico se puede explicar como el cociente de la superficie de combustión con la superficie de la garganta de la tobera.

Tiempo de combustión

El tiempo de combustión es el tiempo durante el cual se produce el empuje del motor. Se determina experimentalmente, quemando un motor experimental sobre la mesa de prueba. Como tiempo de combustión se considera (en la mayoría de los casos), el tiempo desde

cuando el empuje alcanza el 10% del empuje máximo, hasta que baja al mismo porcentaje, al término de la combustión. Este parámetro es relativo y depende de la forma del grano y de las condiciones de combustión.

Velocidad característica

La velocidad característica es un parámetro que determina las características propias del propelente y sus productos de combustión. Es particular de cada propelente y es una indicación de eficiencia de combustión³⁹). Se puede presentar matemáticamente como sigue:

$$V_{ca} = g \cdot (P_c \cdot S_t) / \dot{m}_e^*$$

Donde:

V_{ca} = velocidad característica (m/s)

P_c = presión absoluta en la cámara de combustión (Pa)

S_t = área de garganta de tobera (m²)

\dot{m}_e^* = flujo de masa de propelente expulsado (kg/s)

g = aceleración de gravedad (m/s²)

3.11 Propelentes Avanzados

Durante los últimos 100 años, prácticamente todos los propelentes fueron fabricados en base a nitrocelulosa, sola o energizada con nitroglicerina u otro plastificante energético. Pero estos tipos de propelentes tienen dos desventajas significativas. Primero, la nitrocelulosa puede tener a lo máximo 14% de nitrógeno y esto limita su nivel energético. La otra, es que el proceso de solvatación utilizado para eliminar la porosidad de los granos y para mejorar el procesamiento del propelente, limita la geometría y forma de los granos, porque pueden ser la causa de la deformación ocurrida durante el proceso de secado.

Por lo tanto, los esfuerzos en el desarrollo de propelentes en las últimas décadas, se han dirigido a la utilización de nuevos materiales que podrían aumentar la densidad de energía, sin incrementos significativos en la temperatura de combustión, la sensibilidad y la vulnerabilidad. La literatura ofrece varios estudios sobre el uso de las nitra-

minas (RDX, HMX y otros) para lograr estos objetivos, sin embargo la mayoría de los propelentes estudiados, tenían el exponente de la velocidad alto, también, había problemas con la reproducibilidad de las performances de los propelentes^{45,65}).

Sin embargo, en el año 1980, se logró la fabricación de municiones de baja vulnerabilidad utilizando propelentes con nitramina⁶⁶). Posteriormente, los compuestos de alta densidad de energía, tales como el CL-20 (2,4,6,8,10,12-hexanitrohexaazaisowurtzitane), el TNAZ (1,3,3-trinitroazetidina), y el ADN (dinitroamida de amonio) fueron evaluados como posibles componentes de los nuevos propelentes avanzados. El CL-20, en particular, es muy atractivo como un ingrediente energético, debido a su alto calor de formación positiva (418.4 kJ/mol), alta densidad (2.04 g/cm³) y su influencia positiva y significativa a la velocidad de combustión del propolente^{45,65,78}).

Durante muchos años la nitrocelulosa había sido un ligador energético utilizado mayormente en las formulaciones de propelentes, y un gran trabajo fue realizado para cambiar la nitrocelulosa por otros ligadores más energéticos. El GAP, BAMO, AMMO y otros ligadores se empiezan a utilizar en la formulación de propelentes de baja vulnerabilidad y de mejores características⁴⁶).

Numerosas investigaciones han sido llevadas a cabo para mejorar la constante de fuerza del propolente por medio del aumento del número de moles (n) en los productos de combustión, en lugar de aumentar la temperatura isocórica de llama. Con el objetivo de obtener un mayor valor de (n), la masa molecular media de los productos de combustión debe ser lo más baja posible⁶⁷).

Los componentes principales de los productos de combustión son el CO₂, CO, N₂, H₂ y H₂O. Conforme a lo anterior, los productos de combustión deben tener muy bajo contenido de CO₂ y CO, y muy alto el contenido de N₂ y H₂. Para lograr dicha relación de los productos de combustión, una serie de oxidantes tales como el TAGN, TAGP, NAG, RDX, HMX, etc., han sido estudiados. Estos propelentes tienen una constante de fuerza muy alta, relativamente bajas temperaturas

isocóricas de llama, un gran número de moles de gases por gramo de propelente y un alto cociente de calor específico (γ).

3.11.1 Propelentes para Cañones

La principal atención está puesta al desarrollo de una nueva generación de propelente para cañones y otras armas de fuego. Los propelentes avanzados se desarrollan a través de las siguientes actividades⁶⁷⁾:

- Desarrollar propelentes de alta energía.
- Utilizar nuevos ingredientes.
- C, H, O, N estequiometría diferente de lo normal.
- Productos de combustión diferentes.
- Disminuir la erosión.
- Ímpetus más de 1300 J/g
- Temperatura de llama menor a 3500 K (2500 – 2700 K).
- Densidad de carga mayor a 1.10 g/cm³ (1.2 g/cm³)
- Posibilidad de modificar la velocidad de combustión.
- Aumentar la progresividad.

De lograr estas metas, los propelentes avanzados van a ser más energéticos, van a tener menor erosión de ánimas y menor vulnerabilidad (LOVA).

En la Tabla N° 3.15 se muestran algunas formulaciones avanzadas de propelentes para cañones y sus características comparativas con los propelentes comunes⁶⁸⁾.

Varios países están desarrollando propelentes avanzados utilizando ingredientes bien conocidos (RDX y HMX) y también ingredientes “nuevos”, de alto contenido de nitrógeno (CL-20, FOX-7, TNAZ furazones, tetrazoles, sales de triaminoguanidina y otros). Las formulaciones de los propelentes avanzados deben ser así desarrolladas para que tengan un mayor porcentaje de nitrógeno y hidrógeno, y un menor porcentaje de oxígeno. Esto cambiará la composición de los gases de combustión para que el contenido de hidrogeno y nitrógeno sea el predominante y que los contenidos de agua y dióxido de carbono sean los mínimos.

PROPELENTE	F (J/g)	Q _c (J/g)	T _c (K)	m [*] m (g/mol)
Propelentes comunes				
PBS A5020; 92% NC (13,2% N)	1011	3759	2916	23,98
PBD JA-2; 59,5% NC /15% NG /25% DGDN	1141	4622	3397	24,76
PBT M 30; 28% NC /22,5% NG /47,5% NQ	1070	3980	2996	23,20
HTPB Propelentes				
30% HTPB /70%RDX	874	3702	2040	17,16
30% HTPB /70%HMX	867	3668	2034	17,19
30% HTPB /70% CL-20	930	4008	2286	17,99
30% HTPB /70% TNAZ	926	4020	2184	17,57
30% HTPB /70% ADN	915	3329	1935	17,58
Propelentes con nitramina				
30% NC /30% NG /40% RDX	1248	5700	3921	26,11
30% NC /30% NG /40% HMX	1246	5681	3914	26,12
30% NC /30% NG /40% CL-20	1224	5972	4042	27,46
30% NC /30% NG /40% TNAZ	1239	5984	4016	26,95
Propelentes con GAP				
30% GAP /70% RDX	1190	4116	2838	19,83
30% GAP /70% HMX	1181	4082	2816	19,83
30% GAP /70% CL-20	1280	4409	3332	21,46
30% GAP /70% TNAZ	1272	4420	3204	20,94
25% GAP /75% ADN	1294	5454	3604	23,15

Tabla N° 3.15. Propelentes para cañones

Además del cambio de los ingredientes y sus relaciones, los propelentes avanzados se pueden lograr y por “efectos físicos”. Uno de los “efectos físicos” es la fabricación de propelente utilizando la extrusión y la impregnación (EI proceso) en la fase de formación de los granos. El proceso contempla la extrusión de propelentes de base simple, impregnación de los granos con nitroglicerina, seguida de flegmatización con un polímero. Este tipo de propelente, denominado EI propelente, se utiliza en calibres de hasta 35 mm. En comparación con los propelentes de base simple comunes de la misma configuración, este EI propelente es superior⁶⁹.

La mejora en las performances de la balística interior se consigue mediante una combinación de una mayor densidad aparente, un aumento ligero del contenido de energía, una combustión progresiva y una sensibilidad térmica muy reducida. En la Figura N° 3.14 se muestra intersección de un grano de EI propelente con 7 perforaciones.

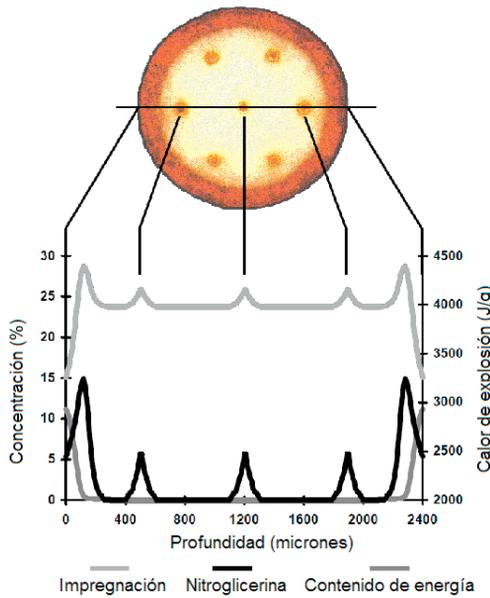


Figura N° 3.14 Intersección de EI grano

El aumento de la densidad aparente (hasta 1.1 g/cm^3) permite cargar más peso de propelente en los cartuchos sin prensar y sin cambios en las dimensiones del cartucho, mejorando así las performances de las armas.

Como consecuencia de la adición de nitroglicerina, el contenido de energía química sube por 200 – 300 J/g, y este aumento influye a las performances de armas.

Las características de combustión de los granos de propelente flegmatizados dependen de la distribución del flegmatizante y del contenido de energía. En el caso del EI propelente se espera que la su-

perficie externa flegmatizada se queme más lento en comparación con las partes de grano sin flegmatizante. La combustión empieza en superficie la externa, mientras que las capas ricas con nitroglicerina se queman después, justo en el momento en que se necesita más energía. Esta combustión progresiva mejora las performances de las armas.

Debido a las características específicas del proceso de fabricación del EI propelente, es posible influir en la dependencia de la velocidad en la boca y en la dependencia de la presión máxima, de la temperatura ambiental (coeficientes de temperatura).

Otro “efecto físico” utilizado para lograr mejores características de los propelentes es la configuración de granos en capas^{70,71}. Cuando se diseñan adecuadamente, esta configuración resulta favorable para un mejor rendimiento y menor presión en la cámara de combustión. Los elastómeros termoplásticos energéticos (ETPE) se utilizan como ligadores para producir este tipo de propelente^{73,73,74}. Primero, dos tipos de propelentes (uno rápido y el otro lento) se fabrican con la configuración de tiras radiales. Luego, las tiras se pegan y después se cortan, o se doblan y cortan.

Los propelentes configurados en capas se componen de tres capas. La capa interna de combustión rápida es insertada entre dos capas externas de combustión lenta.

En la Figura N° 3.15 se muestran dos configuraciones de granos tricapa con el grafico presión/tiempo obtenido en la bomba manométrica.

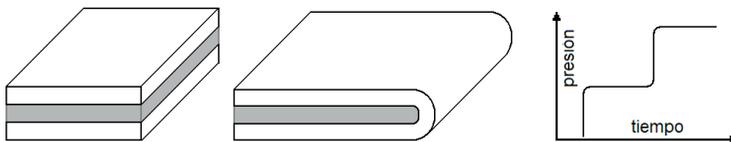


Figura N° 3. 15. Propelente tricapa

La ventaja de los propelentes tricapa es la combustión progresiva con efecto en la generación de presión. Bien diseñado, el propelente tricapa puede dar un “doble máximo” en la grafico balístico

de presión/tiempo (Figura N° 3.16), aumentando por consiguiente la velocidad en la boca, sin un aumento significativo de la presión máxima en la cámara. Como la capa de combustión lenta se quema primero, la presión en la cámara se eleva lentamente y mueve el proyectil hacia adelante.

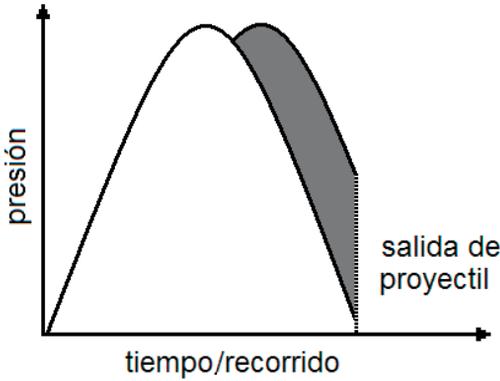


Figura N° 3.16. Doble máximo de combustión tricapa.

El aumento de volumen de la cámara debido a movimiento del proyectil disminuye la presión en el cañón. Sin embargo, cuando las capas lentas terminan su combustión, la capa interna rápida empieza quemarse, pero con una velocidad mayor. Como resultado, la presión en el cañón del arma aumenta por segunda vez entregando más energía cinética al proyectil.

El área bajo la curva presión/ tiempo (el trabajo) se trasforma al movimiento del proyectil. Así, mediante la inducción del “segundo máximo”, el área bajo la curva se puede aumentar. La región sombreada en la Figura 3.15 significa el área agregada, que a su vez aumenta la velocidad del proyectil.

3.11.2 Propelentes para Cohetes y Misiles

Una de las más importantes características de los propelentes para cohetes y misiles es el impulso específico. Aunque el impulso específico ya fue detallado anteriormente, ahora vamos a presentar otro aspecto del impulso específico de un modo más apropiado para propelentes avanzados^{39,68}.

$$I_{es} = k_1(T_c/n)^{0.5}$$

$$I_{es} = k_2(T_c/p_m)^{0.5}$$

$$I_{es} = k_3(Q_c/p_m)^{0.5}$$

Donde:

I_{es} = impulso específico (s)

k_{1-3} = constantes

T_c = temperatura en cámara de combustión (K)

n = número de moles por unidad de peso de propelente (n/kg)

p_m = promedio de peso molecular de los gases de combustión (g/mol)

Q_c = calor de combustión (kJ/mol)

El impulso específico es alto cuando el calor de combustión es alto, cuando los productos de combustión tienen la temperatura de llama alta y cuando su promedio del peso molecular es bajo.

Otras características importantes de propelente para cohete y misiles son la velocidad de combustión y el exponente de presión (n). En el caso ideal, la velocidad de combustión debería ser independiente de la presión ($n = 0$), pero en la realidad, esta velocidad es afectada por la presión de combustión ($n > 0$). En el caso de que el exponente de presión sea demasiado alto ($n > 0.7$) el propelente no se puede usar en los motores reales. Utilizando los modificadores de velocidad de combustión, el exponente de presión se puede controlar, pero hasta cierto límite^{39,45}.

Los propelentes actuales de los cohetes y misiles de base doble (PDB) tienen un impulso específico dentro del rango 210 – 230 s, y una velocidad de combustión moderada (10 – 25 mm/s) con exponente de presión de 0 – 0.3. Los propelentes PDB tienen baja visibilidad, son sensibles a la detonación y tienen problemas de funcionamiento a bajas temperaturas de empleo.

Los propelentes actuales tipo composita (CP, AP/HTPB/Al) son de alta "visibilidad", tienen un impulso específico de 250 – 260 s, mientras que las compositas con humo reducido (sin Al) tienen el impulso específico de 240 – 250 s. La velocidad de combustión es de 6 – 40 mm/s a 7 MPa, y el coeficiente de presión 0.3 – 0.5.

Los objetivos principales en el desarrollo de la nueva generación de propelentes para cohetes y misiles es tener una baja “visibilidad” de los gases de combustión, (la combustión “sin humo”) y performances iguales o mejores que los de AP/Al propelentes compositas comunes ($I_{sp} \approx 260$ s). Un camino para lograr estos objetivos es el cambio parcial o total del perclorato de amonio por los nitraminas (RDX y HMX).

En el último tiempo, el CL-20, un nuevo explosivo de base de nitramina (ver “**5 Materias Energéticas Avanzadas**”) es considerado como un oxidante de alta energía y alta densidad. En realidad, existe la posibilidad de que en las formulaciones, el CL-20 pueda reemplazar la mayor parte o el total del AP. En combinación con ligadores energéticos, el CL-20 puede lograr un propelente sin humo de muy altas performances^{39,68}.

Otra posibilidad es cambiar el perclorato de amonio por otro oxidante sin cloro tal como la dinitramida de amonio (ADN), un oxidante alternativo. En combinación con el aluminio (Al) o el hidruro de aluminio (AlH_3), el ADN puede ofrecer performances mucho mejores, pero con cierta visibilidad debido a presencia de Al_2O_3 en los productos de combustión. Sin embargo, el ADN es un material de gran interés para el desarrollo futuro.

Los propelentes avanzados deben ofrecer mejores performances y también cumplir con requisitos medioambientales especiales. La mejoría en los performances se puede lograr utilizando los oxidantes, combustibles y ligadores más energéticos. Estos deben generar más calor en la cámara de combustión, produciendo gases de combustión de bajo peso molecular (H_2O , CO_2 , CO, HCl y N_2).

La presencia de metales o sus hidruros en las formulaciones, aunque aumenta la temperatura de combustión (lo cual es bueno), no es deseable porque deteriora las performances. En los productos de combustión aparecen los óxidos metálicos condensados, causando el flujo de “dos fases” a través de tobera. Por otra parte, el aumento de la temperatura de combustión puede resultar en la disociación de algunos productos de combustión, gastando una parte de la energía disponible en lugar de convertirla en energía cinética de los gases salientes.

El mecanismo de combustión de los propelentes avanzados todavía se encuentra en fase de investigación. Varias posibilidades y predicciones están en juego, especialmente para los propelentes con nuevas materias energéticas, todavía no definidas completamente. Algunos mecanismos dados en la literatura están relacionados a los propelentes con nitraminas⁴³.

Las nitraminas (RDX, HMX, CL-20) se incorporan en el PBD, así como en el propelente composita (CP). Sin embargo, existen varias dificultades en la predicción del comportamiento de la combustión de los propelentes con nitraminas. La dificultad principal es la corta duración de los productos de descomposición intermedios, altamente reactivos. Es muy difícil observar experimentalmente, en forma cuantitativa, la mayoría de las especies de descomposición. Parte de la dificultad está en el déficit de datos fiables sobre los productos de descomposición posibles.

Las PBD son ricas en combustible y por lo tanto, no son posibles las reacciones químicas exotérmicas entre sus productos de combustión. La temperatura de la llama y el I_{sp} de los propelentes CMDB con nitramina, corresponden aproximadamente a los valores aditivos de cada uno de los componentes. Los cristales de nitramina, mezclados con la matriz NC/NG, se descomponen y gasifican en la superficie de la combustión. Diferentes procesos se desarrollan antes de que las partículas de nitraminas, generen sus propios filamentos de mono-propelente encima de la superficie de combustión.

La velocidad de combustión de los propelentes CMDB con nitramina disminuye con el aumento de la concentración de nitraminas, a pesar del aumento en el contenido energético específico. La fracción molar del grupo NO_2 producido por la descomposición de HMX, es menor que la fracción de grupo NO_2 producido por la descomposición de la matriz de PBD (NG/NC). Por lo tanto, la relación de grupo NO_2 y aldehídos de PBD se reduce por la adición de HMX. Esto indica que la adición de HMX cambia la relación de los grupos NO_2 y aldehídos hacia una mezcla más rica de combustible, disminuyendo la velocidad de la reacción en la zona de efervescencia y reduciendo la transferencia del calor de la fase gaseosa a la superficie en llamas. En consecuencia, la velocidad de combustión de los CMDB con HMX es menor en comparación con el PBD⁴³.

En cuanto a los diferentes aspectos de la combustión del CP y la PBD modificadas por AP y HMX, es bastante evidente que la llama de difusión primaria es el mecanismo dominante en propelentes con AP.

Al contrario, los propelentes con HMX no generan una llama de difusión efectiva, debido a la falta de especies reactivas tales como el cloro. Los propelentes avanzados que contiene ADN, HNF y CL-20 como oxidantes no tienen átomos de cloro y por lo tanto, el dominio de la llama de difusión en la combustión de los propelentes avanzados parece ser menos importante. Además, el efecto del tamaño de partícula en los propelentes avanzados debería ser pequeño o insignificante. Esto es apoyado por los resultados de la velocidad de combustión de los propelentes con ADN, donde la velocidad de combustión es indirectamente proporcional a los tamaños de partículas de ADN. Esto sugiere que ADN se quema solo y muy rápido, dejando el HTPB prácticamente intacto. Parece ser que el mecanismo de combustión de los propelentes avanzados depende en gran medida de la velocidad relativa de los mono-propelentes.

Por lo tanto, la velocidad relativa de combustión de los mono propelentes (proveniente de los ingredientes de propelentes) será un factor importante en el control del mecanismo de combustión. Sin embargo, un ligador especialmente líquido, de alta velocidad de combustión, puede alterar la velocidad de quemado de los propelentes, sobre todo a bajas presiones, donde el espesor de la capa líquida es mayor.

Los propelentes con BAMO, debido a su baja velocidad de quemado, pueden tener una velocidad de combustión correspondiente al valor aditivo de las velocidades de los mono-propelentes. Por lo tanto, la velocidad de combustión está relacionada con la velocidad de quemado del mono propelente. Las velocidades de combustión de los mono propelentes de los oxidantes nuevos se encuentran en la relación u orden ADN>CL-20>RDX (con relación 3:2:1 a 70 kg/cm²), y los propelentes correspondientes podrían mostrar tendencias similares.

En la Tabla N° 3.16 se muestran algunas formulaciones avanzadas y sus características como propelentes para cohetes y misiles⁶⁸).

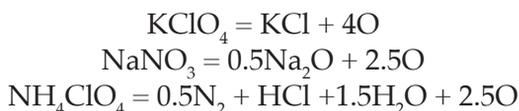
Tipo	I _{es} (s)	V _c (mm/s)	n	Visibilidad de gases	Estado
Compósita AP/Al/HTPB/nitramina	250-260	6-40	0.3-0.5	Alta	Existe
Compósita (bajo humo) AP/HTPB/nitramina	240-250	6-40	0.3-0.5	Mediana	Existe
DB propelente para cohetes NC/NG	210-230	6-25	0-0.3	Baja	Existe
AN PR: GAP/AN/nitramina/plastificante	220-235	5-10	0.4-0.6	Baja	ID
Nitramina PR GAP/nitramina/AP/plastificante	230-245	10-30	0.4-0.6	Baja	ID
ADN PR GAP/ADN/nitramina/ plastificante	240-260			Baja	ID nuevo
ADN/AL PR GAP/Al/ADN/nitramina/ plastificante	250-270			Baja	ID nuevo

ID = investigación y desarrollo.

Tabla N° 3.16. Propelentes para cohetes (a 7 MPa)

Como ya hemos dicho, los más importantes ingredientes de los propelentes son los oxidantes, los combustibles y los ligadores. Como oxidantes se utilizan mayormente los compuestos inorgánicos. En la Tabla N° 3.10 se muestran varios oxidantes y su oxígeno disponible. El oxígeno disponible es aquel que no se haya consumido en la combustión de los átomos presentes en la molécula de oxidantes.

Por ejemplo, el perclorato de potasio deja cuatro oxígenos disponibles en su reacción de descomposición. El nitrato de sodio deja solo dos y medio oxígenos disponibles, y lo mismo el perclorato de amonio. Como se puede ver en las reacciones siguientes, solo una parte del oxígeno se gasta en la formación de óxidos (Na₂O y H₂O).



La oxidación de los átomos de oxidantes es una reacción de mono-propelentes, y la formación de los productos gaseosos de bajo peso molecular (H_2O o HF por ejemplo) otorga un gran volumen de los gases (por unidad de peso) que es favorable para los propelentes.

Un oxidante muy prometedor es el nitroformato de hidracina [HNF , $\text{N}_2\text{H}_5\text{C}(\text{NO}_2)_3$] que es una sal del catión hidracinium (N_2H_5)⁺ y el anión nitroformato [$\text{C}(\text{NO}_2)_3$]⁻. Este es un oxidante energético con un calor de formación de -71.97 kJ/mol .

El HNF es un sustituto (sin cloro) del perclorato de amonio en las formulaciones de los propelentes compositas. Los propelentes con HNF se queman muy rápido y con una eficiencia de combustión muy alta. Así su alta energía entrega al propelente un impulso específico alto. Actualmente es un producto químico costoso y disponible sólo en cantidades limitadas. Una desventaja del HNF es su limitada estabilidad térmica^{75,76}.

En el último tiempo, se comenzó a explorar la síntesis de un anión nuevo, tetranitroborato [$\text{B}(\text{NO}_2)_4$]⁻ que no tiene los enlace simples (N-O) normalmente vinculados a los nitratos, por lo que se espera que proporcione un anión térmicamente más estable⁷⁷. La ruta sintética contempla la preparación de $\text{B}(\text{NX})_4$ como esqueleto, seguido por la oxidación de los N-X en enlace con el ozono, peróxidos o HOF (ácido hipofluoroso generado en una solución flúor/acetoni-trilo/agua) a los grupos nitro. En particular, la síntesis económica del tetranitroborato de amonio [NH_4][$\text{B}(\text{NO}_2)_4$] podría proporcionar un oxidante verde, de alto rendimiento, para reemplazar el NH_4ClO_4 .

El desarrollo de nuevos combustibles avanzados para los propelentes está dirigido a tres clases de compuestos químicos, los hidrocarburos con grupos acetiluros en su estructura, los hidrocarburos cíclicos tensionados y los hidruros de metales livianos.

Los hidruros de metales livianos, tales como el boro, el magnesio, el aluminio, el berilio y el litio son considerados como combustibles de propelentes avanzados. Aunque sus óxidos deterioran el flujo de los gases, su aporte energético a impulso específico es significativo.

En la Tabla N° 3.17 se muestran impulsos específicos y temperaturas de combustión para algunos hidruros de metales livianos⁴⁵⁾.

Combustible	Oxidante		I _{es} (s)	T _c (K)
	Nombre	Porcentaje		
B ₅ H ₉	H ₂ O ₂	73	399	3400
	O ₂	72	421	4620
	NO ₂ ClO ₄	79	389	4502
	NH ₄ ClO ₄	73	370	3000
MgH ₂	H ₂ O ₂	42	368	3073
	O ₂	33	357	3216
	NH ₄ ClO ₄	53	348	3080
	NO ₂ ClO ₄	43	346	3288
AlH ₃	H ₂ O ₂	48	424	3923
	O ₂	44	416	4374
	NH ₄ ClO ₄	58	393	3837
	NO ₂ ClO ₄	51	397	4252
BeH ₂	H ₂ O ₂	61	490	3884
	O ₂	53	492	4004
	NH ₄ ClO ₄	62	446	3283
	NO ₂ ClO ₄	64	456	4132
LiH	H ₂ O ₂	81	341	2711
	O ₂	66	342	3309
	NH ₄ ClO ₄	63	326	2292
	NO ₂ ClO ₄	73	333	3292

Tabla N° 3.17. Impulsos específicos máximos de hidruros de metales livianos.

Como combustibles potenciales se consideran el quadrociclano, el cubano y el acetileno debido a su alta densidad energética. Los acetilenos poseen los calores de formación (por gramo) más altos que los de otros hidrocarburos y también que el cubano y el quadrociclano. La síntesis de los acetilenos es mucho más simple que la de los compuestos tensionados. El quadrociclano y el cubano tienen problemas de fabricación, además la síntesis de ambos combustibles es muy costosa y contempla varios pasos muy complicados. El acetileno puro es muy explosivo y por lo tanto se sintetizaron varios homólogos del acetileno aptos para ser utilizados como combustibles⁷⁹⁾.

Los compuestos con anillos cíclicos tensionados y con grupos acetiluros ($C\equiv C$) en su estructura podrían ser un buen combustible para los propelentes. Estos grupos funcionales aumentan el calor de formación del combustible sin disminución de la densidad energética. El contenido de carbono e hidrógeno aumenta la densidad energética debido a su combustión al monóxido de carbono, al dióxido de carbono y al agua, los cuales tienen el calor de formación negativa.

En la Tabla N° 3.18 se muestran las características comparativas de los hidrocarburos energéticos y el keroseno, un combustible común.

Compuesto	I_{sp} (s)	T_c (K)	DH_f	
			(kJ/mol)	(kJ/g)
Keroseno	300	3670	-20.63	-1.46
Quadrociclano (C_7H_8)	308	3906	+253.13	+2.75
Cubano (C_8H_8)	317	4039	+581.58	+5.59
Acetileno (C_2H_2)	327	4116	+223.78	+8.72

Tabla N° 3.18. Características de algunos hidrocarburos

Los aglutinantes o ligadores para los propelentes avanzados deben cumplir con algunos requisitos generales. Deben ser compatibles con los otros ingredientes energéticos, no higroscópicos, de alto calor de formación positiva, y también deben ser energéticos. En el texto anterior hemos mencionado varios polímeros energéticos y sus combinaciones. Ahora podemos decir que el flúor, los grupos acetiluros y el boro, incorporados en los polímeros correspondientes, ofrecen ligadores de última generación

3.11.3 Cohetes y Propulsión

Los más antiguos tipos de cohetes son los cohetes químicos, donde se utiliza la reacción química para la propulsión. La reacción genera gases calientes, los que son forzados a través de una tobera en una dirección y al mismo tiempo, es forzado el cohete en dirección opuesta^{63,64}. Por ejemplo el motor principal de Space Shuttle utiliza el oxígeno y el hidrógeno como propelente, los cuales producen agua

como producto de combustión. El agua tiene una masa molecular de 18 g/mol , y un calor de formación de 242 kJ/mol así que el sistema de propulsión produce un I_{es} de 528 s (valor teórico). Los sistemas de propulsión usados o investigados para los cohetes químicos se muestran en la Tabla N° 3.14.

El propelente químico y la reacción química son un “lastre” porque durante la reacción siempre hay algunas pérdidas de la energía útil. Por lo tanto se hicieron algunos intentos por eliminar la reacción química del sistema de propulsión y usar la energía de otras fuentes. Esto puede aumentar la masa de cohete, pero a la vez puede hacerlo más eficiente. Ya hemos visto que con la disminución de la masa molecular de los gases salientes se aumenta el impulso específico (las ecuaciones anteriores). Utilizando solo hidrógeno como propelente y calentándolo con otra energía (por ejemplo solar o nuclear, no con energía de reacción), se puede obtener un impulso específico de $800 - 1000 \text{ s}$. En el caso de que se utilizara energía solar, este tipo de cohetes se llaman Cohetes Termal Solares (STR), y en caso de que se utilizara la energía nuclear, tenemos los Cohetes Termal Nucleares (NTR).

Durante el desarrollo de programa Apollo, varios cohetes NTR fueron diseñados, fabricados y probados, pero en el año 1972, el desarrollo de NTR fue cancelado.

Otro tipo de propulsión real es la propulsión iónica. Los motores iónicos no funcionan con gases calientes, sino que utilizan un pequeño acelerador de partículas para acelerar iones a muy alta velocidad hacia la salida. Utilizando este sistema de propulsión, se puede lograr un impulso específico de miles segundos. Dos problemas se relacionan con la propulsión iónica, el bajo empuje y la necesidad de una alta energía para alimentar el acelerador. El impulso específico podría alcanzar $3,000 \text{ s}$.

Una posibilidad de aumentar la eficiencia de los cohetes es utilizar propelentes de alta energía. El sistema hidrógeno/flúor tiene un impulso específico de 546 s , el hidrogeno/ozono de 580 s y el berilio/oxígeno de 710 s . Pero estos sistemas tienen problemas de corrosión, (el HF en productos de reacción es muy corrosivo) de explosividad (el ozono es explosivo) y de toxicidad (el berilio es muy toxico).

Otra posibilidad es utilizar componentes inestables o radicales libres como propelente. Los cálculos hechos para el hidrogeno atómico, los compuestos de helio y algunos otros, muestran que el impulso específico podría alcanzar 2,000 s.

La propulsión con pulsos nucleares contempla el uso de varias ojivas nucleares, que al detonar, las explosiones empujan el cohete. El impulso específico podría alcanzar los 5,000 s.

La idea de *cohetes nucleares con núcleo líquido* contempla el confinamiento magnético de uranio líquido provocando una reacción nuclear. El calor generado calienta el hidrógeno a la temperatura de ionización. Los iones son dirigidos electro magnéticamente a través de tobera produciendo un impulso específico de 10,000 s.

El sueño de varios científicos es la propulsión por fusión nuclear. El impulso específico podría alcanzar 2,000,000 s.

También, la propulsión por antimateria es un sueño científico con impulso específico teórico máximo de 30,470,300 s (según la teoría de relatividad de Einstein).

Una tema muy atractiva durante las ultimas décadas (pero todavía como ciencia ficción) en el campo de la propulsión es la posibilidad de que un objeto (nave espacial) pueda volar (mejor dicho desplazarse) teoreticamente, más rápido que la velocidad de la luz. Para lograr esto se necesita un impulso específico mayor que 30,470,300 s. Una posibilidad teórica es la propulsión tipo WARP (palabra inglés, significa arrugado).

El concepto de propulsión WARP (propulsión a distorsión, o impulso de deformación) está basado en la teoría de relatividad de Einstein. Uno de "los componentes" necesarios para la propulsión WARP es la energía llamada "energía negativa", que tendría que ser producida en enormes cantidades para que ocurra la propulsión de una nave espacial. La "energía negativa" es posible si se cambia el modelo de la teoría de campo cuántico. Y en realidad, la "energía negativa" ha sido verificada experimentalmente usando el efecto Casimir renombrado por Hendrik Casimir, un científico alemán.

El efecto Casimir es una fuerza atractiva entre dos placas neutras, conductoras y paralelas, ubicadas en un vacío cuántico. En teoría, el efecto Casimir podría ser usado para crear la “energía negativa” que se necesita para la propulsión WARP. Desde esa perspectiva, no hay nada que teóricamente impida la creación de la “propulsión” WARP.

La teoría de propulsión WARP está basada en una solución de las ecuaciones de campo de Einstein, según la cual, se podría “estirar” el espacio de modo que el espacio mismo se expanda detrás de una hipotética nave espacial, mientras se contrae delante de ella, creando el efecto de movimiento.

Al contrario de la tecnología convencional que produce el movimiento de una nave en el espacio, en esta teoría el mismo espacio es el que se mueve alrededor de la nave espacial. Éste es un cambio radical del concepto tradicional de movimiento, porque esta nave espacial está, en el sentido clásico, inmóvil dentro de una hipotética burbuja del espacio-tiempo.

4 PIROTECNIA

4.1 General

La palabra PIROTECNIA tiene su origen en dos palabras griegas: *pyros* (el fuego, el calor) y *techne* (el arte)^{80,81)}

La pirotecnia se puede considerar como la tecnología (arte) de producir y usar fuegos artificiales y se refiere generalmente a los materiales químicos y/o sus mezclas, los cuales, durante la combustión, generan fuego, luz, calor, ruido, o emiten gases, pero no detonan. Por su naturaleza, los mixtos pirotécnicos pertenecen a las materias químicas explosivas, cuya energía de combustión sirve para generar los efectos mencionados⁸²⁻⁸⁴⁾.

Durante mucho tiempo, especialmente en el pasado, la pirotecnia fue una habilidad artesanal, hecha en laboratorios primitivos, con materias primas escasamente calificadas, basada casi exclusivamente, en la experiencia. Sin embargo en el último tiempo, las exigencias por productos pirotécnicos de alta calidad, funcionamiento y confiabilidad, obligaron a los pirotécnicos a abandonar las “razones o métodos artesanales”, y dirigirse a la ciencia y la tecnología moderna. Eso condujo al diseño de una nueva metodología para el desarrollo de la pirotecnia en todas sus fases y actividades. Las tres actividades más importantes fueron destacadas como una meta final⁸⁵⁾.

1. Eliminar el “arte” de la pirotecnia.
2. Introducir los conocimientos, razones y soluciones de la ciencia e ingeniería.
3. Usar la lógica como herramienta para mejorar el diseño, el desarrollo, la calificación, la adquisición, la integración y el uso.

Poco a poco, estos tres requisitos se han comenzando a aplicar en la pirotécnica, y en la actualidad, dominan en todas las actividades, cambiando por completo la “imagen” de pirotécnica. Hoy día, la pirotecnia es una ciencia contemporánea. En el desarrollo de la pirotecnia se usan y aplican los principios modernos de la química, la termoquímica, la termodinámica, la física y las matemáticas. En las formulaciones de los mixtos pirotécnicos se usan, cada día más y más, los materiales químicos, plásticos y metálicos modernos y nuevos. También se han desarrollado varios programas computacionales con todos los datos relevantes, los cuales se usan para el desarrollo de los productos pirotécnicos.

Los productos pirotécnicos, tales como varios tipos de mixtos, dispositivos de diferentes clases y productos finales, encontraron una aplicación muy amplia en la vida cotidiana, y han sido desarrollados tanto para uso civil como militar y en los últimos 50 años, para uso espacial.

Los fósforos comunes, los fuegos artificiales, varios tipos de pistolas civiles (para la construcción, mataderos), armas deportivas, accesorios para las minería, accesorios para la exploración de petróleo, como partes de los kit de sobrevivencia, y otros son ejemplos del uso civil.

En el campo militar no hay ninguna arma de fuego sin dispositivos pirotécnicos. Además, varios productos pirotécnicos se usan como aporte indirecto (obstrucción, iluminación, señalización) en las actividades de las Fuerzas Armadas⁸⁵⁾.

En la vida cotidiana, los mixtos pirotécnicos junto con otros elementos metálicos y plásticos, se usan para lograr los siguientes efectos:

Iniciación	Expulsión	Retardación	Desconexión
Movimiento	Actuación	Fracturación	Interrupción
Iluminación	Señalización	Marcación	Obstrucción

En los más importantes proyectos de exploración e investigación del espacio (Mercury, Gemini, Apollo, y trasbordador Space Shuttle) se usan alrededor de 82 tipos de dispositivos pirotécnicos para distintos propósitos. El trasbordador Space Shuttle en su sistema del lanzamiento, tiene más de 400 dispositivos pirotécnicos, algunos se usan durante el vuelo y otros sirven para las emergencias. Tan amplio uso de la pirotecnia merita a sus características generales⁸⁵⁾.

- Alta energía emitida por unidad de peso
- Pequeño volumen, consistencia compacta
- La energía almacenada por un largo plazo
- La iniciación y salida de energía controladas

Pocas fuentes de energía contemplan los cuatros atributos mencionados. La pirotecnia contiene, en un volumen pequeño, la energía necesaria para lograr una función deseada. La única energía externa necesaria es un estímulo (energía de iniciación) relativamente bajo. Este estímulo se puede establecerse con mucha precisión para evitar una iniciación involuntaria, y también para asegurar que la energía de iniciación sea la adecuada. La pirotecnia utiliza formulaciones que son altamente energéticas y estables en condiciones de alta y baja temperatura.

En la mayoría de los casos, el material pirotécnico se obtiene mezclando un material que puede oxidar (oxidante) y un material que se puede oxidar (combustible). La combinación debe ser diseñada de tal manera que el mixto se quema, pero no explota. Estos mixtos arden sin presencia de oxígeno ambiental, es decir, tienen su propia fuente del oxígeno (oxidante). Los mixtos se pueden quemar en distintas maneras y con distintas velocidades⁸²⁻⁸⁴).

Para uso militar, los mixtos pirotécnicos, conforme a su propósito (como efectos secundarios) se pueden dividir a:

- Mixtos para iluminación
- Mixtos para señalización
- Mixtos trazadores
- Mixtos incendiarios
- Mixtos de retardo
- Mixtos encendedores
- Mixtos para humo

Por la forma de la combustión se pueden dividir en:

- Combustión con llama (mixtos para iluminación, señalización, mixtos trazadores, mixtos incendiarios).
- Combustión sin llama y sin gases (termitas, mixtos incendiarios y mixtos de retardo).

- Combustión con humo y sin llama, con bajo calor de combustión (mixtos de humo).

4.2 Composición de Mixtos Pirotécnicos

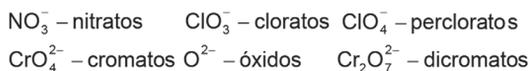
Los mixtos pirotécnicos son mezclas mecánicas de dos o más ingredientes. Los ingredientes principales son los oxidantes y los combustibles. Los demás ingredientes tienen un efecto especial particular⁸²⁻⁸⁴). Algunos ingredientes mejoran el color de la llama (sales de estroncio, bario, sodio, cobre y otros), mientras otros generan el color de los humos (colorantes orgánicos), mejoran la sensibilidad (flegmatizantes), la estabilidad química o facilitan el prensado (lubricantes). Los ingredientes más frecuentes de los mixtos pirotécnicos son:

- Oxidantes
- Combustibles
- Aditivos para granulación
- Otros (modificadores de combustión, estabilizadores, intensificadores del color, colorantes de humo)

4.2.1 Oxidantes

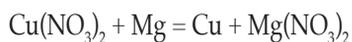
El oxidante es uno de los dos ingredientes principales de los mixtos pirotécnicos, y son en la mayoría de los casos, sales inorgánicas con puntos de fusión de no menos de 60 °C. En mixtos pirotécnicos se usan con uno o más oxidantes⁸²⁻⁸⁴).

Los oxidantes son principalmente sólidos iónicos, los cuales experimentan descomposición a temperaturas moderadas o altas. Su reacción debería ser neutra cuando están húmedos, deben ser estables hasta los 100 °C y deben liberar el oxígeno fácilmente a temperaturas elevadas. Los últimos requisitos son el bajo costo y disponibilidad en el mercado. Para el uso en las formulaciones pirotécnicas, los oxidantes deben contener en su estructura iones negativos (aniones), en los cuales existen enlaces energéticos (Cl-O y N-O).



Los iones positivos (cationes), combinados con estos aniones deben formar los compuestos (oxidantes) que deben reunir ciertas características⁸⁴.

- El oxidante no debe ser (o muy poco) higroscópico. La presencia de agua puede causar varios problemas en los mixtos pirotécnicos, y los materiales que absorben el agua se deberían omitir de las formulaciones. Los compuestos de sodio son generalmente higroscópicos y se usan muy poco. En cambio, los de potasio son mucho mejor y tienen un uso mayor en las formulaciones pirotécnicas. La higroscopicidad se puede relacionar con la solubilidad en el agua y estos datos pueden usarse para prever la higroscopicidad de las materias nuevas. Aunque, el nitrato de sodio, es muy higroscópico, se usa mucho, junto con el magnesio, en la pirotecnia militar, para los mixtos de iluminación. En ese caso es inevitable un estricto control de la humedad durante la manipulación y la fabricación de los mixtos, de modo que los productos finales deben ser bien sellados para impedir la absorción del agua durante el almacenamiento.
- La emisión electromagnética de los cationes en la llama, no debe interferir con el color de la llama deseada. El sodio, por ejemplo, tiene una emisión intensa en el color amarillo dentro del espectro electromagnético visible lo que puede deteriorar la intensidad y la diferenciación de los colores rojo, azul y verde.
- Como los cationes, los metales alcalinos (Li, Na, K) y los alcalinotérreos (Ca, Sr, Ba) son mejores en las formulaciones pirotécnicas. Estos metales son malos aceptores de electrones y como consecuencia son muy buenos donantes de electrones, y no van a reaccionar con los combustibles metálicos activos tales como el magnesio y el aluminio. En el caso de que los oxidantes sean compuestos de cationes fácilmente reducibles (Pb^{+2} o Cu^{+2}), existe una alta posibilidad para que suceda, especialmente en condiciones húmedas, una reacción de intercambio entre los metales.



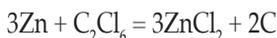
Las reacciones de este tipo pueden deteriorar los efectos pirotécnicos y también, provocar una iniciación espontánea.

- Los oxidantes deben tener un valor de calor de descomposición aceptable. Los oxidantes con una reacción de descomposición muy exotérmica, van a producir mixtos muy sensibles, hasta explosivos, mientras con el oxidante con reacción de descomposición poco exotérmica, los mixtos producidos van a iniciarse difícilmente, con tendencia a apagarse durante la combustión.
- Los oxidantes deben tener un contenido de oxígeno activo, lo más alto posible. Con los cationes livianos ($(\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+)$), en peso atómico o molecular bajo, los oxidantes tienen un menor contenido de metales y, como consecuencia, el contenido del oxígeno activo es mayor. Los cationes pesados ($\text{Pb}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$) tienen el efecto contrario. Entre los aniones, se deberían elegir aquellos con el contenido del oxígeno alto.
- Los oxidantes, como una combinación de los aniones con los cationes, y los productos de descomposición, deben ser lo menos tóxicos posible.

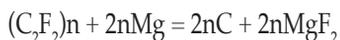
Algunos oxidantes no cumplen con todas estas características pero tienen su uso particular. Por ejemplo el nitrato de sodio es higroscópico, el peróxido de bario es inestable, las sales de plomo son muy tóxicas, pero tienen un uso específico en algunos mixtos pirotécnicos.

Además de los compuestos iónicos sólidos, como oxidantes en las formulaciones pirotécnicas, se usan los compuestos orgánicos covalentes con los átomos halógenos (principalmente Cl y F) especialmente, en las combinaciones con combustibles metálicos activos.

Los átomos halógenos tienen en el último orbital 7 electrones y además tienen una afinidad muy fuerte por los electrones. Captado un electrón, logran ocho electrones, octeto, en el último orbital y se transforman en aniones halógenos, es decir los átomos halógenos se reducen. Como no hay reducción sin oxidación, en presencia de los combustibles ocurre una reacción redox. Un ejemplo es el mixto de humo conocido como HC mixto, en base de hexacloroetano (C_2Cl_6) y zinc en polvo.



Otro ejemplo es la reacción del teflón (C_2F_2)_n con el magnesio en polvo en los mixtos pirotécnicos de iluminación.



En la Tabla N° 4.1 su muestran algunas características de los oxidantes más usados en las formulaciones de los mixtos pirotécnicos¹⁸⁾.

Oxidante	DH _{des} (kJ/mol)	T _f (°C)	T _{des} (°C)	DH _f (kJ/mol)	CO (cm ³)
NaClO ₃	- 43.26	256	350	- 366.00	869.3
NaClO ₄	- 24.86	473	490-527	- 384.40	-
NaNO ₃	259.20	304	380	- 466.60	823.2
KClO ₄	- 2.85	610	510-619	- 432.80	904.8
KNO ₃	- 313.60	332	> 400	- 494.60	645.3
KMnO ₄	267.90	-	240	- 834.00	527.1
K ₂ Cr ₂ O ₇	531.60	395	> 610	- 2034.67	338.4
KClO ₃	- 39.00	357	565-620	- 397.70	708.9
KJO ₃	173.5	560	300	- 501.40	675.5
KJO ₄	139.30	582	300	- 467.20	777.7
Ba(ClO ₃) ₂	- 95.90	400	300	- 762.70	651.5
Ba(ClO ₄) ₂	- 58.60	469	504	- 800.00	922.4
Ba(NO ₃) ₂	438.60	593	605	- 992.10	765.8
BaO ₂	80.80	450	> 600	- 634.30	362.7
BaCrO ₄	304.00	1400	-	- 1428.00	328.6
Bi ₂ O ₃	573.9	817	1890	- 573.90	709.7
LiClO ₃	- 39.60			- 369.00	708.5
LiClO ₄	- 27.60	236	440	- 381.00	990.3
Sr(NO ₃) ₂	386.20	645	480	- 978.20	707.3
SrO ₂	45.00	410	460	- 641.41	460.8
Pb(NO ₃) ₂	- 452.00	470	> 205	- 452.00	1017.3
PbCrO ₄	- 228.98	844	600	- 912.11	585.4
PbO	217.30	886		- 217.30	532.8
PbO ₂	277.40	290	375-460	- 277.14	971.2
Pb ₃ O ₄	718.90	500	585-678	- 718.90	657.7
NH ₄ NO ₃	- 217.90	170	210	- 365.70	266.2
Fe ₂ O ₃	824.20	1565		- 824.20	407.2

CO = capacidad del oxígeno, cm³ de oxígeno por cm³ del oxidante

Tabla N° 4.1. Características básicas de algunos oxidantes

En los mixtos pirotécnicos el uso más frecuente lo tienen los siguientes oxidantes:

- Nitrato de Bario
- Nitrato de Estroncio
- Nitrato de Sodio
- Nitrato de Potasio
- Clorato de Potasio
- Perclorato de Potasio
- Peroxido de Bario
- Cromato de plomo
- Dióxido de plomo
- Minium (Pb₃O₄)
- Oxido de manganeso

El nitrato de bario [Ba(NO₃)₂], es un compuesto químico (sal) de color blanco, cristalino, con punto de fusión 592 °C. Al contrario del nitrato de sodio, no es higroscópico pero su punto de fusión es alto y libera el oxígeno con dificultad. Para superar esta desventaja se usa en combinación con nitrato de potasio o peróxido de bario los cuales sirven como iniciadores dado que libera el oxido fácilmente. Su densidad teórica es muy alta (3.24 g/cm³) y su homogenización con lo demás ingredientes se realiza con mucha dificultad⁸²⁻⁸⁴.

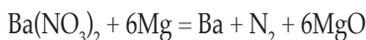
A altas temperaturas, el nitrato de bario se descompone según la siguiente reacción:



Esta reacción proporciona 30.6% de oxígeno activo. A temperaturas más bajas proporciona óxidos de nitrógeno (NO y NO₂), parecido a la descomposición del nitrato de estroncio.

En las formulaciones pirotécnicas se usa como oxidante principal para el color de llama verde, para obtener un chispazo dorado, y para los mixtos foto flash, en combinación con perclorato de potasio.

En los mixtos para señalización el nitrato de bario se quema con un color verde y, además del perclorato y clorato de bario, es inevitable para obtener la llama de color verde. La reacción de nitrato de bario y de magnesio se desarrolla según la siguiente ecuación:



Los mixtos pirotécnicos con nitrato de bario como único oxidante son conocidos por su alta temperatura de iniciación comparada con las formulaciones con nitrato o clorato de potasio, debido a su alta temperatura de fusión.

El nitrato de estroncio $[\text{Sr}(\text{NO}_3)_2]$, es un compuesto químico (sal) de color blanco, cristalino, poco higroscópico, con punto de fusión de 570 °C. Raramente, se usa solo en las formulaciones pirotécnicas, pero en combinación con el perclorato de potasio es inevitable para obtener la llama de color rojo.

A temperaturas alrededor de su punto de fusión, se descompone según la siguiente reacción.



Como producto intermedio se forma el nitrito de estroncio $[\text{Sr}(\text{NO}_2)_2]$ que se puede identificar en la ceniza de las formulaciones de baja temperatura de combustión. A las temperaturas más altas la descomposición del nitrato de estroncio procede según la reacción siguiente.

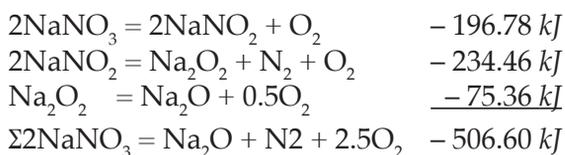


Esta reacción es muy endotérmica con el calor de reacción de + 384.93 kJ, y proporciona un 37.7% de oxígeno activo.

El nitrato de estroncio se usa en las formulaciones de señalización de color rojo y en los mixtos trazadores de color rojo.

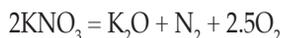
El nitrato de sodio, salitre de sodio (NaNO_3), es el oxidante principal en los mixtos para iluminación y señalización donde participa hasta un 50%. Es una sal sin color o de color blanco con punto de fusión de 304-313 °C. Calentando a temperaturas más altas se descompone a nitrito de sodio (NaNO_2) y oxígeno. El nitrato de sodio es muy higroscópico y en el aire se puede transformar en una masa líquida.

Aunque la higroscopicidad del nitrato de sodio es una desventaja muy grande, en los mixtos para iluminación de color amarillo es inevitable. A altas temperaturas se descompone de la siguiente manera:



El nitrato de potasio, salitre de Chile (KNO_3), es lo más antiguo oxidante sólido. Es un compuesto químico (sal), cristalino. Se usa en la fabricación de la pólvora negra y también en las formulaciones de la mayoría de los mixtos pirotécnicos. Las mezclas de nitrato de potasio con combustibles orgánicos y las mezclas con los metales en polvo se inician muy fácilmente y arden en forma muy violenta. Sus ventajas son su bajo costo, baja higroscopicidad y fácil iniciación debido al punto de iniciación bajo (332°C). No experimenta explosión cuando esta solo (sin combustible) independiente de que manera de iniciación se use.

Posee un 39.6% de contenido de oxígeno activo y a temperaturas sobre 350°C se descompone según la siguiente reacción.



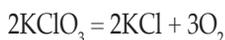
La reacción mencionada es endotérmica absorbiendo 315.9 kJ/mole . Por lo tanto el nitrato de potasio necesita un combustible de alto calor de combustión para obtener una velocidad de combustión rápida. En las formulaciones con combustibles de bajo calor de combustión, la descomposición del nitrato de potasio se realiza según la siguiente ecuación.



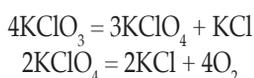
Con los combustibles calóricos (carbón vegetal, metales en polvo) el nitrato de potasio arde bien. Su uso en las formulaciones de mixtos de señalización esta restringido, debido a su baja temperatura de reacción. El magnesio a veces se agrega a las formulaciones para aumentar la temperatura de reacción (y para aumentar la intensidad de la llama) pero el color de la llama se deteriora por la formación de partículas de MgO en los productos de reacción.

El clorato de potasio (KClO_3) es un polvo cristalino de color blanco, con un punto de fusión de $357\text{ }^\circ\text{C}$, muy poco higroscópico y con un 39.2% de oxígeno (teórico y también activo). Aunque es un muy buen oxidante, su uso está restringido por varios accidentes en las plantas de fabricación de fuegos artificiales donde se usaba o usa el clorato de potasio. Si se usa la manipulación del clorato de potasio y sus mezclas merecen una precaución extrema. Las composiciones con clorato de potasio son muy propensas a la ignición accidental, especialmente en la presencia del azufre. Las mezclas con fósforo son tan sensibles que solo se puede reprocesar cuando están muy húmedas. En varios países está prohibido usar el clorato de potasio en algunas formulaciones pirotécnicas.

Varios factores contribuyen a la inestabilidad de las formulaciones con clorato de potasio. A temperaturas más bajas que su punto de fusión, la descomposición del clorato de potasio se realiza en una fase según la reacción siguiente.



Esta reacción es muy rápida y con temperaturas sobre $500\text{ }^\circ\text{C}$, se vuelve violenta. La descomposición real es mucho más compleja. Al principio, el clorato de potasio se descompone en perclorato de potasio y después en cloruro de potasio y oxígeno, según la siguiente reacción.



La descomposición del clorato de potasio es poco común comparada con mayoría de los demás oxidantes, por que está es exotérmica, liberando 44.35 kJ/mol . Mientras la mayoría de los oxidantes necesitan calor para la descomposición, el clorato de potasio disocia al KCl y O_2 con liberación del calor. El calor generado aumenta la velocidad de descomposición, y así facilita el encendido de las composiciones con clorato de potasio, aplicando una energía externa mínima.

El clorato de potasio es muy sensible en las mezclas con azufre. Es también sensible en las combinaciones con compuestos orgánicos

de bajo punto de fusión y la mayoría de las mezclas de este tipo que tienen la temperatura de encendido baja. En las combinaciones con los metales, se enciende a temperaturas altas debido a que los puntos de fusión de los metales son altos y debido a las mallas cristalinas rígidas. En la Tabla N° 4.2 se muestran las temperaturas de encendido de varias mezclas estequiométricas con el clorato de potasio⁸⁴).

Combustible	T _{enc} (°C)
Lactosa	195
Azufre	220
Goma de laca	250
Carbón vegetal	335
Magnesio en polvo	540
Aluminio en polvo	785
Grafito	890

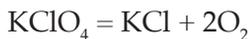
Tabla N° 4.2. Mezclas con el clorato de potasio

La presencia de sales de amonio como impurezas, disminuye las temperaturas de descomposición y deteriora su estabilidad. Los mixtos pirotécnicos en base a clorato de potasio son muy sensibles al roce y al impacto además de que también son explosivos. Por lo tanto estas mezclas no son apropiadas para prensado por eso es que el clorato de potasio no se usa mucho en las formulaciones de las mezclas pirotécnicas. Se usa en las formulaciones para humos de color, junto con una pequeña cantidad de carbonato de magnesio o bicarbonato de sodio como neutralizantes.

Las mezclas de humo de color contienen también azufre o un combustible del tipo "azúcar" y un colorante orgánico volátil, que sublima del mixto proporcionando el humo de color. Las composiciones contienen un exceso de combustible, disminuyendo drásticamente la sensibilidad. Las mezclas de humo de color deben arder a una baja temperatura (500 °C y menos) para evitar la descomposición del colorante orgánico.

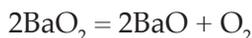
El perclorato de potasio (KClO_4) es un compuesto químico cristalino (sal) de color blanco, no higroscópico, con un punto de fusión de 610

°C. Experimenta la descomposición a altas temperaturas según la siguiente ecuación.



La reacción es levemente exotérmica (-2.82 kJ) y proporciona un 46.2% de oxígeno activo, más que todos los otros oxidantes usados en pirotecnia. Debido a su punto de fusión alto y también a su descomposición un poco exotérmica, las composiciones con perclorato de potasio son menos sensibles al calor, fricción e impacto en comparación con las mismas formulaciones pero con clorato de potasio. De este modo, el perclorato de potasio substituye el clorato de potasio en varias formulaciones y representa un oxidante muy usado en la pirotecnia civil.

El peróxido de bario (BaO_2) es un oxidante básico en la preparación de los mixtos para el encendido de otros mixtos pirotécnicos. A temperaturas sobre $600 \text{ }^\circ\text{C}$ se descompone liberando oxígeno según la siguiente reacción.



En presencia de los combustibles, el proceso de descomposición empieza a temperaturas más bajas y las mezclas con peróxido de bario se encienden muy fácilmente. Por ese motivo se usa para la preparación de mezclas de encendido, especialmente para los mixtos trazadores. Aunque estas mezclas son muy sensibles a la llama, son bastante insensibles al roce y al impacto y se pueden prensar sin un riesgo elevado.

4.2.2 Combustibles

Los combustibles (o aceptores de los electrones) son otro ingrediente principal de los mixtos pirotécnicos, y reaccionan con el oxígeno (proveniente de la descomposición de los oxidantes) produciendo los productos de reacción y calor. Este calor puede, a su vez y en consecuencia, generar efectos deseables tales como movimiento, luz, color, humo, ruido u otros.

Los combustibles son compuestos orgánicos o inorgánicos, metales en polvo o sus aleaciones, capaces de reaccionar (combustión) con el oxígeno del oxidante o del aire. En la Tabla N° 4.3 se muestran las características de los más importantes combustibles usados en los mixtos pirotécnicos⁸²⁻⁸⁴).

Combustible	Q _c (kJ/g)	T _{enc} (°C)	Combustible	Q _c (kJ/g)	T _{enc} (°C)
Inorgánicos					
Hidrogeno	(l)142.90		Calcio	15.87	
Hidrogeno	(g)120.90		HZr	13.01	270
Berilio	67.62		Circonio	12.06	250-300
Boro	58.02	400-900	Azufre	9.28	260-300
Litio	43.08	200	Sodio	9.01	125
Silicio	32.41		Fierro	7.53	
Aluminio	31.05	700	Zinc	5.28	500-650
Magnesio	24.76	476-550	Tungsteno	4.60	
Fósforo rojo	23.52	260	Sb ₂ S ₃	4.03	548
Titanio	19.71	250-400	Antimonio	2.61	360
Orgánicos					
Poliétileno	47.74	349	Poliuretanos	22.70	416
Poliestireno	43.65	496	PVC	20.90	454
Asfalto	39.91	485	Papel	16.80	233
Naftaleno	38.84	130	Lactosa	12.94	
Carbón	32.79	300-400	Almidón	16.20	380-422
Urotropina	26.30	160	Dextrina	16.20	380-422
Poliésteres	25.10	510	Madera	15.00	
Poliamidas	24.97	424	Etilcelulosa		296

HZr = hidruro de circonio.

Tabla N° 4.3. Características básicas de algunos combustibles

En la N° Tabla 4-3, los calores de combustión de los compuestos orgánicos son tomados de la literatura correspondiente, mientras que los calores de combustión de algunos compuestos inorgánicos están calculados en base a los calores de formación de sus óxidos y de las reacciones termoquímicas de combustión en presencia de un exceso de oxígeno.

La selección del combustible depende del propósito de mixto pirotécnico. Deben oxidarse fácilmente, y generar productos de combustión conforme a su uso. Ser químicamente estables dentro del rango de temperaturas de -60 hasta $+60$ °C, no ser higroscópicos, ni tampoco tóxicos.

En los mixtos pirotécnicos, los siguientes combustibles tienen un uso más frecuente:

- Metales como Mg, Al, Ti, Zr, Si, Ca o su aleaciones
- No metales como C, B, P, S
- Sales Como Sb_2S_3
- Compuestos orgánicos tales como la urotropina, dicianidamida, naftalina, lactosa, albúmina.

Para la selección oportuna del combustible se deben conocer sus características físico-químicas, el propósito de las mezclas pirotécnicas, los productos de las reacciones involucrados, el calor liberado y la temperatura de descomposición.

Para los *propelentes* (los cuales son mezclas pirotécnicas) se necesita una alta temperatura de combustión, un gran volumen de gases producidos, bajo peso molecular promedio de los gases y una alta velocidad de combustión. Carbón vegetal, asfalto y varios compuestos y materiales químicos con un bajo contenido de oxígeno se usan en las formulaciones para propelentes.

Para los mixtos de *humo de color*, en la formulación de debe elegir un combustible que, durante la combustión, libere lo menos posible de calor y genere bastante productos gaseosos, los cuales ayudan en la dispersión de las partículas de humo. Los más convenientes son la lactosa, el azufre y la urotropina, los cuales cuando arden no alcanzan una temperatura más alta que la temperatura de sublimación de los colorantes orgánicos. De lo contrario, los colorantes van a carbonizarse y el efecto de la coloración del humo será anulado o será muy débil.

Para la formulación de los *mixtos de iluminación* se necesita una temperatura muy alta y también, la presencia de partículas incandescentes en la llama. Para lograr el efecto luminoso más alto posible se usan combustibles muy calóricos. Los metales en polvo tales como el magnesio y el aluminio son combustibles muy calóricos y además tienen una intensidad de emisión de luz muy alta. La generación de partículas incandescentes de óxido de magnesio dentro de la llama, ayuda a la obtención de una intensidad de llama fuerte. El sodio atómico presente en el vapor de la llama emite una luz muy fuerte y la combinación de nitrato de sodio y magnesio es predominante en la mezclas de iluminación.

Para los *mixtos de señalización* se necesita una alta temperatura de combustión (para una intensidad de luz máxima), pero la calidad del color depende de la presencia de emisores apropiados en la llama, con una mínima cantidad de partículas sólidas y líquidas que emitan la luz blanca. Los combustibles orgánicos como la goma roja o la dextrina se usan en la mayoría de los mixtos para señalización. A veces se usa una cantidad pequeña de magnesio, pero la calidad del color es disminuida por la emisión de partículas de óxido de magnesio.

Para los *mixtos de iniciación* se necesitan partículas sólidas y líquidas calientes, para la transferencia de calor con el propósito de iniciar la carga principal. Los combustibles que generan muchos gases no son convenientes.

En el proceso de selección de los combustibles se deben tener en cuenta lo siguiente:

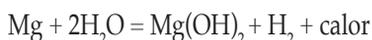
- El combustible se debe oxidar fácilmente.
- El combustible debe generar, durante la combustión, los efectos deseables.
- El combustible debe consumir la menor cantidad posible de oxígeno para la combustión.
- El combustible debe ser estable dentro del rango de las temperaturas de -40 a $+60$ °C.
- El combustible no debe ser higroscópico ni tóxico o lo menos que sea posible.

Un combustible bueno reaccionará con el oxígeno (o átomos halógenos como cloro o flúor) formando compuestos estables y generando calor. Una fuerza significativa de los enlaces metal-oxígeno o metal-halógeno en los productos de reacciones, clasifica la mayoría de los elementos metálicos como combustibles excelentes.

Aunque muchos combustibles son posibles, el uso más intensivo en los mixtos pirotécnicos lo tienen el magnesio y también el aluminio⁸²⁻⁸⁴).

4.2.2.1 Combustibles Inorgánicos

El magnesio es un elemento químico de aspecto plateado, metal no ferroso, de símbolo Mg, número atómico 12 y peso atómico 24.305. En pirotecnia se usa como magnesio en polvo. Su temperatura de encendido es de 550 °C. Al quemarse al aire da lugar al óxido de magnesio (MgO) y también al nitruro de magnesio (Mg₃N₂). En el aire se oxida dando lugar a una película superficial del óxido de magnesio que protege el resto de material de la oxidación. En contacto con la humedad del aire reacciona según la reacción siguiente:



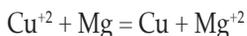
Como reacciona fácilmente con el agua, el magnesio es un combustible relativamente inestable. Por lo tanto, durante la manipulación y almacenamiento de magnesio y también de los mixtos que contienen magnesio se deben tomar rigurosas precauciones para evitar el acceso de la humedad. El magnesio es un combustible muy importante e irremplazable en las formulaciones de los mixtos pirotécnicos para iluminación y señalización.

El magnesio es un metal muy reactivo y que, bajo de ciertas condiciones, es un excelente combustible. Reacciona muy fácilmente con todos los ácidos, incluyendo algunos débiles tales como el vinagre (5% de ácido acético) y el ácido bórico. Incluso el catión amonio, NH₄⁺, es lo suficientemente ácido para reaccionar con el magnesio metálico. Por lo tanto, el perclorato de amonio y también otras sales de amonio no debería usarse en las mezclas con magnesio, salvo que la superficie del metal esta recubierta con aceite de lino, parafina u otro ma-

terial semejante. Los cloratos y percloratos oxidan el magnesio metálico en presencia de humedad, y así aniquilan el efecto pirotécnico durante el almacenamiento.

El magnesio tiene un calor de combustión de 24.76 kJ/g, un punto de fusión de 649 °C y un punto de ebullición de 1107 °C. El punto de ebullición bajo permite que el exceso del magnesio en los mixtos vaporice y después arda con el oxígeno del aire ambiental proporcionando luz y calor adicional en las formulaciones de las bengalas y en los productos de iluminación y señalización. Cuando un exceso de magnesio, presente en las formulaciones de los mixtos, se quema en el aire, no se gasta el calor necesario para la descomposición del oxidante.

El magnesio metálico también experimenta una reacción de transferencia de electrones con algunos iones metálicos.



Este proceso es mucho más favorable en presencia de la humedad. El potencial estándar de la sistema Cu^{+2}/Mg es + 2.72 voltios, indicando un proceso muy espontáneo. Por lo tanto el Cu^{+2} , el Pb^{+2} y otros cationes metálicos que se reduzcan fácilmente, no se deben usar en formulaciones con magnesio.

Además del magnesio metálico puro, en las formulaciones pirotécnicas se usan aleaciones de magnesio con aluminio, conocidas como Magnalium. La que se usa más frecuentemente es la aleación de 50:50.

El aluminio es un elemento químico, metal no ferroso, de símbolo Al, número atómico 13 y peso atómico 26.982. El combustible metálico más usado en las formulaciones pirotécnicas es el aluminio (junto con magnesio). Sus ventajas son un costo aceptable, estabilidad química, bajo peso específico y también volumétrico, disponibilidad en varias formas físicas y tamaños de partículas, posibilidad para entregar varios efectos pirotécnicos, y otros.

El aluminio tiene un punto de fusión de 660 °C, un punto de ebullición de alrededor de 2500 °C, y un calor de combustión 31.05 kJ/g. En el mercado se puede encontrar en tres formas generales; la forma de

escamas (flakes), la forma atomizada y “pyro” aluminio.

La forma atomizada esta compuesta de las partículas esféricas. Como la esfera tiene una superficie mínima (para ciertos tamaños de las partículas) su reactividad es mínima. Pero, esta forma otorga las performances más parejas entre distintos lotes de fabricación. Por esta razón, el aluminio atomizado (en lugar del más reactivo aluminio en escamas) se usa, en los artículos militares, para las formulaciones en las que se genera calor y luz.

Las escamas grandes de aluminio, conocidas como “flitter” se usan en la fabricación de los fuegos artificiales, para generar las chispas iluminosas blancas.

El aluminio tipo “pyro” es un polvo gris oscuro, con tamaños de partículas pequeños y superficies grandes y por lo tanto es muy reactivo. Se usa para preparar mixtos explosivos para los fuegos artificiales. El poder explosivo de estos mixtos puede ser alto y se deben preparar en lotes pequeños por parte de personal muy preparado y entrenado.

El aluminio experimenta una reacción superficial con el oxígeno de aire dando lugar al óxido de aluminio (Al_2O_3) como una cobertura sobre la superficie de las partículas, y así protege al resto del metal de la oxidación. Por lo tanto, el aluminio en polvo puede ser almacenado durante un tiempo prolongado y va a perder muy poco de la reactividad como consecuencia de la oxidación con el aire ambiental.

Las formulaciones con aluminio son bastante estables, pero la humedad no debería estar presente si los mixtos tienen los nitratos como oxidantes. En este caso se puede desarrollar la reacción química siguiente:



Esta reacción se acelera en un medio alcalino y el autoencendido puede ocurrir si el material esta confinado. La presencia de pequeñas cantidades de un ácido débil (ácido bórico) pueden detener esta descomposición, neutralizando los productos básicos y manteniendo el medio de la reacción ácido débil.

La higroscopicidad del oxidante usado en las formulaciones con aluminio es importante en el desarrollo del proceso de descomposición. El nitrato de sodio no puede ser usado en combinación con el aluminio porque es muy higroscópico, o bien las partículas de aluminio se deben proteger con una capa protectora de cera o de un material parecido. Otra alternativa es sellar los mixtos ya fabricados, en contenedores herméticos para evitar el efecto de humedad. Las formulaciones con nitrato de potasio se deben mantener secas durante el almacenamiento para evitar la posible descomposición.

Sin embargo las formulaciones con nitrato de bario se pueden almacenar con precauciones mínimas porque el nitrato de bario no es higroscópico. Las formulaciones con sales de ácido nítrico y magnesio no experimentan descomposición catalizada con las bases, porque el hidróxido de magnesio protege el metal de la oxidación.

El circonio es un elemento químico de aspecto plateado claro, un metal no ferroso, de símbolo Zr, número atómico 40 y peso atómico 91.22. El punto de fusión de circonio es 1845 °C y su densidad es de 6.49 g/cm³. Es muy resistente a la corrosión. El agua, el ácido nítrico, el ácido clorhídrico y el ácido sulfúrico diluido, no tienen ningún efecto en el circonio hasta los 100 °C. A temperatura ambiente, es muy resistente a los gases, pero a temperaturas elevadas forma compuestos con el hidrógeno, el oxígeno y el nitrógeno. Como combustible es uno de los más estables. La reacción con el hidrógeno empieza a los 300 °C, mientras que con el nitrógeno a los 400 °C experimenta una reacción violenta. La reacción con el oxígeno depende de la temperatura y del tamaño de las partículas. La reacción empieza a los 180 °C y a los 250 °C reacciona muy violentamente. En el aire mantiene un brillo metálico durante un tiempo ilimitado, que confirma su estabilidad en el aire. Una capa superficial del óxido se forma a los 500 °C.

En el aire, el circonio enciende muy fácilmente por frotación o por chispa eléctrica. Durante la manipulación o el tamizado, el circonio se enciende por si solo. El circonio en polvo con un tamaño de partículas de 30 μm es muy sensible a la chispa incluso una de energía muy baja (4.10⁻⁶ julios) la que puede causar su encendido. Como es muy sensible, se guarda y traslada con un mínimo de 30% de humedad. Como combustible en las formulaciones pirotécnicas se podría usar

para distintos propósitos, pero por su costo y falta en el mercado, ahora solo se usa en los mixtos incendiarios y los mixtos de retardo.

El titanio es un elemento químico de color plateado, un metal de transición no ferroso, de símbolo Ti, número atómico 22 y peso atómico 47.867. El punto de fusión de titanio es 1668 °C, el punto de ebullición es 3287 °C, y la densidad de 4.5 g/cm³. Es muy resistente a la corrosión. Es un combustible que se usa cada vez más en la pirotecnia. A las temperaturas de 400 – 650 °C reacciona con el oxígeno y el nitrógeno del aire. Se usa en los mixtos trazadores, termitas, propelentes para misiles y como sustituto del hierro en los fuegos artificiales (Fountain).

El boro es un elemento químico representado por el símbolo B, su número atómico es 5 y su peso atómico es de 10.8. Es un elemento metaloide, semiconductor, que existe abundantemente como el mineral bórax. Hay dos alótropos del boro; el boro amorfo (que es un polvo marrón, con partículas de 1 μm), y el boro metálico de color negro. El boro tiene el mayor calor de combustión (producción calorífica) de todos los elementos excepto el hidrógeno y el berilio, (calculandolos en J/g). Tiene un punto de fusión muy alto (2300 °C) y en combinación, con oxidantes con punto de fusión alto, tiene problemas con el encendido. Con los oxidantes de bajo punto de fusión, como es el caso del nitrato de potasio, el boro se enciende muy fácilmente, proporcionando una buena producción calorífica. Pero, el bajo punto de fusión de tritóxido de boro como producto de combustión (294 °C) puede interferir con la obtención de una alta temperatura de combustión.

En el aire y en la atmósfera del oxígeno, el boro arde parcialmente formando un óxido líquido vidrioso, de bajo punto fusión, que envuelve los residuos no quemados. Sin embargo en los mixtos pirotécnicos su combustión es completa.

El boro es un combustible caro (el más caro de todos los ingredientes en mixtos pirotécnicos) y su uso puede ser justificado en consideración a su peso atómico bajo (10.8). En una mezcla con el cromato de bario (BaCrO₄) solo el 5% del boro es suficiente para una combustión completa y en los demás mixtos participa con un máximo de 25%. Las ventajas de estos mixtos es que tienen una buena estabilidad,

una facilidad para iniciación, arden bajo presiones reducidas y logran una excelente transferencia del fuego.

El boro se usa en las composiciones de mixtos "first fire", en los mixtos de retardo para aplicación militar y espacial, y como fuente de calor.

El silicio es un elemento químico de símbolo Si, un metaloide, su número atómico es 14 y su peso atómico de 28.086. Es el segundo elemento más abundante en la corteza terrestre (27,7% en peso), después del oxígeno. Se presenta en forma amorfa y cristalizada; el primero es un polvo de color acastañado, el cual es más activo que la variante cristalina la que se presenta en octaedros de color gris azul y brillo metálico. Es un combustible muy estable y barato. Tiene el punto de fusión alto (1410 °C) y en combinación con oxidantes de punto de fusión alto tiene problema para iniciarse. Se considera como un combustible "verde" por que el dióxido de silicio (su producto de combustión) no presenta peligrosidad para el medio ambiente, se usa en las formulaciones para mixtos de retardo, selladoras, iniciadores para granadas de mano y otros productos militares masivos.

El fósforo es un elemento químico de número atómico 15, símbolo P y peso atómico 30.974. Es un no metal multivalente, perteneciente al grupo del nitrógeno. Es muy reactivo y se oxida espontáneamente en contacto con el oxígeno atmosférico emitiendo luz, lo que nombre al fenómeno de la fosforescencia.

El fósforo existe en dos formas, fósforo blanco (o amarillo) y fósforo rojo. El fósforo blanco es probablemente monómero símbolo P. Es un material blando, parecido a la cera y tiene su punto de fusión en los 44 °C. Se enciende espontáneamente en el aire y se debe guardar frío y siempre bajo agua. Es extremadamente toxico y puede causar quemaduras en contacto con la piel. Su uso en la pirotecnia está limitado a los mixtos incendiarios y a los mixtos para el humo blanco.

El fósforo rojo es un polvo rojo oscuro y es más estable que el fósforo blanco. Tiene su punto de fisión 590 °C (en ausencia del aire). En presencia de aire se quema a 260 °C. El fósforo rojo es insoluble en agua y muy sensible a la chispa eléctrica y a la fricción. Es peligroso

en todos los procesos, incluidos en la preparación de las mezclas con oxidantes o con materiales combustibles.

En suspensión con clorato de potasio en agua se usa como “primer” para las pistolas juguetes. También, se usa mucho en las formulaciones de mixtos para humo blanco.

El azufre es un elemento químico de número atómico 16, símbolo S y peso atómico de 32.065. Es un no metal multivalente perteneciente al grupo del oxígeno. El uso del azufre como combustible de los mixtos pirotécnicos, tiene una historia de más de 1000 años, y hoy en día se usa en la fabricación de pólvora negra, los mixtos de humo de colores y en las formulaciones de los fuegos artificiales.

En el mercado se pueden encontrar dos variedades de azufre. Una variedad es la “harina de azufre” obtenida por un proceso de purificación del azufre que contempla destilación, liquefacción y solidificación. Esta variedad es la apta para uso pirotécnico. La otra variedad, conocida como “azufre flor”, es obtenida por medio de un proceso de purificación pero con la solidificación directa de azufre gaseoso a azufre sólido, no es recomendable para pirotecnia por que contiene impurezas acidas y puede ser peligroso especialmente en las formulaciones con cloratos.

El azufre tiene su punto de fisión bajo (119 °C) y no es muy buen combustible en lo referido con la producción calorífica. Sin embargo el azufre tiene otro y muy importante rol en los mixtos pirotécnicos, puede funcionar como “yesca” o estárter de fuego. El azufre experimenta reacciones exotérmicas a bajas temperaturas con la mayoría de los oxidantes y el calor producido se puede usar para activar otras reacciones, más energéticas, con mejores combustibles. El azufre, debido a su baja temperatura de fusión, proporciona una fase líquida para mejorar el encendido. La presencia de azufre hasta en un porcentaje muy bajo, puede influir mucho en el encendido y en la temperatura de iniciación de las mezclas energéticas. Al quemarse, el azufre da el dióxido de azufre y los sulfatos.

Bajo ciertas condiciones, el azufre puede actuar como oxidante, dando el anión sulfuro en el producto como es el sulfuro de potasio, uno de los productos de la combustión de la pólvora negra.

El trisulfuro de antimonio (Sb_2S_3) existe en dos formas; como polvo amorfo rojo y como cristales negros, los cuales son más estables y son los que se usan en las formulaciones pirotécnicos. El punto de fusión es bastante bajo ($548\text{ }^\circ\text{C}$), su calor de combustión es de 4.01 kJ/g , su densidad $4.10 - 4.64\text{ g/cm}^3$, y el punto de ebullición de $990\text{ }^\circ\text{C}$. Se inicia fácilmente y a semejanza con el azufre, el calor liberado durante la combustión, funciona como “yesca” o estárter de fuego para activar otras reacciones, más energéticas, con mejores combustibles. La característica del trisulfuro de antimonio que facilita la iniciación de los mixtos pirotécnicos “inertes” es conocida hace mucho tiempo y no se puede explicar lo suficientemente bien tomando en cuenta su facilidad de iniciación, por que, como combustible es poco conveniente, ya que genera poco calor durante la combustión. La estructura cristalina del trisulfuro de antimonio existe en la forma de agujas pequeñas, que en la mezcla con otros ingredientes en el mixto prensado, los agujas dejan pequeñas cavidades, formando un material “poroso” que se inicia fácilmente.

El trisulfuro de antimonio se usa en la fabricación de los fuegos artificiales constituyendo las formulaciones de fuego blanco y también como sustituto del azufre en las composiciones para “luz y sonido” (con perclorato de potasio y aluminio). También es usa para los mixtos de retardo, mixtos de iniciación (con clorato de potasio y fulminato de mercurio), varios mixtos para iniciación mediante fricción, en la fabricación de los fósforos, y como aditivo para mejorar la iniciación de otros mixtos pirotécnicos.

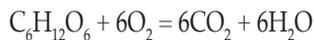
4.2.2.2 Combustibles Orgánicos

Varios compuestos orgánicos (los cuales, en mayoría de los casos contienen carbono, hidrógeno y oxígeno) se pueden usar en las formulaciones de los mixtos pirotécnicos. Su rol es generar calor y también, gases (principalmente CO_2 y H_2O) durante el proceso de combustión. El átomo de carbono, constituyente del combustible orgánico, se oxida a dióxido de carbono por la combustión en presencia de suficiente oxígeno. En caso de defecto de oxígeno, se pueden formar monóxido de carbono y carbono elemental dando una llama hollinosa (con mucho hollín). Los átomos de hidrógeno presentes en los combustibles orgánicos se transforman en agua.

Dos grupos generales de combustibles orgánicos se usan actualmente en las formulaciones pirotécnicas; con y sin oxígeno en sus estructuras⁸²⁻⁸⁴).

Combustibles con oxígeno

Estos grupos de combustible tienen en bruto la fórmula $C_xH_yO_z$, y después de la combustión completa, forman (x) moles de CO_2 más $(y/2)$ moles de agua, consumiendo $(2x + y)$ átomos de oxígeno. En los mixtos pirotécnicos, la fuente del oxígeno es el oxidante, y su cantidad debe ser equivalente a la necesidad de combustible para una combustión completa, es decir la cantidad de oxidante debe ser capaz proporcionar $(2x + y)$ átomos de oxígeno a la combustión. Pero, la estructura del combustible ya contiene cierta cantidad de oxígeno que participa en el proceso de oxidación. Por lo tanto, la cantidad real de oxígeno es disminuida por el oxígeno ya presente, y es igual a $[(2x + y) - z]$. Un ejemplo es la combustión de la glucosa, presentada en la ecuación siguiente⁸²⁻⁸⁴).



Se ve que para una combustión completa se necesitan 12 átomos adicionales de oxígeno, aunque en los productos de combustión ya hay 18 átomos de oxígeno.

Las performances de los combustibles con oxígeno dependen del contenido (porcentaje) de oxígeno. A mayor contenido de oxígeno, menor la temperatura y calor de combustión en combinación con el mismo oxidante. La presencia de agua de hidratación también disminuye la temperatura y el calor de combustión debido al calor gastado en vaporizar el agua.

En el grupo de combustibles con mayor contenido de oxígeno, a veces conocidos como combustibles "ricos con oxígeno" pertenecen los carbohidratos o "azúcares" de fórmula general $(CH_2O)_n$. Los ejemplos particulares son la glucosa, la lactosa, la sacarosa o azúcar común, el almidón, la dextrina y otros. La sacarosa se usa como combustible en varias formulaciones pirotécnicas. Arde con una llama sin color y libera relativamente poco calor. La lactosa se usa, en combinación con el clorato de potasio y colorantes, en las formula-

ciones de humos de colores, experimentando una oxidación a baja temperatura. En estas condiciones de combustión, los colorantes no alcanzan a quemarse, sino que solo se vaporan, dando un efecto de color máximo.

Al grupo de combustibles con menor contenido de oxígeno, conocido también como combustible “pobre en oxígeno”, o combustible “caliente” pertenecen goma laca y la goma roja (red gum, goma accaroide). La goma laca, es el secreto de un insecto asiático, que contiene un alto porcentaje de ácido trihidroxi palmítico, el cual al quemarse, genera un alto calor por cada gramo de combustible, ya que contiene un bajo porcentaje del oxígeno. La goma roja es una mezcla compleja, obtenida de un árbol australiano, con excelentes características y un bajo punto de fusión que ayuda al encendido.

El carbón vegetal es otro combustible de este grupo y tiene como fórmula general $C_{91}H_3O_6$. Se usa desde hace más de mil años, principalmente en las formulaciones de la pólvora negra. Se produce por el calentamiento de la madera, sin presencia de aire.

El comportamiento del carbón vegetal (en lo relacionado con la superficie de partículas y su contenido de oxígeno) depende de la madera usada y también, de las condiciones del proceso de fabricación. El carbón vegetal se usa cuando se necesita un alto calor generado, una alta cantidad de productos gaseosos y una rápida velocidad de combustión. La presencia de una cantidad pequeña de carbón vegetal (hasta 5%) aumenta la velocidad de combustión y facilita el encendido. Las partículas grandes en las formulaciones de los fuegos artificiales, generan chispas atractivas de color anaranjado como un efecto secundario.

Combustible sin oxígeno

Los combustibles orgánicos sin oxígeno, con su fórmula general C_xH_y , conocidos como hidrocarburos, necesitan más átomos de oxígeno para su combustión completa, en comparación con los combustibles orgánicos con oxígeno. Por lo tanto, para la combustión de 1 gramo de estos combustibles se necesita una mayor cantidad de oxidante. El naftaleno y antraceno pertenecen a este grupo de combustibles y se usan en las formulaciones de generadoras de humo negro,

donde parcialmente arden y parcialmente subliman, aumentando el efecto del humo. La urotropina y diciandiamida no tienen un uso significativo⁸²⁻⁸⁴).

4.2.3 Aditivos para Granulación (Aglutinantes)

Estos aditivos son, en la mayoría de los casos, compuestos orgánicos, polímeros, y en los mixtos pirotécnicos sirven para:

- Granulación de polvos
- Facilidad de prensado
- Mejorar la sensibilidad al roce e impacto
- Mejorar la estabilidad química.

Como aglutinantes pueden servir algunos plásticos, resinas naturales y sintéticas, aceites y lubricantes. En las formulaciones se usan (hasta un máximo de 20%) como polvo o como solución (laca, barniz). Después de la homogenización, la mezcla se granula y seca, para eliminar el solvente⁸²⁻⁸⁴).

Sin aglutinantes, las mezclas se pueden separar durante la manipulación y almacenamiento, como consecuencia de la diferencia de peso específico y de tamaño de las partículas de los ingredientes. Además, las mezclas no granuladas son muy voluminosas, con un peso volumétrico bajo, sin escurrimiento, generan una cierta cantidad de polvo flotante, durante la manipulación, y no se pueden usar para dosificación por gravedad.

El proceso de granulación es más crítico en la producción de los mixtos pirotécnicos, y se realiza mezclando sus ingredientes con aglutinantes para obtener gránulos muy bien homogenizados, libres de polvo. La mezcla granulada siempre tiene un peso volumétrico más alto que el material no granulado.

Un buen aglutinante es el que logra una buena homogenización usando la mínima cantidad de material. Al quemarse, el aglutinante reduce la temperatura de combustión de las mezclas, que contienen combustibles metálicos, también disminuye la intensidad de algunos colores de llama por su combustión incompleta y genera carbón en los productos de descomposición.

Las mezclas con magnesio requieren el uso de aglutinantes sin agua, mientras algunos otros metales (como el fierro) se deben pasivar con ceras o con otro coloide de protección antes de la aplicación del aglutinante por el proceso húmedo.

Los aglutinantes mas frecuentemente usados son la nitrocelulosa, la goma laca, el resinato de calcio, PVC, la etilcelulosa, los poliésteres y la resina fenolformaldehída.

La goma laca es una resina natural, de formula empírica $C_{16}H_{24}O_6$, con densidad de $1.05 - 1.20 \text{ g/cm}^3$, y punto de fusión entre $115 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$, soluble en el alcohol. Existe en la forma de escamas quebradizas pequeñas. Es muy estable, no es higroscópica y como aglutinante tiene características muy buenas. Por lo tanto su uso en la pirotecnia es muy amplio.

El resinato de calcio [$\text{Ca}(\text{C}_{20}\text{H}_{29}\text{O}_2)$] es una resina sintética, obtenida de la colofonia y de la cal muerta calentandolas a $230 - 240 \text{ }^\circ\text{C}$. Es soluble en benzina y en la mezcla alcohol/benzina 1:1. Sirve (en vez de la colofonia) como aglutinante para los mixtos trazadores.

El cloruro de polivinilo (PVC) es un polvo amorfo, de color blanco, soluble en dicloroetano y clorobenceno. Se homogeniza bien con los plastificantes (dibutilftalato, tricresilfosfato y otros). El polvo PVC ablanda a $70 \text{ }^\circ\text{C}$, y al $130 - 140 \text{ }^\circ\text{C}$ es tan blando que se puede formar (el plástico termo formado). Se descompone a $141 \text{ }^\circ\text{C}$ liberando ácido clorhídrico (HCl). La presencia de sales de fierro, zinc y cobre aceleran la descomposición. Como aglutinante se usa en las formulaciones de iluminación y señalización donde participa hasta con un máximo de 15%. Se usa mucho en la fabricación de los propelentes para cohetes y misiles.

La etilcelulosa o etiléter de celulosa es un polvo blanco, con una densidad de 1.14 g/cm^3 . Se plastifica fácilmente con varios plastificantes y también con aceites y ceras. Es soluble en la mezcla tolueno/alcohol 80/20. La etilcelulosa es un polímero térmicamente estable y tiene muy buenas características como aislante térmico. Como aglutinante tiene una ventaja porque es muy dúctil entre $-70 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $+150 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los poliésteres insaturados son polímeros obtenidos por medio de un proceso de copolimerización de alcoholes divalentes, ácidos dibásicos insaturados y ácidos dibásicos saturados. El copolímero lineal experi-

menta un proceso de curado con el estireno dando una resina curada de ciertas características. La densidad es $1.18 - 1.20 \text{ g/cm}^3$, y su número ácido puede ser entre 20 y 35. Se usan en las formulaciones de los mixtos de iluminación hasta con un 15%. Tienen una ventaja muy destacada, porque se aplica sin solventes (al contrario de la mayoría de los demás aglutinantes) y así se elimina el proceso de secado final.

La resina fenol-formaldehído ($\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{O}_2$) es el producto de la condensación de los fenoles y formaldehído. Densidad 1.3 g/cm^3 . La resina es soluble en el alcohol. Se usa en la preparación las mezclas de encendido hasta en un 15%. No disminuye la habilidad de las mezclas al encendido como los demás aglutinantes.

Las ceras, aceites, y lubricantes se pueden usar como aglutinantes, pero estos productos muestran una tendencia para la migración (exudación) y por lo tanto influyen en la homogeneidad de los mixtos. Además, sus puntos de fusión son muy bajos.

Otros

Algunos compuestos que sirven como aglutinantes pueden, además, tener un efecto reforzador de los efectos deseables. El clorocaucho, el producto de la cloración de caucho natural, además sirve para intensificar el color rojo en las formulación de señalización, es también un buen aglutinante para mixtos pirotécnicos. Se disuelve en tolueno y se aplica como una laca.

4.2.4 Productos de Combustión

Los productos de la combustión, su composición y las características de los productos en particular, tienen una importancia significativa en el desarrollo de las formulaciones de los mixtos pirotécnicos.

Por ejemplo, para los mixtos de iluminación, los productos de combustión deben tener una cantidad suficiente de partículas sólidas. Por lo tanto, la mayoría de los productos de combustión deben tener su punto de fusión y su punto de ebullición alto para prever la vaporización.

Los mixtos para señalización, al revés de los mixtos para iluminación, entre los productos de combustión, deben tener la menor cantidad

posible de partículas sólidas y no volátiles. Entre los productos de combustión se deben encontrar los productos con puntos de fusión y ebullición bajos. Los mixtos para incendiarios deben dejar durante la combustión, un residuo líquido que aumenta el efecto de incendio del vecindario debiendo productos de combustión tenerlos un punto de ebullición alto.

Los mixtos de retardo, durante la combustión, deben dejar un residuo sólido o líquido para evitar la formación de los gases, y los productos de combustión deben tener su punto de ebullición alto. En la Tabla N° 4.4 se muestran algunas características de los productos de reacción más importantes¹⁸⁾.

Productos	P _m (g)	d (g/cm ³)	T _f (°C)	T _e (°C)	DH _f	
					(kJ/mol)	(kJ/g)
Al ₂ O ₃	101.96	3.97	2042	2979	-1677.0	-16.4
P ₂ O ₅	141.94	2.39	569	sub. 360	-1537.0	-10.8
B ₂ O ₃	69.62	2.46	294	2124	-1255.0	-18.0
Cr ₂ O ₃	152.00	5.21	2338	3273	-1141.0	-7.50
ZnO ₂	123.22	5.89	2715	4300	-1100.6	-8.90
TiO ₂	79.90	3.83	1900	2926	-900.0	-11.8
SiO ₂	60.08	2.66	1609	2949	-910.7	-15.1
Sb ₂ O ₃	291.5	5.19	654	1694	-699.6	-2.40
MgO	40.31	3.58	2796	3399	-601.6	-14.9
CaO	56.08	3.37	2578	2850	-635.5	-11.3
WO ₃	231.80	6.47	1470	1850	-842.7	-3.60
SrO	103.6	4.70	2429	2999	-590.5	-5.70
BaO	153.30	5.72	1919	3046	-548.0	-3.60
KCl	74.55	1.99	772	1405	-436.6	-5.90
ZnCl ₂	136.38	2.9	283	756	-415.0	-3.00
Na ₂ O	64.99	2.27	909	1349	-414.8	-6.40
NaCl	58.45	2.17	800	1466	-411.4	-7.00
CO ₂	44.01	1.24	-57	-78	-393.5	-8.90
K ₂ S	110.3	1.81	947	1526	-387.0	-3.50
K ₂ O	94.20	2.32	706	1226	-362.0	-3.80
ZnO	81.37	5.66	1799		-350.6	-4.30
H ₂ O(l)	18.02	0.99	0	100	-285.8	-15.7
H ₂ O(g)	18.02	0.99	0	100	-241.8	-13.4
CO	28.01	0.82	-206	-192	-110.5	-3.90
N ₂	28.01	0.81	-210	-196	0.0	
H ₂	2.016	0.071	-259	-252	0.0	

Tabla N° 4.4. Características de los productos de combustión

4.3 Combustión de Mixtos Pirotécnicos

La combustión es un proceso químico basado en una reacción química con el oxígeno. Cada reacción química necesita calor para su desarrollo (endotérmica) o produce calor durante su desarrollo (exotérmica). Si las reacciones químicas generan una llama y/o material incandescente, independiente de la velocidad a la que se desarrolla, se pueden usar para un propósito pirotécnico. Las reacciones deben ser exotérmicas (con liberación de calor) y a menudo, acompañadas con llamas. El calor liberado durante la combustión aumenta la temperatura del material no reaccionado y la velocidad de la reacción. Las reacciones exotérmicas usadas en la pirotecnia son las reacciones de oxidación-reducción (reacciones redox)^{14,16}.

La oxidación, como un proceso químico, se efectúa conforme a las leyes de la termoquímica y termodinámica.

En un principio, la oxidación y la reducción fueron consideradas como dos procesos; uno fue la adición del oxígeno para formar un óxido (oxidación) y otro, la eliminación del oxígeno (reducción). Ocurren siempre juntas. Por ejemplo, al quemarse el hidrógeno, el hidrógeno se oxida y el oxígeno se reduce.

Después, para superar algunos problemas, la oxidación se consideraba como la pérdida del hidrógeno y la reducción como la ganancia de hidrógeno. Esta explicación tiene una ventaja en la descripción de la combustión de los hidrocarburos.

Como última alternativa, la oxidación se considera como la pérdida de electrones y la reducción como la ganancia de electrones. Con esta alternativa se pueden explicar todas las reacciones redox.

En la vida cotidiana, la combustión se realiza usando oxígeno del aire como oxidante, y esta combustión es lenta. La madera, carbono, gas natural, petróleo y otros se queman con aire produciendo calor, gases luz, sonido y otros efectos. Estos materiales son combustibles, y el oxígeno del aire es el oxidante. La concentración del oxígeno en el aire es de alrededor de un 21%, y esto determina la velocidad de la combustión de los combustibles comunes. Esta combustión es rela-

tivamente lenta y depende, además del valor calorífico del combustible, del acceso de aire y de la desintegración de los combustibles¹⁸⁾.

Para obtener una combustión rápida, se debe asegurar la presencia de una gran cantidad del oxígeno. Esto se puede lograr quemando combustibles con exceso de oxígeno. Como los combustibles están compuestos de carbono e hidrógeno, para su combustión completa, debemos tener suficiente oxígeno para transformarlos en dióxido de carbono y agua, como productos de combustión. El exceso de oxígeno se puede lograr de dos maneras. Una es quemando combustibles en una corriente de aire o en una atmósfera de oxígeno. La otra manera es agregando compuestos ricos en oxígeno, los cuales pueden liberar oxígeno fácilmente (oxidantes). Este tipo de combustión se llama "combustión pirotécnica"¹⁸⁾. Los mixtos pirotécnicos, en su composición, tienen combustibles y oxidantes así que la velocidad de combustión depende de las características termoquímicas, y es independiente del acceso al aire ambiental. En la vida cotidiana hay muchos ejemplos de "combustión pirotécnica", es el caso de varias formulaciones y sistemas tales como la pólvora negra, el propelente sin humo, los mixtos de retardo, los mixtos de iluminación y muchos otros sistemas pirotécnicos.

La combustión de material pirotécnico se puede definir como una rápida reacción de oxidación, exotérmica y sustentable, liberando el calor y a veces, los gases, y se realiza sin participación del aire del ambiente. El material pirotécnico está compuesto del oxidante y el combustible, lo mismo que los explosivos y los propelentes. Los procesos de descomposición de estas tres materias explosivas son muy parecidos, la diferencia más importante entre ellos, es la velocidad de descomposición¹⁸⁾.

Los explosivos se descomponen rápido, por un proceso llamado detonación. La detonación se puede considerar como una combustión con la velocidad límite (o terminal) de reacción. La combustión es tan rápida que se termina antes que los productos de descomposición alcancen a abandonar el espacio o volumen donde se produce la reacción. El proceso de combustión es isocórico, es decir, se lleva a cabo con volumen constante (en el espacio que ocupa el explosivo). La presión generada (muy alta) produce una onda de choque que propaga la reacción.

Los propelentes se descomponen mediante un proceso más lento, llamado deflagración. La deflagración es una combustión relativamente rápida y los productos de descomposición pueden abandonar el espacio de reacción. El escape de los gases de descomposición puede ser bien controlado, y la combustión se puede llevar a cabo a distintas presiones. El proceso de combustión es isobárico, es decir se realiza a presiones constantes.

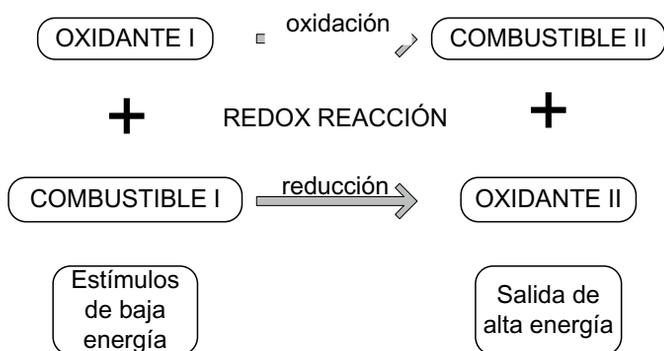
Las materias pirotécnicas se descomponen por un proceso de combustión lento (la velocidad de combustión “visible”) y la mayoría de las reacciones se realizan a presiones muy cercanas a la presión ambiente. El calor y los gases generados pueden abandonar el espacio de reacción y la transferencia del calor se realiza por convección y conducción. Sí la pérdida del calor al entorno es menor que el calor ganado por la reacción, la combustión es sustentable¹⁸⁾. En la Figura N° 1.1 (**1. Materias Energéticas Químicas**) se muestra un modelo de combustión.

Según se ha indicado el proceso de “combustión pirotécnica” es casi el mismo proceso de detonación. Además de la velocidad de desarrollo, la presión diferencia el proceso de “combustión pirotécnica” del proceso de detonación. El primer proceso es isobárico y contempla la presión atmosférica un poco elevada. Los mixtos pirotécnicos arden a la presión atmosférica, los propelentes para cohetes y misiles arden a la presión de algunas decenas de atmosferas, mientras los propelentes sin humo arden a algunos miles de atmosferas. Los productos de la combustión abandonan el sitio de origen a la dirección opuesta de la dirección de combustión, llevando una parte considerable de la energía liberada y disminuyendo significativamente la presión de los gases en la zona de combustión.

La combustión empieza y se efectúa en la superficie del mixto. El proceso es exotérmico, estando acompañado de la liberación del calor. Como efectos secundarios, la combustión produce emisión de luz, gases, humo, sonido y otros efectos. A veces, la combustión se puede regular de modo que los efectos secundarios sean más destacados (mixtos para la humo, mixtos para iluminación y otros).

Durante la “combustión pirotécnica” (reacción redox), el reductor se oxida y el oxidante se reduce, cambiando la posición de los oxígenos

o electrones. Las reacciones pirotécnicas (combustión) se pueden explicar como sigue⁸⁰⁾:



Las reacciones pirotécnicas son, en la mayoría de los casos, reacciones de estado sólido, sólido-líquido y sólido-gaseoso. Las reacciones tienen un sentido, son irreversibles y cualquiera combinación de oxidante y combustible no va a reaccionar.

Es casi imposible prever el comportamiento de las reacciones pirotécnicas, aplicando las teorías de la química inorgánica de reacción redox, porque estas reacciones se llevan a cabo a temperaturas muy elevadas (1500 – 4000 °C), y los productos de combustión no están siempre conformes a las teorías de la química general.

Pero, aunque es muy difícil prever el comportamiento y desarrollo de una reacción pirotécnica, combinando la experiencia y el conocimiento teórico de la química de la combustión, se pueden identificar y destacar varios efectos, bien definidos, para propósitos determinados. En la pirotecnia, incluyen estos efectos⁸⁰⁻⁸²⁾:

- Velocidad de reacción
- Generación de calor
- Temperatura de reacción
- Generación de gases
- Partículas incandescentes
- Luz blanca y coloreada
- Sonido
- Humo
- Explosión

4.4 Aplicación

La aplicación de los mixtos pirotécnicos determina principalmente sus composiciones. El número de composiciones posibles es alta teniendo en cuenta el número de compuestos y elementos químicos, factibles de ser usados como agentes oxidantes y combustibles. Como existen cientos de oxidantes y combustibles, se puede hacer un gran número de combinaciones de mixtos binarios, ternarios y cuaternarios. Calculando solamente con 60 sustancias entre oxidantes y combustibles (que es un número razonable, sin contar con otros ingredientes) se podrían preparar alrededor 4000 mezclas binarias y alrededor 250000 mezclas ternarias. Gastando solamente una semana para la evaluación de una mezcla, se necesita casi 5000 años para evaluar todas las combinaciones.

Sin embargo, teniendo en consideración los estrictos requisitos de calidad y características de las elementos y compuestos existentes para uso en pirotecnia, además de su precio y disponibilidad en el mercado, el número de oxidantes y combustibles puede ser inmediatamente reducido a una docena de ambos. Aquí no son considerados combustibles orgánicos porque su número puede ser ilimitado.

La resistencia a la humedad y la corrosión durante un almacenamiento prolongado, junto con las características energéticas necesarias para aplicación de la mezcla, son los factores limitantes más importantes. El gran número de combinaciones aplicables en pirotecnia, se pueden dividir (clasificar) conforme a sus principales efectos y de estos determinar su aplicación. En la vida cotidiana, la pirotecnia y los mixtos pirotécnicos tienen un uso muy amplio. Dos de los mas importantes usos son fuegos artificiales y productos militares, a pesar de existir muchos otros usos, incluso de empleo habitual; en encendido (fósforos), seguridad, alarma etc⁸⁰⁻⁸².

Para el uso militar, los mixtos pirotécnicos son parte constituyente de casi todas armas y artefactos que un ejército usa diariamente en la paz y en la guerra. Pero, los más importantes usos son:

- Mixtos para iluminación
- Mixtos para señalización
- Mixtos trazadores

- Mixtos incendiarios
- Mixtos para retardación
- Mixtos para encendido
- Mixtos para generar humo

4.5 Mixtos para Iluminación

4.5.1 Luz

Fundamentalmente, la luz se puede considerar como energía y también, como un método natural de transmisión de energía a través del espacio de forma extremadamente rápida (velocidad de luz).

La luz (de la palabra latín *lux, lucis*) es la radiación electromagnética que puede ser percibida por el ojo humano. En física, el término luz se usa en un sentido más amplio e incluye el rango entero de radiación, conocido como el espectro electromagnético, mientras que la expresión *luz visible* denota la radiación en el espectro visible^{86,87}.

La luz presenta una naturaleza muy compleja y, dependiendo de cómo se observa, se presenta como una onda o como una partícula. Estos dos estados no se excluyen, sino que son complementarios. Sin embargo, para obtener una imagen clara y concisa de su naturaleza, se van a señalar las distintas teorías los que participan en la interpretación de la luz.

La teoría corpuscular estudia la luz como si se tratase de un corriente de partículas sin carga y sin masa llamadas **fotones**, capaces de portar todas las formas de radiación electromagnética. Esta interpretación resurgió debido a que, la luz, en sus interacciones con la materia, intercambia energía sólo en cantidades discretas. Este hecho es difícil de combinar con la idea de que la energía de la luz se emita en forma de ondas, pero es fácilmente visualizado en términos de corpúsculos de luz o fotones.

La teoría ondulatoria considera que la luz es una onda electromagnética, consistente en un campo eléctrico que varía en el tiempo generando a su vez un campo magnético y viceversa, ya que los campos eléctricos variables generan campos magnéticos (ley de Ampère) y los campos magnéticos variables generan campos eléctricos (ley de

Faraday). De esta forma, la onda se auto propaga indefinidamente a través del espacio, con campos magnéticos y eléctricos generándose continuamente. Estas ondas electromagnéticas son sinusoidales, con los campos eléctrico y magnético perpendiculares entre sí y respecto a la dirección de propagación¹⁵).

La teoría de dualidad onda-corpúsculo, también llamada dualidad onda-partícula, resolvió una aparente paradoja, demostrando que la luz puede poseer propiedades de partícula y propiedades ondulatorias.

De acuerdo con la física clásica existen diferencias entre onda y partícula. Una partícula ocupa un lugar en el espacio y tiene masa mientras que una onda se extiende en el espacio caracterizándose por tener una velocidad definida y masa nula.

Actualmente se considera que la dualidad onda-partícula es un concepto de la mecánica cuántica según el cual no hay diferencias fundamentales entre partículas y ondas: las partículas pueden comportarse como ondas y viceversa. El concepto de igualdad (mejor dicho similitud) de materia y onda no es nuevo y hace casi 100 años había sido propuesta la existencia de ondas de materia, es decir que todas las partículas que poseían una cantidad de movimiento tenían asociada una determinada longitud de onda (hipótesis de De Broglie). Esta idea, revolucionaria en esa época, fue fundada en la analogía con que la radiación tenía una partícula asociada. La longitud de onda se puede calcular para cualquier objeto según la formula siguiente.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{m \cdot V}$$

Donde:

λ = longitud de onda (m)

h = constante de Planck (J s)

p = cantidad de movimiento de la partícula de materia (kg m/s)

m^* = masa de materia (kg)

V = velocidad de materia (m/s)

Así se obtiene una longitud de onda conocida como “longitud de onda De Broglie”. El cociente entre una constante muy pequeña y un denominador que depende de la velocidad de la partícula, hace que

para objetos macroscópicos en movimiento, las longitudes de ondas asociadas, sean imperceptibles al ojo humano.

En la Figura N° 4.1 se muestra el espectro electromagnético con la región visible destacada.

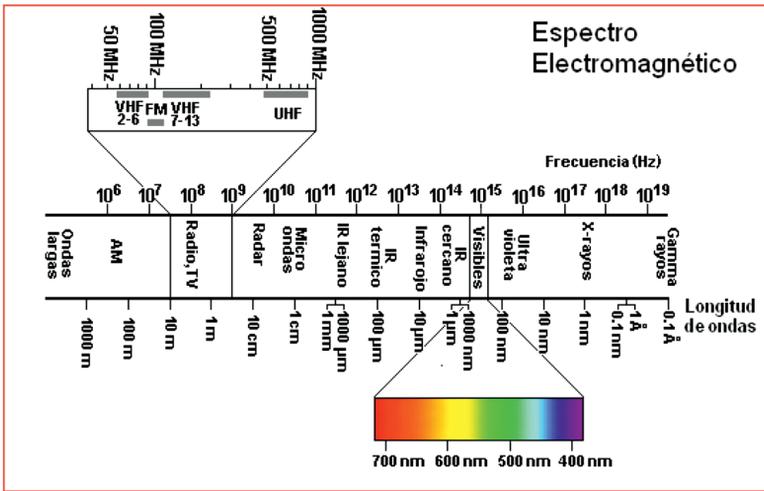


Figura N° 4.1. Espectro electromagnético

De todo el espectro, la porción que el ser humano es capaz de ver es muy pequeña en comparación con las otras regiones espectrales. Esta región, denominada espectro visible, comprende longitudes de onda desde los 380 *nm* hasta los 780 *nm*. El rango entero se “ve” por el ojo humano como luz blanca. Cada una de estas longitudes de onda es percibida como un color diferente. La descomposición de luz blanca (con sus bandas correspondientes y longitudes de ondas) al pasar a través de un prisma se muestra en la Figura N° 4.2

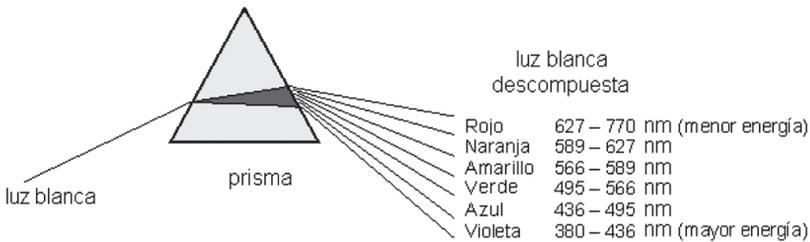


Figura N° 4.2. Descomposición de luz blanca

El espectro electromagnético entero va desde las ondas de radio hasta los rayos gamma. Las ondas de radiación electromagnética, como su nombre lo indica, son las fluctuaciones de los campos eléctricos y magnéticos, que puede transportar la energía de un lugar a otro. La luz visible no es intrínsecamente diferente de las otras partes de radiaciones del espectro electromagnético, con la excepción de que el ojo humano ha evolucionado para detectar solo esas ondas visible¹⁵.

La radiación electromagnética puede ser descrita en términos de una corriente de fotones que son partículas sin masa, donde cada uno viaja con propiedades ondulatorias a la velocidad de la luz. El fotón es una cantidad de energía que se comporta como una pequeñísima partícula de luz y es la menor cantidad de energía que puede ser transportada. Según la Teoría Cuántica, la energía solo puede ser liberada (o absorbida) por los átomos en "paquetes" de cierto tamaño mínimo. Este tamaño mínimo lleva el nombre de "cuanto" (cantidad fija), y es la cantidad más pequeña de energía que se puede emitir o absorber como radiación electromagnética. La energía de un cuanto es $E = hn$, donde (h) es la constante de Planck y (n) es la frecuencia.

La materia está compuesta por átomos, iones o moléculas cuya energía está definida y relacionada con los orbitales de distintos niveles de energías que los electrones ocupan y pueden ocupar.

Un átomo en un estado fundamental (de baja energía) puede absorber la energía y, al hacerlo, será elevado a un estado excitado (de mayor energía). La energía absorbida puede estar en casi cualquier forma, incluyendo eléctricas, térmica, luminosa, químicas o nucleares. La diferencia de energía entre el estado fundamental y el estado excitado es exactamente la energía que fue absorbida por el átomo. Ya que la naturaleza siempre está a favor de un estado de menor energía (según la ley de la entropía de la termodinámica), un átomo una vez excitado, normalmente pretende volver a ocupar un estado de menor energía posible. En el salto entre los dos estados energéticos, se emiten los fotones, con una energía igual a la diferencia entre los dos estados de energéticos. Este es el proceso de emisión de los fotones, el proceso de emisión de la luz.

En física, la excitación se puede considerar como una elevación en el nivel de energía de un sistema físico, por encima de un estado

de energía de referencia arbitrario, llamado estado fundamental. En mecánica cuántica, un estado excitado, de un sistema, (como un electrón, núcleo, átomo, o molécula) es cualquier estado cuántico que goza de una mayor energía que el estado fundamental.

La duración de un sistema excitado suele ser corta. La emisión espontánea o inducida de un cuanto de energía (como un fotón) por lo general ocurre poco después de que el sistema haya sido promovido al estado excitado, volviendo el sistema a un estado con una energía más baja (un estado menos excitado o el estado fundamental).

En la Figura N° 4.3 se muestra un modelo simple del átomo con niveles energéticos y transferencia de electrones por emisión y absorción del fotón¹⁵⁾.

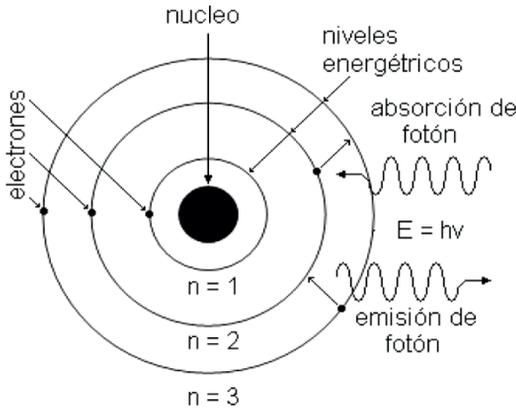


Figura N° 4.3. Modelo simple del átomo

Ciertos elementos o compuestos químicos pueden producir diferentes llamas durante la combustión porque los diferentes átomos y las moléculas constituyentes pueden liberar la energía absorbida en la llama, en forma de fotones con longitudes de ondas visibles específicas.

La llama de combustión de una composición pirotécnica, suministra energía térmica a los átomos y a las moléculas de la sustancia, impulsa los electrones del estado energético fundamental a un estado energético excitado. Como la energía no se crea ni tampoco se destruye, cualquier energía que fue absorbida por el átomo o la molécula deberá ser nuevamente emitida (a veces como un fotón) cuando el elec-

trón vuelva a su estado fundamental. La diferencia de energía entre el estado excitado y el estado fundamental está determinada por los niveles energéticos atómicos o moleculares, y como estos niveles son muy específicos para los átomos o moléculas particulares, entonces la cantidad cuántica de energía emitida por el electrón retornado es también muy específica.

La energía emitida está relacionada con longitud de onda del fotón por la relación de Planck.

$$E = hc/\gamma$$

Donde:

E = energía del foton (J)

h = constante de Planck (J s)

c = velocidad de la luz (m/s)

γ = longitud de onda (m).

En términos más simples, cuando la longitud de onda es larga, la energía es pequeña, y por el contrario, las longitudes de onda cortas significan mayores energías. Aplicando lo anterior a los fotones emitidos durante las transiciones electrónicas, un electrón cayendo de nuevo al nivel fundamental puede emitir un fotón de longitud de onda relativamente corta, como la luz azul o ultravioleta, incluso, del mismo modo, una pequeña diferencia en los niveles de energía de transición podría dar lugar solamente a la emisión de un fotón de longitud de onda relativamente larga, la luz roja.

No siempre es emitido un fotón, cuando un electrón regresa a un estado de menor energía, porque también hay otras maneras en que la energía es liberada. Además, el electrón no debería necesariamente regresar directamente al estado fundamental y puede hacerlo en una serie de transiciones más pequeñas que, pueden, generar uno o más fotones de longitud de onda tan larga que se encuentren en la región infrarroja del espectro electromagnético y por lo tanto los ojos humanos no los pueden detectar.

La física y la química de la absorción, la excitación, el rendimiento y la emisión son muy complejos en los casos de las moléculas con orbi-

tales moleculares largos y complicados y también, algunas transiciones energéticas son tan grandes que la excitación sencilla con energía térmica no es suficiente¹⁵⁾.

Para la emisión de luz blanca, la mezcla pirotécnica se debe quemar a alta temperatura generando una gran cantidad de átomos excitados o/y moléculas gaseosas, junto con las partículas sólidas o líquidas incandescentes. Estas partículas emiten una amplia gama de longitudes de onda en la región visible del espectro electromagnético produciendo la luz blanca. La emisión intensa de átomos de sodio gaseoso, con los electrones excitados al mayor nivel energético, es la fuente de luz principal del sistema nitrato de sodio/magnesio^{86,87)}.

El magnesio y el aluminio como combustible se encuentran en la mayoría de las composiciones de luz blanca. Estos metales se queman generando bastante calor y una alta temperatura de llama, y los productos de combustión (MgO y Al_2O_3) de alto punto de fusión, que existen en la llama, como partículas sólidas o líquidas, son buenos emisores de luz blanca. El titanio y circonio como combustibles, son también buenos para emisión de luz blanca.

4.5.2. Iluminación

Proyectiles y otros sistemas de iluminación tienen un uso muy amplio en las Fuerzas Armadas modernas.

En el análisis de las concepciones modernas y contemporáneas del combate, una gran atención se presta a las maniobras nocturnas de las Fuerzas Armadas. Los antecedentes históricos muestran que las maniobras nocturnas eran y son muy importantes por las ventajas que facilita la noche, especialmente con ataques repentinos, lanzamiento de paracaidistas, entre otros. Desafortunadamente, durante la noche el poder de resolución de los ojos humanos es mucho menor. Con la luz de la luna llena, el poder de resolución es cuatro veces menor que durante el día, pero cuando no hay luz de luna, la resolución es hasta treinta veces menor. Aunque el poder de resolución de los ojos humanos se puede mejorar usando los instrumentos ópticos correspondientes, las fuentes de luz artificial tales como proyectiles y otros sistemas de iluminación son los que se usan a menudo durante la noche. Todos los artefactos de iluminación deben emitir una luz

parecida a la composición espectral de la luz del sol y con una intensidad iluminosa conforme a su propósito.

Una fuente de luz proyecta en general su flujo luminoso en varias direcciones con diferente intensidad. La intensidad con la que se proyecta la luz en una dirección determinada se denomina intensidad luminosa (I). También se puede considerar como la cantidad de flujo luminoso emitida por unidad de ángulo sólido. La unidad en el sistema internacional de unidades (SI) es la candela (cd). La candela equivale a $1/60$ de la intensidad luminosa que emite 1 cm^2 de un cuerpo negro a la temperatura de fusión del platino ($1773 \text{ }^\circ\text{C}$), y se puede expresar como sigue:

$$\begin{aligned}cd &= \text{lm} / \text{sr} \\ \text{lm} &= \text{cd sr}\end{aligned}$$

Donde:

cd = candela

lm = lumen

sr = estereorradián

El flujo luminoso (ϕ_v) es toda la radiación emitida por una fuente de luz en todas las direcciones y percibida por el ojo humano, o se puede definir como la parte de la potencia radiante total emitida por una fuente de luz que es capaz de afectar el sentido de la vista.

El lumen (lm) es la unidad del flujo luminoso y significa el flujo luminoso total, que emite una intensidad luminosa uniforme de una candela, en un ángulo sólido de un estereorradián (sr). El estereorradián es una unidad derivada del sistema internacional de unidades (SI) y se define en relación a una esfera de radio (r). Si el área de una porción de esta esfera es $r^2 \rho$, un estereorradián es el ángulo sólido comprendido entre esta porción de área y el centro de la esfera.

La iluminación (L) indica cuanto flujo luminoso recibe una superficie concreta y se puede definir como el flujo luminoso de 1 lm por área de superficie de 1 m^2 . La unidad métrica es el lux (lx), que es la iluminación de una superficie de 1 m^2 situada a 1 m de distancia de una fuente puntual de una candela (cd).

$$lx = \text{lm} / \text{m}^2 = \text{cd sr} / \text{m}^2$$

Se considera una iluminación de 0.7 lux como buena para la marcación y para efectuar tiros precisos. Todas las fuentes de la luz nocturnas naturales no facilitan tanta iluminación. La luz de luna llena o plena tiene 0.2 lux y con cielo ligeramente nublado la iluminación baja hasta 0.07 lux. El cielo despejado, sin luz de la luna, entrega solamente 0.01 hasta 0.03 lux de iluminación que es insuficiente y con el uso de los mejores instrumentos ópticos. En la Tabla 4.5 se muestran las iluminaciones naturales de algunas condiciones de tiempo^{86,87}.

Iluminación	lux
Plena sol	100,000
Luz de día	10,000
Día nublado	1,000
Día muy oscuro	100
Crepúsculo	10
Crepúsculo cerrado	1
Luna llena	0.1
Luna en cuarto	0.01
Luz estelar	0.001
Noche cubierta	0.0001

Tabla 4.5. Iluminaciones naturales

Por lo tanto, para facilitar o realizar varias tareas tanto civiles como militares bélicos, entre las cuales están el descubrimiento y la marcación de las posiciones y/o movimientos de los adversarios durante la noche o bajo visibilidad restringida, el uso de los sistemas de iluminación artificial es indispensable.

Para la iluminación de distintos propósitos sirven artículos para iluminación. Estos artículos son compuestos, entre otras partes, y de la unidad de iluminación. Entre las unidades de iluminación más comunes están las mezclas para iluminación.

Estas mezclas son los mixtos pirotécnicos, los cuales, durante su combustión, generan una cierta cantidad de luz, la que debería tener una intensidad correspondiente a su propósito y debería ser muy parecida, por su composición espectral, a la luz del sol. La característica más importante de los mixtos para iluminación es su energía luminosa específica, que es la cantidad de la energía luminosa liberada durante la combustión de 1 g de mixto⁸⁴.

$$L_o = \frac{I \times t}{m} \quad (cd \cdot s/g)$$

Donde:

L_o = energía luminosa específica ($cd \cdot s/g$) (

I = intensidad luminosa (cd)

t = tiempo de combustión (s)

m^* = masa del mixto (g)

Por ejemplo, para 50 g de mixto de iluminación de 100,000 candelas de intensidad luminosa y tiempo de combustión de 9 segundos, se puede calcular:

$$L_o = \frac{100,000 \times 9}{50} = 18,000 \quad (cd \cdot s/g)$$

La cantidad de la energía luminosa que se puede obtener de un mixto de iluminación, depende de la cantidad de calor liberado durante la combustión del mixto (Q), y de grado de rendimiento de luminosidad (K), es decir, de la parte o fracción de la energía liberada que se puede convertir en la energía luminosa. Según esto, la composición de un mixto para iluminación debe ser tal que, durante la combustión, libere una alta cantidad de calor. En la práctica esta confirmado que un mixto para iluminación no debe tener menos de 6.3 kJ/g de poder calorífico. Esto garantiza que va a obtenerse una cantidad de la energía luminosa óptima, y sirve como criterio de verificación de la composición de mixto.

Además del poder calorífico mixto, se debe asegurar que una parte significativa del calor se transforme en energía luminosa, es decir, se

trata de obtener el grado mas alto posible de rendimiento luminoso. Este efecto se obtiene cuando la llama, tiene la máxima temperatura. En la llama a su vez, se debe encontrar una cantidad suficiente de partículas sólidas de productos de combustión, las que estando incandescentes, emiten luz. La temperatura de llama obtenida y las reacciones químicas adentro de la llama, deben asegurar la emisión de una cantidad óptima de energía luminosa. También, la superficie de la llama que emite la luz debe ser lo más grande posible, por que la cantidad de energía luminosa emitida depende tanto de la intensidad como de la superficie de la llama.

4.5.3 Composición de Mixtos para Iluminación

Los mixtos para iluminación, como todos los demás mixtos pirotécnicos, deben tener dos componentes principales: oxidante y combustible. Además, para el mejoramiento de las características luminosas, como la modificación del tiempo de combustión, el mejoramiento de la estabilidad de mixto y para otros propósitos, se agregan y algunos aditivos hasta un máximo de 15%. Las características del mixto de iluminación dependen, en gran parte, de los dos ingredientes principales, oxidante y combustible. De su elección y su relación mutua depende la calidad de mixto para iluminación⁸²⁻⁸⁴.

El combustible debe tener un poder calorífico lo más alto posible, es decir el oxido que se forma durante la combustión, no debería tener menos de 8.368 kJ/g de calor de formación.

Los productos de combustión no se deberían evaporar completamente durante la combustión, sino que solo se fundan parcialmente dejando en la llama la mayor parte de las partículas sólidas y liquidas. El carbón y el fósforo no cumplen con este requisito, y no se pueden usar en los mixtos de iluminación.

El litio, aunque su oxido tiene un muy alto calor de formación, no es bueno para los mixtos de iluminación debido a su alta reactividad con el agua. El berilio, el vanadio, el circonio y el boro son costosos y difíciles de conseguir. Los demás metales como Al, Mg, Ca, Si y Ti son buenos y se usan mayormente en los mixtos de iluminación.

El calcio, según sus características, esta cerca del magnesio, pero, durante la combustión, libera menos energía. También es menos estable a la oxidación y se usa, en mixtos de iluminación, solamente como aleación con Si o Mg.

El silicio no se usa solo en mixtos de iluminación, porque se oxida difícilmente, pero se puede usar como aleación con Mg, Al o Ca. Por lo tanto, los mejores combustibles para los mixtos de iluminación son el magnesio, el aluminio y sus aleaciones. La mayoría de los mixtos de iluminación contienen magnesio como combustible.

Otro ingrediente principal de los mixtos de iluminación es el oxidante y sirve como donante de oxígeno. Desde el punto de vista de la termoquímica, el oxidante es un lastre en el mixto, por que gasta calor para su descomposición. Por lo tanto, se debe elegir el oxidante que, en su descomposición gasta lo menos posible de calor.

La elección del oxidante es muy limitada y para los mixtos de iluminación, los nitratos son los que tienen el uso más amplio y frecuente. El nitrato de bario es lo mejor por que no es higroscópico, pero lo que más se usa es el nitrato de sodio. La ventaja del nitrato de sodio es por que sus productos de combustión mejoran la intensidad de la llama, y si no fuera higroscópico, podría ser el oxidante ideal.⁸⁴⁾

Como se puede ver de la Tabla 4.6, la mayor energía luminosa la tienen los mixtos con nitrato de sodio como oxidante. El nitrato de bario también tiene buenas características luminosas, pero la llama tiene un tono verde. Lo mismo vale para el nitrato de estroncio, con un tono rojo de llama. Por esa razón, el nitrato de estroncio no se usa en los mixtos para iluminación. De todos los oxidantes, los que más se usan son el nitrato de sodio y el nitrato de bario en combinación con nitrato de sodio.

La relación oxidante/combustible debe ser así, para que se obtenga el calor de combustión lo más alto posible, y conforme esto, una iluminación más fuerte. La relación estequiométrica o el exceso del combustible de lo óptimo, es preferible, considerando que el exceso de combustible sea tal que pueda quemarse con el oxí-

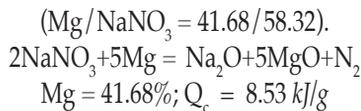
geno del aire. En este caso, contribución del combustible puede acceder hasta el 60% del mixto. Esto vale para el magnesio como combustible, pero los mixtos con aluminio se preparan en relación estequiométrica, porque el aluminio no puede quemarse con el oxígeno en el aire.

Composición (%)	d. (g/cm ³)	V _c (mm/s)	L _o (cd·s/g)
Al-26/Ba(NO ₃) ₂ -74	2.70	3.0	13,800
Al-36/Ba(NO ₃) ₂ -64	2.70	5.0	14,500
Al-45/Ba(NO ₃) ₂ -55	2.60	6.6	10,700
Al-51/Ba(NO ₃) ₂ -49	2.60	5.9	8,600
Mg-30/NaNO ₃ -70	1.90	4.7	9,800
Mg-40/NaNO ₃ -60	1.70	11.0	15,200
Mg-50/NaNO ₃ -50	1.70	14.3	20,000
Mg-40/Ba(NO ₃) ₂ -60	1.94	8.0	13,000
Mg-40/KNO ₃ -60	1.69	8.7	10,600
Mg-40/NH ₄ NO ₃ -60	1.72	1.8	4,600
Al-40/NaNO ₃ -60	2.17	2.6	15,300
Al-40/KNO ₃ -60	2.18	0.8	1,300
Al-40/NH ₄ NO ₃ -60	2.02	1.6	800
Al-40/BaNO ₃ -60	2.7	4.9	15,900

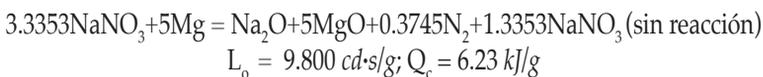
Tabla 4.6. Características luminosas de los mixtos binarios

Las reacciones de combustión de los mixtos binarios en base de Mg/NaNO₃ se pueden representar con las siguientes ecuaciones.

La reacción estequiométrica

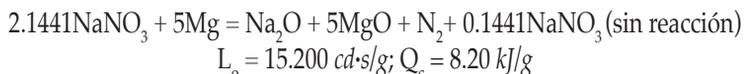


La reacción con 30% de Magnesio.



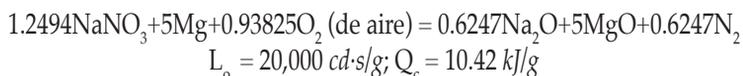
El poder calorífico esta calculando en base a la reacción estequiométrica del magnesio, sin considerar la perdida de calor en la descomposición de parte del nitrato de sodio que no se quema

La reacción con 40% de Magnesio.



Aquí el poder calorífico esta calculando en base a la reacción estequiométrica del magnesio, sin considerar la perdida de calor gastado en la descomposición de parte del nitrato de sodio no quemado. Sin embargo, la relación NaNO_3/Mg esta en este caso, muy cercano a la relación estequiométrica y según esto, el poder calorífico es muy similar al poder calorífico para la mezcla estequiométrica.

La reacción con 50% de Magnesio.



En la Tabla 4.7 se muestran las características luminosas de los mixtos binarios en base de NaNO_3/Mg con distintos contenidos de magnesio (30, 40 y 50%). Se ve que el exceso de magnesio no disminuye las características luminosas de los mixtos, pero el exceso de aluminio lo hace⁸⁴.

Mg/ NaNO_3 (%)	Q_c (kJ/g)	L_o (cd·s/g)	V_c (mm/s)
30 / 70	6.23	9,800	4.7
40 / 60	8.20	15,200	11.0
41.6 / 58.3	8.53	-	-
50 / 50	10.42	20,000	14.3

Tabla 4.7. Resultados comparativos para las mezclas binarias

De las cuatro reacciones mencionadas arriba y en la Tabla 4.7, se puede ver que con un aumento de la contribución de combustible (Mg) en las mezclas binarias, se aumentan los tiempos de combustión y

también la energía luminosa específica, aunque en la última formulación, la contribución del magnesio está sobre la relación estequiométrica.

Además de los ingredientes principales (oxidante y combustible), en los mixtos para iluminación se agregan otros aditivos para mejorar sus características.

Para mejorar las características físicas de los mixtos y para facilitar el prensado, sirven los aditivos para granulación. Los mayores usos lo tienen la goma laca (shellac) y los polímeros en base a poliésteres. La cantidad de aditivos no debería exceder del 15%, porque eso empeora las características luminosas. Para ese propósito, a veces se usa azufre (hasta un 15%), porque facilita el prensado y no disminuye las características luminosas. La composición típica con azufre, tiene nitrato de bario (60%), aluminio en polvo (25%) y azufre (15%) y se quema según la ecuación:



Para mejorar las características luminosas de los mixtos para iluminación, se pueden agregar aditivos luminiscentes, los cuales no deben ser higroscópicos ni volátiles, como la criolita o fluoruro de sodio. Adición de criolita (hasta 8% máximo) puede mejorar luminosidad de mixto.

Para disminuir y regular la velocidad de combustión, a veces se usan algunos óxidos inertes (MgO , Al_2O_3 o carbonato de bario). Pero, la manera más común de regular la velocidad de combustión es cambiando la granulometría de los ingredientes y también mediante el cambio de la densidad de la carga por medio del prensado.

Para proteger el magnesio y el aluminio de la corrosión, en algunos casos, se hace la protección de sus superficies con parafina. La parafina disminuye la velocidad de combustión de los mixtos porque consume oxidante en su combustión, pero también protege los metales del efecto corrosivo de la humedad. Solo un 2% de parafina depositado sobre la superficie del magnesio prolonga la vida útil de los mixtos.

En la Tabla N° 4.8 se muestran algunas formulaciones de mixtos para iluminación⁸⁴.

Ingredientes (%)	Mixto										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Mg	58	45	53	55	8	40	25	5	48	50	35
NaNO ₃	37	45	39	36	-	50	50	-	42	45	30
Poliésteres	5	10	8	9							
RE									5		10
Ba(NO ₃) ₂					67			50			15
KNO ₃								10			
Al					10			21			10
Goma laca									3		
Azufre					8			8			
Criolita					10						
BaF ₂								6			
PVC							25				
RFF										5	
RCa								2			
CM							10				

Tabla N° 4.8. Formulaciones de los mixtos para iluminación

Los mixtos de iluminación para los productos correspondientes no deben tener una energía luminosa específica (L_0) menor de 20,000-25,000 $cd \cdot s/g$.

En los artefactos de iluminación (bengalas, bombas, granadas y otros.), los mixtos se prensan en contenedores metálicos o de cartón. La presión debe ser lo más alta posible, de modo que la densidad del mixto prensado sea muy cercana a la densidad teórica. Esto impide la penetración de la llama dentro del mixto prensado y facilita una combustión superficial y pareja. El mixto se prensa en dos, tres o más incrementos dando una densidad (compactación) pareja del total del mixto. Sobre el mixto de iluminación se prensa el mixto de transferencia (estárter) y el mixto de encendido. En la Tabla N° 4.9 se muestran las formulaciones de los mixtos de encendido y mixtos estárter⁸⁴.

Compo nentes (%)	Mixtos de encendido										Mixtos estándar					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	
Si	20	50	34	25	50											
ZrH ₂	15															
Ba (NO ₃) ₂	60					8					22	20			35	
Poliésteres	5															
Pb ₃ O ₄				25												
Ti		50		25												
Fe ₃ O ₄				25			29									
PbO ₂			33		20											
Cu ₂ O			33													
CuO					30	20										
Zr							50						52		19	
TiO ₂							20									
Goma laca						2						3				
Al								40			18					
Mg									9	22	10	20			40	
BaO ₂								31	91			27			20	
KNO ₃										60	75	17	30	48	28	30
RFF										18	15				12	16
S												8				
PN												35				

Tabla N° 4.9. Formulaciones de los mixtos de encendido y estándar.

Un tipo especial de de mixtos de iluminación son las cuya luz sirve para sacar fotos del terreno durante la noche. Estos mixtos se llaman foto-flash y en la mayoría de los casos se usan en fotografías y en bombas lanzadas desde los aviones. Las más importantes características de los mixtos foto flash son sus tiempos de combustión que debe ser como máximo de 0.2 s y su poder de iluminación que debe ser el máximo posible.

El poder de iluminación de una bomba de iluminación depende de la cantidad de mixto foto flash y su valor de luminosidad, debe estar dentro del rango desde 500,000 hasta algunos miles de millones de candelas. El espectro de luz emitida debe ser muy parecido al espectro de la luz del día. En las formulaciones de foto flash, los

mixtos como combustible usan el magnesio en polvo (muy fino) y una aleación de magnesio/aluminio. Como oxidante se usan el nitrato de bario y el perclorato de potasio. Los cloratos no se usan para foto flash mixtos por que estas formulaciones son muy sensibles. En la tabla N° 4.10 se muestran algunos formulaciones de los mixtos foto flash⁸⁴⁾.

Ingrediente (%)	Formulación				
	I	II	III	IV	V
Magnesio	34				40
Aluminio	26			40	
Mg / Al		60	44.5		
KClO ₄	40	40		30	
Ba(NO ₃) ₂			55.5	30	
Sr(NO ₃) ₂					60

Tabla N° 4.10. Formulaciones de mixtos foto flash

El mixto foto-flash de 50% de nitrato de sodio y 50% de magnesio tiene excelentes características iluminosas, pero el mixto es inestable debido a la alta higroscopicidad del nitrato de sodio. La mezcla de nitrato de estroncio/magnesio (60/40) emite una luz muy intensa de color rojo y permite el uso de material pancromático. La relación oxidante/combustible debe ser estequiométrica para lograr la máxima velocidad de combustión. El mixto se usa suelto, dentro de contenedores de cartón o metálicos. La cantidad del mixto en una bomba es de 15 kg como mínimo dando un poder de iluminación cercana a las 500 millones candelas. Una cantidad de mixto de 40 kg puede entregar hasta 2.500 millones de candelas.

4.6 Mixtos de Señalización

Luz coloreada

Ya hemos visto que la luz blanca (región visible de espectro electromagnético) cuando pasa a través de un prisma, se descompone por un proceso llamado difracción, en seis bandas muy estrechas y destacadas de distintos colores^{86,87)}. Estos colores son el color rojo (627

- 770 nm), naranja (589 - 627 nm), amarillo (566 - 589 nm), verde (495 - 566 nm), azul (436 - 495 nm) y violeta (380 - 436 nm).

La combinación de los seis colores, si son de la misma intensidad, resulta en luz blanca. El ojo humano puede distinguir estos seis colores, pero tres colores, el rojo, verde y azul son clásicamente considerados como los colores primarios porque son fundamentales para la visión humana. En la Figura N° 4.4 se muestra el diagrama de percepción de colores diseñado para el sistema de visión humana (tres colores primarios).

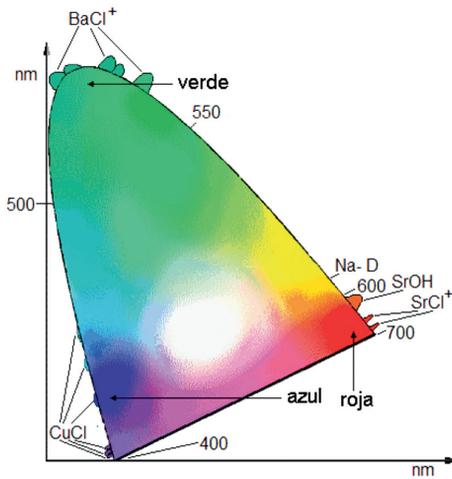


Figura N° 4.4. Diagrama cromático de percepción de los colores

Los colores espectrales puros se encuentran en la curva espectral alrededor de la superficie sombreada. En la diagrama se ven algunas bandas espectrales propias para los colores particulares. En el centro de la superficie sombreada aparece luz blanca obtenida por mezcla de todos los colores visibles.

Existen varios métodos de producción de luz coloreada, pero de nuestro interés es la producción de luz coloreada por combustión de los mixtos pirotécnicos. Estos mixtos se queman produciendo la emisión de luz como el efecto secundario más destacado. El modo de emisión es el mismo que está descrito para la luz blanca, y el rango espectral de emisión depende de la composición del mixto, es decir de la composición de los productos de combustión en la llama. Varios productos de combustión como fuentes de luz coloreada, emiten dentro de distintas regiones del espectro visible, intensificando el color deseable. En la Tabla N° XX se muestran los fuentes químicos (emisores) de la luz coloreada durante del combustión.

Color	Fuente de emisión	Longitud de onda (nm)	Observación
Amarillo	Emisión atómica de sodio, D banda	589	
Anaranjado	CaCl, bandas moleculares	591 – 299	Varias bandas
		603 – 608	Bandas más intensiva
Rojo	SrCl, bandas moleculares	a: 617 – 623	
		b: 627 – 635	
		c: 640 – 646	
	SrOH, bandas moleculares	600 – 613	
Verde	BaCl, bandas moleculares	a: 511 – 515	
		b: 524 – 528	
		d: 530 – 533	
Azul	CuCl, bandas moleculares	403 – 456	Varias bandas intensivas
		460 – 530	Bandas menos intensivas

Tabla N° 4.11. Fuentes de la luz coloreada

Todo estaría bien sí pudiéramos captar la luz de los emisores mencionados en la Tabla N° XX. Sin embargo, las moléculas que emiten, sobre todo SrCl y BaCl, son tan reactivos que no se pueden utilizar directamente en las formulaciones. Es necesario tener una composición pirotécnica diseñada para generar las moléculas mencionadas, para evaporarlas en la llama, y mantenerlas a la temperatura más alta posible, y así obtener la máxima salida de luz. Para obtener buenos

colores (intensos) y casi monocromáticos, se debe lograr una gran cantidad de emisores, en forma gaseosa, presentes en la llama. Los emisores no se utilizan solos; por lo cual, para alcanzar altas temperaturas, se emplean sistemas de oxidante – combustible, y también algunos otros ingredientes.

Con los años, los químicos, aficionados y pirotécnicos han resuelto la mayoría de los problemas de la producción de llamas de colores. Existen excelentes formulaciones para el amarillo, naranja, rojo, azules y verdes. Los problemas existen solo en las formulaciones de algunos tonos de color verde, por que no existen emisores confiables para las longitudes de ondas de 490 – 500 *nm*.

Los dos tipos de emisores mas importantes en la obtención de las luces coloreadas son los emisores atómicos y los emisores moleculares. Los emisores atómicos son elementos químicos como el sodio (emite en amarillo), litio (emite en rojo) y cobre (emite en verde o azul). Los emisores moleculares son moléculas como BaCl (monocloruro de bario, que emite en verde), SrCl (monocloruro de estroncio, que emite en rojo), CaOH (monohidróxido de calcio, que emite en naranja), CaCl (monocloruro de calcio, el cual emite en naranja rojizo) y CuCl (monocloruro de cobre, que emite en azul). La diferencia básica es que los emisores atómicos emiten luz visible como producto de las transiciones de los electrones entre los niveles energéticos atómicos, mientras que los emisores moleculares utilizar las transiciones electrónicas entre los niveles energéticos de los orbitales moleculares.

Los emisores atómicos no requieren la química especial de la llama, ya que los átomos libres absorben y emiten la llama. La mayoría de los emisores molecular requieren la presencia de cloro en la llama, lo que complica bastante el desarrollo de las formulaciones particulares. Hay que tener en cuenta que los emisores moléculas no son estables a baja temperatura, sino que se generan en la llamas. Por último, aunque muchos otros materiales pueden emitir luz en el rango visible, pero algunos son demasiado débiles como emisores o son raros y caros y por lo tanto, no son rentables para su uso.

En la actualidad, el proceso que se desarrolla en la llama comienza con la oxidación pirotécnica de una composición que contiene oxi-

dante, combustible, colorante, donante de cloro (si es necesario) y un aglutinante. Muchas formulaciones existen en la literatura. Algunas composiciones pueden contener aditivos para el control de la corrosión, mientras otras pueden usar compuestos simples para realizar múltiples funciones. Por ejemplo, el uso del clorato de bario $[\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2]$ proporciona un oxidante, un metal colorante de llama y cloro. Muchos combustibles también sirven como aglutinantes.

En un proceso general, como el oxidante se descompone y aporta oxígeno para quemar el combustible, se genera calor que derrite y luego evapora el colorante. El vapor de colorantes, ahora se puede acoplarse con el cloro (si está disponible o sí es necesario) y luego puede ser excitado por la energía térmica de la llama.

Los electrones en la molécula del emisor son promovidos a un estado excitado y luego caen al estado fundamental emitiendo fotones de longitudes de onda específicas en el proceso de descomposición. El emisor puede ser excitado para emitir varias veces, e incluso se puede descomponer e intensificar la llama. Si bien, en principio este proceso es sencillo, hay muchos factores de riesgo, y la producción de algunos de los colores es muy difícil. Composiciones que producen luz roja, amarilla, naranja y el verde claro son relativamente fáciles de preparar. Sin embargo, las formulaciones para obtener azul, azul de agua, morados y algunos verdes son más difíciles.

Los distintos tipos de señalización también tienen importancia en las Fuerzas Armadas. La combustión de mixtos pirotécnicos, acompañada de dos efectos visibles, (el humo o la luz) se usa frecuentemente como medio de señalización.

La producción de humo de distintos colores por combustión, se usa durante el día, como medio de señalización. Durante la noche y durante los periodos de iluminación reducida, se usan mixtos pirotécnicos que por su combustión generan luz de distintos colores. Esta luz se usa en los campos de batalla como una manera de señalización masiva, y también, son empleadas en las condiciones de emergencia como señales de sobrevivencia.

Los medios de señalización con mixtos pirotécnicos generan principalmente luz de cuatro colores, rojo, amarillo, verde y blanco, de-

pendiendo de sus composición química. Los rangos espectrales de estos cuatro colores emitidos deberían ser estrechos (casi monocromáticos), los colores y muy característicos para evitar su confusión.

La intensidad luminosa emitida por los medios de señalización debe ser muy alta de algunos para que se pueda ver desde una distancia de kilómetros. Miles $cd \cdot s/g$.

Los mixtos para señalización son parte de un sistema (pistolas, proyectiles y otros) los cuales sirven para enviar señales con distintos propósitos, especialmente durante la noche, ya que pueden quemarse con distintos colores. El color de la llama depende de la composición del mixto, es decir de la elección de oxidantes y combustibles.

La fuerza de iluminación debe ser tal que la señal sea visible, durante la noche, a una distancia de al menos 10 km . Por lo tanto, la energía luminosa específica debe ser 3,000-8,000 $cd \cdot s/g$. En la Tabla 4.12 se muestran algunos compuestos y el color de llama correspondiente.

La velocidad de combustión de los mixtos para señalización debe ser de 2-6 mm/s y el tiempo de combustión del mixto prensado de 2-60 s , dependiendo del artículo de señalización.

En la formulación de los mixtos para señalización, se debe dar atención a su composición y elegir los ingredientes de modo que, durante la combustión, pueden producir una llama muy saturada con su correspondiente color. Lo más óptimo sería una composición cuya llama emita luz dentro de un rango determinado del espectro, es decir, que la emisión de la luz sea monocromática. En este caso la saturación de la llama con un color determinado sería del 100%. Pero, en la práctica, esto no se puede obtener, porque, durante combustión, las llamas emiten normalmente en varias regiones del espectro.

Muy buenos resultados en la intensidad del color tienen los mixtos cuya llama tiene una saturación mayor al 70% con el color correspondiente. Si la llama no está suficientemente saturada con color, la "visibilidad" de este, disminuirá proporcionalmente con la distancia al observador. Esto es especialmente válido para los mixtos de color

amarillo y verde, los que, a menudo, tienen una tendencia hacia el color blanco.

Color	Compuestos
Rojo	Sales de Estroncio, sales de Litio Carbonato de Litio, Li_2CO_3 = rojo Carbonato de Estroncio, SrCO_3 = rojo claro
Anaranjado	Sales de Calcio Cloruro de Calcio, CaCl_2 Sulfato de Calcio, $\text{CaSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, donde $x = 0,2,3,5$
Dorado	Incandescente de hierro (con carbón), negro de humo
Amarillo	Compuestos de Sodio Nitrato de Sodio, NaNO_3 Criolita, Na_3AlF_6
Blanco	Magnesio o Aluminio Oxido de Bario, BaO
Verde	Compuestos de Bario + portador de cloro Cloruro de Bario BaCl^+ = verde claro
Azul	Compuesto de Cobre + portador de cloro Acetoarsenito de Cobre, $\text{Cu}_3\text{As}_2\text{O}_3\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ Cloruro de Cobre(I), CuCl = azul
Púrpura	Mezcla de Estroncio (rojo) y Cobre (azul) compuestos
Plata	Aluminio quemado, Titanio o Magnesio en polvo o plaquitas

Tabla 4.12. Color de combustión de distintos ingredientes

Durante la combustión de los mixtos para señalización, la emisión de calor no es tan importante, sino que la emisión luminosa causada por los productos gaseosos en proceso de combustión. Los mixtos para señalización, al revés de los mixtos para iluminación, entre los productos de combustión, lo menos posible de partículas sólidas y no volátiles, porque los átomos y moléculas en fase gaseosa emiten energía luminosa en un rango más estrecho del espectro. Las composiciones en base a nitrato de bario o nitrato de estroncio dan, durante combustión, los óxidos (óxido de bario y óxido de estroncio) los cuales colorean solo parcialmente la llama, porque dichos óxidos tienen un punto de fusión alto, que hace, que en los productos de combustión existan bastantes partículas sólidas y líquidas. Por ese motivo en la formulación de los mixtos para señalización con esos oxidantes, se deben agregar compuestos de cloro (PVC, hexaclorobenceno, clorocaucho o otros), los cuales en su proceso de combinación, liberan cloro y transforman los óxidos en cloruros (BaCl_2 o SrCl_2), los cuales

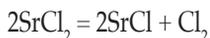
en temperaturas de hasta 1000 °C pasan a la fase gaseosa, y colorean la llama con un color intenso (verde o rojo)⁸⁴.

La temperatura de 1500 °C es un límite inferior bajo el que la mayoría (mejor decir todos) de los productos de combustión deben tener una forma gaseosa. Además de este límite, los mixtos para señalización deben tener un calor de combustión a lo mínimo de 3.35 kJ/g, para que se obtenga la temperatura y el calor suficiente para evaporar todos los productos de la combustión.

4.6.1 Mixtos de Señalización de Color Rojo

La luz roja de la llama de combustión de los mixtos de señalización se genera exclusivamente por la combustión de los compuestos de estroncio, como son el nitrato de estroncio, el oxalato de estroncio, el sulfato de estroncio y el peróxido de estroncio. Se debe tener en cuenta que los productos de descomposición que se forman durante la combustión, deben tener sus puntos de fusión lo más bajo posible, para que puedan evaporarse fácilmente⁸⁴.

Los mixtos para señalización que en su composición tienen solamente nitrato de estroncio y combustible, se queman con un pálido color rojo y con un color de baja intensidad. La razón para esto es porque el nitrato de estroncio se descompone durante la combustión formando óxido de estroncio (SrO), que tiene un punto de sublimación muy alto (2500 °C). Bajo esas circunstancias de combustión, en la llama no se puede lograr la concentración de vapores de estroncio requerida para obtener un color rojo intenso. Para evitarlo, en el mixto para señalización con nitrato de estroncio se debe agregar clorato de potasio u otro compuesto combustible con cloro, de modo que, durante la combustión, aparezca cloruro de estroncio (SrCl₂) dando un rango de emisión muy estrecho (6,300-6,800 Å). Durante la combustión a alta temperatura el cloruro de estroncio se descompone según la siguiente relación:



El monocloruro de estroncio produce el requerido color rojo, por que se descompone muy fácilmente, debido a su bajo punto de fusión (870 °C) y de ebullición (1250 °C).

El clorato de estroncio, $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$, tiene el mismo rango de emisión como cloruro de estroncio, pero es higroscópico y sensible al roce e impacto y por ello no se usa masivamente. El cloruro de estroncio también es higroscópico. El fluoruro de estroncio se descompone de la misma manera que el cloruro de estroncio, dando monofluoruro de estroncio, pero con un rango más amplio (5,600-6,700 Å), y por lo tanto no es bueno para su aplicación en los mixtos para señalización de color rojo.

En la Tabla 4.13 se muestran algunas formulaciones para mixtos de señalización de color rojo. Se ve que el magnesio se usa como combustible en la mayoría de las formulaciones. Como oxidante el mayor uso lo tiene el nitrato de estroncio solo o en combinación con clorato de potasio que es donante de cloro⁸⁴).

Ingredientes	Composiciones (%)									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
KClO_3	60	60						65		13
$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$			30	57	52	57			55	50
RFF	15	15	5					10		
SrC_2O_4		25						20		
Mg			40	23	20	21	20		30	17
HCB			5							
KClO_4			20							
PVC				20	15	18				
Monoestireno					13					
Cera montana						4		5		
Laca de goma							10		15	
SrO_2							70			
SrCO_3	25									
Clorocaucho										20

Tabla 4.13. Composiciones de mixtos de color rojo

En la formulación de los mixtos para señalización de color rojo, se debe dar atención a que el mixto tenga un balance de oxígeno negativo para evitar la oxidación del cloruro de estroncio en óxido de estroncio que tiene un efecto negativo en el color rojo de la llama. La presencia de cloro libre es preferible, porque favorece la formación de cloruro de estroncio. El exceso de cloro libre se puede lograr con algunos compuestos orgánicos de cloro, los cuales sirven como agen-

te granulador. El porcentaje de cloro del agente granulador debe ser como mínimo de un 50%. Habitualmente se usan clorocaucho, PVC y hexaclorbenzeno.

4.6.2 Mixtos de Señalización de Color Amarillo

Para obtener una llama de color amarillo durante la combustión de los mixtos para señalización, sirven exclusivamente las sales de sodio. A las temperaturas de combustión, las sales de sodio se disocian, dando vapores de sodio, los cuales emiten dentro de la región amarilla del espectro. La emisión atómica de los vapores de sodio está en un rango estrecho del espectro (5,890-5,896 Å), dando a la llama un color amarillo específico.

Ingredientes	Composiciones (%)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
KClO ₃	60.0				60.0	60.0		
KNO ₃		41.5					28.0	
KClO ₄				50.0				50.0
NaNO ₃			55.5					
Na ₂ C ₂ O ₄	25.0	20.0		13.0	25.0		28.0	17.0
HCB				2.0				9.0
Na resinato				10.0				
Na ₃ AlF ₆		8.5				25.0		
Laca de goma					15.0		2.5	
RFF	15.0					15.0		
Asfalto								12.0
Mg		15.0	17	25.0			41.4	9.0
PVC		6.0	25.5					
Cera de montana		4.0						

Tabla 4.14. Composiciones de mixtos de color amarillo

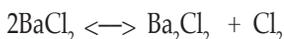
El nitrato de sodio, el nitrito de sodio y el sulfato de sodio no tienen una aplicación muy amplia por que son higroscópicos, aunque pueden servir como oxidantes. Los que más se usan son el oxalato de sodio, el fluoruro de sodio, la criolita y el silicofluoruro de sodio como donantes de sodio, y el clorato de potasio, el perclorato de potasio y

el nitrato de potasio como oxidantes. La presencia del potasio en la llama no influye mucho en la intensidad de color amarillo porque la emisión de potasio es mucho menos intensiva y por lo tanto, el potasio no disminuye la saturación de la llama con el color amarillo.

De los combustibles, el magnesio es el que se usa mayoritariamente, aunque existen algunas formulaciones con combustibles orgánicos. El uso de los combustibles orgánicos tiene la desventaja de su bajo poder calorífico (y consecuentemente su baja intensidad de llama) si se compara con las formulaciones con combustibles metálicos. En la Tabla 4.14 se muestran algunas formulaciones de color de llama amarillo⁸⁴.

4.6.3 Mixtos de Señalización de Color Verde

Para obtener una llama de color verde, se usan compuestos, es decir sales de bario. Pero, no todas las sales de bario son buenas para obtener el espectro de color verde intenso. El óxido de bario (BaO) tiene un punto de fusión alto (1983 °C), evapora difícilmente, y entrega a la llama de color verde una tonalidad amarilla. El mismo comportamiento posee el nitrato de bario. De todas las sales de bario, el cloruro de bario es lo mejor, por que su llama emite dentro de un rango estrecho del espectro (4937-5046 Å). El cloruro de bario (BaCl₂), tiene su punto de fusión bajo (957 °C) así que experimenta fácilmente una disociación dando el monocloruro de bario y cloro.



La emisión de cloruro de bario durante la combustión está dentro de un rango muy estrecho de la parte verde del espectro, y su presencia es inevitable en la formulación de los mixtos para señalización con color verde. El cloruro de bario es muy higroscópico, y por lo tanto no participa en los mixtos como compuesto inicial. Por lo tanto la formulación del mixto debe considerar que el cloruro de bario se forme durante el proceso de combustión, teniendo la precaución de que el mixto no sea rico con oxígeno, ya que en ese caso, el cloruro de bario se puede oxidar en óxido de bario y con ello, deteriorar la intensidad de color verde.

El clorato de bario [$Ba(ClO_3)_2$] tiene su emisión dentro del mismo rango que el cloruro de bario, y además es oxidante, pero su uso está limitado porque los mixtos en base a cloratos son sensibles al roce y pueden iniciarse. Si se debe usar, se deberían flegmatizar y así dejarlos menos sensibles.

Para asegurar que la mayoría de las sales de bario se van a transformar en cloruro de bario durante la combustión, los mixtos para señalización deben contener compuestos de cloro. Como donantes de cloro se usan compuestos orgánicos con alto contenido de cloro como son el PVC, el hexaclorobenceno y el clorocaucho, un uso menor tiene el cloruro de mercurio (Hg_2Cl_2), y algunos cloratos y percloratos. En la Tabla 4.15 se muestran las formulaciones de los mixtos de color verde⁸⁴).

Ingredientes	Composición (%)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
	Color de llama										
	V	V	V	V	V	V	V	V	V	B	B
$Ba(ClO_3)_2$	89	85						64			
$Ba(NO_3)_2$			45	40	59	16	56		57	56	59
$KClO_4$			16			25					
$KClO_3$								18			
KNO_3										11	21
Mg			26	28	19	48	16		20		11
Al										19	
Cera montana							7			19	6
PVC					22		21				3
CaF_2										6	
S										8	
Clorocaucho									33		
HCB			7	30		6					
Asfalto			6			5					
Laca de goma		15						18			
RFF	11			2							

V=verde; B=blanco.

Tabla 4.15. Composiciones de mixtos de color verde y blanco

De los oxidantes, el mejor resultado para potenciar la intensidad del color de llama lo tienen los cloratos. El nitrato de bario como oxidante, mejora la sensibilidad de los mixtos a los efectos mecánicos, pero deteriora parcialmente el color de la llama, al formarse óxido de bario.

De los combustibles, el de mayor uso es el magnesio en polvo, pero también existen algunas formulaciones donde se usan los combustibles orgánicos como la goma laca y la resina fenolformaldehído.

4.6.4 Mixtos de Señalización de Color Blanco Y Azul

La formulación de los mixtos de señalización de color blanco representa una dificultad especial. El color blanco se puede lograr usando dos oxidantes, el nitrato de bario y el nitrato de potasio. El nitrato de bario da a la llama un tono verde, y el nitrato de potasio un tono anaranjado pálido. Ambos oxidantes en conjunto dan un color blanco tibio. Es muy difícil obtener un color blanco puro. El color de llama, durante la combustión, depende en su mayor parte, de la relación mutua entre los dos oxidantes. Si el mixto no está muy bien homogeneizado, uno de los oxidantes puede superar al otro y la llama posee entonces un color verde pálido o uno anaranjado pálido. Agregando una mayor cantidad de magnesio o aluminio, la intensidad del color blanco va a aumentar. Se deben evitar aglutinantes que puedan colorear la llama. En la Tabla 4.15 están dadas dos formulaciones para obtener llamas de color blanco.

El color de llama azul se puede obtener usando compuestos de cobre, en primer lugar cloruro de cobre (Cu_2Cl_2), el cual evapora fácilmente y de ese modo sus vapores emiten el color azul. Estos tipos de mixtos para señalización se usan muy raramente por lo que es bastante difícil obtener un color azul intenso⁸⁴).

4.7 Mixtos Trazadores

Los mixtos trazadores se usan para marcar (observar) la trayectoria de los proyectiles (balas) durante el día y la noche y así, se puedan hacer correcciones a la trayectoria del fuego (disparo). En las municiones de distintas armas, los mixtos trazadores se prensan directamente dentro de las balas o en dispositivos especiales que se incorporan en las municiones. La iniciación se hace, en la mayoría de los

casos, por combustión de la carga propulsora, pero en algunos tipos de municiones se usa la iniciación eléctrica. Actualmente la mayoría de las municiones esta cargada con trazadores. En algunos tipos de municiones, el trazador tiene el rol de destrucción del proyectil después del quemado del trazador.

Los mixtos trazadores, durante la combustión, pueden generar o humo o luz (de distintos colores) como efecto visible. Los mixtos con efecto luminoso se usan mayormente. Con respecto al color de luz, el color rojo es el que tiene un uso más amplio. En la tabla N° 4.16 se muestran las formulaciones de los mixtos trazadores⁸⁴⁾.

Como todos los mixtos pirotécnicos, los mixtos trazadores son compuestos de oxidantes, combustibles, agentes granuladores, y además, de otros aditivos.

Ingredientes (%)	Color de llama													
	Rojo								Amarillo			Blanco		V
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
HCB								6	4	7				
Sr(NO ₃) ₂	62	66	42	57		1	15	34	18	56		32		
SrO ₂		4	17	6				53						
Na ₂ CO ₃				8	8	1								
Ba(NO ₃) ₂					57	61								60
KClO ₄								29	29		50	31		
Na ₂ C ₂ O ₄											15	15		
BaO ₂											19		31	
Mg	22	22	28	19	19	32	22	29	46	19	49	35		34
Al/Mg	2	2									37			
Asfalto								2	3	9	5			
RFF	6	6	10	10	16	5	10							6
CaR													2	
PVC	8									7				
FeL			3											

FeL = lactato de fierro; V = verde

Tabla N° 4.16. Formulaciones de los mixtos trazadores

Como combustible el que más se usa es el magnesio porque es más fácil de iniciar. Los trazadores con aluminio como combustible se

usan muy poco por que el aluminio es más difícil de iniciar. Como oxidantes se usan sales de metales para obtener distintos colores. Para el color rojo, se usa el nitrato de estroncio y el peróxido de estroncio y un poco de oxalato de estroncio. Como aglutinantes se usan resinas orgánicas y plásticas. Además de estos ingredientes en las formulaciones de trazadores se usan componentes para intensificar el color de la llama como por ejemplo los compuestos de cloro.

Las formulaciones 1, 2 y 3 se usan en las municiones para fusiles y ametralladores. Las formulaciones 1 y 2 contienen 2% de aleación Al/Mg además del combustible principal (Mg). La aleación tiene por rol disminuir un poco la velocidad de la combustión. En la formulación 3 se incluye lactato de hierro, que facilita una combustión pareja y homogénea e impide el “sofocamiento” de la combustión.

Para que tengan una visibilidad muy alta, los mixtos trazadores deben cumplir con lo siguiente:

- Durante la combustión deben generar una alta energía iluminosa.
- Que se puedan prensar con altas presiones (3000-10000 kp/cm^2)
- Que se inicien fácilmente
- Que, durante la combustión, dejen el máximo posible de residuos sólidos de combustión en las municiones y así no influyan mucho en la trayectoria de los proyectiles.

Los parámetros principales para el control de los trazadores son la intensidad de la luz emitida y también la velocidad (tiempo) de combustión. En los ensayos estáticos (en mesa de prueba) los resultados obtenidos son diferentes a los obtenidos bajo condiciones reales (durante el vuelo de proyectil).

La intensidad de la luz bajo condiciones reales es un poco más alta y la velocidad de combustión es hasta un 50% más rápida. Por lo tanto, para las pruebas estáticas se debe asegurar que la rotación de los proyectiles sea con una velocidad de rotación parecida a la del vuelo real. Aunque en los ensayos estáticos con la rotación del proyectil, los resultados obtenidos son muy parecidos a los del vuelo real, la última calificación de los trazadores se puede obtener en condiciones reales, es decir durante el vuelo de los proyectiles.

Los mixtos trazadores se pueden prensar directamente dentro de una cavidad en el proyectil especialmente diseñada para ese propósito, o dentro de contenedores metálicos los que se insertan en el proyectil. El mixto se prensa en varias etapas o incrementos, considerando que al final se prensa el mixto para transferencia (estárter) y el de encendido. El prensado de los mixtos trazadores se realiza a muy alta presión para obtener una densidad (del mixto prensado) cercana a la densidad teórica, de lo contrario, este se puede desgranar o deflagrar en el cañón del arma.

Los mixtos de transferencia se preparan mezclando el mixto trazador con el mixto para encendido. En la Tabla N° 4.17 se muestran las formulaciones para mixtos de encendido para los trazadores⁸⁴⁾.

Ingredientes (%)	Mixtos para encendido								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Mg	13				9	16	20	15	14
BaO ₂	80	81	53	81	81	64	80	80	50
Na ₂ C ₂ O ₄	4	3							
RFF	3	6	10	4	4	4		5	10
CaSi ₂		9		9					
BaSO ₄			22						
SrC ₂ O ₄			8	3	3				
KNO ₃			7						
SrO ₂				3	3	6			
Pb ₃ O ₄						10			
Ba(NO ₃) ₂									22
RCa									4
Combustión	ML	OS	OS	OS	ML	L	L	L	L

ML = medio lúcida; OS = oscura; L = lúcida (clara)

Tabla N° 4.17. Formulaciones de mixtos para el encendido de los trazadores

En la Tabla N° 4.16 se puede ver que el peróxido de bario es el oxidante principal en las mayorías de formulación. También se ve que existen tres tipos de combustión (última fila) de los mixtos para encendido; oscura, medio lúcida y lúcida. La selección de que tipo de mixto para encendido va a usarse, depende del tipo de arma usada. Los mixtos oscuros se queman con incandescencia (sin llama) y el mixto trazador empieza lucir (emitir luz visible) después de 30 – 100

m de la salida de los cañones y así impedir la detección e identificación de la posición del arma.

4.8 Mixtos Incendiarios

Los mixtos incendiarios son mixtos pirotécnicos que sirven para encender y propagar la combustión a materiales susceptibles de reaccionar en el vecindario. Las más importantes características de estos mixtos son:

- El encendido de los mixtos debe ser fácil.
- El calor liberado debe ser alto.
- El efecto de los mixtos ya encendidos debe ser propagable a grandes superficies.
- Deben ser estables en las condiciones de transporte y almacenamiento.

Los mixtos incendiarios se pueden dividir en dos tipos generales; los mixtos con oxígeno y los mixtos sin oxígeno⁸⁴.

Mixtos incendiarios con oxidantes

Los mixtos incendiarios con oxidantes son mezclas de oxidante con combustible y algunos aditivos. A este tipo de mixto pertenecen las termitas, una mezcla de combustible (metales en polvo, Al, Mg, Ca, Si, Ti) y óxidos metálicos (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 , MnO_2 , CuO). La termita más común es la compuesta de aluminio en polvo con óxido de hierro y su combustión se puede presentar según la ecuación siguiente:



Esta termita contiene un 25% de aluminio y un 75% de óxido de hierro. La temperatura de combustión está alrededor de 2500 °C y el mixto se quema sin llama por que no existen productos de combustión gaseosos. Debido a su alta temperatura de combustión, el mixto deja, durante la combustión un residuo líquido que aumenta el efecto de incendio en el vecindario.

Para facilitar el prensado se puede agregar hasta un 2 – 5% de aglutinante (goma laca, resina fenolformaldehído u otro).

En la Tabla N° 4.18 se ve que las termitas en base de aluminio y magnesio tienen los poderes caloríficos más altos, pero el uso del magnesio tiene la desventaja de que su óxido tiene una alta temperatura de fusión (2800 °C) y por ello el residuo de combustión no es totalmente líquido.

La iniciación de las termitas se realiza con la ayuda de mixtos de iniciación especiales. Las mezclas de aluminio (40%), óxido de hierro (29%) y dióxido de bario (31%) o de dióxido de bario (85%), magnesio (9%) y resina fenolformaldehído (6%) se usan a menudo para la iniciación de las termitas. Además, los mixtos para encendido mostrados en la Tabla N° 4.17 se pueden usar para este propósito. En la Tabla N° 4.18 se muestran algunas formulaciones y características de las termitas⁸⁴).

Combustible (%)	Oxidante (%)	TFOO (°C)	Q _c (kJ/g)
Al (25)	Fe ₃ O ₃ (75)	2050	3.89
Al (24)	Fe ₃ O ₃ (76)	2050	3.56
Al (26)	Cr ₂ O ₃ (74)	2050	2.51
Al (29)	MnO ₂ (71)	2050	4.69
Al (19)	CuO (81)	2050	3.94
Mg (31)	Fe ₃ O ₃ (69)	2800	4.40
Si (21)	Fe ₃ O ₃ (79)	1725	2.43
Ti (31)	Fe ₃ O ₃ (69)	1825	2.39

TFOO = temperatura de fusión de óxido obtenido

Tabla N° 4.18. Formulaciones de termitas

Una desventaja de las termitas es que su combustión procede sin llama, y de acuerdo a esto, su diámetro de efectos es menor. Para superar esta desventaja, a las termitas se le agregan oxidantes (nitrato de potasio, dióxido de bario o nitrato de bario) y en ese caso, las termitas se queman con llama y su efecto incendiario es mayor. Este tipo de mezclas incendiarias se usan en los municiones de artillería. En las municiones de artillería 76 mm se usa una termita de la siguiente composición:

- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$: 44%
- KNO_3 : 6%
- Mg : 12%
- Fe_2O_3 : 21%
- Al : 13%
- RFF : 4%

En las bombas aéreas inflamables a menudo se usa como mezcla incendiaria la siguiente mezcla; aluminio (24%), óxido de hierro (50%) y nitrato de bario (26%). Como mezclas incendiarias para municiones de fusiles y antiaéreas se usan; nitrato de bario (50%) y Al/Mg (50%) y también Al/Mg (45%), Fe_2O_3 (14%) y BaO_2 (41%).

En las municiones de fusiles, estos mixtos se cargan en la cabeza de las balas y se inician por la fricción durante el impacto o golpe de las balas contra superficies duras. En las municiones antiaéreas, las mezclas incendiarias se inician por y/o con explosivos o con fulminantes. El tiempo de combustión es algunos cientos de milisegundos, es decir las mezclas son explosivas.

Mixtos incendiarios sin oxidantes

Los mixtos incendiarios sin oxígeno se queman con el oxígeno del aire. A este tipo de mixto pertenecen algunos combustibles líquidos como son el petróleo y sus derivados. La gasolina, un derivado de petróleo, tiene un calor de combustión muy alto (46 kJ/g) y desde ese punto de vista es muy favorable como medio incendiario. Para la combustión completa (hasta CO_2 y H_2O) de 1 kg de gasolina se necesitan 3.5 kg del oxígeno que corresponden a 12 m² del aire. Por lo tanto, la combustión de una gran cantidad de gasolina, no va a ser completa y será acompañada con una gran cantidad de humo negro (carbón), disminuyendo con ello la temperatura de llama y también el calor liberado. Además, la gasolina y los combustibles comunes son “muy líquidos”, por lo que se filtran fácilmente en las superficies aplicadas y también son absorbidos por la arena y otros tipos de suelos porosos, disminuyendo significativamente el efecto de incendiario. Para ser usados como mixtos incendiarios, la gasolina y otros derivados de petróleo se deben hacer más densos (menos líquidos), es decir se deben gelatinizar. El proceso de gelatinización se realiza agregando algunas resinas naturales y sintéticas, o algunos jabones (sales de metales y ácidos grasos).

Un ejemplo es NAPALM, una mezcla de NAfta y ácido PALMítico. Las sales de sodio y aluminio de ácidos grasos (especialmente ácido palmítico) fueron los primeros jabones usados para el espesamiento del petróleo y sus derivados. Las mejores características del NAPALM son obtenidas usando 10 – 16% de jabón de aluminio, obtenido de la mezcla de ácidos grasos (palmítico, esteárico, nafténicos). El ácido palmítico y el ácido esteárico son constituyentes de la grasa animal y vegetal, además son muy baratos. El ácido nafténico es constituyente del petróleo, y su sal de plomo es uno de lo más eficientes medios de espesamiento.

La temperatura de combustión de NAPALM es igual a la temperatura del combustible usado, para la benzina alcanza 800 – 1400 °C. El aumento de la temperatura de combustión se puede lograr por adición de oxidantes (el clorato de potasio, peróxido de bario, dióxido de plomo y otros) y los combustibles (el magnesio, aluminio, electrón, sodio y otros). El sodio y el fósforo blanco se usan con NAPALM para facilitar el encendido o para dificultar la extinción del incendio⁸⁴.

4.9 Mixtos de Retardo

Los mixtos de retardo son mixtos pirotécnicos los cuales se usan para la retardar el impulso de la combustión en una forma muy bien definida y controlada. Son partes del sistema de retardación química que se utiliza mucho en trenes de iniciación. En la Figura 2.10 se muestra el tren de iniciación. Todos los segmentos del tren, excepto el segmento de retardación, están compuestos de explosivos y el impulso “pasa” a través de ellos (multiplicándose al mismo tiempo) muy rápido. En caso de que el tren de iniciación no contenga el segmento de retardación, su función dura muy poco (algunos milisegundos) y este tipo de tren de iniciación es conocido como instantáneo.

A veces, por varias razones, es necesario lograr una retardación del impulso durante su “trayectoria” a lo largo de tren de iniciación. Para este propósito sirven los segmentos o elementos de retardación. Hay varios tipos de elementos de retardación (mecánicos, electrónicos, químicos) que se usan en los distintos sistemas de iniciación. El sistema de retardación químico se usa mayoritariamente en los detonadores y está compuesto por un elemento de retardo hecho de

plomo o de aluminio (unicore o multicore) con un mixto retardado muy compactado. En la Figura N° 4.5 se muestra el elemento de retardo. Este tipo de elemento de retardo se fabrica por trefilación de un tubo de plomo o de aluminio llenados con mixto de retardo. Los elementos unicore también se pueden fabricar por presión de mixto dentro de un tubo. El mixto utilizado en los elementos de retardo debe tener una velocidad de quemado muy bien definida y controlada y debe quemarse sin liberación de productos gaseosos.

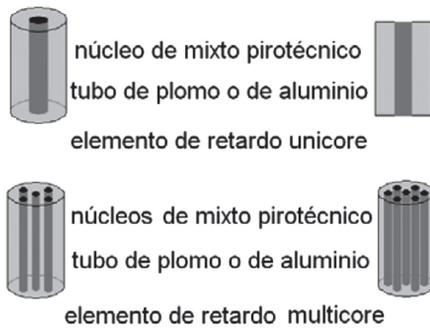


Figura N° 4.5. Elemento de retardo químico

El propósito de los mixtos de retardo es asegurar la existencia de un tiempo entre la iniciación y la entrega del impulso al siguiente elemento del tren de iniciación. El mixto recibe un estímulo y empieza quemarse. Su combustión dura cierto tiempo, lo que depende de la composición, cantidad y forma física del mixto. Al terminar la combustión, el mixto entrega la energía (en la mayoría de los caso como calor) al siguiente elemento de tren de iniciación. El mixto se puede usar en forma suelta, pero también prensado en forma de una columna de distintas longitudes y diámetros, lo que proporciona un tiempo de combustión más confiable y reproducible. El tiempo de combustión puede ser muy rápido (mm/ms) o lento (mm/s).

La pólvora negra fue el primer mixto usado para obtener una retardación en los trenes de iniciación. Sin embargo, la pólvora negra tiene casi un 50% de sus productos de combustión gaseosos, y su tiempo de combustión depende mucho de la presión de combustión. Para superar esta desventaja se desarrollaron los mixtos de retardo conocidos como mixtos "sin gases". Estos mixtos, al combustionarse, generan calor y sus productos de combustión líquidos o sólidos, y su

combustión no depende de la presión. En la Tabla N° 4.19 se muestran algunas formulaciones de mixtos de retardo sin gases.

Ingredientes	Formulación (%)				
	1	2	3	4	5
Pb ₃ O ₄	85				
Si	15				
NC	1.5				
BaCrO ₄		90	40	30	80
B		10			
KClO ₄			10		3
W			50		
PbCrO ₄				37	
Mn				33	
Zr/Ni (1:1)					17
Vc. (cm/s)	1.7	5.1	-	0.30	0.16
GL (mL/g)	10.6	3.1	4.3	18.3	0.7

GL = gases liberados

Tabla N° 4.19. Mixtos de retardo sin gases

En la formulación de los mixtos de retardo “sin gases” se debe dar atención a lo siguiente.

- Los mixtos deben ser estables durante su fabricación y almacenamiento. La compatibilidad entre los ingredientes debe ser máxima, es decir los ingredientes de los mixtos no deben reaccionar a temperaturas normales. Evitar el uso de los materiales higroscópicos.
- Los mixtos deben ser sensibles (se deben iniciar) a estímulos moderados.
- El tiempo de combustión no debe ser afectado por los cambios de temperatura y de la presión.
- El cambio en los tiempos de combustión como resultado de pequeños cambios de los porcentajes de los ingredientes debe ser mínimo.

- El tiempo de combustión debe ser reproducible entre varios lotes de fabricación.

Para la formulación de los mixtos de retardo "sin gases" se usan combinaciones de óxidos o cromatos de metales y un combustible elemental. Los combustibles pueden ser metales en polvo, o no metales calóricos tales como silicio o boro. Los aglutinantes y otros aditivos orgánicos (como la nitrocelulosa) se deben omitir en las formulaciones de los mixtos "sin gases", por que generan una pequeña cantidad de gases, y los mixtos así obtenidos son conocidos como mixtos de "gases bajos".

Para tiempos de combustión cortos o lo mismo que un quemado rápido, se debe usar un combustible metálico con un calor de combustión alto, y un oxidante con baja temperatura de descomposición y con un calor de descomposición endotérmico o exotérmico.

Para tiempos de combustión largos o lo mismo que un quemado lento, se deben usar metales, con un calor de combustión bajo, y oxidantes de alta temperatura de descomposición y con calores de descomposición endotérmicos. Conforme a esto, el cromato de plomo (con punto de fusión de 844 °C) va a dar mixtos más rápidos que el cromato de bario (con punto de fusión de 1400 °C) y el peróxido de bario (el punto de fusión 450 °C), también va a dar mixtos más rápidos que el óxido de hierro (con punto de fusión 1565 °C). Al lado, el boro y el aluminio (con calores de combustión de 58.02 y 31.05 *kJ/mol*) van a dar mixtos más rápidos que el tungsteno y el hierro (con calores de combustión 4.60 y 7.53 *kJ/mol*. En la Tabla N° 4.20 se muestran algunas formulaciones "sin gases" con las reacciones químicas ocurridas durante la combustión¹⁸).

El tiempo de combustión de los mixtos de retardo se puede cambiar cambiando la relación del oxidante con el combustible. Los más rápidos mixtos se logran con una relación cercana a la estequiométrica, donde ningún ingrediente está presente en un gran exceso. Un pequeño exceso del combustible (metálico) aumenta el tiempo de combustión, probablemente por un aumento de la conductividad térmica de los mixtos. La propagación de la combustión es mejor en

presencia de un exceso de metal porque estos mixtos no generan los gases calientes, y lo que también puede ayudar a la propagación de la combustión. La consolidación de los mixtos por presión también aumenta el tiempo de combustión. El aumento de la presión en los mixtos incrementa su densidad, con lo cual las partículas están más cerca entre si, lo que a su vez mejora la conductividad térmica.

Reacciones de descomposición química	T _c (K)	DH _{des} (kJ)	P (mBar)
PbO+Zr=ZrO ₂ +2Pb(g)	2400	274	12.17
PbO ₂ +Zr=[0.15(g)+0.85(l)]ZrO ₂ +Pb(g)	4600	445	20.97
Pb ₃ O ₄ +2Zr=ZrO ₂ (l)+3Pb(g)	3700	719	16.06
PbO ₂ +Si=[0.77(l)+0.23(g)]SiO ₂ +Pb(g)	3250	284	17.51
Pb ₃ O ₄ +2Si=2SiO ₂ (l)+3 Pb(g)	2200	1071	10.32
2BaO ₂ +Zr=[1.55(l)+0.45(g)]BaO+ZrO ₂ (l)	3350	631	2.068
2BaO ₂ +Si=[0.93(l)+0.07(g)]SiO ₂ +2BaO(l)	3200	747	0.322
9BaO ₂ +Sb ₂ S ₃ =Sb ₂ O ₃ (l)+9BaO(s)+SO ₂ (g)	1120	698	0.933
3KClO ₄ +8Al=2Al ₂ O ₃ +3KCl	4300	3286	10.56
KClO ₄ +2Zr=[0.7(l)+1.3(g)]ZrO ₂ +KCl(g)	4600	1010	14.34
3KClO ₄ +4W=[0.7(l)+3.3(g)]WO ₃ +KCl(g)	2100	1221	6.98
PbCrO ₄ +1.25Zr=Pb(g)+1.25ZrO ₂ (l)+[0.4(l)+0.1(g)]Cr ₂ O ₃	3300	582	6.23
6PbCrO ₄ +10B=6Pb(g)+3Cr ₂ O ₃ (s)+[4.4(l)+0.6(g)]B ₂ O ₃	2400	2641	5.17
BaCrO ₄ +0.75Zr=BaO(l)+0.75ZrO ₂ (s)+0.5Cr ₂ O ₃ (s)	2550	439	0.473
2BaCrO ₄ +2B=B ₂ O ₃ (l)+2BaO(s)+Cr ₂ O ₃ (s)	1700	573.4	2·10 ⁻⁴
6KMnO ₄ +10Sb=5Sb ₂ O ₃ +3K ₂ O+6MnO	1400	1505	0.047
Pb(IO ₃) ₂ +3Zr=[1.74(l)+1.26(g)]ZrO ₂ +Pb(g)+2I(g)	4600	1243	20.72
Pb(IO ₃) ₂ +3Si=[1.36(l)+1.64(g)]SiO ₂ +Pb(g)+2I(g)	3250	746	17.43
1.5Pb(IO ₃) ₂ +Sb ₂ S ₃ =Sb ₂ O ₃ (l)+1.5Pb(g)+1.5I ₂ (g)+3SO ₂ (g)	1550	5067	3.42

P = presión de los gases liberados; s = sólido; l = líquido; g = gaseoso

Tabla 4.20. Descomposición química de los mixtos de retardo sin gases

Entre los combustibles metálicos, una gran importancia practica tienen el silicio, el circonio (y su aleación) y el antimonio. El titanio, vanadio, tungsteno boro y trisulfuro de antimonio se usan raramente, excepto el trisulfuro de antimonio que sirve a veces como sensibilizante para iniciación.

4.10 Mixtos Encendedores de Iniciadores

Los mixtos encendedores son parte de los iniciadores, y sirven para recibir el primer impulso y después, para iniciar el tren de explosivos dentro de los iniciadores, por lo cual deben ser muy sensibles a los estímulos externos. Hay en general dos tipos de mixtos encendedores; los mixtos sensibles a la llama y los mixtos sensibles a la percusión (al golpe del percutor). Las características más importantes de los mixtos encendedores son:

- Sensibilidad al impulso primario
- Capacidad de transferir el fuego al tren explosivo
- Seguridad en el uso, almacenamiento y transporte
- Estabilidad química frente a los cambios de temperatura y humedad.
- Compatibilidad con las demás partes e ingredientes químicos de los iniciadores.

4.10.1 Mixtos Sensibles a la Llama

Los mixtos sensibles a la llama se encienden con la llama proveniente del fulminante o de la mecha de seguridad. En la tabla N° 4.21 se muestran las composiciones de los mixtos encendedores que se usan habitualmente en los iniciadores.

N°	Composición (%)	Sensible a la llama					Sensible a la percusión				
		I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X
1	Estífnato de plomo	100					50	31.5	50	25	30
2	Estífnato de plomo flegm.		100								
3	Azida de plomo			87							
4	Tetraceno			13			5	5.2	5		5
5	Clorato de potasio					15		25.7	20	53	25
6	Nitrato de bario						20				
7	Trisulfuro de antimonio						25	31.4	25	17	30
8	Vidrio en polvo							6.2			10
9	Fulminato de mercurio				100	85					
10	Trotil										5

Tabla N° 4.21. Composiciones de los mixtos encendedores

Las formulaciones III, IV y V no se usan mucho en la actualidad en razón de la baja sensibilidad de la azida de plomo a la llama y la inestabilidad del fulminato de mercurio cuando hay temperaturas elevadas. Como mixto de encendido actualmente se usa en forma masiva, el estifnato de plomo puro o el estifnato (trinitriresorcinato) de plomo impregnado con bitumen. La versión con bitumen tiene la ventaja de que el material se prensa más fácilmente y el desgranamiento del material prensado es mínimo. La impregnación con el bitumen se realiza mediante el mezclado del trinitriresorcinato de plomo con una solución de bitumen en benceno, luego de lo cual la mezcla se seca durante 4 horas a 40 °C.

4.10.2 Mixtos Sensibles a la Percusión

Este tipo de mixtos encendedores son mezclas mecánicas de primarios, combustibles y oxidantes (Tabla N° 4.22). De los primarios se usan el trinitriresorcinato de plomo y el tetraceno; de los combustibles el trisulfuro de antimonio, el siliciuro de calcio y el circonio; de los oxidantes el clorato de potasio, el nitrato de bario y el dióxido de plomo. Además, algunos mixtos contienen vidrio en polvo o polvo abrasivo (carborundo) para facilitar la sensibilidad a los estímulos mecánicos (roce y golpe).

Composición (%)	NOL 60	NOL 130	FA874	FA956	FA70	FA90A
TNRPb básico	63 ± 2	40 ± 2				
Ba(NO ₃) ₂	26 ± 2	20 ± 2	44.2	32.0		
Sb ₂ S ₃	11 ± 1.5	15 ± 1.5		15.0	17.0	12.0
Pb(N ₃) ₂ RD 1333		20 ± 2				
Tetraceno		5 ± 5		4.0		
KClO ₃					53.0	53.0
CaSi ₂			13.0			
TNRPb neutro			40.0	37.0		
Pb(SCN) ₂					25.0	25.0
PETN				5.0		10.0
Al en polvo				7.0		
Acetileno negro			0.75			
TNT					5.0	
TNR			1.0			
Goma arábrica			1.0			

Tabla N° 4.22. Composiciones de los mixtos sensibles a la percusión.

Las mezclas con clorato de potasio o con vidrio en polvo son muy sensibles a los impulsos mecánicos y hoy día se usan muy escasamente. Más ventajas tienen las mezclas con nitrato de bario y trisulfuro de antimonio.

Dos mezclas sensibles a la percusión muy conocidas y utilizadas actualmente son la NOL 60 y la NOL 130. Su composición¹⁰⁾, y también la composición de algunos otros mixtos sensibles a la percusión (primer mixture) se muestran en la Tabla N° 4.22.

4.11 Mixtos para Humo

4.11.1 Humos

Disgregando (moliendo) un material cada vez más en pequeñas partes, se va a llegar a un tamaño de partículas tal que sean de menos de $1 \cdot 10^{-5} m$ lo que corresponde a las partículas coloidales. Este tipo de partículas están bajo el límite de visibilidad microscópica, pero son más grande que los átomos y las moléculas. A veces se pueden ver como una turbidez con una luz lateral. Cuando estas partículas son dispersadas en un medio se trata de un sistema coloidal. Los sistemas coloidales están constituidos por partículas dispersas en un medio de dispersión y se encuentran en todos los estados de agregación. Las partículas sólidas o líquidas dispersadas en gases se llaman humos o neblinas mientras que las dispersadas en los líquidos se llaman suspensiones. El sistema de partículas coloidales sólidas dispersadas en el aire se llama aerosol. A los aerosoles pertenecen la neblina natural, las nubes (de polvo atmosférico, volcánico y cósmico) y los humos generados por la combustión de los combustibles. Los humos son un sistema coloidal de partículas sólidas dispersadas en el aire y las neblinas son partículas coloidales líquidas dispersadas en el aire⁸⁴⁾. La calidad del humo depende de la concentración, forma, tamaño y naturaleza de las partículas dispersadas.

La concentración de humo es el contenido de partículas coloidales dentro de una unidad de volumen de la nube de humo. De la concentración de humo se puede calcular el diámetro medio de las partículas de humo. El diámetro medio de las partículas de humo de camuflaje esta dentro del rango de $2 \cdot 10^{-5}$ a $8 \cdot 10^{-5} cm$, excepto para

humos negros los que tienen las partículas más grandes. Los mejores humos son los de sistemas coloidales donde el diámetro medio de las partículas suspendidas está bajo de $1 \cdot 10^{-4}$ cm. En la Tabla N° 4.23 se muestran las concentraciones y diámetros promedios de partículas de algunos humos⁸⁴).

Fase dispersada	Concentración (g/m ³)	Diámetro promedio (cm)
Oxido de zinc (ZnO)	0,2 – 0,7	$2,4 \cdot 10^{-6}$
Ácido sulfúrico (H ₂ SO ₄)	0,1 – 0,15	$1,5 \cdot 10^{-6}$
Ácido fosfórico (H ₃ PO ₄)	0,2 – 0,7	$4,7 \cdot 10^{-5} - 1,2 \cdot 10^{-4}$
Agua (neblina natural)	1,2	$2,5 \cdot 10^{-5}$
Agua (nube natural)	1,2	$5,0 \cdot 10^{-5} - 3,5 \cdot 10^{-3}$
Cloruro de amonio, NH ₄ Cl	< 2	$5,0 \cdot 10^{-4} - 3,5 \cdot 10^{-4}$

Tabla N° 4.23. Características de algunas partículas de humos

En 1 cm^3 de humo de camuflaje hay algunos miles de partículas coloidales que se encuentran en movimiento permanente y aleatorio. Su forma depende de su estructura cristalina. El tamaño de las partículas debe estar al nivel de las partículas coloidales, es decir menor a 1×10^{-4} cm. La disminución del tamaño de las partículas el aumento de la concentración y la calidad del humo, permiten mejorar su poder de camuflaje.

Las partículas del humo tienen carga eléctrica. Si esta carga tiene el mismo signo, las partículas se repelen entre si, aumentando así la estabilidad del humo.

Las partículas del humo son afectadas por la fuerza gravitacional y ella puede provocar su sedimentación. Mayores partículas se sedimentan más fácilmente y viceversa, pero esta dependencia no es lineal, porque las grandes partículas, cuando sedimentan solo por efecto gravitacional, muestran también una mayor resistencia en el aire. La velocidad de sedimentación (m/s) de las partículas sólidas depende del diámetro, y obedece la ley de Stocks⁸⁴).

$$V_s = \frac{2g}{9\eta} r^2 (d - d') \quad (\text{m/s})$$

Donde:

- V_s = Velocidad de sedimentación (m/s)
- r = Diámetro medio de partículas (m)
- g = Aceleración gravitacional (9.81 m/s²)
- η = Viscosidad de medio de dispersión (aire 1.8·10⁻⁵ kg/m·s)
- d = Densidad de partículas (kg/m³)
- d' = Densidad de medio de dispersión (kg/m³)

La densidad del aire como medio de dispersión es muy pequeña y cercana a la unidad, así que se puede abandonar y cambiando el término $2g/\eta$ por una constante (k), la ecuación mencionada arriba obtiene otra forma conforme a ley de Stocks.

$$V_{sd} = r^2 \cdot k \cdot y$$

Donde:

- V_{sd} = Velocidad de sedimentación (m/s)
- r = Diámetro de partículas (m)
- y = Densidad de partículas (kg/m³)
- k = Constante (2g/η)

Por lo tanto, lo más importante en la determinación de la calidad del humo es el tamaño de las partículas dispersadas. Las partículas dispersadas menores a 1·10⁻⁴ cm son tan pequeñas, que no experimentan la fuerza gravitacional atractiva, y ese tipo de humo es el más estable.

La habilidad de camuflaje de una nube de humo está basada en los fenómenos ópticos de la luz tales como la refracción, la dispersión y la absorción.

La luz, pasando a través de una nube de humo será reflejada, dispersada y absorbida, y así, su intensidad disminuirá. En la Figura N° 4.6 se muestra esquemáticamente la disipación de la luz pasando a través de una nube de humo⁽⁸⁴⁾.

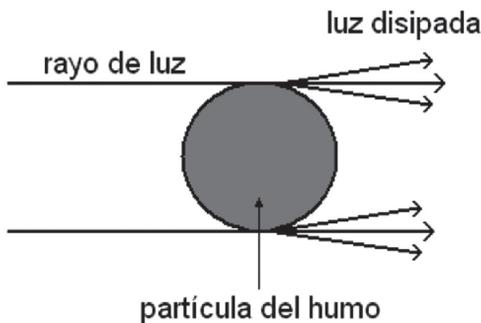


Figura N° 4.6. Disipación de la luz

Cuando la luz “cae” sobre una parte de nube de humo, como un pequeño obstáculo, va a desviarse de su trayectoria y también va a dispersarse. Pasando a través de una cortina de humo, la luz será dispersada y parcialmente absorbida tanto por las partículas como por el medio de dispersión, y con ello su intensidad será disminuida. La disminución de la intensidad de la luz depende del tipo de partículas suspendidas y se puede determinar experimentalmente usando la siguiente ecuación:

$$K = (d^2/d_n) \cdot c \quad (\text{kg}/\text{m}^2)$$

Donde:

K = Coeficiente de disminución de luz

d = Diámetro de las partículas (m)

d_n = Ancho de nube de humo (m)

c = Concentración de las partículas (kg/m^3)

Esta ecuación indica que la habilidad de camuflaje de una nube de humo, se incrementa con el aumento del coeficiente K . Una nube de humo de color blanco absorbe solamente un 10 – 30% de la luz, mientras que una nube de color negro puede absorber hasta el 80% de la luz. Para evaluar las propiedades de camuflaje de una nube de humo se aplica el concepto de “visibilidad” que significa la capacidad de ver a través del humo con ojos humanos. Existe la posibilidad de efectuar la determinación experimental de la habilidad de camufla-

je, midiendo la intensidad de luz que pasa a través de una nube de humo obtenida por la combustión de 1 kg de mixto para humo dentro de 1 m³.

4.11.2 Humo como Medio de Protección

El humo como medio de protección puede brindar protección en varias regiones de espectro electromagnético. Entre todas, las regiones la visible y la infrarroja, junto con la radiación láser infrarroja son las más importantes, es decir, los humos generados por la combustión deben tener los componentes capaces de absorber en estas regiones de espectro electromagnético⁸⁸⁻⁹¹).

En la Figura N° 4.7 se muestra la región infrarroja con la longitud de ondas (μ , micrómetros) de absorción de algunas moléculas y fragmentos típicos como componentes de humos obtenidos por combustión⁹²).

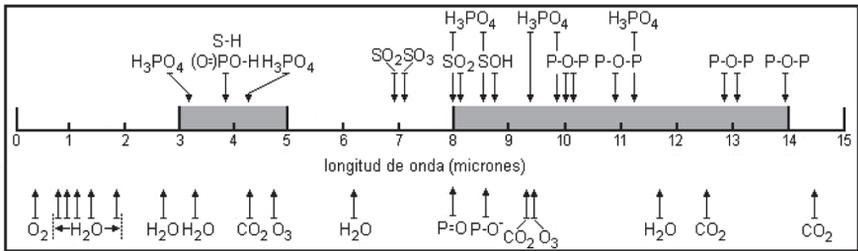


Figura N° 4.7. Absorción las moléculas

Analizando la Figura N° 4.7 y poniendo la atención en los dos rangos sombreados (3 – 5 y 8 – 14 μm) se puede concluir que las moléculas de agua, ácido sulfúrico, ozono, ácido fosfórico y sus fragmentos, dióxido de carbono, dióxido de azufre, trióxido de azufre entre otros, tienen capacidad de absorción dentro de los dos rangos mencionados, y por lo tanto deben estar presentes en el humo de protección.

Para evaluar la capacidad de protección de un medio de protección (humo, aerosol, partículas) en determinadas regiones del espectro electromagnético, es necesario caracterizarlo en términos de sus performances y los criterios principales. Tres parámetros se deben tomar en cuenta, el factor de rendimiento Y_f (sin dimensión) el coeficiente másico de extinción α_λ (m^2/kg) y la velocidad de sedimentación o deposición (m/s).

El primer parámetro que se utiliza para evaluar los performances del humo de protección es el factor de rendimiento Y_f el cual representa la relación entre la masa de aerosol, (m_s) y la masa útil de mixto pirotécnico, (m_p). Depende de la química de los productos de combustión y de la posible reacción secundaria de los productos de combustión en la atmósfera como, por ejemplo, la reacción de hidratación.

$$Y_f = m_s / m_p$$

El segundo parámetro que se utiliza para evaluar los performances del humo de protección es el coeficiente másico de extinción α_λ (también llamado coeficiente másico de atenuación o coeficiente másico de absorción). Este parámetro define con que fuerza una sustancia absorbe la luz de una longitud de onda dada, por unidad de masa⁸⁸).

Es definido por la ley de Lambert – Beer – Bouguer como una relación empírica que relaciona la absorción de luz con las propiedades del material atravesado. Se puede expresar de distintas maneras⁹³).

$$\begin{aligned} \alpha_\lambda &= \ln T_o / cl \\ T_{\text{obsc} = It} / I_o &= \ln I_o / I_t \\ A &= \alpha lc \\ I_t / I_o &= e^{-\alpha lc} \\ A &= (4p\alpha_\lambda) / \lambda \end{aligned}$$

Donde:

- α_λ = coeficiente másico de extinción
- α = coeficiente de absorción
- λ = longitud de onda
- c = concentración del aerosol en nube de obscuración (kg/m^3)
- l = camino óptico dentro de la nube de obscuración (m)
- T_o = grado de transmitancia (sin dimensión)
- A = absorbancia
- I_o = intensidad de radiación emitida por objeto (blanco)
- I_t = la intensidad de radiación después de nube de aerosol

En resumen, la ley explica que hay una relación exponencial entre la transmisión de la luz a través de una sustancia y la concentración de la sustancia, así como también entre la transmisión y la longitud del

cuerpo que la luz atraviesa. Si conocemos (l) y (α), la concentración de la sustancia puede ser deducida a partir de la cantidad de luz transmitida.

Las unidades de (c) y (α) dependen del modo en que se exprese la concentración de la sustancia absorbente. Si la sustancia es líquida, se suele expresar como una fracción molar. Las unidades de (α) son el inverso de la longitud (por ejemplo cm^{-1}). En el caso de los gases, c puede ser expresada como la densidad (la longitud al cubo, por ejemplo cm^{-3}), en cuyo caso α es una sección representativa de la absorción y tiene las unidades en longitud al cuadrado (cm^2 , por ejemplo). Si la concentración de c está expresada en moles por volumen, α es la absorbencia molar, normalmente dada en $mol\ cm^{-2}$.

El tercer parámetro que determina los performances de humo, es la velocidad de deposición (V_{sd}), que indica la velocidad de precipitación de los aerosoles al suelo cuando el humo se transporta a favor del viento. Puede ser relacionado con las performances de protección mediante humo a lo largo de viento y tiene en cuenta la reaerosolización (volver a formar aerosol), impactación, sedimentación y deposición por movimiento Browniano, de los materiales de humo.

Varios medios de guerra tales como los tanques y otros vehículos blindados se deben proteger de la detección por radiación visible y también IR. Estos medios de guerra tienen motores que emiten suficiente radiación IR como para ser detectados y rastreados a grandes distancias. Estas radiaciones exponen los objetos a su detección mediante sensores IR montados en misiles y proyectiles rastreadores de calor (HSMP. Heat Seeking Missiles and Projectiles). Los sensores IR operan con radiaciones IR de $3 - 14\ \mu m$ de longitud de onda.

El fósforo durante mucho tiempo, ha sido un material de protección, por su capacidad de producir humo, ya que reacciona con el vapor de agua y el oxígeno en el aire para producir una masa de aerosol ópticamente densa, más de tres veces mayor que la masa de mixto (rendimiento superior a tres). La reacción con el aire permite la formación de gotitas de aerosol, con un diámetro medio de partículas cercano al valor óptimo de $3/4\ \mu m$. El fósforo tiene un alfa (α) aceptablemente alto en la región del espectro visible, pero no en las

longitudes de infrarrojos, donde se requiere protección de humo, en las ventanas atmosféricas infrarrojas de 3-5 y de 8-14 μm de longitud de onda. La protección en infrarrojos es necesaria con el fin de no activar los detectores, tales como el antimonio de indio y el telurio de mercurio-cadmio que forman parte de los sistemas de imágenes térmicas que trabajan en estas bandas de longitud de onda⁹³).

Valores aceptables para el alfa (α) en el infrarrojo, no se pueden conseguir utilizando partículas dieléctricas esféricas con tamaño al nivel de micrómetros (μm), como son las que están presentes en el humo de fósforo, sino que mediante el uso de partículas conductoras tales como escamas, fibras, espuma o burbujas con unas dimensiones máximas de varios micrómetros y mínimas (espesor de pared en el caso de las espumas y las burbujas) de menos de una décima de micrómetro. Es muy difícil generar tales partículas, con una reacción química.

Los persulfatos (de sodio, potasio o amonio) como oxidantes reaccionan con el fósforo rojo, generando productos de combustión, los cuales muestran una absorción significativa dentro de los rangos 3 – 5 μm y 8 – 14 μm de la región infrarroja. Además, los persulfatos liberan el oxígeno muy fácilmente, favoreciendo el encendido del mixto. El fácil encendido permite prensar mixto con más presión y lograr mejores características mecánicas.

La combustión de los mixtos fumígenos con persulfatos, generan dióxido de azufre y, en menor cantidad, trióxido de azufre como productos de combustión junto con los demás productos gaseosos. El dióxido de azufre tiene una banda de absorción significativa dentro de rango de 8 – 14 μm de la región infrarroja, mientras que el trióxido de azufre tiene una banda de absorción dentro de rango 3 – 5 μm de la región infrarroja. Más allá, estos óxidos de azufre experimentan una combustión posterior dando azufre (parecido a como los nitratos dan nitrógeno). El azufre reacciona con el oxígeno de aire dando varios óxidos de azufre como post efecto de combustión principal⁹⁴).

La combustión incompleta de productos químicos ricos en carbono (naftaleno, antraceno) genera una cortina de humo compuesta por partículas de carbono con un tamaño de partículas promedio del mismo nivel que la longitud de onda necesaria para lograr el ocul-

tamiento tanto en la radiación visible como en la infrarroja^{82,83}). El promedio de tamaño requerido del carbono en la cortina debe ser de alrededor de $5 \mu m$.

Una formulación pirotécnica fumígena que genera, por combustión, una cortina de humo capaz de absorber las radiaciones IR y visible debería ser compuesta por 15 – 40% de químicos ricos en carbono (naftaleno o antraceno), 15 – 40% de oxidantes (perclorato de potasio) y un 15 – 40% de hidrocarburos clorados (hexacloretano).

El uso de humo en la protección Láser fue aplicado por primera vez en la guerra de Vietnam, cuando varias bombas guiadas por láser omitieron los blancos protegidos por humo⁹⁵). Esta práctica fue continuada en la guerra del Oriente Medio, y la experiencia dice que el humo disminuye la eficiencia de las armas de ataque entre un 80 y 90%.

Las armas guiadas por Láser representan un tema de desarrollo para varios países debido a su bajo costo, alta precisión, construcción simple entre otras características especiales. En el mundo existen 200.000 bombas guiadas por Láser y su número aumenta en 10.000 cada año. Lo mismo vale y para los misiles guiados por Láser y se estima que existen alrededor de 60.000 misiles de este tipo.

Como consecuencia, el desarrollo de sistemas de protección Láser también es un tema de interés para varios países. Hoy día, existen dos tipos de protección Láser; protección pasiva (humo) y protección activa (creación de doble o falsa imagen). En la protección pasiva (con humo), el humo se genera por medio de distintos dispositivos y tiene un tamaño de partículas promedio de $0,2 - 0,8 \mu m$ con una concentración de $10^{12} / m^3$ de partículas. Técnicamente este tipo de humo es efectivo en la protección Laser y también contra las radiaciones visibles e IR.

Varias formulaciones están en juego. Cloruro de polietileno en combinación con hexacloretano que puede quemarse generando carbono con tamaño de $1 - 10 \mu m$, con atenuación IR sobre $3,2 \mu m$ de longitud de onda. El humo tipo aerosol es efectivo contra los sensores de $14 \mu m$. Fue reportado que una película delgada de agua de $15 \mu m$ puede atenuar en un 50% la radiación de $10 \mu m$. Además, las folias (hojas,

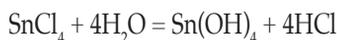
laminas, schaff) de aluminio (con diámetro de 2 – 20 μm y de espesor 0,3 μm) en combinación con gotitas de aceite, protegen contra las radiaciones de 15 μm . El humo basado en fósforo blanco y rojo también se usa como medio de protección.

4.11.3 Producción de Humos

Los humos se pueden crear por dispersión o por condensación. La dispersión contempla la pulverización de materiales sólidos, previamente molidos hasta un tamaño coloidal, o materiales líquidos, en el aire. La pulverización se realiza por aire comprimido o mediante una explosión⁸⁴.

La condensación contempla la obtención de vapores como productos de combustión y luego la condensación de los vapores generados, dando estos los productos sólidos o líquidos, los cuales en contacto con aire, generan un humo denso. Los humos de obstrucción, obtenidos por las reacciones químicas, también son los humos obtenidos por la condensación. Por ejemplo, en la reacción del amoníaco y el ácido clorhídrico se genera humo blanco, que es un compuesto de cloruro de amonio. Otro ejemplo es la dispersión del cloruro de aluminio en el aire. El material dispersado reacciona con la humedad del aire, dando hidróxido de aluminio como una fase sólida muy dispersa. La calidad del humo obtenido por la reacción química de sus componentes, depende de la concentración, de la velocidad de reacción química y de la velocidad de condensación (coagulación) en el aire. Las nuevas soluciones en los medios de camuflaje están basadas en la condensación química o en la combinación de condensación y dispersión. Conforme a lo escrito se pueden definir cuatro métodos para generar los humos.

1. *Por dispersión de líquidos volátiles* en el aire, los cuales en una reacción química con la humedad dan una nube de humo.



2. *Por combustión en el aire* de algunos materiales cuyos productos de combustión se vuelven a condensar cuando se enfrían. El fósforo rojo al quemarse da pentóxido de fósforo (P_2O_5) que luego reacciona con la humedad dando ácido fosfórico.

3. Por evaporación o por una combustión incompleta de aceites se puede generar una nube de humo. En el primer caso, el aceite vaporizado se condensa en el aire en forma de gotitas muy pequeñas, dando origen a una nube de humo. En el segundo caso, durante la combustión incompleta de un aceite, se forman partículas de carbono en forma de hollín, como nube de humo.
4. Por combustión de mixtos pirotécnicos especialmente diseñados para este propósito.

En la Tabla N° 4.24 se muestran algunos líquidos volátiles usados para formación de nubes de humos⁸⁴.

Medios de humo	d (g/cm ³)	T _e (°C)	PRH
Tetracloruro de estaño (SnCl ₄)	2,2	114	Sn(OH) ₄ ·HCl
Tetracloruro de titanio (TiCl ₄)	1,8	136	Ti(OH) ₄ ·HCl
Tetracloruro de silicio (SiCl ₄)	1,5	59	Si(OH) ₄ ·HCl
Ácido clorsulfúrico (SO ₂ ·OHCl)	1,8	158	H ₂ SO ₄ ·HCl
Trióxido de sulfuro (SO ₃)	1,9	45	H ₂ SO ₄

PRH = productos de reacción con humedad.

Tabla N° 4.24. Características de algunos medios de humo

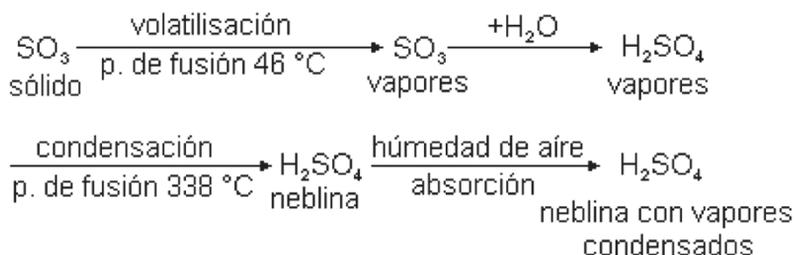
Existen varios materiales químicos, que se pueden usar para la obtención del humo. Las formulaciones se deben elegir de modo que los medios de humo entreguen un camuflaje (visual u otro propósito) lo más alto posible, que sea químicamente estable, no sea tóxico y no sea peligroso durante la manipulación y el almacenamiento. Además, los medios de humo deben tener sus puntos de fusión, vaporización, sublimación e iniciación, lo más bajo que sea posible para que la cantidad de vapores generados en una unidad de tiempo sea la más alta posible. Hoy día, varios medios de humo se usan en las formulaciones pirotécnicas⁸⁴.

El trióxido de azufre (SO₃), anhídrido sulfúrico, es generalmente un líquido incoloro aunque también puede encontrarse en forma de cristales parecidos al hielo o a fibras, incluso en forma de gas. Su punto

de fusión es de 17 °C, el punto de ebullición de 46 °C, la densidad de 1.94 – 1.97 g/cm³. El tener un punto de fusión bajo significa que el trióxido de azufre se evapora fácilmente a temperaturas normales. La presión de vapores es 253 mbar a la 20 °C. Cuando el trióxido de azufre se expone al aire, se hidrata rápidamente y emite vapores blancos. En esta reacción se forma el ácido sulfúrico.



El proceso de formación de la nube de humo se muestra al Esquema N° 4.1. La nube de humo obtenida tiene un efecto muy corrosivo a las partes metálicas no protegidas de los medios de guerra y, sobre todo, es muy perjudicial para las personas, especialmente por su acción en el tracto respiratorio.



Esquema N° 4.1. Formación de la nube de humo de SO₃

El trióxido de azufre no es apropiado para ser usado con un propósito bélico por que su nube de humo no es estable, y por lo tanto se debe usar junto con otros medios fumígenos. Por su bajo costo, se usaba mucho durante la segunda guerra mundial como un medio de humo en las granadas de artillería.

El óleum es la solución de trióxido de azufre en ácido sulfúrico y es conocido como ácido sulfúrico fumante. La solución equimolar proporciona la fórmula H₂S₂O₇ para el ácido piro-sulfúrico, también conocido como ácido disulfúrico. El ácido piro-sulfúrico puro es un sólido a temperatura ambiente con su punto de fusión de 36 °C. Es higroscópico y reacciona con la humedad de aire dando una neblina parecida a la neblina del trióxido de azufre. Como medio de humo, el óleum encontró una gran aplicación en la Armada.

El ácido clorosulfónico (CSA), ClSO₂OH, es un líquido de aspecto transparente a pardo, de olor acre, muy ácido. Cuando se dispersa en el aire, absorbe fácilmente la humedad y forma una neblina densa y blanca de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. En concentraciones moderadas, es muy irritante para los ojos, la nariz y la piel.

Cuando el ácido clorosulfónico entra en contacto con el agua, una fuerte reacción exotérmica esparce la mezcla corrosiva en todas direcciones. El CSA es altamente corrosivo y es necesario un manejo muy cuidadoso.

Es un compuesto químico altamente reactivo, que contiene cantidades equimolares de HCl y SO₃, tiene una densidad de 1.77 g/cm³ y su punto de ebullición es de 155 °C. Reacciona de forma explosiva con el agua, genera calor y grandes cantidades de humos blancos de ácido clorhídrico y ácido sulfúrico. Durante la reacción con el agua, una parte del ácido pasa a la fase gaseosa y se descompone según la reacción siguiente.



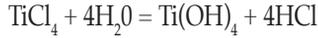
Los dos ácidos generados reaccionan con el agua (hidratación) aumentando el volumen y la concentración de la nube de humo. La nube de humo tiene buenas características de camuflaje. En la práctica se usan, como medio de humo, las mezclas de ácido clorosulfónico, trióxido de azufre y óleum en distintas proporciones, estas mezclas son líquidos fumantes, aunque muy agresivas al entorno y al organismo humano.

Dado que son fumígenos relativamente baratos, se usan como medios de camuflaje en tierra, aire y en el mar. Se pueden aplicar bajo todas las condiciones climáticas. Son muy reactivos con la nieve y también el hielo por lo que se pueden usar durante el invierno.

El tetracloruro de titanio (TiCl₄) es un líquido transparente de color amarillo pálido, no es inflamable pero si, muy corrosivo. Su punto de fusión es de - 23 °C, su punto de ebullición de 136 °C, y su densidad es 1.73 g/cm³. El tetracloruro de titanio reacciona con la humedad de aire formando pentahidratado con generación de una gran cantidad de calor.

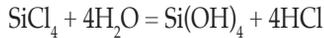


El tetracloruro de titanio, pentahidratado es una materia cristalina, la cual experimenta una reacción de hidrólisis.



La mezcla de hidróxido de titanio y ácido clorhídrico, muy bien dispersada en el aire, forma una nube de humo. La intensidad de nube se puede mejorar agregando amoníaco, el cual con el ácido clorhídrico forma cloruro de amonio (NH_4Cl).

El tetracloruro de silicio (SiCl_4) es un líquido transparente, con una densidad de 1.48 g/cm^3 que evapora a 57°C . El proceso de formación de la nube de humo se realiza en base de la siguiente.



Como medio de camuflaje, el tetracloruro de silicio es menos eficiente que el tetracloruro de titanio y siempre se usa en combinación con amoníaco con lo cual la intensidad del humo aumenta cinco veces. La mezcla de tetracloruro de silicio y amoníaco forma una nube de humo, dos veces mejor que la del fósforo blanco, no es tóxico y por su bajo precio, tiene una gran importancia como medio de camuflaje.

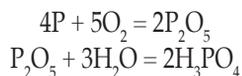
El fósforo es un elemento químico de número atómico 15, símbolo (P) y peso atómico 30.974. Es un no metal multivalente perteneciente al grupo del nitrógeno. Es muy reactivo y se oxida espontáneamente en contacto con el oxígeno. El fósforo existe en dos formas, fósforo blanco (o amarillo) y fósforo rojo.

El fósforo blanco (P) es probablemente monómero, un material sólido con aspecto de cera. El punto de fusión es de 44°C , su punto de ebullición de 288°C , con un punto de inflamación de $45 - 60^\circ\text{C}$, y tiene una densidad 1.83 g/cm^3 . Se disuelve en disulfuro de carbono y en algunos aceites. En el agua es insoluble. Reacciona violentamente con oxidantes, halógenos, azufre, y metales, con riesgo de incendio y explosión. No reacciona con el agua, el hierro y sus aleaciones, por lo cual, se almacena en tambores de acero, bajo agua y a bajas tempera-

turas. Reacciona con álcalis fuertes liberando un gas tóxico (fosfina). El fósforo blanco es una modificación alotrópica metaestable de fósforo y, por efecto de la luz, experimenta una transformación a fósforo rojo liberando 17 kJ/mol .

En contacto con el aire, a temperaturas sobre $35 \text{ }^\circ\text{C}$, puede incendiarse espontáneamente, produciendo humos tóxicos (óxidos de fósforo). En una atmósfera húmeda, por debajo de $35 \text{ }^\circ\text{C}$, su reacción de oxidación transcurre lentamente y es la causa del fenómeno de emisión de luz (fosforescencia).

La aplicación de fósforo blanco como medio de humo esta basada en la reacción con el oxígeno y la humedad del aire.



Los vapores de pentóxido de fósforo se condensan en el aire y reaccionan con la humedad (agua) formando una nube de humo blanco, compuesto de ácido fosfórico. El ácido fosfórico es muy higroscópico, absorbe la humedad del aire y la nube de humo se vuelve más densa. Las características de obstrucción de la nube del humo dependen de la humedad del aire.

Aunque el fósforo blanco es muy tóxico, la nube de ácido fosfórico es menos toxica que la nube de humo de ácido sulfúrico o clorhídrico. Pero, el efecto tóxico es muy fuerte cerca de la fuente de generación del humo, por que al combustionarse, los residuos de fósforo blanco pueden liberar la fosfina, un gas tóxico.

El fósforo rojo es una de tres modificaciones alotrópicas (blanco, rojo y negro) de elemento fósforo. El fósforo blanco, como producto de la solidificación del fósforo fundido o como producto de la condensación de los vapores del fósforo, es termodinámicamente inestable, al compararlo con el fósforo rojo y se transforma en este al aplicarle calor. Esta transformación es lenta a temperaturas normales, pero la fabricación comercial de fósforo rojo, se lleva a cabo a partir de fósforo blanco mediante conversión térmica a elevadas temperaturas y en presencia de catalizadores. En la Tabla N° 4.25 se muestran formas alotrópicas de fósforo⁹⁶).

Modificación	Estructura	d (g/cm ³)
Rojo I	Amorfo	2,16
Rojo II	Hexagonal	2,31
Rojo III	Hexagonal	2,31
Rojo IV	Tetragonal	2,31
Rojo V	Triclínico	2,31
Rojo VI		2,31
Negro	Amorfo	3,55
Negro	Ortorrómico	2,69
Blanco	Tetraédrica	1,83

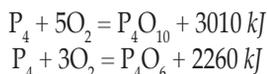
Tabla N° 4.25. Formas alotrópicas del fósforo

Solo dos formas alotrópicas de fósforo, el blanco o amarillo y el rojo o amorfo, tienen importancia práctica. Actualmente, el fósforo blanco se considera obsoleto para uso militar debido a su toxicidad y peligrosidad. En la Tabla N° 4.26 se muestran las características comparativas de fósforo rojo y fósforo blanco⁹⁶⁾.

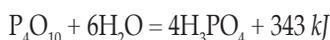
Características	Fósforo blanco	Fósforo rojo
Punto de fusión (°C)	44	
Punto de ebullición (°C)	280	
Densidad (g/cm ³)	2.30	1.82
Presión de vapor (mmHg)	0.04	<1 x 10 ⁻⁸
Apariencia	Sólido blanco o amarillo, parecido a la cera	Sólido granulado, color rojo oscuro
Reactividad química	Muy reactivo, se enciende espontáneamente, normalmente se guarda bajo agua	Reactivo, se guarda en tambores sellados
Toxicidad	Muy alta por ingestión, y inhalación de vapores (LD ₅₀ 1 mg/kg)	Baja
Manipulación	Evitar contacto con piel, evitar inhalación de vapores	Considerar como materia peligrosa, evitar el contacto y inhalación de polvo

Tabla N° 4.26. Características comparativas del fósforo blanco con el rojo

El fósforo se quema muy violentamente en el aire generando una llama amarilla y por encima se forma una nube de humo densa y blanca, compuesta por óxidos de fósforo. Las reacciones dependen de la cantidad de oxígeno disponible y se puede entender como sigue.



El pentóxido de fósforo (P_5O_{10}) como anhídrido de ácido fosfórico reacciona con el agua.



El fósforo rojo no es un veneno. Si el fósforo rojo comercial absorbe humedad, y poco a poco se moja, eso significa que contiene una huella (residuos) de fósforo blanco, que si es venenoso.

El mayor uso del fósforo rojo está en la producción de fósforos (cerillos) y en la industria del plástico, en el que se utiliza como retardante de llama y supresor de fuego. Cantidades mínimas de fósforo rojo en el campo de la pirotecnia se utilizan también en la producción de fulminantes de pistolas de juguete. En la Figura N° 4.3 se muestra el uso de fosforo rojo⁹⁷⁾.

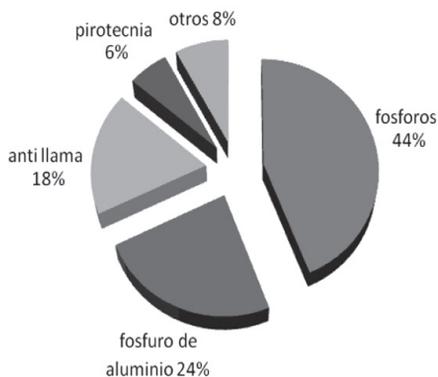


Figura N° 4.3 Uso de fósforo rojo

El fósforo rojo es un componente esencial en la producción de humo energético, multi-espectral, y en dispositivos para protección, tanto

para las aplicaciones actuales como para los desarrollos futuros. En la Tabla N° 4.27 se muestran⁹⁶⁾ las características de fósforo rojo según Def. Stan. 68 – 96/1.

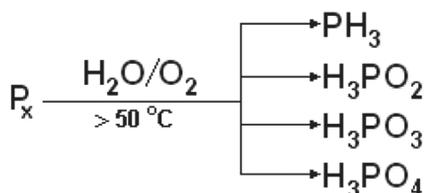
Características	Valores
Materias volátiles (%)	0,25 máx.
Fósforo libre (%)	96,0 mín.
Aceite (%)	0,95 – 1,55
Fósforo blanco (ppm)	200 máx.
Insoluble en agua (%)	1,0 máx.
Reacción de extracto de agua 5%	
Acidez a anaranjado de metilo como H ₂ SO ₄ (%)	0,05 máx.
Acidez a fenolftaleína, como H ₂ SO ₄ (%)	0,50 máx.
Alcalinidad a anaranjado de metilo como Na ₂ CO ₃ (%)	0,20 máx.
Insoluble en agua regia	
Total	0,03 máx.
Retenido a tamiz de 75 μm (%)	0,05 máx.
Retenido a tamiz de 250 μm (%)	Nada
Tamizado	
Retenido a tamiz de 355 μm (%)	Nada
Retenido a tamiz de 250 μm (%)	1,0 máx.
Retenido a tamiz de 180 μm (%)	3,0 máx.

Tabla N° 4.27. Características de fósforo rojo según Def Stan 68 – 96/1

Para ser usado en pirotecnia, el fósforo rojo se mezcla con un aglutinante (binder) y un iniciador (por ejemplo, magnesio) en un solvente. La mezcla resultante se procesa físicamente en la forma requerida. El aglutinante es normalmente un caucho butílico, caucho (fluorado o clorado), o una resina epóxica. La formulación más simple contempla el fósforo rojo dispersado en una matriz de caucho de butilo (12%), dando una mezcla más rica en fósforo la que como consecuencia, genera una mayor cantidad de humo por combustión. Además, algunas formulaciones también incluyen magnesio en la composición, el cual reacciona con la escoria formada sobre las pastillas (pellet) durante la combustión y facilita una combustión completa.

Cuando una granada de humo se inicia, los pellets se quiebran, encienden y se dispersan. El fósforo rojo empieza quemarse produciendo un humo blanco denso, mientras que el aglutinante mantiene la integridad de las pastillas quemadas para prolongar la duración de la cortina de humo.

El fósforo rojo se quema produciendo principalmente pentóxido de fósforo (anhídrido fosfórico) en presencia de un exceso de oxígeno. Pero, cuando la combustión se realiza con una cantidad limitada de oxígeno (déficit), el trióxido de fósforo es el principal producto. El pentóxido de fósforo se hidroliza para formar una serie de ácidos polifosfóricos, que son biológicamente degradables. En la Esquema N° 4.2 se muestra la descomposición de fósforo rojo.



Esquema N° 4.2. Descomposición del fósforo rojo

Un problema importante con el fósforo rojo puro, es que durante el almacenamiento, ocurre una liberación gradual de un gas tóxico, la fosfina (PH_3) y adicionalmente, se producen, otros ácidos fosfóricos. Esta reacción de descomposición se lleva a cabo en presencia de oxígeno y agua. La velocidad de descomposición depende directamente de la disponibilidad de aire, de la humedad y la temperatura⁹⁷.

En la pirotecnia y municiones, la fosfina liberada por las cargas que contienen el fósforo rojo puede difundirse a través del dispositivo y puede dar lugar a una corrosión, probablemente después de la oxidación posterior a los ácidos fosfóricos. La formación de gas fosfina puede ser suprimida por:

- Control del acceso de la humedad y el oxígeno
- Almacenamiento a temperatura ambiente
- Utilización de estabilizadores para inhibir la formación de fosfina

- Utilización de supresores de polvo (lubricación)
- Revestimiento de la superficie del fósforo rojo (microencapsulación)

La estabilización del fósforo rojo empezó con el control del contenido de fósforo blanco (porque se quema espontáneamente) y la humedad (usando materias primas secas) en el producto final. Luego, los fabricantes mejoraron la estabilidad del fósforo rojo mediante la introducción de aditivos en las formulaciones y utilizando resinas para microencapsularlo⁹⁸.

Los aditivos pueden ser una mezcla de agentes de supresión del polvo y estabilizadores. El efecto de estos aditivos es una reducción de la sensibilidad del fósforo rojo a la activación de procesos químicos y a la descomposición.

Los óxidos de metales son utilizados como estabilizadores, para neutralizar los ácidos del fósforo que actúan como catalizadores en la generación de la fosfina. El óxido de magnesio (MgO), debido a su naturaleza básica parece ser más rápido que el Al_2O_3 , para eliminar el ácido del sitio de la reacción y así evitar de manera efectiva la generación de la fosfina. Aunque el carbonato de magnesio ($MgCO_3$) como estabilizador suprime la absorción de la humedad y la acidez, no controla con eficacia la liberación de la fosfina.

Estudios del fósforo rojo recubiertos de manera independiente con estas materiales y su seguimiento en diferentes condiciones de humedad relativa muestran la superioridad del MgO tanto en la supresión de la acidez como en la formación de fosfina.

El mejor efecto lo tiene la tecnología de micro encapsulación, una técnica que hoy se considera como un estándar en la industria del plástico, pero que no se aplicó hasta ahora en las formulaciones de pirotécnicos. El fosforo rojo microencapsulado no está incorporado en los estándares militares.

El desarrollo de la composición del humo en base de fósforo rojo (PR) ha llegado hasta un nivel muy alto. El rendimiento del humo de fósforo crece rápidamente con el aumento de la humedad relativa, aumentando también la capacidad para protección multi espectral

(luz visible, radiación infrarroja de 1 – 3 μm , 3 – 5 μm , 8 – 14 μm y los láseres en estas longitudes de ondas). Los ingredientes principales de la composición son RP, un oxidante y un aglutinante.

El cloruro de zinc (ZnCl_2) es un compuesto inorgánico (sal), cristalino de color blanco, con una densidad de 2.9 g/cm^3 , su punto de fusión es de 283 °C y su punto de ebullición de 732 °C. Por la condensación de los vapores del cloruro de zinc se forma una nube de humo⁸⁴).

El humo de cloruro de zinc es de color blanco grisáceo y se compone de pequeñas partículas de cloruro de zinc. La mezcla más común es una mezcla de humo de cloruro de zinc (HC mezclas), compuesta de hexacloroetano, aluminio en polvo y óxido de zinc. El humo se compone de cloruro de zinc, oxiclорuros de zinc y ácido clorhídrico, que absorben la humedad en el aire. El humo también contiene trazas de compuestos orgánicos clorados como el fosgeno, el monóxido de carbono y cloro. Su toxicidad es causada principalmente por su contenido de ácido clorhídrico, pero también debido a los efectos térmicos de la reacción del cloruro de zinc con el agua. Estos agentes producen lesiones de las membranas mucosas de las vías aéreas superiores.

Algunas mezclas pirotécnicas, constituidas de compuestos orgánicos clorados y zinc metálico en polvo arden formando una nube de humo. Durante la reacción de combustión se generan vapores de cloruro de zinc, lo cuales se condensan en el aire formando una densa nube de humo.

Este tipo de mezclas son conocidas como mezclas “BERGER” y se usan en la actualidad. La reacción de la combustión del zinc en polvo y los compuestos orgánicos clorados se muestra en la siguiente ecuación.



La reacción empieza al 200 °C y, durante la combustión, puede alcanzar hasta los 1200 °C. Una temperatura de reacción tan alta no es deseable, porque aumenta la velocidad de combustión y como consecuencia la generación de la nube de humo es muy rápida. Para que el proceso de formación de la nube del humo se desarrolle más lentamente, se agregan algunas materias, las cuales gastan el calor para

evaporarse. El óxido de zinc, óxido de magnesio y dióxido de silicio se usan para este propósito.

El primer compuesto orgánico clorado, usado en las formulaciones de humo fue el tetracloruro de carbono, que es líquido, por lo cual su manipulación con los mixtos era complicada. Luego, el tetracloruro de carbono fue cambiado por compuestos clorados sólidos, tales como el hexacloroetano (C_2Cl_6), el octacloropropano (C_3Cl_8) y el hexaclorociclohexano ($C_6H_6Cl_6$).

La reacción del zinc en polvo con el hexacloroetano se muestra en la ecuación siguiente.



La nube de humo en base de cloruro de zinc no es toxica en bajas concentraciones. Pero, aumentando su concentración (sobre $100 \text{ mg}/\text{m}^3$) puede ser peligrosa por la formación de fosgeno. Las características de camuflaje son buenas, pero la velocidad de sedimentación de las partículas de humo es rápida y la duración de la nube es corta.

En la Tabla N° 28 se muestran las formulaciones de varios tipos de mixtos fumígenos⁸⁴.

Los aceites y mazut son derivados del petróleo y se usan como medios de humo en las nubes de camuflaje. Aplicando calor, los aceites y el mazut vaporizan y se vuelven a condensar retornando el estado líquido en forma de pequeñas gotitas como una nube de neblina. Sí se calientan a una temperatura más alta, arden formando unas partículas finas de polvo de carbón (hollín) las cuales flotan en el aire como una nube de humo de color negro. Las características de camuflaje de esta nube son muy buenas al principio de la combustión, pero, por efecto de la sedimentación, la nube desaparece rápidamente.

Por la combinación de la combustión y la vaporización se puede obtener una nube de buenas características. La nube se produce con la ayuda de generadores donde se pueden desarrollar temperaturas de hasta $1200 \text{ }^\circ\text{C}$.

Dos tipos de humos son importantes para uso militar, el humo blanco y el humo coloreado. El humo blanco se puede lograr por la com-

bustión de fósforo blanco o rojo en el aire. Los humos coloreados se logran por la combustión de mixtos compuestos de un oxidante (clorato de potasio o nitrato de sodio) y un combustible que, durante la combustión, genere poco calor (como la lactosa). Además, los mixtos contienen colorantes, compuestos orgánicos, que generan humos de distintos colores durante la combustión. El calor generado durante la combustión no debe ser muy alto, para evitar la carbonización del colorante.

Ingredientes (%)	MIXTO								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
FR	65,0			59,1	58,5		53,2	50,1	58,3
K ₂ S ₂ O ₈	18,0								
Mg	5,0	18,0		13,3			19,1	15,9	
Binder	12,0	24,0				6,3	8,6	9,0	6,3
C ₁₄ H ₈ O ₂		48,0							
P.c.		10,0							
HCE			64,1			30,0			
ZnO			20,5						
Si			7,7		4,7				
Al			7,7	13,3					
Fe ₂ O ₃				13,3					
KNO ₃					21,1		19,1		
B					4,7				
Zr					4,7				
C ₁₄ H ₁₀						30,0			
KClO ₄						40,0			
PTFE								25,0	14,6
Al/Mg									20,8

Tabla N° 4.28. Composición de mixtos fumígenos

4.12 Fabricación de Mixtos Pirotécnicos

Existen tres métodos generales para la fabricación de los mixtos pirotécnicos:

- Mezclando ingredientes en seco
- Mezclando ingredientes en húmedo
- Homogeneización con resinas polimerizables

El procedimiento seco prevé el mezclando de los ingredientes secos en un equipo para homogeneizar, luego el mixto homogeneizado se prensa dentro de matrices de cartón o metal. Una desventaja de este procedimiento es que el mixto debe contener un contenido de aglutinante más alto que lo común. El contenido de aglutinante debe exceder el 10%, pero aun así, no puede recubrir todas superficies del combustible metálico para protegerlo.

El procedimiento húmedo prevé que el aglutinante (laca de goma, cera, polímeros, resina fenolformaldehída o otros) se disuelve en el solvente correspondiente, y con la laca obtenida se humectan los demás ingredientes homogeneizados. Después del secado, sobre la superficie del mixto queda una película delgada de aglutinante que protege los metales contra la oxidación y que también facilita el prensado. La desventaja de este procedimiento esta en la granulación, secado y tamizado del mixto. Estas operaciones se deben efectuar lo que aumenta el costo del mixto. Además, los solventes para preparar la laca son peligrosos y volátiles, y necesitan medidas de prevención especiales.

El procedimiento con resinas polimerizables hoy día tiene una mayor aplicación, por lo cual se usan como aglutinantes algunos polímeros en forma prepolimerizada. Los ingredientes del mixto se homogeneizan con un polímero prepolimerizado, al que se agrega catalizador o/y acelerador. El proceso de curado dura cierto tiempo (dependiendo de la naturaleza del aglutinante, la temperatura, la cantidad de catalizador y otros) en el cual el mixto se puede prensar mientras esta parcialmente húmedo (no curado).

El proceso de polimerización se termina mientras el mixto esta prensado, y no es necesario usar solventes. Después de la polimerización, el mixto prensado tiene una alta densidad.

4.13 Pólvora Negra

La primera materia "identificada" como materia explosiva es la pólvora negra. Cerca de 220 años antes de Cristo la pólvora negra fue preparada por primera vez en los experimentos de los alquímicos en China. Fue preparada casualmente, por un error de alquímicos⁸⁰⁻⁸⁴).

El origen de la pólvora negra moderna era el “fuego griego”, compuesto de resina, azufre y salitre (nitrato de potasio), inventado en el imperio Bizantino en el siglo VII. Luego, la resina fue cambiada por carbón de madera. En Europa empezó a usarse en el siglo XIII, cuando un sacerdote inglés Roger Bacon experimentó con pólvora negra. A finales del siglo XIII, los ejércitos empezaron a usar la pólvora negra para la demolición de los muros de protección de ciudades y castillos.

Aunque no está considerada habitualmente como propelente compósito, la pólvora negra es el propelente compuesto más antiguo. Antes del año 1840, la pólvora negra, en su uso común, era casi sinónimo con las palabras “motor cohete”. Su descripción está dada anteriormente.

La pólvora negra es una mezcla ternaria, compuesta por nitrato de potasio, carbón de madera y azufre en la relación 75/15/10, y hasta hoy día, no ha cambiado significativamente⁷⁾.

El nitrato de potasio es el ingrediente principal de la pólvora negra y es un oxidante. El carbón de madera es el combustible principal, el que se fabrica a partir de una madera especial y que además debe ser poroso. El azufre es el oxidante auxiliar, se funde a 113 °C y en estado líquido se enciende muy fácilmente⁸⁴⁾.

La pólvora negra es una mezcla higroscópica. Cuando esta seca es muy estable y en un envase cerrado se puede guardar un tiempo ilimitado. Es muy sensible al roce y al impacto, como el tetril y hexógeno. También es muy sensible a la llama y a la chispa eléctrica.

La pólvora negra se puede prensar fácilmente y la velocidad de combustión depende de la presión aplicada. Prensada hasta 1.75 g/cm³, puede explotar, mientras que prensada a 1.80 g/cm³ se quema por capas a la velocidad de 10 m/s.

Dentro de un espacio cerrado la pólvora negra explota independientemente de su densidad. Su alta sensibilidad a la llama y su alta velocidad de combustión son las características que permiten hoy en día su uso en las municiones y en otros productos bélicos. Muchos intentos para cambiar la pólvora negra por otros mixtos pirotécnicos,

no higroscópicos, no han tenido éxito. Por ello la pólvora negra hoy día, sigue usándose como explosivo, agente de encendido y como mixto de retardo.

La pólvora negra es el más antiguo explosivo usado durante largo tiempo en tronaduras y solo ahora se está cambiado por explosivos más fuertes. Actualmente la pólvora negra se usa como explosivo en tronaduras para la explotación del granito y el mármol, cuando se debe obtener grandes moles de roca. La razón es porque la pólvora negra, con su poder rompedor bajo, cuando explota, empuja pero no desmorona ni tampoco fragmenta las rocas.

En diversas municiones de todos los calibres la pólvora negra se usa como agente de encendido, es decir acepta la llama del fulminante y lo traspasa al propelente de propulsión.

Como mixto de retardo se usa en algunos medios de guerra y en algunos tipos de espoletas. La mecha de seguridad es también un tipo de retardo y se fabrica exclusivamente de pólvora negra.

En la Tabla N° 4.28 se muestran las composiciones de pólvora negra conforme al uso.

Uso	Composición (%)		
	KNO ₃	Azufre	Carbón
Cañones	75	12.5	12.5
Deportivas	78	10	12
Fusiles	75	10	15
Cañones modif.	78	3	19
Retardos	75	10 – 12	13 – 15
Misiles (EEUU)	59	31	10
Misiles (Alemania)	60	25	15

Tabla N° 4.29. El uso de pólvora negra

Las características más importantes de la pólvora negra son^{2,7)}:

- Humedad : 1.5% máx.
- Ceniza : 0.8% máx.
- Peso específico : 1.5 – 1.8 g/cm³.
- Peso volumétrico : 0.90 – 0.98 g/cm³.

Calor de explosión	: 3086 kJ/kg (seco)
	: 3075 kJ/kg (0.85% humedad)
Temperatura de inicio	: 300-320 °C
Velocidad de combustión	: 400 m/s (1.6 – 1.7 g/cm ³)
Calor de combustión	: 2782 – 2886 J/g
Temperatura de combustión	: 2380 – 2800 K
Volumen específica	: 271 – 280 dm ³ /kg
Higroscopicidad	: 1.9% (25 °C y 90% HR)

5 MATERIAS ENERGÉTICAS AVANZADAS

5.1 Introducción

El desarrollo de las materias energéticas avanzadas tiene como objetivo mejorar el funcionamiento de los cohetes, misiles, y armas de fuego, obtener una mayor potencia detonante en los explosivos, junto con incrementar la seguridad de trabajo, sensibilidad y la protección del medio ambiente.

Las materias energéticas utilizadas actualmente (NC, NG, RDX, HMX, AP y otros) no pueden cumplir todos objetivos que necesitan las medios de guerra modernos, por lo que es necesario recurrir a nuevos compuestos los cuales posean, entre otras características, una alta energía mientras mantienen una baja sensibilidad.

Por lo tanto, durante las últimas décadas, se ha realizado un gran trabajo de investigación de las materias energéticas avanzadas, enfocado a la producción económica y a su implementación en los medios de guerra. Muchos compuestos estuvieron y están en juego. Hoy en día la ciencia dispone de los equipos y los programas computacionales que le permiten calcular y prever las características explosivas y performances de combustión, solamente en base a las formulas de la estructura química, antes que un compuesto sea sintetizado. Esto facilita y reduce los costos de desarrollo de nuevos compuestos^{49,68,99}.

La investigación de este tipo de compuestos surge de la necesidad de buscar materias energéticas con un mayor poder energético, denominadas como *High Energy Density Materials* (HEMD, materias de alta densidad energética) y una menor vulnerabilidad, para hacer más segura su fabricación, manipulación, transporte y almacenaje.

Algunos de estos compuestos se encuentran en la actualidad en fase experimental y se han obtenido en pequeñas cantidades, aunque sin

uniformidad de propiedades entre lotes. Por otra parte, aunque se han realizado avances en cuanto a la producción en plantas piloto de algunos de ellos, su accesibilidad y difusión está restringida, tanto por las cantidades que pueden adquirirse, como por su precio. Un factor adicional a tener en cuenta en el manejo de estos materiales son las dificultades de transporte, que obviamente repercuten en su accesibilidad y precio. De este modo, la alternativa es sintetizarlas en instalaciones propias.

Los intereses especiales de los investigadores están dirigidos a la síntesis de compuestos que contienen varios anillos juntos, especialmente cuando son simétricos. Estos compuestos pueden ser cinéticamente estables a pesar de la inclusión masiva de las desviaciones de longitudes de enlaces y sus ángulos, respecto de los valores normales.

Estas distorsiones, en compuestos tales como los cubanos, los tetrahedranos, los dodecahedranos y los prismanos, conforman un almacén de energía química potencial conocida por los químicos como energía de deformación (no relacionada con la deformación cristalina general). Además del beneficio obvio de la incorporación de más energía potencial en un material energético, la disposición de los átomos en la estructura policíclica ofrece un material de alta densidad cristalina. Desde hace tiempo se reconoce que la próxima generación de las materias energéticas (con mejor características explosivas y seguridad de manipulación y uso) será en base de los compuestos policíclicos^{49,68,99}.

5.2 Energía Específica Volumétrica

La fuerza motriz de cualquier proceso químico es la energía de reacción. La energía interna, contenida en los reactivos se libera durante la reacción química dando productos con una energía interna diferente a la de los reactivos. La diferencia de las energías internas entre los productos y los reactivos (puede ser positiva, exotérmica o negativa, endotérmica) se libera (o se absorbe) en forma de calor y su magnitud determina la energía disponible o la "caloricidad" (poder calorífica) de la reacción química¹⁸.

En química y termoquímica es común expresar la energía disponible por un mol de materia, es decir, como la energía que deliberan

$6.022 \cdot 10^{23}$ moléculas (energía específica molar) o por unidad de masa (energía específica másica).

El uso de los moles como unidad específica tiene algunas desventajas o mejor dicho puntos débiles. Los moles de diferentes materias pueden ocupar volúmenes muy diferentes, dependiendo, en la mayoría de los casos, de sus estados de agregación. Un mol de materia gaseosa ocupa un volumen alrededor de 1000 veces mayor que un mol de materia condensada (líquida o sólida). Las moléculas de una materia gaseosa están separadas entre sí diez veces más (proporcionado a raíz cúbica de volumen ocupado) que las moléculas de una materia condensada. Sus interacciones mutuales dependen de estas distancias, lo que significa que también la velocidad de reacción depende de estas distancias. Cuando se dice que una materia en estado gaseoso tiene cierta energía disponible, significa que esta energía está muy "diluida", a veces tan diluida que no puede iniciar la reacción química (o la inicia con baja velocidad), aunque numéricamente la energía disponible puede ser muy alta.

La situación es similar usando la masa (o peso) como unidad específica. Expresar la energía por unidad de la masa aún es menos razonable porque la masa total de las materias está ubicada en los núcleos atómicos, en las reacciones químicas no se cambia y no afecta mucho al comportamiento de las moléculas. La energía de la reacción se libera como consecuencia de la reagrupación de los orbitales de valencia (orbitales atómicos o orbitales moleculares) y la masa de los átomos y/o moléculas, porque está concentrada en los núcleos, no tiene ningún efecto.

Por lo tanto, el volumen atómico o molecular, es la unidad específica más adecuada (no la masa ni tampoco mol) para expresar la energía disponible. Así se obtiene una magnitud conocida como la energía específica volumétrica (E_{ev}), densidad energética o potencial energético. Esta magnitud, aunque ha sido propuesta hace muchos años, no es aceptada masivamente como unidad de energía y hoy día, en los libros y las tablas termoquímicas, la energía (calor de reacción, calor de formación, calor específico y otros) es dada por unidad de masa o por mol¹⁸).

Según lo antes descrito, y luego cambiando el volumen molar por expresión Mm^*/d , podemos escribir:

$$E_{ev} = \frac{\Delta H_r}{V_m} = \frac{\Delta H_r}{Mm^*} \times d \quad \left[\frac{\text{kJ}}{\text{cm}^3} \right]$$

Donde:

E_{ev} = energía específica volumétrica (kJ/cm^3)

ΔH_r = energía de reacción (kJ)

V_m = volumen molar (cm^3)

Mm^* = masa molecular (g)

d = densidad (g/cm^3)

La energía específica volumétrica (E_{ev}) se puede considerar como “la presión calorífica o energética” que domina en medio de una reacción durante el desarrollo de la reacción química, y puede entenderse también como “la presión potencial” que posee un sistema endotérmico o exotérmico antes del inicio de la reacción química. Esta magnitud es muy lógica y racional, distingue las características de cada reacción en particular y se puede usar para varios cálculos, ya que se puede aplicar a las reacciones químicas y también a los compuestos y sus mezclas¹⁸). En este caso la energía específica volumétrica, es igual al calor de descomposición por unidad de volumen, y tiene dimensión en unidades de presión porque:

$$E_{ev} = \text{J}/\text{m}^3 = \text{Nm}/\text{m}^3 = \text{N}/\text{m}^2 = \text{Pa}$$

De esta manera se llega a la relación de la energía y presión, una relación muy útil para los cálculos de los parámetros de detonación y combustión. Para un cálculo exacto, en vez de la energía calorífica de reacción se debería usar la energía libre de Gibbs (G), aquella energía calorífica disminuida para el segmento (parte) entrópico $T \times DS$. Pero, el cálculo de la energía libre es bastante complicado y en la bibliografía correspondiente no hay datos de energía libre para todos los compuestos. Para las materias energéticas condensadas (sólidas y líquidas) donde el cambio de la entropía es insignificante, el uso de la energía calorífica de reacción es bastante satisfactorio para las consideraciones cualitativas.

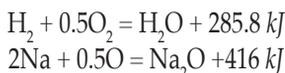
La energía específica volumétrica también se puede derivar de la constante universal de los gases¹⁸).

$$PV_m = RT$$

$$P = \frac{RT}{V_m} = \frac{\Delta H_r}{V_m}$$

Para un gas ideal monoatómico, en el cual toda la energía interna se gasta para el movimiento traslatorio de los átomos, se puede escribir que $\Delta H_r = 3/2 \times RT$, y como es $RT = PV$ y de allí $P = RT/V$, cambiando RT por ΔH_r se obtiene $P = \Delta H_r/V$ o $P = E_{ev}$. A partir de estas ecuaciones resulta que la presión real y la "presión energética" son iguales para los gases monoatómicos. En los gases poliatómicos este no es el caso, porque parte de la energía se gasta para el movimiento rotatorio y también para los movimientos oscilatorios de los átomos en las moléculas, pero se puede decir que la energía libre de reacción por unidad de volumen es igual a la presión que las moléculas ejercen en las paredes de contenedor, es solo esta parte de energía que provoca los movimientos traslatorios de las moléculas.

Para entender mejor la energía específica volumétrica¹⁸⁾ consideramos dos reacciones químicas:



A primera vista parece que la segunda reacción es más exotérmica y que se debería desarrollar más rápido, bajo las mismas condiciones iniciales. Pero, calculando las energías específicas volumétricas (E_{ev}) para ambas reacciones se obtiene:

Para H_2O :

$$E_{ev} = \frac{-285.8}{18.02} \times 0.9971 = -15.81 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^3}$$

Para Na_2O :

$$E_{ev} = \frac{-416}{61.98} \times 2.27 = -15.24 \frac{\text{kJ}}{\text{cm}^3}$$

Ambos óxidos tienen E_{ev} casi iguales en estados condensados, aun que el sodio es un elemento mucho más electronegativo que el hi-

drógeno. Es obvio que la formación de las moléculas de agua en el espacio (especialmente agua condensada, hielo) es energéticamente más favorable que la formación de de las moléculas y retículo cristalino de Na_2O . Las energías específicas volumétricas señaladas arriba son los calores de formación de los óxidos y por lo tanto llevan signo menos (-). En otras palabras, para la descomposición de estos óxidos a sus elementos constituyentes se deben gastar 15.81 y 15.24 kJ por 1 cm^3 de cada material en particular en su densidad teórica. En base de la E_{ev} se puede evaluar la velocidad de la reacción química y también la estabilidad térmica de los reactivos. Ambos óxidos mencionados, tienen la estabilidad térmica parecida, porque para llegar a $E_{\text{ev}} = 0$ (cero energía específica volumétrica) se debe gastar, por un cm^3 de materia, la misma cantidad del calor.

Todos los sistemas energéticos (explosivos, propelentes y pirotécnicos) tienen una energía de reacción positiva, siempre se transforman con liberación de calor y son exotérmicos, con E_{ev} siempre positiva. Estos sistemas son cuasi estables, en las condiciones normales son estables térmicamente por un periodo indefinido, pero por un calentamiento mínimo (más de 100 °C) empiezan a descomponerse gradualmente, dependiendo de sus energías de activación. En el caso de que se les proporcione la energía de activación en forma rápida (calentamiento rápido o a través del detonador) la descomposición lenta se vuelve ser rápida y espontanea, así la detonación ocurre.

Para materias energéticas condensadas (sólidos y líquidos) la unidad de E_{ev} es kJ/cm^3 y después de la transformación, se obtiene:

$$\begin{aligned} \text{kJ}/\text{cm}^3 &= 10^3\text{Nm}/10^{-6}\text{m}^3 = 10^9 \text{ Pa} = \sim 10^4 \text{ atm} \\ \text{kJ}/\text{m}^3 &= \sim 10 \text{ katm} \end{aligned}$$

Entonces, la energía de 1 kJ/cm^3 corresponde a la presión de 10000 atm . En el caso de las moléculas de agua, cuya energía específica volumétrica es $-15.81 \text{ kJ}/\text{cm}^3$ parece que las moléculas son apretadas con una presión de 158.1 katm . Las fuerzas intermoleculares y las existentes entre los átomos de oxígeno y los de hidrógeno son tantas que existe “una presión interna negativa” de 158.1 katm .

En la Tabla N° 5.1 se muestran las energías específicas volumétricas (E_{ev}) para compuestos explosivos comunes y también para algunas

materias energéticas avanzadas. En la misma Tabla se muestran también, las densidades y las energías de reacción de descomposición (ΔH_r). Estas últimas son calculadas tomando en cuenta las reacciones de descomposición más probables. Para las moléculas biatómicas (azida de plomo y fulminato de mercurio) la energía de reacción de descomposición (ΔH_r) es igual a su energía de formación (ΔH_f). Para las moléculas compuestas por el carbono, hidrogeno, nitrógeno y oxígeno (CHNO moléculas) se respeto la regla de jerarquía de combinación de los átomos como sigue:

1. $2\text{H} + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$
2. $\text{C} + \text{O} = \text{CO}$
3. $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$
4. $2\text{C} = \text{C}_2$
5. $2\text{N} = \text{N}_2$

Las energías de las reacciones de descomposición son calculadas a partir de los calores de formación (ΔH_f), usando la ecuación siguiente:

$$\Delta H_r = \Sigma \Delta H_f (\text{productos}) - \Sigma \Delta H_f (\text{reactivos})$$

Las energías (entalpías) de formación son tomadas de las Tablas termoquímicas para todos materiales comunes, mientras para algunos materiales avanzados las energías de formación y las densidades son los valores teóricos obtenidos usando programas computacionales.

Una alta energía volumétrica específica (E_{ev}) significa más energía por volumen, más energía en los artefactos explosivos o mayor impulso específico para motores de cohetes, sin cambio de configuración ni de las dimensiones del dispositivo donde se coloca la materia explosiva. La E_{ev} depende de la densidad, el peso molecular y el calor de reacción (descomposición) de la materia explosiva. La densidad y el calor de reacción influyen en forma directamente proporcional en la E_{ev} , mientras el peso molecular lo hace en forma inversamente proporcional.

Cualquier compuesto para ser clasificado como materia de alto contenido de energía y con posibilidad de ser utilizado como explosivo o como materia propulsora debe cumplir con algunas características generales^{39,99}:

- Alta densidad
- Alta calor de descomposición
- Relativamente bajo peso molecular
- Presencia de los grupos explosóforos
- Tensión intramolecular de los enlaces químicos

Nombre	P _m	d (g/cm ³)	ΔH _r (kJ/mol)	E _{ev} (kJ/cm ³)
Azida de plomo	291.20	4.71	483.6	7.82
Fulminato de mercurio	284.70	4.30	504.4	7.62
TNR de plomo	468.30	3.10	1049.9	6.95
Tetraazacubano	56.00	2.76	753.1	37.12
Tetranitrotetraaza cubano, TNTAC	288.00	2.10	1739.1	12.68
CL-20;HNIW	438.00	2.04	2640.6	12.30
Octanitrocubano	464.00	1.98	3742.0	15.97
Hexanitrobenzeno	348.10	1.97	2350.4	13.30
Octógeno	296.20	1.96	1972.0	13.05
Triaminotrinitrobenzeno	258.20	1.94	1377.1	10.35
NTO; 3-nitro-1,2,3-triazol-5-on	130.00	1.93	377.5	7.92
Bis-Trinitroetil nitramina	388.10	1.91	2201.0	10.83
FOX-7	148.00	1.89	895.9	11.44
Benzotrifuroxano	252.10	1.86	1783.5	13.28
TNAZ; 1,3,3-trinitroazetidina	192.00	1.84	1222.5	13.21
Trinitroresorcina	245.10	1.83	1273.0	9.50
Hexógeno	222.10	1.82	1519.3	12.45
ADN; dinitramida de amonio	124.00	1.81	421.9	6.16
HNS, hexanitroestilbeno	450.20	1.80	2686.8	10.74
Triazido trinitrobenzeno	336.20	1.80	2341.5	12.54
Picrato de amonio	246.10	1.79	1255.8	9.13
Ácido pícrico	229.10	1.78	1307.1	10.16
PETN	316.20	1.77	2179.0	12.20
Nitroguanidina	104.10	1.75	479.0	8.05
Tetril	287.20	1.73	1816.7	10.94
Tetraceno	188.20	1.73	567.0	5.21
Nitrato de amonio	80.05	1.72	134.1	2.88
Trinitrobenzeno	213.10	1.69	1278.9	10.14
Nitrocelulosa	275.50	1.65	1671.2	10.01
Trinitrotolueno	227.14	1.65	1344.1	9.76
Diazodinitrofenol	210.10	1.65	1203.0	9.45
Nitroglicerina	227.10	1.60	1522.9	10.73
Nitroglicol	152.10	1.49	1115.0	10.92

Tabla 5.1. Energía volumétrica específica de algunos compuestos explosivos

La densidad es una característica muy importante y está relacionada con la estructura cristalina y composición de la materia explosiva. Las sales inorgánicas utilizadas como primarios tienen una densidad alta (hasta 4.71 g/cm^3) pero son compuestos de un metal (en mayoría de los casos de plomo) que tienen el peso molecular relativamente alto. Sin embargo en el caso de los explosivos secundarios comunes del tipo CHNO, como el hexanitrobenceno y octógeno también tienen la densidad alta (alrededor de 1.97 g/cm^3) porque esta densidad es el límite inferior para los compuestos orgánicos comunes. La nueva tendencia en el desarrollo e investigación de las materias energéticas comunes (no nucleares) está dirigida a los compuestos de alta densidad.

El calor de reacción (descomposición) es también una característica importante. Se calcula a partir de los calores de formación de los productos y reactivos. Para obtener un calor de reacción alto el compuesto debe ser endotérmico con un calor de formación positivo y alto. También, debería tener bastante oxígeno para que la mayoría de los átomos de carbono se oxiden a dióxido de carbono y todos los átomos de hidrógeno se oxiden en el agua. Ambos productos de reacción tienen el calor de formación alto y negativo.

El peso molecular es una característica particular de cada compuesto. Para un peso molecular relativamente bajo, los compuestos no deberían contener los metales pesados.

Para poseer características explosivas, los compuestos deben contener grupos explosóforos. Los más importantes son los grupos nitro (como nitroésteres, C-nitrocompuestos y nitraminas) y los grupos azidos.

5.3 Materias Energéticas Avanzadas

El concepto de materias energéticas avanzadas contempla cualquiera materia energética (explosivos, propelentes, pirotecnia) con contenidos de energía más altos que lo que tienen las materias energéticas de uso común. Esta "energía extra" puede tener su origen en una agrupación específica de los grupos explosóforos y también, en una "fuente extra" de energía como, por ejemplo, la tensión de

enlace intramolecular o en una densidad muy alta. La combinación de estas dos “energías extra” puede resultar en una materia energética avanzada.

La investigación y el desarrollo de las materias energéticas avanzadas están dirigidas a las materias que son muy insensibles a la iniciación accidental (no deseable) pero, cuando son iniciados correctamente y con un propósito determinado, desarrollan una descomposición química rapidísima y una liberación la energía muy elevada.

No existe una clasificación aceptada de las materias energéticas avanzadas, pero para facilitar la escritura, en este texto aceptamos la división como sigue^{39,68,99}:

- Compuestos con estructura enjaulada
- Nitraminas con flúor
- Compuestos ricas en nitrógeno
- Nanopartículas
- Líquidos iónicos
- Otros

5.3.1 Compuestos de Estructura Enjaulada

La gran mayoría de los explosivos comunes obtienen su energía de detonación solamente del calor de combustión (un proceso muy rápido, reacción en cadena) de una parte del reductor (normalmente el núcleo o el esqueleto carbónico de la molécula).

En las últimas décadas se están considerando las materias explosivas compuestas de moléculas en forma de jaula, donde los ángulos de enlaces químicos son alterados respecto de los valores normales y por lo tanto tienen su estructura con una tensión angular alta. Estas materias energéticas deberían generar energía de descomposición a partir de la combustión del núcleo carbónico y también a partir de la relajación en la tensión angular dentro de las moléculas. Además, las moléculas con tensión tienen sus movimientos moleculares restringidos lo que otorga una mayor densidad cristalina y mejores características explosivas. Sobre todo, el aumento de la tensión angular no

influye en la estabilidad química, en cambio lo hace en la sensibilidad. Desafortunadamente, la producción de estos tipos de materias explosivas es muy difícil. Algunos polinitro derivados del ciclopropano, el spirociclopropano y el ciclobutano solo fueron preparados en escala de laboratorio como posibles materias energéticas para su aplicación como explosivos⁹⁹⁻¹⁰³.

Los químicos orgánicos están enfocando su interés en la síntesis de compuestos que contienen muchos anillos fusionados, especialmente en forma simétrica. Estos compuestos pueden ser cinéticamente estables a pesar de la inclusión de desviaciones masivas de los ángulos y distancias de enlaces normales. Estas distorsiones, en compuestos tales como el cubano (C_8H_8), el tetrahedrano (C_4H_4), el dodecahedrano ($C_{20}H_{20}$) y el prismano (C_6H_6), poseen una energía potencial química extra, conocida como "energía de deformación"^{104,105}.

Además del beneficio obvio de la inclusión de más energía potencial en el material energético, la disposición de los átomos da lugar a una alta densidad cristalina que es una condición básica también para un explosivo o propelente. Estas características se encuentran en las moléculas de los compuestos policíclicos hechos de nitrógeno y carbono. En caso de que la molécula tensionada contenga grupos explosóforos, se estarían acercando más a la próxima generación de las materias energéticas, las cuales se pretende que ofrezcan mejor rendimiento y/o seguridad. Ciertos compuestos de este tipo fueron sintetizados en la última década. Algunos de los más prometedores incluyen los derivados energéticos del cubano, cuyas moléculas son compuestas por los carbonos e hidrógenos. Estos hidrógenos pueden ser sustitutos por varios grupos energéticos (nitro grupos).

La conversión de materiales policíclicos a nitro, nitrato y/o nitramino derivados resulta en compuestos con un alto contenido de energía. Sin embargo, la nitración directa de un hidrocarburo percusor tipo jaula no es posible porque se forman muchos subproductos y además, la estructura de jaula se rompe.

Sin embargo, los nuevos procesos de nitración, los nuevos agentes de nitración altamente selectivos y las condiciones de reacción específi-

cas, han permitido la fabricación de algunos compuestos del tipo de jaula a escala piloto (CL-20).

En EEUU, la producción de los materiales de alta densidad energética es identificada como una de las 20 tecnologías más críticas para la defensa nacional. Algunos compuestos de estos tipos podrían entregar una mejoría en las características explosivas, de combustión y de seguridad en los explosivos y propelentes de próxima generación.

5.3.1.1 C-Nitroderivados

Cubanos

Los polinitrocubanos son de mayor interés, especialmente desde cuando los cálculos teóricos han previsto que estos explosivos deberían tener una densidad más alta y también, mejores características explosivas que los explosivos clásicos^{68,99-105}.

En la década de 1980, el octanitrocubano (ONC) se reconoció como un material de potencial energético elevado. El cálculo teórico predijo una densidad de 2.1 a 2.2 g/cm^3 con un balance de oxígeno ideal y un calor de formación de +594 kJ/mol , que es mayor que el calor de formación del hexanitrobenceno (HNB), un explosivo potente con estructura aromática (+200 kJ / mol). La energía interna del HNB es reducida por la estabilización del sistema aromático debido a la energía de resonancia, mientras que la energía interna de ONC es elevada por la energía de deformación de la jaula de cubano. La velocidad de detonación calculada del ONC es alrededor de 10 km/s .

Hoy en día se sabe que los cubanos polinitrados son los explosivos de alta energía e insensible al choque. El octanitrocubano (ONC) tiene una densidad determinada de 1.979 g/cm^3 y su temperatura de descomposición es de alrededor de 200 °C. Las características explosivas teóricas son muy buenas. Por lo tanto, el octanitrocubano es el más poderoso explosivo sintetizado hasta hoy día.

Sorprendentemente, el heptanitrocubano (HpNC) tiene una densidad teórica prevista de 2.028 g/cm^3 y este compuesto, relativamente

fácil a sintetizar, podría ser el más poderoso explosivo desde el punto de vista de su aplicación. En la Figura N° 5.1 se muestran las estructuras de polinitrocubanos.

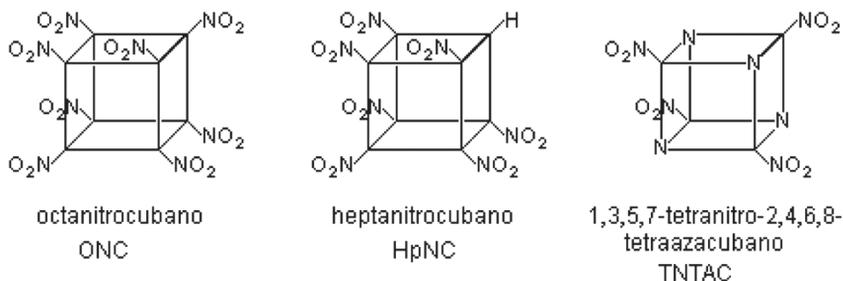
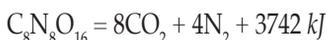


Figura N° 5.1. Polinitrocubanos

La reacción de descomposición química del octanitrocubano se muestra a continuación.



El octanitrocubano tiene el balance de oxígeno ideal y en una detonación completa, genera ocho moléculas de dióxido de carbono y cuatro moléculas de nitrógeno. Como no tiene hidrógeno, no tiene agua en sus productos de descomposición. Los ingredientes de propelente libre del hidrógeno generan, durante la combustión, el humo casi invisible en la cola de misiles⁶⁸.

El ONC es un sólido blanco, estable, soluble en hexano y solventes orgánicos polares. Sublima sin descomposición a la presión atmosférica y 200 °C, tampoco ha sufrido ningún cambio durante 14 meses en tubos de vidrio sellado. La densidad de una muestra sintetizada del ONC fue de 1.979 g/cm³, un poco inferior del valor calculado (2.1 g/cm³). Los intentos para obtener un material más denso continúan.

El ONC es mucho más poderoso como explosivo que el TNT, y un 15-30% mejor que el HMX (el más poderoso explosivo militar en uso) y puede ser competitivo con el CI-20. En la Tabla N° 5.2 se muestran las características explosivas estimativas del ONC y algunos otros explosivos^{49,101}.

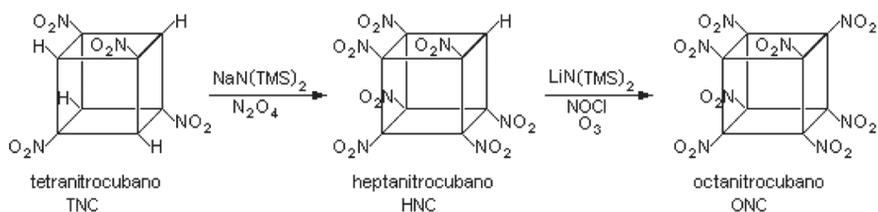
Explosivo	d (g/cm ³)	BO (%)	V _d (m/s)	P _{Cl} (kbar)
TNT	1.6	-74	7000	190
RDX	1.8	-22	8800	338
HMX	1.9	-22	9100	390
HNB	2.0	-0	9400	406
Cl-20	2.0	-11	9400	420
ONC	2.1	0	10100	500

Tabla N ° 5.2. Comparación de las características estimativas de ONC

La síntesis de cubano y bishomocubano se llevó a cabo en 1966. La difícil tarea de nitración de los cubanos a nitrocubanos, se superó con varios descubrimientos nuevos. El método foto químico se adoptó para este propósito. El reordenamiento de Curtius se utilizó para lograr isocianato, que, por la oxidación específica, da el 2,4,6,8-tetranitrocubano (TNC). La naturaleza altamente ácida del hidrógeno en el TNC facilita la síntesis de los homólogos mayores homólogos de los nitrocubanos.

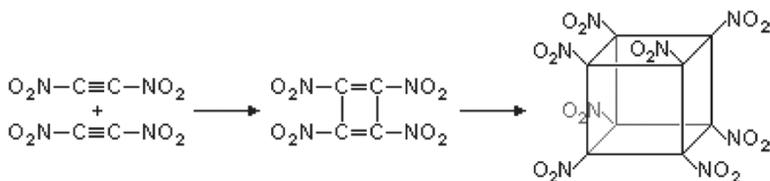
Durante la nitración directa del TNC con los oxidantes tales como N₂O₄, NO₂BF₄ y N₂O₅ se obtiene una mezcla compleja. Pero, un nuevo proceso, llamado "nitración interfacial" logró un avance largamente esperado. El proceso contempla una solución congelada (a -180 °C) de una sal compuesta por el anión que se quiere nitrar. Luego el tetróxido de nitrógeno congelado (sólido) se deposita sobre las superficies de solución congelada y cuando el material se derrite, ocurre la nitración del anión. Esta reacción es muy antigua y no se puede explicar simplemente. La misma reacción, cuando se realiza a una temperatura un poco mayor que la temperatura de fusión del solvente, no da el resultado esperado.

Según este concepto, el tetranitrocubano (TNC) experimenta una reacción con la bis(trimetilsilil) amida de sodio [NaN(TMS)₂] y el tetróxido de nitrógeno a -78 °C, dando lugar al heptanitrocubano (HpNC, 74% rendimiento obtenido). Luego, el HpNC reacciona con la bis(trimetilsilil)amida de litio, el tetróxido de nitrógeno y el ozono dando lugar al octanitrocubano con rendimiento de 45-55% (obtenido). La reacción de síntesis de ONC⁵¹ es realizada a nivel de un gramo de reactivo y la ruta de síntesis se muestra en el esquema N° 5.1.



Esquema N° 5.1. Síntesis de ONC por nitración interfacial

En la actualidad, el ONC tiene un costo bastante alto caro para sintetizar debido a la participación de un gran número de pasos de síntesis y reducir el proceso es un gran desafío. Uno de los métodos de bajo costo es la tetramerización del dinitroacetileno. Los cálculos teóricos indican que el cambio de energía libre para la conversión de cuatro moléculas de dinitroacetileno a octanitrocubano es de 417 kJ/mol , es decir, esta reacción es termodinámicamente factible. En la Esquema N° 5.2 se muestra la síntesis hipotética de ONC a partir de dinitroacetileno¹⁰⁴.



Esquema N° 5.2. Síntesis del octanitrocubano.

El octanitrocubano (ONC) es considerado como la materia energética de más alto poder para aplicaciones en explosivos y propelentes en futuro. Su síntesis es muy complicada y hoy día se está buscando un proceso más rentable. Sin embargo, su alta sensibilidad podría limitar su aplicación masiva. El heptanitrocubano podría ser su alternativa.

Prismanos

En las últimas décadas la investigación de nuevos materiales energéticos de alta densidad con posibilidades para que sean usados como explosivos está dedicada a una clase de compuestos orgánicos cono-

cidos como los prismanos, especialmente a los polinitro derivados del 1,3-bishomopentanoprismano. Pero, la síntesis e incorporación de su núcleo compacto dentro de una estructura explosiva es muy compleja y difícil y se puede considerar como un desafío en síntesis orgánica.

La estructura enjaulada compleja de estos compuestos requiere una ruta sintética no común, que se desarrolla en varias fases las que incluyen las reacciones de cicloadición y también las reacciones de ciclización fotoiniciada. Además de la formación de un núcleo muy específico, la introducción de los grupos nitro, requiere métodos específicos tales como la nitración con el pentóxido de dinitrógeno o la nitración oxidativa con nitrito de sodio y ferricianuro de potasio. En la Figura N° 5.2 se muestran algunos sintetizados polinitro derivados de 1,3-bishomopentanoprismano.

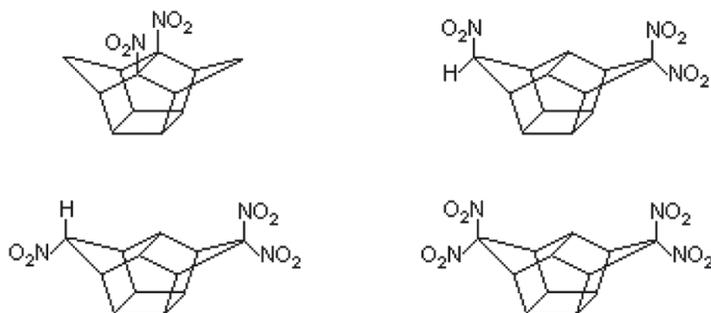


Figura N° 5.2. Nitroderivados de prismano

Adamantanos

El adamantano es un hidrocarburo compuesto de cuatro ciclohexanos con formación de silla, unidos entre si. El isómero más estable de formula resumida $C_{10}H_{16}$ tiene un punto de fusión de 210 °C. Su gran estabilidad se debe a su estructura simétrica y libre de tensión intramolecular (todos los átomos de carbono son tetraédricos). Su nombre sistemático es triciclo [3,3,1 (3,7)] decano, que significa biciclo [3,3,1] decano con extra puente de carbono entre C-3 y C-7. Un sustituyente es axial en un anillo y ecuatorial en otro. La configuración cristalina es la misma que la configuración del diamante y se denominan como diamantoides. En la Figura N° 5.3 se muestran algunos nitroderivados de adamantano.

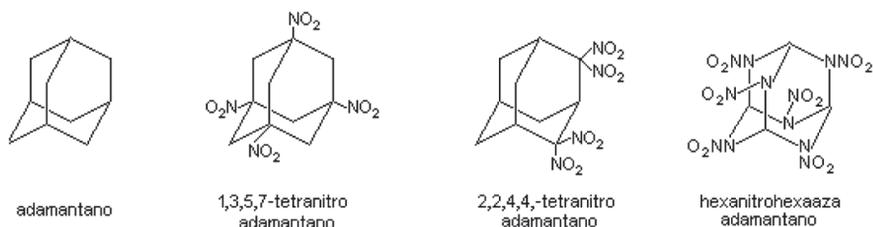


Figura N° 5.3. Nitroderivados del adamantano

Su núcleo carbónico de alta rigidez otorga al adamantano una densidad cristalina mucho más alta, en comparación con sus homólogos de cadena abierta, y, por lo tanto, sus derivados nitrados deberían poseer mejores características explosivas. La atención está dada en la introducción de grupos nitro en el carbono metilénico de los puentes entre los dos carbonos terciarios, dando *gem*-dinitro derivados. Los derivados de adamantano con nitro grupos terciarios y *gem*-secundarios son químicamente muy estables, y son candidatos para los explosivos insensibles.

Norbornanos

El norbornano es un hidrocarburo bicíclico saturado con un puente metileno en las posiciones 1 y 4. Los polinitro derivados del norbornano son investigados como una clase de materias energéticas. En la Figura 5.4 se muestran los nitroderivados de norbornano.

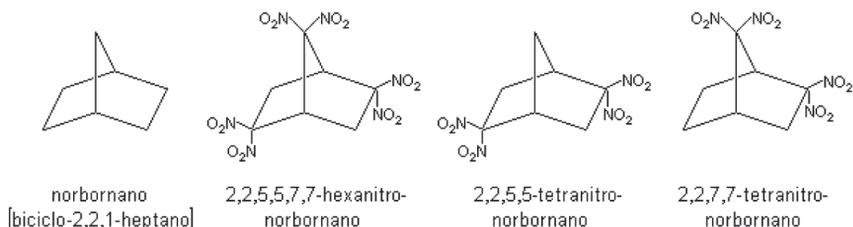


Figura N° 5.4. Nitroderivados de norbornano

El hexa nitro derivado, 2,2,5,5,7,7-hexanitronorbornano podría tener características explosivas excelentes, pero hasta hoy día, fueron sintetizados solamente dos tetranitro derivados, el 2,2,5,5-tetranitro y el 2,2,7,7-tetranitro isómeros. La ruta de síntesis contempla también reacciones poco comunes, tales como la oxidación con ácido trifluoroacético y la nitración oxidativa con nitrito de sodio y ferricianuro de potasio.

5.3.1.2 N-Nitroderivados

Con la introducción de grupos nitro sobre el nitrógeno y la fabricación de las nitraminas heterocíclicas (octógono, hexógeno) se facilitaron el desarrollo y la aplicación de los explosivos más potentes. Las altas performances explosivas de las nitraminas heterocíclicas (en comparación con los C-nitro derivados) indicaron que las nitraminas heterocíclicas con el núcleo tensionado o enjaulado, incorporado en su estructura, podrían poseer las mejores características explosivas. Estos compuestos (parecidos con los C-nitro derivados) liberan energía por la combustión del núcleo carbónico y también por el relajamiento molecular. Una característica general de los N-nitro derivados en comparación con los C-nitro derivados son sus mejores características explosivas, y conforme de esto, los compuestos formados por los grupos N-nitro y por el núcleo tensionado o enjaulado, son los explosivos más poderosos disponibles⁶⁸.

El 1, 2, 3- Tris (nitramina) ciclopropano fue sintetizado y con un balance de oxígeno muy favorable, podría tener altas performances explosivas. Los nitramino derivados del ciclobutano también son las materias energéticas nuevas. El tetranitramino un derivado de la dicetona es un alto explosivo con velocidad de detonación de 8400 *m/s* y con una densidad cristalina d 1.99 *g/cm³*, mientras que el tetranitramino de ciclobutano es un explosivo y isómero de octógono. En la Figura 5.5 se muestran los polinitraminos derivados del ciclopropano y ciclobutano.

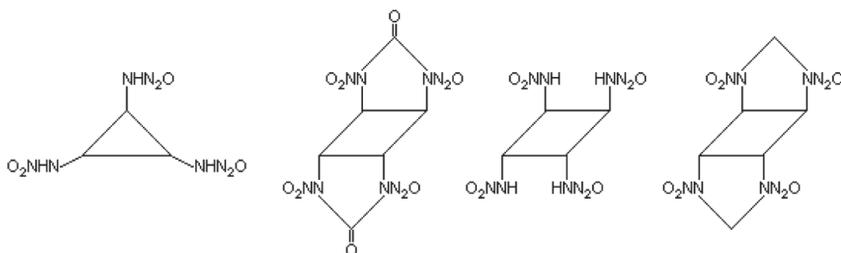


Figura N° 5.5. Nitramino derivados del ciclopropano y ciclobutano

CL-20, HNIW

El CL-20 es un nuevo explosivo de la clase de la nitramina con estructura enjaulada. Su nombre químico es hexanitrohexaaza izowurtzita-

no (HNIW). Fue sintetizado por primera vez en EEUU (Armada) en el año 1986 y su estructura molecular es la estructura enjaulada que se muestra en la Figura 5.6.

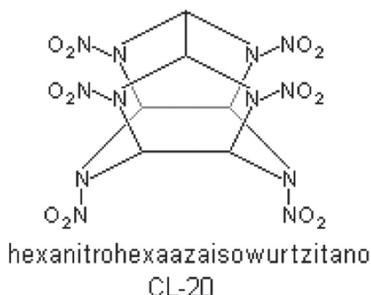
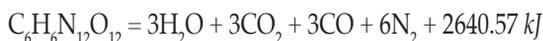


Figura 5.6. Estructura molecular de HNIW

La reacción de descomposición del CL 20 se muestra a continuación.

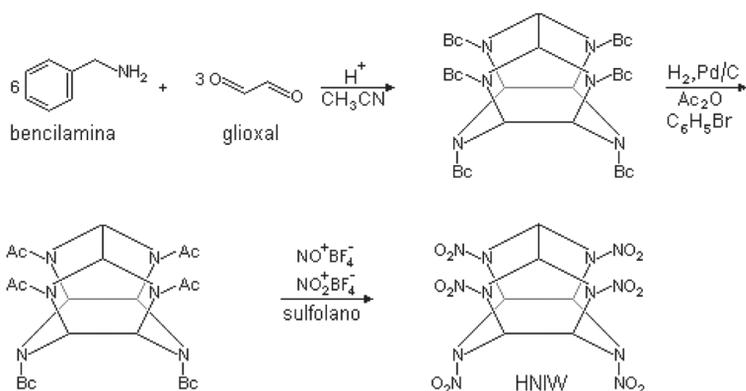


El contenido energético de CL-20 es elevado debido a su calor de formación positiva (+ 403.17 *kJ/mol*), alta densidad (2.04 *g/cm³*) y la tensión de los anillos, con $E_{\text{ev}} = 12.30 \text{ kJ/mole}$ (ver la Tabla 5.1).

El descubrimiento de CL-20 fue un gran avance en los materiales con mayor rendimiento energético y con características de riesgo reducidas⁶⁸. Fue caracterizado como “el material energético más importante durante los últimos 50 años”. El CL-20 es el compuesto con el contenido de energía más alto conocido hasta la fecha y además con la densidad más alta de todos compuestos químicos conocidos. Existe en cuatro formas polimórficos; (α), (β), (γ) y (ϵ). La forma (ϵ) cristaliza como un material de alta densidad y por lo tanto, esta forma atrae el mayor interés de aplicación. El CL-20 es soluble en acetona, ésteres y éteres, pero es insoluble en agua, solventes aromáticos y también en solventes halogenados. Es compatible con las mayorías explosivos y aglutinantes (RDX, HMX, PETN, AP, ésteres de ácido nítrico, isocianatos, GAP, HTPB y otros), pero no es compatible con las bases, aminas y cianuros.

El CL-20 se sintetiza a partir de bencilamina y glioxal en una solución acuosa de acetonitrilo en presencia de ácido fórmico (catalizador) dan-

do lugar al hexabencil-hexaazaisowurtzitano (HBIW)¹¹⁰. Este semi-producto experimenta acetilación reductiva por medio de hidróxido de paladio y anhídrido acético dando el tetraacetil-dibencil derivado (TADBIW). La nitración de este producto con tetrafluoroborato de nitrosonio y después con tetrafluoroborato de nitronio en medio de sulfolano como solvente, da a lugar al CL-20 con un rendimiento del 90%. Hoy en día se fabrica a escala piloto en EEUU y en Francia. La ruta de síntesis con reactivos utilizados^{49,106} se muestra en la Esquema N° 5.2.



Esquema N° 5.3. Síntesis de CL-20

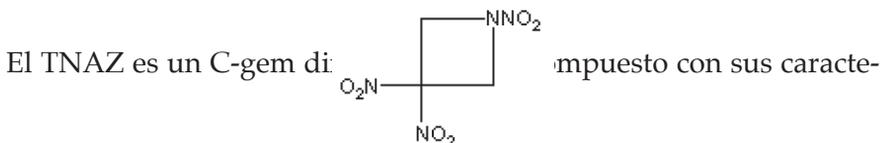
La sensibilidad al impacto del CL-20 es parecida a la del PTEN y, como consecuencia, se debe tomar bastante precaución durante su fabricación y también, durante su manipulación. Su implementación está restringida para la composición de baja vulnerabilidad. Es posible desensibilizarlo y muchos intentos son realizados con el propósito de disminuir su sensibilidad. Por ejemplo, la cristalización controlada (para obtener los cristales sin defectos) y también la implementación de un recubrimiento apropiado. Actualmente el CL-20 se usa en composiciones de PBX (explosivos curados con plásticos), como material energético para propelentes de misiles, en propelentes de cañones y como carga hueca.

Como explosivo es 20% más poderoso que el octógeno. Tiene la velocidad de detonación de 9300-9700 m/s, una densidad de 2.04 g/cm³ y presión de explosión de 420-483 kbar.

En la Tabla N° 5.2 se muestran las características explosivas de CL-20 y algunos otros explosivos.

1,3,3-Trinitroazetidina (TNAZ)

El 1,3,3-trinitroazetidina es un explosivo nuevo con la estructura química dada en la figura siguiente.



rísticas explosivas entre el octógeno y el hexógeno. Su reacción de descomposición explosiva es como sigue:



El contenido energético del TNAZ es elevado debido a su calor de formación positivo, alta densidad (1.84 g/cm^3) y tener una tensión de anillo tipo ciclobutano con $E_{\text{ev}} = 13.21 \text{ kJ/mol}$ (ver la Tabla 5.1).

El TNAZ es un compuesto de alta estabilidad térmica y con una temperatura de descomposición sobre los $240 \text{ }^\circ\text{C}$. Es una materia especialmente atractiva por su punto de fusión ($101 \text{ }^\circ\text{C}$) por lo que puede ser una alternativa energética para explosivos compuestos en vez del TNT. Sin embargo, su alta presión de vapor y comportamiento durante la solidificación puede limitar su uso en los explosivos compuestos. La densidad cristalina de TNAZ es de 1.83 g/cm^3 , mientras que el producto fundido tiene una densidad más baja, aproximadamente 1.59 g/cm^3 , lo que resulta en una contracción del 15% del volumen inicial durante la solidificación^{68,106}.

Se piensa que el TNAZ existe en al menos dos formas polimórficos. Después de enfriar al estado sólido, el TNAZ pasa de una forma polimórfica a la otra desarrollando defectos en la red policristalina. El bajo punto de fusión permite que TNAZ se funda utilizando las instalaciones del TNT, con una mínima alteración. El TNAZ puede ofrecer una mejora del 30-40% en el rendimiento explosivo como sustituto del TNT en las formulaciones moldeadas por fundición, tales como la composición B (RDX/TNT/cera:60/40/1).

El TNAZ no está disponible en el mercado. Hoy día se fabrica en

cargas pequeñas (50 kg/carga) y su precio sobrepasa 1500 dolares por kilo de producto.

El TNAZ es un nuevo material energético moldeable por fusión y es objeto de investigación principalmente en los Estados Unidos. Fue sintetizado por primera vez en el año 1984. El TNAZ posee propiedades que lo hacen atractivo como un candidato para reemplazar al TNT en composiciones explosivas moldeables por fusión, y también como un componente de propelentes.

El TNAZ está compuesto de una estructura de anillo muy tensionada, lo que agrega alrededor de 154,8 kJ/mol a la energía interna del material, además de la energía proveniente de sus grupos explosóforos. La densidad de energía de TNAZ es comparable a la del HMX, actualmente el más poderoso material energético de uso común. A diferencia de las otras nitraminas, como el RDX y el HMX, el TNAZ muestra una transición de fusión baja sin descomposición evidente.

El TNAZ es una molécula muy simétrica, con peso molecular de 192 y su fórmula es $C_3H_4N_4O_6$. El análisis elemental calculado es C 18,76%; H 10%; N 29,16, y O 49.98%. El TNAZ es soluble en varios solventes orgánicos. A temperatura ambiente, es soluble en mezclas de solventes polares, apróticos tales como el acetato de etilo y la acetona, pero es moderadamente soluble en los alcoholes e hidrocarburos no polares.

En la calorimetría de detonación se encuentra que el TNAZ tiene un calor de la detonación de 6133.7 ± 62.7 J/g. Esta valor es parecido al del HMX (6192 J/g) y el PETN (6234 J/g) y es significativamente mayor que el del TNT (4560 J/g). Los gases más importantes que se producen durante la detonación del TNAZ son N_2 , H_2O , CO_2 y CO.

El calor de formación del TNAZ es generalmente considerado como alto, aproximadamente 36.4 kJ/mol, en gran parte debido a su anillo de azetidina muy tensionado.

El uso del TNAZ como material energético se encuentra en las primeras etapas de investigación. Una importante propiedad física del TNAZ para su uso como material energético es su bajo punto de fusión.

Las características explosivas del TNAZ se han calculado utilizando

diversos modelos computacionales. El código TIGRE calcula la velocidad de detonación (V_d) y presión de detonación (P_{CJ}) como 8.846 m/s y 372 kbar, respectivamente, en DTM. Cálculos similares para TNAZ en su estado líquido ($\rho = 1,51 \text{ g/cm}^3$) dan para la V_d y P_{CJ} valores de 7897 m/s y 266 kbar, respectivamente. Usando el código CHEETAH la V_d y P_{CJ} se calcularon como 9000 m/s y 364 kbar, respectivamente. Los valores de V_d calculados son parecidos al valor experimental de 8730 m/s.

El TNAZ es compatible con el aluminio, acero, latón, vidrio, y no es higroscópico. En la Tabla N° 5.3 se muestran las características de los explosivos avanzados y tradicionales⁽⁶⁸⁾.

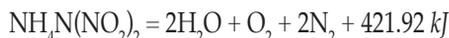
EXPLOSIVO	ΔH_f (kJ/mol)	d (g/cm ³)	$V_{d(\text{cal})}$ (m/s)	P_{CJ} (GPa)	ΔE (kJ/cm ³)	V_{es} (cm ³ /g)	APLICACIÓN
TNT	-67.00	1,654	6881	19,53	-5,53	738	HX
RDX	66.91	1,816	8977	35,17	-8,91	903	HX, RP, GP
HMX	74.98	1,910	9320	39,63	-9,57	886	HX, RP, GP
PETN	-540.56	1,778	8564	31,39	-8,43	825	HX
TATB	-139.80	1,937	8114	31,5	-6,94	737	
HNS	78.23	1,745	7241	23,4	-6,30	709	
TNAZ	39.38	1,840	9006	36,37	-9,39	877	HX, RP, GP
CL-20	403.17	2,040	10065	48,23	-11,22	827	HX, RP, GP
FOX-7	-53.11	1,885	9044	36,05	-8,60	873	HX, RP, GP
ADN	-149.68	1,812	8074	23,72	-4,91	987	HX, RP, GP
LX-14							
95% CL-20/5% estane		1,972	9453	42,46	-10,07	827	HX
95% HMX/5% estane		1,853	8838	35,11	-8,67	880	HX
Composición B							
60% RDX/40% TNT		1,728	7936	27,07	-7,23	840	HX
60% RDX/40% TNAZ		1,801	8827	34,16	-8,812	894	HX
Octol							
75% HMX/25% TNT		1,839	8604	33,54	-8,41	850	HX
75% HMX/25% TNAZ		1,892	9237	38,69	-9,52	883	HX

$V_{d(\text{cal})}$ = velocidad de detonación calculada; ΔE = energía de Gerney calculada a 6.5; HX = explosivos; RP = propelentes de cohetes; GP = propelentes de cañones.

Tabla N° 5.3 Características de explosivos avanzados y tradicionales.

Dinitramida de amonio (ADN)

El ADN es un compuesto tipo sal con N-gem dinitrogrupos de fórmula $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$. Su reacción de descomposición se muestra a continuación:



El ADN, debido a su estructura química, es un oxidante fuerte y su aplicación principal podría ser en formulaciones de propelente tipo compósito como un sustituto potencial (libre de cloro) para el perclorato de amonio⁶⁸.

El ADA fue sintetizado por primera vez en la ex Unión Soviética y fue fabricado en grandes cantidades (nivel de toneladas) para el uso en propelentes sólidos en los misiles tácticos.

Entre varios métodos (más de veinte) publicados para la fabricación del ADN, dos métodos son técnicamente aceptable, un método es la síntesis vía uretanos y otro es la síntesis vía sales de ácido amidosulfúrico (ácido sulfamídico).

El ADN cristaliza como palitos o laminas siendo esta forma inadecuada para su aplicación. Por lo tanto, después de la síntesis, el ADN se debe recrystalizar y reprocesar con el propósito de mejorar sus propiedades físicas (obtención de partículas esféricas), su pureza y sus características de combustión. Hoy día se utilizan dos técnicas para el tratamiento del producto después de la síntesis. Una técnica es el "prilling" y contempla la caída del producto fundido a través de un corriente de un gas inerte frío. La otra técnica es la cristalización emulsiva y contempla el enfriamiento de la emulsión de ADN fundido en la fase continua (un solvente donde ADN es insoluble).

En ambas técnicas se logra el ADN en forma esférica, con un tamaño de partícula de alrededor de 100 – 300 μm , muy bueno para implementar como oxidante en la formulación de los propelentes. Las más importantes características del ADN se muestran en la Tabla N° 5.4.

Formula química	$\text{NH}_2\text{N}(\text{NO}_2)_2$
Densidad	1.82 – 1.84 g/cm ³
Temperatura de descomposición	127 °C
Temperatura de fusión	91.5 – 92.5 °C
Calor de formación ΔH_f	– 150.6 kJ/mol
Energía de disociación	255 ± 12.5 kJ/mol
Perdida de masa	4% (24 horas/100 °C)
Contenido de agua	0.42% (crudo)
	0.41% (precrystalizado)
Sensibilidad al roce	72 N (crudo)
	72 N (precrystalizado)
Sensibilidad a impacto	5.0 Nm (crudo)
	7.5 Nm (precrystalizado)

Tabla N° 5.4. Características del ADN

En general, la estabilidad del ADN aumenta con la disminución de humedad. Pero el ADN totalmente seco también es inestable. La humedad dentro del rango de 0.1 – 0.5% es preferible porque este producto es muy estable. Sobre todo, el ADN es higroscópico y debe ser almacenado y procesado en condiciones secas.

El nitrato de amonio como impureza en el ADN puede causar la disminución de su punto de fusión y también puede iniciar un proceso de descomposición.

Por su naturaleza oxidativa, el ADN oxida los compuestos orgánicos. Pero el ADN no reacciona con los enlaces simples C–H y C–C. Tampoco reacciona con los enlaces dobles C=C. Pero reacciona espontáneamente con los isocianatos. Esto significa que varios polímeros tipo poliuretanos son incompatibles con el ADN. Esta característica del ADN limita o impide su uso con los polímeros HTPB y GAP curados con isocianatos¹¹⁰.

5.3.2 Nitraminas con Flúor

En los últimas tres décadas se realizó un gran trabajo relacionado con la posibilidad de desensibilizar las materias químicamente energéticas. Esto significa el reemplazo de algunos átomos o grupos atómicos

por otros. El aumento de la estabilidad de un compuesto (y también de una materia energética) se puede lograr cambiando el hidrógeno por algún átomo o grupo más electronegativo. Para este propósito el más favorable es el átomo de flúor. El flúor es un elemento químico con la máxima electronegatividad y también con la máxima afinidad electrónica. La introducción del flúor en la molécula energética contribuye al aumento de la energía interna de enlace y también a la estabilidad general de la molécula. De esta manera se puede lograr un compuesto energético muy poco sensible a los efectos mecánicos y se puede usar como explosivo sin flegmatización^{103,107,108}).

El trabajo en síntesis de las materias energéticas con flúor y los resultados obtenidos fueron confidenciales durante muchos años. En los sesenta se trabajó intensivamente en la introducción del flúor en los compuestos energéticos tales como las nitraminas, las ureas, las cianamidas, los nitro alcoholes, los compuestos nitro alifáticos y otros. El propósito de ese trabajo era lograr que los compuestos fueran desensibilizados y también lograr altas características explosivas. Estos compuestos contienen átomos de nitrógeno y flúor, una combinación que otorga muy buenas características energéticas, pero resulta una combinación muy tóxica.

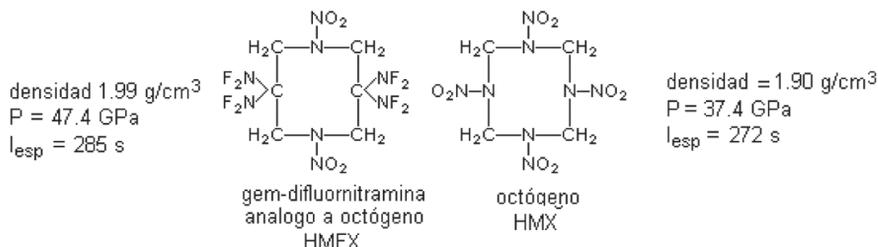


Figura N° 5.7. Comparación entre la estructura del octógeno y su flúor derivado

Todo este trabajo resultó en el desarrollo intensivo de nuevos materiales energéticos tipo CHNOF. Por ejemplo con la introducción de grupos difluoroamino en el HMX (octógeno) se obtiene un nuevo explosivo HNFx con mejores características. En la Figura N° 5.7 se muestran estructuras y algunas características comparativas de HMX y HNFx.

Los compuestos con flúor obtenidos al nivel de laboratorio fueron investigadas en detalle. Se determinaron presión de vapor, densidad,

temperatura de fusión, estabilidad térmica, calor de formación, compresibilidad, velocidad de detonación y presión de detonación.

El cambio del hidrógeno por flúor, aumenta las características energéticas y la densidad, y por otra parte disminuye la fase sólida (carbón) en los productos de detonación, produciendo oxidación más completa.

5.3.3 Compuestos de Nitrógeno

El nitrógeno es un elemento químico de número atómico 7 y peso atómico 14. Su configuración atómica es $1s^2, 2s^2, 2p^3$, es decir tiene 2 electrones (s) en el nivel K, 2 electrones (s) en el nivel L y tres electrones (p) en el nivel L.

La distribución de los tres electrones (p) del nivel L es tal que un electrón ocupa el orbital p_x , otro electrón ocupa el orbital (p_y) y el tercero electrón ocupa el orbital p_z . La orientación de los electrones (p) es a lo largo de ejes (x), (y), (z) en un sistema de coordenadas¹⁶.

Esta configuración da lugar una distribución esférica de la carga electrónica (parecida a la de los gases nobles), en un estado con mínimo contenido de energía. Por ello, el nitrógeno (junto con otros átomos de mismo grupo del sistema periódico de elementos) se considera más estable en comparación con otros átomos. Al formar una molécula ($N \equiv N, N_2$), el nitrógeno pierde más energía interna debido a la formación de los orbitales moleculares y al enlace triple. El enlace triple $N \equiv N$ es uno de los más fuertes enlaces conocidos, con 4.94 eV/átomo , mientras el enlace simple N-N es mucho más débil con 0.83 eV/átomo . Por lo tanto, la transformación de nitrógenos enlazados simple a nitrógenos enlazado triple es acompañada con la liberación de una gran cantidad de energía. En otras palabras, transformando un enlace triple de nitrógeno en tres enlaces simples, se puede almacenar la misma cantidad de energía. De acuerdo a lo anterior, el nitrógeno podría ofrecer compuestos hechos de átomos con un enlazado simple pero con alta densidad energética, más alta que cualquier otro material conocido no nuclear.

Los compuestos hechos de nitrógeno y compuestos con alto contenido de nitrógeno son materiales altamente energéticos que consti-

tuyen una gran promesa como propelentes para cohetes y misiles y también como explosivos. Los cálculos teóricos de rendimiento para una molécula cúbica hipotética de N_8 y para el sal iónica $N_5^+N_3^-$, preveen un impulso específico (I_{sp}) de 503 y 421 s, respectivamente. Estos valores son significativamente mejores que el del monopropeleante hidrazina usado como referencia, que tiene un valor teórico de I_{sp} de 236 s.

Una ventaja adicional de un propelente polinitrógeno sería su baja visibilidad, lo que mejora en gran medida su aplicación en los misiles tácticos. En el campo de los explosivos, los cálculos teóricos para los compuestos tales como el N_4 , N_8 , N_{20} y N_{60} (tipo fullereno) preveen mejores performances explosivas que el HMX.

Todos los compuestos energéticos de nitrógeno se pueden dividir en dos grupos generales.

- Compuestos hechos solo de nitrógeno
- Compuestos ricas en nitrógeno

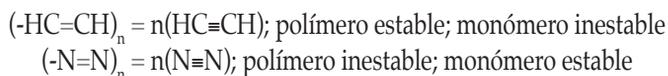
5.3.3.1 Compuestos hechos solo de nitrógeno (polinitrógenos)

El nitrógeno (N_2 , $N\equiv N$) fue aislado por primera vez en 1772. En 1890 fue sintetizada la azida anión (N_3^- , $N\equiv N=N^-$). Ambas homólogos de nitrógeno son muy estables. La síntesis de los más altos homólogos del nitrógeno (polinitrógeno), tales como el N_4 , N_8 , N_6 y otros, hasta hoy en día no se han realizado con un éxito equivalente. La dificultad en la síntesis de los polinitrógenos surge en sus energías de enlaces. El enlace simple N-N tiene una energía de 159.0 kJ/mol, los enlace dobles N=N tienen 418.4 kJ/mol, mientras que el enlace triple N≡N tiene 945.6 kJ/mol. En comparación con el carbono, el enlace simple C-C tiene una energía de 355.6 kJ/mol, el enlace doble C=C tiene 598.3 kJ/mol, mientras que el enlace triple C≡C 811.7 kJ/mol.

La energía del enlace simple N-N es considerablemente menor que la mitad de la de un enlace doble, o un tercio de la de un enlace triple. Del mismo modo, la energía del enlace doble N=N es considerablemente inferior (2/3) de la de un enlace triple. Por lo tanto, la transformación de un compuesto polinitrógeno, formado

por enlaces simples y dobles (N-N y N=N) en N₂ (N≡N) con enlace triple, está acompañada de la liberación de una energía muy grande¹⁰⁹).

Según lo anterior, la conversión de un mol de acetileno (HC≡CH) en poli acetileno es exotérmica con 142.3 kJ, mientras que la polimerización de un mol de nitrógeno (N≡N) a polinitrógeno es endotérmica con 368.2 kJ. Por lo tanto, a diferencia de los compuestos de policarbonos, todas las especies de polinitrógenos son termodinámicamente inestables y sólo pueden ser aisladas, si existe una barrera cinética suficiente como para impedir la descomposición. La diferencia del comportamiento de acetileno (HC≡CH) y el nitrógeno molecular (N₂, N≡N) se puede explicar como sigue:



Debido a que toda la energía de estos compuestos proviene de su endotermicidad (los compuestos son endotérmicos respecto de su calor de formación) y como la sensibilidad de los materiales energéticos se incrementa con el aumento de la endotermicidad, la mayoría de los compuestos conocidos de alto contenido de nitrógeno son extremadamente sensibles al golpe. Además, todos estos compuestos son termodinámicamente inestables, y sólo algunos de ellos poseen la suficiente estabilidad cinética que permita su manipulación.

En relación a estas dificultades, sólo dos compuestos de polinitrógenos han sido preparados como materiales estables¹⁰⁹). Estos dos compuestos son el anión azida N₃⁻ y el catión N₅⁺. Sin embargo la combinación de estos dos polinitrógenos no da lugar a la formación de un compuesto estable (tipo sal N₃⁻ × N₅⁺), y son necesarios otros iones o polinitrógenos covalentes para lograr materias útiles. El catión N₅⁺ es muy estable en combinación con el polifluor anión dando lugar al compuesto iónico N₅⁺ AsF₆⁻.

Los polinitrógenos, aunque son muy difíciles de sintetizar, pueden ofrecer muchas ventajas sobre los nitroderivados tradicionalmente utilizados como explosivos. Las ventajas más importantes son el aumento de los calores de formación, las densidades, y la velocidad de

detonación. También existen ventajas en la aplicación de estos compuestos como propelentes de armas de fuego. Teniendo el nitrógeno como único producto de descomposición, en la superficie interna (el ánima) de las armas de fuego se debería depositar el nitruro de hierro en vez del carburo de hierro (en el caso de descomposición de los propelentes clásicos) lo que reduce el erosión de las animas. Además, el nitrógeno como el producto principal de la descomposición del propelente en vez del CO y CO₂ ofrece ventajas tácticas, como la ausencia de fognazo.

Los cálculos teóricos indican que los compuestos hechos solo por nitrógeno pueden tener un calor de formación y una densidad más alto que los compuestos normales. También, deberían tener baja visibilidad de los productos de combustión, buenas características como propelente y baja sensibilidad. Estas características todavía no son confirmadas experimentalmente¹⁰².

En la Figura N° 5.8 se muestran algunos compuestos hipotéticos hechos de nitrógeno (polinitrógenos)^{102,105}.

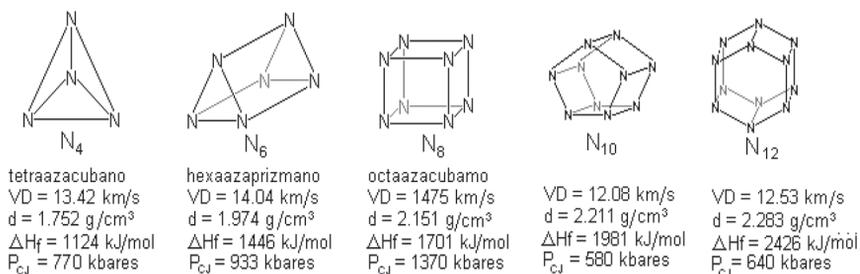


Figura N° 5.8. Polinitrógenos

Para obtener los compuestos de polinitrógenos aislables y manejables, el compuesto debe poseer una barrera suficientemente alta energética a la descomposición. Los investigadores han explorado moléculas hipotéticas de polinitrógeno con el objetivo de encontrar nuevos combustibles de cohetes, que podrían superar el sistema criogénico basado en el hidrógeno y el oxígeno líquidos. El cálculo de la mecánica cuántica, sugiere que las moléculas de N₄, N₅, N₈ y N₁₀ son candidatos viables. Las performances teóricas de los polinitrógenos en comparación con las materias energéticas convencionales se muestran en la Tabla N° 5.5.

Compuesto	Formula	d (g/cm ³)	DH _f (kJ/mole)	V _d (km/s)	P _{CJ} (GPa)	E _{ev} (kJ/cm ³)
HMX	C ₄ H ₈ N ₈ O ₈	1.900	74.9	9.1	39.00	13.05
CL-20	C ₆ H ₆ N ₁₂ O ₁₂	2.000	403.4	9.4	42.00	12.30
DNAF	C ₄ N ₈ O ₈	1.910	665.7	10.0	50.00	52.22
ONC	C ₈ N ₈ O ₁₆	2.100	464.4	10.1	50.00	15.97
N ₄	N ₄	1.752	1124.2	13.24	77.02	41.03
N ₅ ⁺	N ₅ ⁺	1.850	1464.4	12.51	73.95	45.15
N ₆	N ₆	1.974	1445.9	14.04	93.32	39.64
N ₈	N ₈	2.151	1701.6	14.86	108.39	38.13
N ₁₀	N ₁₀	2.211	1980.7	12.08	58.05	36.50
N ₁₂	N ₁₂	2.283	2426.0	12.08	58.05	38.46
N ₆₀	N ₆₀	2.670	2284.4	17.31	196.00	8.47

DNAF = 4,4-dinitro-3,3'-diazénofuroxan

Tabla N°5.5. Características comparativas de polinitrógenos

Aunque a lo largo del mundo los científicos y los investigadores trabajan para obtener polinitrógenos en formas y cantidades razonables, los resultados no son espectaculares. Los compuestos obtenidos son inestables o muy difíciles de preparar. El anión N₅⁺ existe como sal N₅⁺AsF₆⁻ pero detona violentamente. La molécula N₈ se podría obtener mediante la combinación de N₅⁺ y N₃⁻. El anión N₅⁻ podría reaccionar con el catión N₅⁺ dando lugar a la formación de una molécula N₁₀. Además, se piensa que seis moléculas de N₁₀, sometidas a una presión muy alta, pueden experimentar una condensación dando lugar a un polinitrógeno tipo fullereno (N₆₀).

Por lo tanto los polinitrógenos son, actualmente, moléculas de investigación y objeto de cálculos teóricos, y solo se han obtenido experimentalmente en muy pequeñas cantidades e incluso algunos son muy inestables. Sin embargo, si sus producciones alcanzan al menos el nivel de planta piloto, pueden cambiar drásticamente la tecnología de propelentes y explosivos de alta energía

5.3.3.2 Compuestos ricos en nitrógeno

Las materias con alto contenido de nitrógeno son también de gran interés en la investigación de las materias energéticas avanzadas, destinadas a las necesidades futuras. Dos requerimientos estructurales deben cumplir estos compuestos, para ser evaluados como posibles materias energéticas. Un requerimiento es el alto contenido de nitrógeno (generalmente más de 60%) y el otro, es la presencia dominante de unidades estructurales compuestas por cadenas de nitrógeno adyacentes, enlazados con enlaces simples o dobles.

El alto contenido de energía de estos compuestos proviene de la formación del nitrógeno molecular (N_2 , $N\equiv N$) como la mayor parte de los productos de descomposición térmica. Como una consecuencia de su estructura química, estos compuestos generan un gran volumen de gases constituidos principalmente de N_2 , que se pueden utilizar como posible material para los generadores de gases “verdes”.

Las posibilidades de sintetizarlos (hoy día son muy grandes) y las facilidades que puedan presentar su preparación y producción, deciden que compuesto, si cumple con estos dos requerimientos, se tomará en cuenta.

La investigación en este sentido comenzó con los estudios de los derivados de las tetrazinas y los azotetrazoles, relativamente fáciles de lograr. El alto contenido energético de estos compuestos ricos en nitrógeno, es conocido y está conforme con sus estructuras químicas. El DAAT, 1,1'-diamino-4,4'-diazotetrazina tiene un alto calor de formación positivo (1032 kJ/mol) es considerado como una materia energética apropiada para ser usada en los propelentes de cohetes y en las formulaciones explosivas insensibles de alto poder. Entre los tetrazolatos, la sal de triaminoguanidinio, con un calor de formación de 560 kJ/mol y buenas características de sensibilidad, puede ser una alternativa al DAAT. En la Figura N° 5.9 se muestran las estructuras de estos dos compuestos de alto contenido de nitrógeno¹¹²).

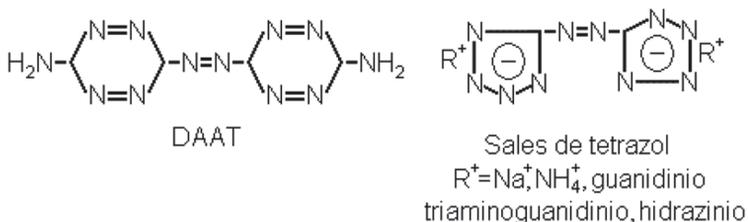


Figura N° 5.9. Derivados de las tertazinas y tetrazoles

Un derivado de la tetrazina evaluado muy intensivamente como explosivo insensible es la 3,6-diamino-s-tetrazina-1,4-dióxido o LAX-112 (Figura N° 5.10). Los resultados iniciales fueron muy buenos, pero su poder como explosivo no era muy alto.

El 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ilamino)-s-tetrazina (BTATz, Figura N° 5.10), es un derivado de la tetrazina de alto contenido de nitrógeno (casi 80%). Es bastante estable e insensible a la fricción. Aunque es bastante sensible a chispa eléctrica (0.36 J), se puede fácilmente desensibilizar con la adición de un ligador (hasta 3%). El BTATz se quema muy rápido, con muy poco de llama, y con un coeficiente de presión menor que los propelentes común. A la presión de 1 atm tiene la velocidad de combustión de 0.56 cm/s, mientras que a 191 atm su velocidad de combustión es 7.5 cm/s. El exponente de presión calculado para el mismo rango de presión es 0.49. La síntesis es desarrollada en varias etapas con éxito y actualmente el BTATz se evalúa como ingrediente de propelentes de misiles y cañones, con propósito de mejorar sus performances^{108,111,112}.

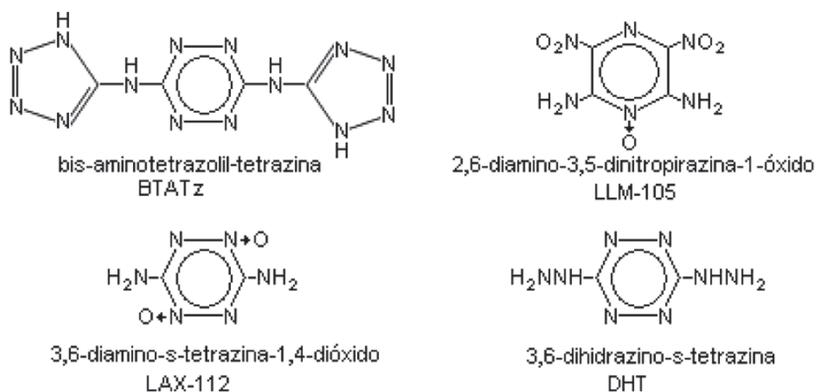


Figura N° 5.10. Derivados de tetrazinas y pirazinas

Entre varios grupos nucleófilicos alternativos que se utilizaron para obtener derivados energéticos de la tetrazina, la reacción con la hidrazina da lugar a la 3,5-dihidrazino-s-tetrazina (DHT, Figura N° 5.10). La DHT es un combustible muy energético con un calor de formación de $+536 \text{ kJ/mol}$ y sensibilidad al impacto de 16 Nm . Los cálculos de sus performances son muy buenos, tanto para su uso en propelentes de cañones como para misiles, debido a su alto contenido de hidrogeno. El DHT es un compuesto de alto contenido de nitrógeno, que detona utilizando solamente la energía química proveniente de su calor de formación, pero no de la reacción de combustión. El DHT puede encontrar aplicación como ingrediente pirotécnico verde.

Además de los derivados de las tetrazinas y los tetrazoles, los derivados de las pirazinas son evaluados como explosivos energéticos avanzados. Un explosivo nuevo, derivado de la pirazina, denominado LLM-105, o 2,6-diamino-3,5-dinitro-pirazina-1-oxido, (Figura N° 5.10) está en fase de desarrollo. Es un compuesto de alta densidad, muy estable insensible. Tiene un 30% más energía que el TNT, y podría ser utilizado como explosivo en detonadores y como amplificador (booster) de la detonación. También, podría ser una alternativa para el TATB en armas de propósitos especiales, por ejemplo como penetrador resistente al choque, y en armas nucleares.

Los científicos han demostrado que los compuestos cíclicos de nitrógeno concatenados, aunque son muy inestables, pueden ser estabilizados mediante la alternancia de cargas positivas y negativas internas, por medio de la adición de un átomo de oxígeno a cada segundo átomo de nitrógeno⁷⁷). Aplicando este concepto, llegaron a dos compuestos cíclicos, ricos en nitrógeno, uno es 1,3,1',3'-tetróxido-bis(5,6)-tetrazina (DTTO) y otro es su isómero, 1,3,2'4'-tetróxido-bis(5,6)-tetrazina (iso-DTTO) que se muestran en la Figura N° 5.11.

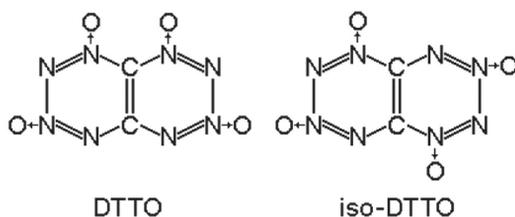


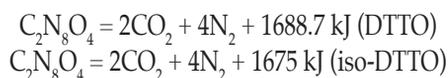
Figura N° 5.11. Estructura supuesta del DTTO y el iso-DTTO

Usando las mejores estimaciones de calor de formación y las de densidad, utilizando el programa CHEETAH, se calcularon algunos de los parámetros de detonación⁷⁷⁾ mostrados en la Tabla N° 5.6.

Compuesto	d (g/cm ³)	DH _f ^o (kJ/mol)	P _{CJ} (kbar)	V _d [*] (mm/s)	E _{ev} (kJ/cm ³)
HMX	1.905	75.0	359	9132	13.05
CL-20	2.044	377.2	468	9867	12.30
DTTO	1.970	901.7	558	1027	16.62
Iso-DTTO	1.994	877.0	571	1037	16.69

Tabla N° 5.6. Características explosivas del DTTO e iso- DTTO

El peso molecular de ambas compuestos es 200, y las reacciones de descomposición supuestas son como sigue:



Ambas compuestos tienen su balance de oxígeno ideal (cero) y los parámetros de detonación son mejores en comparación con el HMX y el CL-20. Las energías específicas volumétricas también son muy altas (Tabla N° 5.6).

5.3.4 Nanopartículas

Desde la invención de pólvora negra, hace más de mil años, los procesos para la preparación de las materias energéticas sólidas no han cambiado significativamente. Dos procesos generales se han utilizado y todavía se utilizan para la producción de las materias energéticas. Un proceso es el mezclado físico de oxidantes y combustibles sólidos (por ejemplo, pólvora negra) dando lugar a las materias compuestas. Otro es la incorporación de especies oxidativas y combustibles en una sola molécula (por ejemplo, trinitrotolueno) dando lugar a las materias energéticas monomoleculares. La diferencia básica entre estos dos sistemas de materias energéticas es el origen de generación de la energía^{113,114)}.

Debido a la naturaleza heterogénea de las materias energéticas compuestas, la cinética de las reacciones es generalmente controlada por

la velocidad del transporte másico entre los reactivos. Sin embargo, en los sistemas compuestos, las propiedades energéticas deseables se pueden lograr a través del cambio de la relación oxidante/combustible, que no es caso de las materias monomoleculares. Un equilibrio ideal entre el oxidante y el combustible puede entregar la densidad energética máxima.

En las materias energéticas monomoleculares, la velocidad de liberación de energía es principalmente controlada por la cinética química, y no por el transporte másico. Una desventaja importante de las materias monomoleculares es la limitada densidad energética

A pesar de que las materias compuestas energéticas pueden tener extremas densidades energéticas, la velocidad de liberación de esta energía es menor de lo que puede lograrse en un proceso controlado por la cinética química. Por lo tanto, las materias monomoleculares pueden tener un poder mucho mayor que las materias energéticas compuestas.

Es conveniente combinar el transporte másico de las materias compuestas energéticas con la cinética rápida de las materias energéticas monomoleculares. Una posible forma de hacerlo es utilizar los componentes de materias compuestas en un tamaño de partículas que maximice los efectos del transporte másico de los reactivos, proporcionando así una cinética similar a la obtenida en las materias energéticas monomoleculares.

Una manera de aumentar el transporte másico es utilizar las partículas más pequeñas. En las formulaciones de las materias compuestas normalmente se utilizan ingredientes sólidos con un tamaño de partículas entre $1\ \mu\text{m}$ hasta varios cientos μm . Disminuyendo los tamaños de partículas bajo de $1\ \mu\text{m}$ se entra en la región de nanopartículas, donde las consecuencias del transporte másico se pueden acercar a las consecuencias de la cinética química.

Los nanocompuestos son materias multicomponentes donde al menos uno de los componentes tiene una o más dimensiones (largo, ancho, o grosor) en el rango de tamaño nanométrico, que suele definirse como de 1 a $100\ \text{nm}$. Los nanocompuestos energéticos se de-

finen como un material que tiene el combustible y el oxidante en la escala nanométrica, íntimamente mezclados. Un ejemplo podría ser una matriz orgánica que actúa como un combustible, con un oxidante incrustado dentro de esta matriz.

La disminución del tamaño de las partículas y derivado de esto el aumento de la superficie de contacto, resulta en un material energético de nanopartículas, el que ha generado un gran interés en el campo de la tecnología de materias de alta energía.

Las nanopartículas tienen un efecto notable sobre el proceso de entrega de energía. Los nanomateriales también pueden influir tanto en la sensibilidad general, como en las propiedades mecánicas de las formulaciones.

En términos generales, las nanomezclas y los nanocompuestos energéticos constan de una matriz de soporte que contiene partículas submicrónicas de metales, óxidos metálicos, y/o materias energéticas orgánicas e inorgánicas. Sus aplicaciones incluyen su uso para mejorar el rendimiento de explosivos convencionales, los propelentes y la pirotecnia en términos de estabilidad, de liberación de energía, y en sus propiedades mecánicas.

En nanotecnología, varias tareas son destacadas como prioridades de investigación y desarrollo¹⁰³.

- Los nanocombustibles, que consisten principalmente en el uso aluminio en polvo con un tamaño de menos de 50 nm, y también algunos otros metales.
- La pasivación y el recubrimiento de las nanopartículas metálicas para eliminar, o al menos reducir su envejecimiento debido a la reacción con el aire y la humedad.
- Sol-gel como una estrategia para la síntesis y/o la incorporación de nanomateriales orgánicos e inorgánicos en un gel de soporte
- El uso de nanotubos de carbono y nanomateriales porosos como soporte o contenedor de materiales energéticos y de gases reactivos.

Las características de iniciación, combustión y detonación de las materias energéticas, son afectadas por sus propiedades microestructurales. Los nanocristales de oxidantes (AP, RDX, CL-20) con una distribución de partículas muy uniforme, son menos sensibles y tienen un mínimo espacio entre los cristales, disminuyendo la posibilidad de auto iniciación por el mecanismo de “puntos calientes”.

Las propiedades mecánicas, acústicas, electrónicas, eléctricas y ópticas de los materiales son mucho mejores, cuando los materiales poseen estructura de nanopartículas. Varias aplicaciones de los nanoproductos (nanomateriales y nanopartículas) requieren de productos con un rango muy estrecho de tamaño de partículas (monodispersidad). Diferentes procesos específicos de síntesis, se utilizan para producir nanopartículas, nanorecubrimientos, nanodispersiones, nanocompositas, nanotubos, y otros. Una producción bien definida como también, sus condiciones de reacción, son decisivos para lograr las características de nanoproductos deseables.

Dos estrategias básicas¹¹⁴⁾ se aplican al desarrollo de la producción de nanoproductos; una es conocida como “top down” (de arriba hacia abajo) estrategia otra es conocida como “bottom up” (de abajo hacia arriba). En la Figura 5.1 se muestran gráficamente estas dos estrategias.

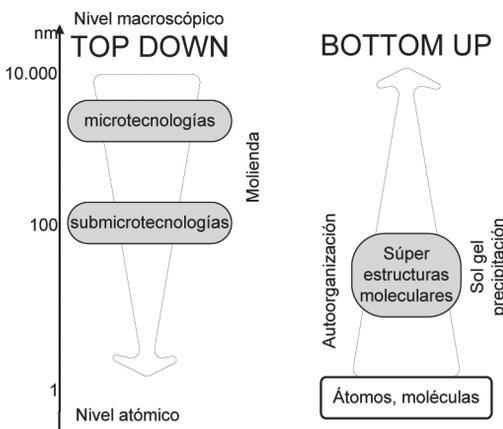


Figura 5.12. Dos estrategias para nanopartículas

El estrategia “top down” prevee la producción de nanopartículas por medio del proceso de molienda de micropartículas. Esta tecnología es aplicable a la producción de nanometales y nanocerámicas. Las micromaterias se pulverizan utilizando un molino de bola de alta energía hecho de carburo tungsteno o acero inoxidable. El proceso de molienda es enérgicamente intensivo y puede haber abrasión al interior de molino contaminando el producto. El control completo de la forma de las partículas no es posible y el rango de tamaño es bastante amplio.

El “bottom up” como estrategia está basada en el principio de la autoorganización de los átomos y moléculas. Este planeamiento da lugar a estructuras más complejas y selectivas, un mejor control del tamaño (promedio y rango) y forma de las partículas.

La estrategia “bottom up” contempla varios procesos tales como; el proceso de aerosol, el proceso de formación de las gotas, el proceso de precipitación, “anti solvent” la recristalización, y un proceso de sol gel.

El método de sol-gel es empleado para obtener nanopelículas de óxidos metálicos, el cual es un método económico y relativamente fácil.

Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas, en una fase líquida, donde las partículas dispersas son suficientemente pequeñas como para permanecer suspendidas por el movimiento Browniano. Un gel es una red de material sólido conteniendo un componente líquido, ambos componentes se encuentran en un estado altamente disperso.

La mayoría de los procesos de sol-gel se pueden categorizar en tres métodos:

- Un sol coloidal es preparado y las partículas coloidales (polvo) son precipitadas del sol (usualmente por un cambio de pH). Los polvos resultantes se secan y se procesan usando técnicas tradicionales.
- Se prepara un sol, al igual que en el primer método, las partículas se enlazan para formar un gel (en lugar de precipitarse), posterior-

mente el gel se seca, para formar un sólido poroso y finalmente se calcina para cristalizar.

- La formación de gel por la polimerización de unidades oligoméricas (en lugar de partículas coloidales).

La descripción de lo demás procesos se puede encontrar en la literatura correspondiente.

Los nanomateriales energéticos ofrecen:

- Alto desprendimiento de calor
- Muy buena eficiencia de combustión.
- Una velocidad de combustión muy controlada
- Una sensibilidad reducida

Se necesita conocer:

- Propiedades de los nanomateriales.
- Compatibilidad con los polímeros.
- Desprendimiento de energía
- Dinámica de la combustión

Un material investigado en escala nanométrica es el aluminio. El nano aluminio se utiliza tanto en los propelentes como también en los explosivos. En los propelentes, el nano aluminio desplaza la combustión más cerca a la superficie de combustión.

En los explosivos, las formulaciones con nano aluminio liberan la energía más eficientemente. Estas características pueden ser responsables del aumento de las velocidades de combustión o I_{sp} de los propelentes, y también, del aumento de la velocidad de detonación o los efectos de explosión de los explosivos metalizados.

El aluminio, incorporado en los propelentes composita, genera una extra energía durante la combustión. Debido a su peso específico de 2.7 g/cm^3 , el aluminio también aumenta la densidad del impulso específico. Además, hay muchas exigencias para mejorar la velocidad y la eficiencia de la combustión de los propelentes aluminizados. Una de manera para lograr esto, es utilizar aluminio con una superficie

específica mayor (o un tamaño de partícula menor). El proceso de electroexplosión de alambre de aluminio ofrece un material ALEX, (Nanosize Aluminium for Energetic Application) con las partículas más pequeñas que el utilizado hasta ahora.

En los propelentes compositas (Al/HTPB/AP), el ALEX aluminio aumenta la velocidad de combustión de 2 a 5 veces, disminuye la retardación por iniciación y disminuye el exponente de presión, en comparación con el micro aluminio. También, el ALEX aluminio se quema completamente en la interfase de combustión sin dejar lengüetas de material no quemado. En los propelentes para armas de fuego, ALEX aluminio también aumenta la velocidad de combustión y disminuye el exponente de presión⁶⁸⁾.

El aluminio se utiliza como aditivo en explosivos orgánicos (CHNO explosivos) para mejorar la fuerza de la explosión, esto porque libera la energía más rápido que los explosivos orgánicos sin aluminio. Pero la aplicación de micro aluminio en explosivos compuestos es limitada por su velocidad de combustión relativamente baja. Esta desventaja se puede superar utilizando ALEX aluminio. En la combinación con el RDX, el ALEX aluminio aumenta la velocidad de detonación de 540 a 700 *m/s* cuando su contribución es más del 50%. En combinación con los explosivos en base a TNT, el ALEX aluminio aumenta la velocidad de combustión en 200-300 *m/s*.

Además del aluminio, el RDX, HMX, CL-20, HNS, TATB, AP y algunas otros nanopartículas son investigados como ingredientes de propelentes y explosivos.

Aunque los nanocompuestos y nanocompositas tienen varias ventajas ya mencionadas, un problema destacado es el envejecimiento. En particular, el problema de envejecimiento de las formulaciones con nanopartículas se debe a su gran superficie y a la mayor reactividad de estas partículas. El oxígeno y la humedad forman un óxido de metal sobre la superficie de la partícula, lo que conduce a una pérdida de energía, una menor reactividad, y además representa un peso muerto (lastre).

Otra desventaja es la dificultad de procesamiento que se han observado en el desarrollo experimental de los nanocompuestos. Debido a

la gran superficie de las nanopartículas, la viscosidad de las mezclas con polímeros es alta, causando dificultades en los procesos de producción.

Las especificaciones militares de las materias energéticas, requieren de un control riguroso del tamaño de las partículas, las características de su superficie, y sus propiedades físicas y químicas.

En pirotecnia el uso de nanomaterias puede mejorar el contacto entre el combustible y el oxidante, aumentando así la transferencia másica. La pirotecnia emplea polvo metálico como combustible, y oxidantes, los que por lo general, tienen un tamaño de partículas de 5 μm y menos. Por lo tanto, el desarrollo de una nanopirotecnia basada en combustibles y oxidantes de nanopartículas, y también, los correspondientes métodos de producción, es actualmente considerado como el principal tema de estudio en ese campo.

Otro tipo de producto de la nanotecnología son los nanotubos. Los nanotubos de carbono son una forma alotrópica del carbono, tal como el diamante o el grafito. Su estructura se puede explicar como una lámina de grafito enrollada sobre sí misma. Dependiendo del grado de enrollamiento, y de la manera como se conforma la lámina original, el resultado puede llevar a nanotubos de distintos diámetros y geometrías internas. En caso de que la lamina de grafito se una por sus (bordes) extremos, se denomina nanotubo monocapa o de pared simple. Existen, también, los nanotubos cuya estructura se asemeja a varios tubos concéntricos, incluidos unos dentro de otros. Estos son los nanotubos multicapas.

Los nanotubos tienen un diámetro de unos nanómetros y, sin embargo, su longitud puede ser de hasta un milímetro, por lo que dispone de una relación longitud/diámetro tremendamente alta y hasta ahora sin precedentes¹¹³). Su densidad volumétrica es de alrededor de 4 mg/cm^3 .

Los nanotubos de carbono son las fibras más fuertes que se conocen. Un solo nanotubo es 10 a 100 veces más fuerte que el tubo de acero de mismo peso y poseen propiedades eléctricas muy interesantes, conduciendo la corriente eléctrica cientos veces más eficiente que los tradicionales cables de cobre.

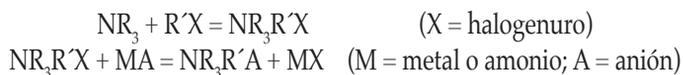
Los nanotubos de carbono han sido propuestos como candidatos a almacenar grandes cantidades de hidrógeno de forma segura para vehículos espaciales en vez del hidrogeno líquido.

5.3.5 Líquidos Iónicos

El Líquido Iónico (LI) es un fluido constituido exclusivamente por iones. Estructuralmente, contiene un catión orgánico con un heteroátomo (nitrógeno o fósforo), unido con un anión orgánico de gran tamaño, como por ejemplo el 1-butil 3-metilimidazol anión, o otros. En un sentido amplio, el término líquidos iónicos incluye todas las sales fundidas, por ejemplo, cloruro de sodio a temperaturas superiores a 800 °C. Hoy, sin embargo, el término "líquido iónico" se usa para las sales cuyos puntos de fusión son relativamente bajos (por debajo de 100 °C). Las características notables de los líquidos iónicos son¹¹⁵⁾:

- Alta capacidad para disolver compuestos orgánicos e inorgánicos
- Presión de vapor despreciable
- Alta estabilidad térmica (250-400 °C)
- No inflamables
- Densidad: hasta 1.6 g/cm³
- Viscosidad: de 25-250 mPa (298 K)
- Tensión superficial: > solventes normales
- Polaridad: ~ alcoholes
- Amplio rango de estado líquido

En la mayoría de los casos, los LI son sales cuaternarias preparadas en dos etapas, una etapa es la cuaternización de las alquilaminas con halogenuros de alquil (cloruros) y la otra es la sustitución de los aniones halogenuros por otros aniones. La combinación de alquilaminas y alquil halogenuros (de alquilo adecuado) puede dar a lugar el producto con las características deseables^{14,16)}.



Lo más simple reacción es la reacción de metilamina con ácido nítrico (X = nitrato anión; R' = hidrógeno) dando el nitrato de metilamina, una sal explosiva de uso amplio.

El nitrato de etilanolamina ($\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\times\text{HNO}_3$), una sal con punto de fusión de 52-55 °C, y el nitrato de etilamina ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_2\times\text{HNO}_3$) otra sal con punto de fusión de 12 °C, fueron inventados hace más de 100 años y probablemente son los más antiguos compuestos iónicos, líquidos a temperatura ambiente¹¹⁶.

El principal concepto sintético para el LI contempla una reacción de cuaternización de las aminas para generar el catión, y luego la reacción de metátesis (cambio) del anión (a menudo de halogenuros) no deseado. La síntesis se puede llevar a cabo utilizando los siguientes procesos:

- Adición de sales de metales (plata) para precipitar el anión no deseado.
- Adición de ácidos de Brønsted fuertes para liberar el anión no deseado, como el ácido volátil correspondiente.
- Uso de resinas de intercambio iónico.
- Tratamiento con ácido de Lewis para formar aniones complejos tales como cloroaluminatos.

Recientemente, los líquidos iónicos comunes han recibido mucha atención por sus aplicaciones en la química verde, en sustitución de los solventes orgánicos tóxicos de uso común, en muchos tipos de reacciones, en electroprocesos y otros.

Los líquidos iónicos energéticos son sales compuestas de aniones y cationes energéticos. Los aniones pueden ser nitratos, percloratos u otros aniones ricos en oxígeno y tienen el rol de oxidante. Los cationes pueden ser grupos orgánicos ricos en nitrógeno (triazol o tetrazol), con los sustituyentes energéticos y/o explosóforos tales como el grupo nitro (NO_2) o el grupo azido (N_3), que tienen el rol de combustibles^{117,118}.

La combinación de estos dos roles, constituyen las materias de alta energía que se puede implementar en la propulsión y en las tecnologías de explosivos. En la Figura 5.13 se muestran las estructuras y algunas características de los isómeros de triazoles aptos para ser usados en la configuración de los líquidos iónicos¹¹⁷.

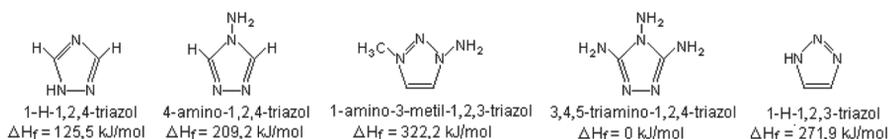


Figura N° 5.13. Isómeros de triazoles

Varias sales heterocíclicas fueron sintetizadas a partir de 1H-1,2,4-triazol, 4-amino-1,2,4-triazol, 1H-1,2,3-triazol y otros isómeros, en combinación con ácido nítrico (HNO_3), perclórico (HClO_4), y dini-tramídico ($\text{HN}(\text{NO}_2)_2$). La mayoría de estas sales tienen puntos de fusión muy por debajo de 100°C y el inicio de su descomposición se produce a altas temperaturas, así que se pueden considerar como líquidos iónicos. En la Figura 5.14 se muestran algunas configuraciones de líquidos iónicos sintetizados.

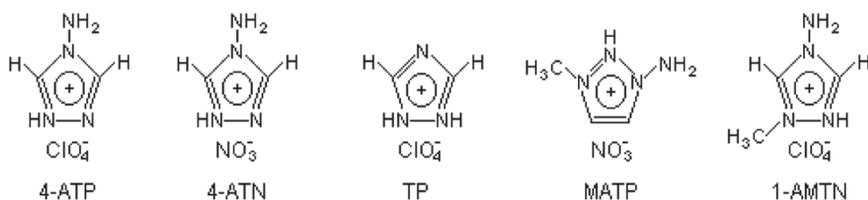


Figura N° 5.14. Líquidos Iónicos derivados de triazoles.

En la Tabla N° 5.7 se muestran las propiedades de líquidos iónicos derivados de triazoles.

Compuestos	T_f ($^\circ\text{C}$)	d (g/cm^3)	V_d (km/s)	EV cm^3/g	SI $\text{kg}\times\text{cm}$
TNT	81	1.65	6.9	< 0.01	>200
4-ATP	84	1.82	8.3	0.10	30
MATP	85	1.62	7.3	< 0.01	80
1-AMTN	88	1.63	8.1 (vt.)	0.04	>200
ATP/TP (70/30)	67	1.80	8.5 (vt.)	n.e.	32
ATP/ATN (30/70)	66	n.e.	8.0 (vt.)	n.e.	>200

EV = estabilidad en vacío, 48h/ 100°C ; vt = valor teórica.

Tabla N° 5.7. Propiedades de sales de triazoles

Los líquidos iónicos energéticos representan un nuevo producto, potencialmente revolucionario en la química de propulsión¹¹⁹). Estas sales, con baja tensión superficial y presión de vapor, buena estabilidad térmica y reactividad, son los principales candidatos de baja toxicidad y alta seguridad, para reemplazar los monopropelentes convencionales (en base hidracina).

En todo el mundo hay una necesidad permanente de propelentes seguros, no volátiles, de gran energía y con facilidad de ser desmilitarizados. Los líquidos iónicos son una posibilidad como propelentes que está poco explorada ya que ofrece el potencial de cumplir con estos requisitos. Una mayor capacidad de disolución, densidad y compatibilidad con una amplia gama de ingredientes de propelentes, los líquidos iónicos representan una clase muy atractiva de materias avanzadas aptas para los sistemas de propulsión. La polaridad extrema de estos líquidos abre la puerta a nuevas tecnologías de atenuación de la velocidad de combustión y de las características balísticas.

Los líquidos iónicos también se podrían utilizar en los motores de cohetes espaciales. En comparación con los propelentes tradicionales tales como la hidracina y el tetróxido de nitrógeno, los monopropelentes de líquido iónico ofrecen una simplificación del sistema de propulsión, menos gestión en el vuelo, reducción de las precauciones de manejo, y un aumento de la densidad energética.

Sin embargo, existen dificultades en el sistema de encendido de los monopropelentes de líquido iónico, porque su temperatura de combustión es mucho más alta en comparación con los monopropelentes tradicionales. La combustión a una alta temperatura impide el uso de las camas catalíticas típicas de encendido ya que el catalizador no puede soportar las temperaturas elevadas¹¹⁹).

Con el propósito de usarlas en propulsión, se están investigando sales energéticas con bajo punto de fusión, compuestas por cationes heterocíclicos cuaternarios sustituidos por grupos alquilo, tales como el 1,3-alquil-imidazoles o N-alquilpiridinas, y por aniones de alto contenido de oxígeno. Estas nuevas sales líquidas ofrecen muchas ventajas sobre los propelentes ya conocidos, incluyendo la toxicidad de vapores significativamente reducida debido a su despreciable

presión de vapor, su bajo punto de fusión (muy por debajo de los 298 K), una mayor densidad y un mejor impulso específico.

Uno de los principales obstáculos a superar en el diseño y fabricación de este tipo de propelentes es el ajuste del balance de oxígeno o razón del combustible y oxidante en un sistema compuesto de monopropelentes.

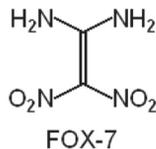
El cambio en el balance de oxígeno no se puede lograr con un cambio simple de la relación oxidante/combustible, sino con el cambio de los aniones o cationes y esto significa un nuevo compuesto. Por lo tanto, la estructura química de un líquido iónico previsto para emplear en propulsión, debe tener un balance de oxígeno conforme a las condiciones de combustión o de uso.

Hay una gran variedad de materiales que pueden ser combustibles, pero muy pocos materiales llevan bastante oxígeno como para mantener la combustión del combustible añadido. El nitrato de hidroxilamonio (HAN, $\text{NH}_2\text{OH}\times\text{HNO}_3$), una sal rica en oxígeno (66.3%), puede ser una buena alternativa para monopropelentes. En el último tiempo esta sal atrae mucho la atención como alternativa para uso en propulsión¹²⁰.

5.3.6 Otros

5.3.6.1 FOX-7

El FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroetileno) es un compuesto relativamente nuevo y con muchas expectativas para ser usado como explosivo. Se trata de un C-gem-dinitro y C-gem-diamino compuesto con la fórmula química estructural dada a continuación¹²¹.



Su fórmula molecular es $\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$ y su reacción de descomposición química se muestra a continuación.



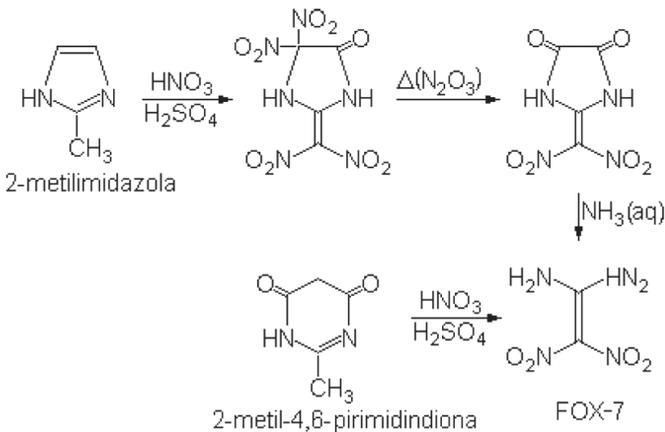
El FOX-7 es un explosivo secundario y por sus características es parecido al hexógeno (RDX), pero con su sensibilidad a la fricción, impacto y calor mejores⁶⁸). En la Tabla N° 5.8 se muestran algunas características comparativas de FOX-7 y RDX.

Característica	FOX-7	RDX
Sensibilidad al impacto (Nm)	>15	7.4
Sensibilidad al roce (N)	>200	120
Temperatura de deflagración (°C)	>240	230
Densidad (g/cm ³)	1.885	1.816
Energía de formación* (kJ/mol)	-118	92.6
Velocidad de detonación* (m/s)	9040	8930
Presión de detonación* (GPa)	36.04	35.64

* = calculado

Tabla 5.8. Características de FOX-7 y RDX

Existen varios procedimientos para fabricar FOX-7. En la Esquema N° 5.3 se muestran dos procedimientos para fabricar FOX-7. Hoy día se fabrica en escalas pequeñas y su cantidad satisface las necesidades requeridas para investigación y desarrollo. Su precio elevado todavía no permite una aplicación masiva¹²²).



Esquema 5.4. Síntesis de FOX-7.

6 MATERIAS ENERGÉTICAS NUCLEARES

6.1 Introducción

A lo largo del texto anterior, el foco de atención han sido los procesos químicos, especialmente las reacciones de descomposición (combustión, deflagración detonación) en las que los electrones de valencia, por medio de las transformaciones y preagrupaciones, desempeñan un papel preponderante. En este Capítulo se consideran los procesos nucleares, esas reacciones nucleares en las que los núcleos atómicos, por medio de transformaciones y reagrupaciones, experimentan cambios estructurales. Estos cambios se llaman las reacciones nucleares.

Las reacciones nucleares tienen una historia de más de 100 años. En 1895, el científico alemán Roentgen anunció el descubrimiento de los rayos X, que podían atravesar láminas finas de plomo. En 1896, el científico francés Becquerel descubrió por accidente un fenómeno nuevo y extraño, en el transcurso de su investigación sobre la fluorescencia. Tras colocar sales de uranio en una placa fotográfica en una zona oscura, Becquerel encontró que la placa se había ennegrecido. Esto mostraba que el uranio debía emitir algunos rayos penetrantes de origen misterioso (para este tiempo), a lo que posteriormente se denominó radiactividad. Después, con el trabajo de varios científicos, este fenómeno fue relacionado con los procesos que ocurrían en los núcleos atómicos^{14,15,16}.

Las reacciones nucleares o la química nuclear están involucradas en la vida cotidiana de distintas maneras. En la medicina como herramientas de diagnóstico y como medio de tratamiento, especialmente para el cáncer. También se usa para determinar los mecanismos que actúan en las reacciones químicas comunes, para rastrear el movimiento de los átomos en los sistemas biológicos y para fechar artí-

culos de interés histórico. Las reacciones nucleares se utilizan para generar electricidad, como fuerza motriz de buques y submarinos, y también para las armas de destrucción masiva.

Este Capítulo trata las materias nucleares como materias explosivas nucleares utilizadas en las armas nucleares y como fuerza motriz.

Las materias explosivas nucleares se pueden definir como alguna sustancia (o mezcla homogénea de varias sustancias), la cuales experimentan una reacción nuclear exotérmica y que generan, durante un tiempo determinado, productos de reacción gaseosos y/o vaporizados, junto con una gran cantidad de energía en forma de calor y energía cinética de los productos de reacción nuclear. Conforme a la manera como ocurre esa acción, las materias explosivas nucleares se pueden clasificar en:

- Explosivos nucleares
- Combustibles nucleares

6.2 Átomos

Todo lo que se encuentra en la tierra y el universo, que tiene masa y ocupa un espacio y que podemos percibir con nuestros sentidos (ver, oler, tocar, oír, o saborear) se llama materia. La materia es muy compleja por su composición, forma y existencia. La materia que se encuentra en todo nuestro entorno (la materia másica, que tiene masa y ocupa un volumen) está hecha por sustancias, compuestos, elementos y sus mezclas. Jerárquicamente está organizada en varios niveles y subniveles de complejidad, desde las partículas más simples y pequeñas, hasta los compuestos y mezclas muy complejas^{14,15,16}.

Las materias se pueden someter a un proceso de disminución de la cantidad de materia mediante la desintegración y descomposición común, dando como resultados finales algunas partículas, las cuales no se pueden desintegrar aplicando los procesos químicos y físicos comunes. En la Figura N° 6.1 se muestra la disminución y desintegración de una materia (mezcla) común.

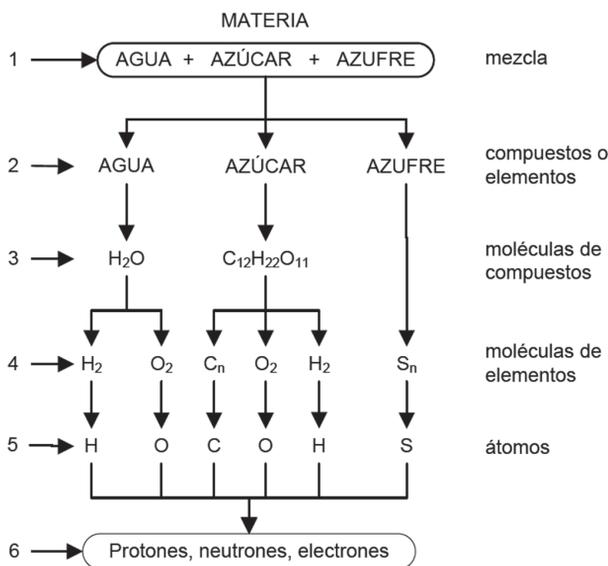


Figura N° 6.1. Disminución y desintegración de la materia

La disminución y desintegración de la materia contempla varios niveles de desaagregación al aplicar los procesos químicos y físicos comunes (disolución, filtración, sedimentación, descomposición, disociación térmica y otros) en los cuales se puede pasar de un nivel al otro. La excepción la presenta el paso entre los dos últimos niveles que requiere procesos con equipos nuevos y sofisticados tales como el bombardeo con fotones energéticos (fotodestrucción), los ciclotrones, los generadores electrostáticos, los sincrotrones, los betatrones, etc.

Según la Figura N° 6.1, los dos niveles de disminución de la materia son importantes para entender bien la estructura de la materia. Estos dos niveles son: las moléculas de elementos y los átomos (niveles 4 y 5). La materia no se puede subdividir infinitamente. Se ve que el átomo es la partícula más pequeña, simple y estable, hasta la que se pueden descomponer y/o subdividir las materias (sustancias) por un proceso químico y/o físico común.

El átomo es una palabra de origen griega y significa indivisible. Todos los átomos tienen una estructura común y son la unidad básica estructural de todas las materias presentes en el universo. Los áto-

mos constan principalmente de tres partículas subatómicas básicas: protones neutrones y electrones.

El modelo común de un átomo consta de un pequeño núcleo de alrededor de $10^{-14} m$ de diámetro rodeado por una nube de electrones relativamente poco dispersa y de densidad variable. El diámetro del átomo es del orden de $10^{-10} m$. En el núcleo está casi toda la masa del átomo la que contiene protones y neutrones, el protón tiene una masa de $1.673 \cdot 10^{-24} g$, y una carga unitaria de $+1.602 \cdot 10^{-19} C$ (culombio). El neutrón es ligeramente más pesado que el protón con una masa de $1.675 \cdot 10^{-24} g$, pero no tiene carga.

El electrón tiene una masa relativamente pequeña de $9.79 \cdot 10^{-28} g$, y una carga de $-1.602 \cdot 10^{-19} C$. (igual a la del protón pero de signo opuesto). El tamaño de la nube de la carga electrónica representa casi todo el volumen del átomo, pero sólo representa una pequeña parte de su masa. Los electrones, particularmente de la capa externa, determinan la mayoría de las propiedades mecánicas, eléctrica, químicas, etc. En la Figura N° 6.2 se muestra el modelo muy simple del átomo¹⁵).

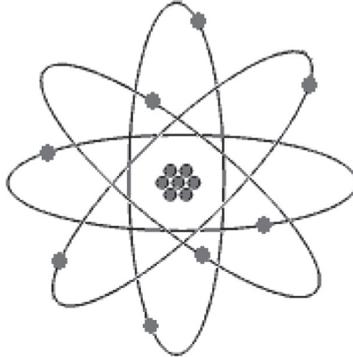


Figura 6.2. Modelo de átomo

El protón es una partícula elemental que constituye parte del núcleo de cualquier átomo. El número de protones en el núcleo atómico, denominado número atómico, es el que determina las propiedades químicas del átomo en cuestión. Los protones poseen carga eléctrica positiva y una masa 1836 veces mayor que la de los electrones.

El neutrón es otra partícula elemental que constituye parte del núcleo de los átomos. Aunque la masa del neutrón es ligeramente superior

a la del protón, el número de neutrones en el núcleo no determina las propiedades químicas del átomo, pero sí su estabilidad frente a posibles procesos nucleares (fisión, fusión o emisión de radiactividad). Los neutrones no llevan carga eléctrica, y son inestables cuando se hallan fuera del núcleo, desintegrándose para dar un protón, un electrón y un antineutrino.

El electrón es la tercera partícula elemental que constituye parte de cualquier átomo. Los electrones de un átomo giran en torno a su núcleo formando una capa electrónica. Se pueden definir como “partículas” (mejor dicho nube difusa) de la carga negativa (llamada carga electrónica), particularmente sin masa (su masa real es igual a 0.000549 *uma*). Están totalmente definidos por cuatro números cuánticos, y se encuentran dentro de un espacio llamado el orbital. La capa de los electrones está compuesta de varios tipos y números de orbitales (desde 1 hasta 52). El orbital se puede definir como el espacio donde se encuentra un electrón con una probabilidad mayor que un 95%. Dentro de un orbital se pueden encontrar como máximo dos electrones, con tres números cuánticos (número cuántico principal, número cuántico azimutal y número cuántico magnético) iguales, y con el número cuántico de spin diferente (+ 1/2 y -1/2). La masa del electrón es 1836 veces menor que la del protón. En condiciones normales un átomo tiene el mismo número de protones que de electrones, lo que convierte a los átomos en entidades eléctricamente neutras. Si un átomo capta o pierde electrones, se convierte en un ión (catión o anión)¹⁴⁻¹⁶.

A pesar de que el estudio del átomo es bastante completo en lo que se refiere a sus capas electrónicas, no se puede decir lo mismo acerca de la estructura de núcleo atómico. Existen diversas teorías sobre la estructura interna del núcleo, aunque no se disponen de datos definitivos como para establecer un modelo totalmente satisfactorio.

Desde que fue descubierto el neutrón, se desarrolló el primer modelo de núcleo atómico donde los constituyentes fundamentales son protones y neutrones llamados nucleones (N). En ese modelo se estableció que ambas partículas tienen espín $\frac{1}{2}$ y que el núcleo contiene (A) protones y (N-A) neutrones. Además, se postuló la existencia de unas fuerzas nucleares lo bastante intensas como para superar la enorme repulsión eléctrica entre los protones, confinados en unas dimensio-

nes del orden de $10^{-15} m$. Esas fuerzas debían ser de corto alcance e independientes de la carga, y actúan entre protones y neutrones sin distinción. A partir de entonces, se han propuesto distintos modelos nucleares, cada uno de los cuales proporciona una explicación más o menos parcial de ciertos aspectos y fenómenos observables en el núcleo atómico, si bien no existe una teoría global que explique todas las propiedades nucleares.

Cualquier teoría sobre el comportamiento y constitución del núcleo atómico debe explicar el origen y la función de las dos interacciones observadas en la región del núcleo atómico, una es la interacción nuclear fuerte y otra es la interacción nuclear débil.

La interacción nuclear fuerte es la fuerza que mantiene unidos los componentes de los núcleos atómicos, y actúa entre dos nucleones, protones o neutrones. Su alcance es del orden de las dimensiones nucleares ($10^{-15} m$), pero es mucho más intensa que la fuerza electromagnética. Actualmente se cree que es debida al intercambio de partículas elementales entre los nucleones, del mismo modo que las fuerzas electromagnéticas se explican mediante el intercambio de fotones entre las partículas cargadas.

La interacción nuclear débil posee una intensidad menor que la fuerza electromagnética, es aproximadamente unas 1000 veces inferior a la interacción fuerte y su alcance es aún menor, de unos $10^{-18} m$. Actúa en los procesos nucleares de desintegración espontánea, como la del neutrón cuando se convierte en un protón y un electrón, los cuales se explican hoy en día de un modo similar a las interacciones fuertes, mediante el intercambio de partículas virtuales.

A pesar de que los detalles de la atracción nuclear todavía no se conocen bien, se han propuesto algunos modelos de núcleo atómico muy útiles para entender las características generales de la energía de atracción entre los nucleones. Entre todos los modelos de núcleo atómico desarrollados cabe destacar el modelo de capas y el modelo de la gota líquida.

El modelo de capas es parecido al modelo mecanocuántico de la nube electrónica, con nucleones distribuidos en capas sucesivas, con niveles de energía característicos y determinados, como en el caso de

los electrones atómicos. Los nucleones existen en estados de energía cuantizados y hay poca colisión entre ellos. La observación experimental de espectros nucleares de rayos X semejantes a los espectros de líneas atómicos, y la existencia de núcleos estables cuyo número de nucleones correspondería a una estructura de capas completas, son los principales argumentos en favor de este modelo de arquitectura interna del núcleo atómico.

Este modelo también surge del estudio de los números atómicos (A) y números de nucleones (N) de los núcleos estables, donde casi todos tienen números pares de nucleones y protones, encontrándose sólo 8 núcleos con (N) y (A) impares. Estas observaciones sugieren algún tipo de unión entre protones y neutrones que afecta a la estabilidad nuclear. Hay algo aún más específico, existen los núcleos muy estables y abundantes en la naturaleza, que poseen los siguientes números de protones y neutrones: 2, 8, 20, 28, 50, 82, 126, llamados números "mágicos".

Estos datos proporcionaron sustento al desarrollo del modelo de capas del núcleo atómico, un esquema de niveles de energía según el cual los nucleones son distribuidos en orbitales.

Hay ciertas diferencias con el modelo mecano-cuántico de los electrones. Por ejemplo, los nucleones tendrán un número cuántico adicional, el isospín, cuya proyección distingue los protones y neutrones. Además, sólo se considera la interacción entre dos nucleones, pues la probabilidad de que lo hagan tres es muy baja.

Determinadas propiedades, como el valor de los espines nucleares, la elevada diferencia entre los períodos de semidesintegración de los núcleos emisores de partículas alfa, la emisión de rayos gamma, se pueden explicar adecuadamente por este modelo, aunque otras, como los valores de los momentos magnéticos predichos por la teoría, no corresponden a los datos experimentales.

El modelo de la gota líquida resulta apropiado para explicar la energía del núcleo y la estabilidad nuclear. Según este modelo, que está apoyado en complicadas ecuaciones y en datos experimentales, las fuerzas nucleares darían lugar a una configuración semejante a la gota de un líquido, que en su estado de más baja energía adopta una

geometría esférica, pero que puede oscilar cambiando su forma, si recibe una cantidad de energía adicional.

Los estados excitados de los núcleos corresponden a las configuraciones deformadas respecto del estado fundamental. Para excitaciones lo suficientemente grandes, la oscilación de la gota podría dar lugar a su fragmentación en dos, lo que explicaría el mecanismo de la fisión nuclear. En la Figura N° 6.3 se muestra la excitación y división del núcleo atómico.



Figura 6.3 Excitación y división del núcleo atómico

El modelo de la gota líquida explica la fisión nuclear del siguiente modo: cuando un núcleo pesado recibe energía de una partícula externa, es excitado, produciéndose un estado de vibración que provoca la deformación de la gota y su fragmentación final

El núcleo de un elemento en particular puede tener distintos números de neutrones. Para los núcleos livianos el número de protones y de neutrones es igual (excepto para el hidrógeno que tiene un protón y ningún neutrón en su núcleo). Los átomos de un mismo elemento (con el mismo número de protones) que tienen núcleos con distintos números de neutrones se llaman isótopos. La suma del número de protones más el número de neutrones de un átomo se llama número másico y determina las propiedades nucleares del átomo particular.

Cada elemento está definido por su masa atómica relativa. La masa atómica relativa de un elemento, es la masa, en gramos, de $6.023 \cdot 10^{23}$ átomos (número de Avogadro, A) de ese elemento. La unidad de la masa atómica es la *unidad de masa atómica (uma)* y se define exactamente como $1/12$ de la masa de un átomo de carbono, isótopo C^{12} . Como un mol de cualquier sustancia contiene el número de Avogadro de partículas (átomos o moléculas) y un mol de C^{12} tiene una masa de exactamente 12 g, un átomo de C^{12} pesa $1.99 \cdot 10^{-23}$ g ($12/6.023 \cdot 10^{23}$). Como un átomo de C^{12} tiene 12 nucleones (6 protones y 6 neutrones),

sigue que *uma* es igual al $1.66 \cdot 10^{-24} \text{ g}$ ($1.99 \cdot 10^{-23} / 12$). La masa del protón es 1.00728 uma y el masa del neutrón es 1.00867 uma .

Se ve que casi toda la masa de un átomo está concentrada dentro del núcleo. Pero, el núcleo tiene un diámetro 100,000 veces más pequeño que el del átomo entero. Esto significa que los más densos materiales tales como el plomo, el oro u otros metales pesados, aun que parecen muy densos, están prácticamente “vacíos”, con mucho espacio vacío, y que la masa del átomo ocupa solo una pequeñísima parte del volumen de la materia entera. Se estima que la dimensión de un átomo es del orden de 10^{-8} cm , mientras la dimensión del núcleo es del orden de 10^{-12} cm . Por lo tanto, la mayoría parte (casi el 99%) de la masa del átomo la conforma el núcleo, mientras, la mayor parte del volumen atómico (más del 99%) es espacio vacío donde existen los electrones.

Ya hemos dicho que los núcleos atómicos están compuestos de los protones y neutrones, como partículas elementares generales. Un núcleo puede tener un número variable de protones (desde 1 para el hidrogeno hasta 103 para el laurencio), y también un número variable de neutrones. El núcleo atómico del hidrógeno tiene un protón y ningún neutrón, mientras que el núcleo del laurencio (del isótopo más estable) tiene 103 protones y 157 neutrones. Como los protones tienen carga positiva y según las leyes de electrostática, las cargas iguales se repelen mutuamente, parece sorprendente que en el volumen reducido que ocupa el núcleo atómico pueda existir un gran número de protones con la misma carga. Sin embargo, existe una intensa fuerza de atracción entre los nucleones (protones y neutrones) que los mantiene unidos en el núcleo atómico. Esta fuerza se llama ***interacción nuclear fuerte***. Se estima que esta fuerza es alrededor de 120 veces más fuerte que las fuerzas electromagnéticas repelentes por lo que es, la más poderosa fuerza que pueda existir en la naturaleza, pero tiene un alcance muy corto, menor que el tamaño de núcleo atómico. Esta fuerza se ejerce realmente cuando dos partículas están en contacto.

Un átomo, en su estado normal, es eléctricamente neutro, pues el número de electrones en sus orbitales es igual al número de protones en el núcleo. Este numero se define como el *numero atómico* (A) de los elementos, y establece las características de los elementos. Por ejemplo, el hidrógeno tiene un protón, el carbono tiene 12 protones, el oro tiene 79 protones y etc. En la Tabla Periódica, todos los elementos

están ordenados según su número atómico. Pero, los átomos de un elemento pueden tener diferente número de neutrones.

Así como los átomos son las menores partículas de un elemento, una molécula es la menor partícula de un compuesto; consta de dos o más átomos, iguales o diferentes, que se mantienen unidos mediante las interacciones o enlaces de los electrones de las capas mas externas.

6.3 Energía Nuclear

Ya hemos dicho que la energía asociada con las reacciones nucleares proviene de procesos que ocurren dentro de los núcleos atómicos^{14-16,123}. Esta energía se puede cuantificar con ayuda de la ecuación de Einstein:

$$E = mc^2$$

Donde:

E = energía liberada o absorbida durante una reacción nuclear (J)

m* = la masa, perdida o ganada (kg)

c = velocidad de luz (3.00×10^8 m/s)

Esta ecuación significa que la masa y la energía son proporcionales. Durante una reacción nuclear, si hay perdida de masa, hay ganancia de energía (la reacción es exotérmica), y si hay ganancia de masa, hay perdida de energía (la reacción es endotérmica). Como la constante de proporcionalidad es c^2 , un numero muy grande (9.00×10^{16}), un cambio pequeño de masa está acompañada con un gran cambio de energía.

Los cambios de masa en las reacciones químicas son demasiado pequeños y no se pueden detectar fácilmente. Por ejemplo, durante la combustión de un mol de metano (16 g de metano y 64 g de oxígeno, junto 80 g) hay un cambio de masa de 9.9×10^{-9} g. Debido a que el cambio de masa es tan pequeño, se puede hablar de la conservación de la masa en las reacciones químicas. En las reacciones nucleares, al contrario, el cambio de la masa es mucho mayor. Por ejemplo, la desintegración radiactiva de un mol de uranio-238 da un cambio de masa 50,000 veces mayor que combustión de un mol de metano.



El cambio de masa se define como la masa total de los productos menos la masa total de los reactivos, y en el caso de la desintegración del uranio-238, hay una pérdida de masa de 0.0046 (4.6×10^{-3}) g. El hecho de que el sistema haya perdido la masa, indica que el proceso es exotérmico, y aplicando la ecuación de Einstein, da una energía liberada de 4.1×10^{11} J.

Analizando los núcleos de diferentes átomos, se puede ver que la masa de los núcleos es siempre menor que la suma de las masas de sus nucleones individuales. Esta diferencia se llama *defecto de masa*, y su origen está en el hecho de que se debe agregar energía a un núcleo para apartarlo los protones y neutrones. La energía necesaria para apartar un átomo en sus nucleones se llama *energía nuclear de enlace*, y se puede usar para comparar la estabilidad de los diferentes átomos. A partir del hidrógeno (${}_1\text{H}^1$), la energía nuclear de enlace (por un nucleón) crece con el aumento de la masa de los átomos hasta el hierro-56 (${}_{26}\text{Fe}^{56}$, la energía nuclear de enlace máxima), y después disminuye lentamente.

Esto significa que los núcleos livianos pueden experimentar una reacción nuclear entre sí, llamada *fusión nuclear*, dando origen a núcleos más pesados, mientras los núcleos pesados pueden experimentar una reacción nuclear llamada *fisión nuclear*, dando origen a núcleos más livianos. Los núcleos con número de masa intermedio son unidos con más fuerza y por lo tanto son más estables.

Estos dos tipos de reacciones nucleares están siempre acompañadas con liberación de energía nuclear conforme a las pérdidas de la masa y la ecuación de Einstein. Si las reacciones nucleares (reacción en cadena) se realizan a una alta velocidad, pueden transformarse en una detonación nuclear y los núcleos participantes se consideran como explosivos nucleares. En la Figura N° 6.4 está dada la energía del enlace por nucleón (en MeV) conforme al número de neutrones (N).

El electronvoltio (eV) es una unidad de energía equivalente a la energía cinética que logra un electrón cuando se encuentra en un campo eléctrico, cuya diferencia de potenciales es 1 voltio. Por igualdad de la energía con la masa, un electronvoltio es igual a 1.6×10^{-19} J o 1.783×10^{-36} kg.

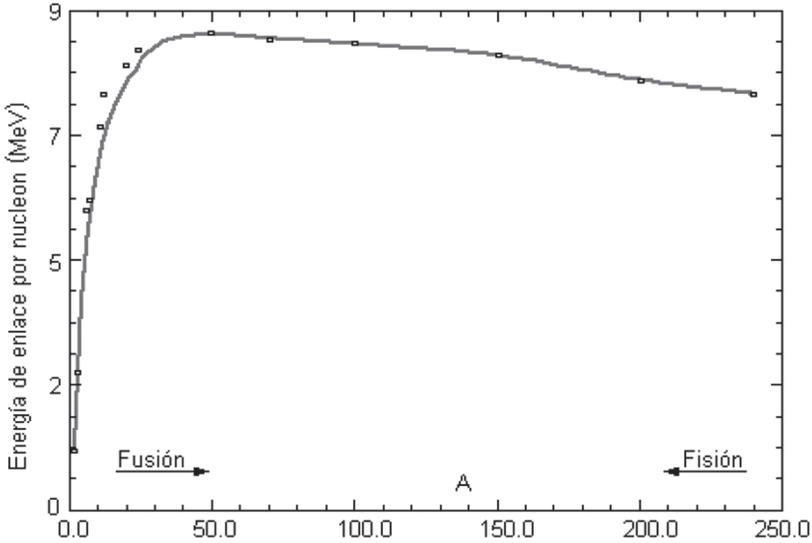


Figura N° 6.4. Energía de enlace por nucleón

6.4 Reacciones Nucleares

Las reacciones nucleares son reacciones donde los cambios de materia están relacionadas con el cambio en los núcleos de los átomos¹⁶⁻¹⁴. Las más importantes reacciones nucleares son:

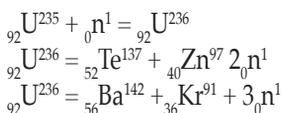
- Desintegración radiactiva
- Captura de neutrones
- Fisión nuclear
- Fusión nuclear

La desintegración radiactiva es un proceso espontáneo natural y se manifiesta con emisión de alfa (α), beta (β) o gama (γ) radiación. No tiene ninguna importancia para materias energéticas nucleares.

La captura de neutrones es una reacción nuclear para obtener los isótopos radiactivos, donde la carga nuclear no se cambia, la masa nuclear se aumenta por uno y el número de neutrones se aumenta en uno. Se considera como primera fase en reacción de fisión. También se utiliza para la producción de los materiales radiactivos para distintos propósitos (química, física, medicina).

6.4.1 Fisión Nuclear

La fisión nuclear es la división de un núcleo de átomo pesado (uranio, torio, plutonio) en dos o más fragmentos (hasta 300-400 fragmentos radiactivos), causado por el bombardeo de los núcleos con neutrones^{124,125}). El proceso esta acompañado de la liberación de una enorme cantidad de energía y la generación de más neutrones que los usados en el bombardeo. La primera fisión nuclear fue de uranio-235 y se realizó en diciembre del año 1942. El uranio natural esta compuesto de 99.3% de uranio-238 más 0.7% de uranio-235, y solamente este isótopo reacciona con los neutrones de movimiento lento. La reacción se puede presentar como sigue:



En cada fisión se liberan aproximadamente 200 MeV de energía. Esta energía se distribuye de la siguiente manera:

- La energía cinética de los productos de la fisión : 170 MeV
- La energía cinética de los neutrones de fisión : 5 MeV
- La energía de partículas beta y rayos gama : 15 MeV
- La energía del neutrino : 10 MeV

La reacción nuclear empieza con el bombardeo del isótopo de uranio de masa 235, con neutrones de movimiento lento (captura de neutrones), dando un isótopo de uranio con masa de 236. Como el neutrón no tiene carga eléctrica, se incorpora fácilmente al núcleo del uranio-235. El isótopo uranio-236 tiene un exceso de neutrones por lo que es un núcleo sumamente inestable y experimenta una división en dos o más núcleos ligeros, junto con la emisión de dos o tres neutrones.

Si una fisión produce dos neutrones, ellos pueden causar dos fisiones más dando cuatro neutrones, y etc., creando la conocida reacción nuclear de cadena, con gran poder energético y radiactivo. El número

de fisiones y la energía liberada crecen rápidamente, y si el proceso no se controla, el resultado es una detonación violenta (detonación nuclear de fisión). La misma reacción de cadena, si esta controlada, puede tener un uso pacífico.

Para que se suceda una reacción de fisión de cadena (detonación nuclear de fisión) el material fisionable debe tener una masa mínima. De lo contrario, los neutrones escapan de la masa antes de que tengan posibilidad de golpear otro núcleo y causar una fisión adicional. En este caso, la reacción de cadena se detendrá por pérdida de nucleones. Para mantener una reacción de cadena de velocidad constante, el material fisionable debe contener una cantidad mínima de materia fisionable que se llama *masa crítica*.

La masa crítica representa la cantidad de material fisionable (como mínimo) donde un neutrón es capaz producir otra fisión. Los demás neutrones producidos en la reacción nuclear salen afuera y se pierden. Por ejemplo, para uranio-235, la masa crítica es alrededor de 1 kg. El material fisionable en una cantidad menor que la masa crítica, no puede sostener la reacción en cadena, la mayoría de neutrones escapan afuera, y esta masa se llama *masa subcrítica*.

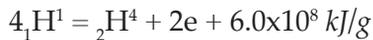
Aumentando la cantidad de material fisionable sobre la masa crítica, la posibilidad de escape de los neutrones afuera del material fisionable se disminuye. Más y más neutrones disponibles chocan con los otros núcleos produciendo nuevas reacciones nucleares de fisión y aumentando la velocidad de la reacción en cadena. Cuando casi todos neutrones producidos causan otras fisiones, la reacción de cadena se multiplica tanto que puede llevar a una detonación nuclear. Esta cantidad de material fisionable se llama *masa supercrítica*.

6.4.2 Fusión Nuclear

La fusión nuclear es un tipo de reacción nuclear donde la energía que se libera proviene de la fusión de los núcleos atómicos livianos (los núcleos de los elementos con número atómico bajo), para formar otros núcleos, más pesados. La fusión nuclear es un proceso que ocurre en el centro del Sol y otras estrellas, se realiza a temperaturas de millones de grados Kelvin, y representa la fuente de las energías solar y estelar. Con algunas excepciones, los núcleos más livianos que

el hierro-56 (Figura N° 6.4) liberan energía cuando se unen, mientras los núcleos más pesados la absorben. Fusión de los núcleos livianos, además que alimenta el sol y otras estrellas con energía y luz, facilita la explosión de las bombas de fusión^{14-16,125,125)}.

Los procesos ocurridos dentro de las estrellas son reacciones de fusión nuclear naturales. Las estrellas están compuestas principalmente de hidrógeno y helio. En condiciones normales de temperatura, los núcleos atómicos se repelen entre sí, debido a su repulsión electrostática (fuerzas coulombianas). Pero, debido a las altas temperaturas existentes al interior de las estrellas (hasta 100 millones de grados Kelvin), y sus muy altas presiones (hasta 100.000 millones atmósferas), los núcleos de hidrógeno (como material fusionable) tienen una energía cinética altísima y se colisionan entre sí con una velocidad muy grande, dando lugar al helio, un material estable que no es fusionable. La reacción nuclear en el Sol se puede escribir como sigue:



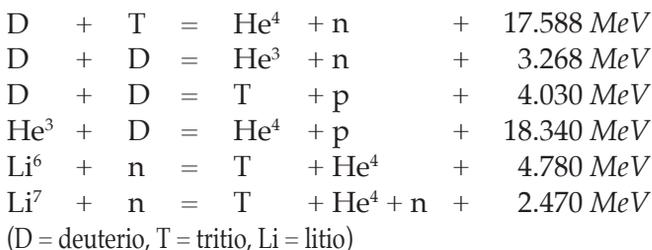
La fusión nuclear artificial en la Tierra se consiguió por primera vez a principio de la década de 1930, bombardeando el deuterio con deuterones (los núcleos de deuterio) de alta energía, mediante un ciclotrón. Desde entonces, muchos científicos hicieron un gran trabajo para obtener y controlar los procesos de fusión, como una manera de obtener energía con recursos enormes y sin contaminación de la naturaleza. La primera reacción de fusión, bien definida y realizada completamente, tuvo el propósito militar y se implementó en una nueva arma, lo más poderosa hecha por el ser humano, la bomba de hidrógeno o bomba-H. Como necesita una muy alta temperatura para iniciarse, también es llamada bomba termonuclear.

Para que dos núcleos inestables se fusionen, deben vencer la repulsión electrostática (las fuerzas coulombianas) y acercarse a una distancia muy corta (tocarse) para que las interacciones nucleares fuertes los unan en una partícula más estable. Para lograr esto se debe entregar una gran energía a los núcleos. Esto se consigue calentándolos a temperaturas muy elevadas y en esas condiciones la materia se encuentra en una forma de gas ionizado, que exhibe un comportamiento llamado plasma. La otra manera de realizar la fusión de dos núcleos es utilizando un acelerador de partículas. Ambos métodos aumentan

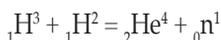
la velocidad de las partículas capaces de superar las fuerzas de repulsión electrostáticas generadas al momento de la colisión. Otro requerimiento es la densidad de la materia del orden de 10^{20} partículas/ m^3 durante un tiempo del orden de algunos milisegundos.

Como ya hemos mencionado, la combustión química ordinaria necesita una energía de activación y el resultado neto de la reacción química es la recombinación de los átomos de las materias menos estable en moléculas y átomos más estables. La reacción química de la combustión es autosostenible, es decir recibiendo el impulso no se necesita entregar más energía para que el proceso ocurra. La fusión nuclear es semejante a la combustión química ordinaria. Se necesita un impulso de energía para iniciar la reacción y la energía que se desprende mantiene la temperatura para que continúe la reacción de fisión y da origen a nuevas las partículas más estables. La reacción de fusión nuclear es autosostenible, es decir recibiendo el impulso inicial no se necesita entregar más energía para que el proceso ocurra

Lo más importantes reacciones de fusión con posibilidad de ser implementadas en las armas termonucleares son:



El elemento más liviano en la naturaleza es el hidrógeno, con sus dos isótopos más pesados, deuterio (${}_1H^2$) y tritio (${}_1H^3$). Frente a cualquier otra reacción de fusión, la combinación de estos dos isótopos necesita la más baja temperatura (40,000,000 K), y sucede como sigue:



Aunque la energía liberada por una reacción nuclear de fusión es menor que la de fisión, la energía total liberada de una unidad de masa de material fusionable, es alrededor de tres veces mayor que en la fisión de la misma unidad de la masa de material fisionable. Esto se

debe al hecho que, para la misma cantidad de masas, el material fusionable contiene un mayor número de átomos y, conforme a este, un mayor número de reacciones. Esto da la posibilidad construir bombas mucho más poderosas que las de fisión, hasta 50 megatoneladas (Mt) de TNT.

6.5.3 Fusión Nuclear Fría

Ya hemos visto que para una fusión nuclear es necesario someter los reactivos livianos (hidrogeno, deuterio, tritio) a temperaturas y presiones altísimas y que estas condiciones deben mantenerse por cierto tiempo. Esto se logra utilizando equipos sofisticados y muy costosos. La mayoría de los países no cuenta con tantos recursos y la investigación de la fusión nuclear (termonuclear) se realiza con recursos comunes en varios países. Así, en los países desarrollados se ha trabajado y todavía se trabaja para evitar las condiciones extremas de la fusión nuclear. Una posibilidad es la fusión nuclear fría, es decir la fusión nuclear realizada en condiciones cercanas a las comunes.

La fusión nuclear fría también conocida como LENR (Low Energy Nuclear Reactions) o CANR (Chemically Assisted Nuclear Reactions), es cualquier reacción nuclear de fusión producida a temperaturas y presiones cercanas a las normales, muy inferiores a las necesarias para la producción de reacciones de fusión termonucleares (millones de grados Celsius), utilizando equipamiento de relativamente bajo costo y consumo eléctrico.

De manera habitual, el nombre de fusión fría se asocia a experimentos realizados a fin de la década de 1980, en células electrolíticas en las cuales se sugería que se podía producir la fusión de deuterio a los átomos de helio, produciendo grandes cantidades de energía. Pero, la idea de fusión nuclear fría como tal fue descartada.

En el año 1989 se anunció otra vez la producción de fusión fría con la consiguiente liberación de energía. El anuncio fue considerado sorprendente al tener en cuenta el sencillo equipamiento necesario para producir tal reacción: un par de electrodos conectados a una batería y sumergidos en un recipiente de agua pesada (D_2O).

El método para realizar la fusión nuclear fría consiste en introducir unas partículas elementales llamadas muones, que sustituyen a los electrones en los átomos de hidrogeno. Los muones tienen la misma carga que los electrones, pero su masa es 200 veces superior y, lo que es más importante, giran en orbitales 200 veces más cerca del protón nuclear que los electrones normales. En virtud de la extrema proximidad del muón, la carga positiva del protón parece neutralizada. Los protones rodeados por un muón, pueden aproximarse sin repulsión eléctrica lo bastante para que la fuerza nuclear fuerte actúe, en ese momento se ha logrado una fusión inducida por muones. El problema es que los muones son muy inestables, tienen una vida media de $22 \cdot 10^{-7}$ s, por lo que sería muy difícil conseguir una fuente constante de muones. Por lo tanto la energía necesaria para producir muones es mayor que la energía que se libera.

En el año 2004 se comentó que una posible razón del fiasco al intentar reproducir el experimento del año 1989 podría ser que se requiere un agua pesada de una gran pureza, que sobrepasa los niveles habituales.

Hoy en día se siguen realizando esfuerzos en la búsqueda de reacciones nucleares del tipo de la fusión fría. Una de las prometidas se basa en la emisión de luz (entre otros tipos de radiación) desde el interior de burbujas sometidas a excitaciones acústicas. Recientemente, en el año 2002, fue afirmado que se pueden observar emisiones de neutrones de alta energía en este tipo de experimentos. En el 2006 se publicaron nuevas pruebas para ratificar la interpretación de los experimentos.

En el año 2008 se ha publicado la obtención de la fusión fría utilizando presión para introducir gas deuterio en una pila que contenía paladio (Pd) y óxido de zirconio (ZrO_2) provocando que los átomos de deuterio se fusionaran en átomos de helio, produciendo en el proceso una cantidad considerable de calor.

Sin embargo, se espera que la fusión fría pueda ser una fuente inagotable de energía en el futuro.

6.5 Explosivos Nucleares

Los explosivos nucleares son una clase específica de materias explosivas nucleares, los cuales pueden, bajo circunstancias estrictamente determinadas, experimentar una reacción nuclear en cadena, muy rápida, con liberación de una gran cantidad de energía que se manifiesta como calorífica y cinética (de los productos de reacción). Esta energía proviene de la conversión de la masa en energía. Este nuevo tipo de explosivos apareció al final de la Segunda Guerra Mundial y representa un salto significativo en comparación con los explosivos convencionales (químicos). Todos los explosivos conocidos hasta entonces obtenían su energía de la descomposición o la rápida combustión de algunos compuestos químicos o sus mezclas. En ese tipo de proceso participan solamente los electrones más externos de los átomos. Al contrario, los explosivos nucleares obtienen su potencia de la energía contenida en el núcleo del átomo, es decir de la energía nuclear, por un proceso de transformación de la masa en energía.

La detonación nuclear es una reacción nuclear (de fisión o de fusión), rápida y no controlada, que contempla transformaciones dentro de los núcleos de los átomos. La reacción nuclear debe ocurrir dentro de algunos nanosegundos, facilitando que todo el material atómico reaccione antes que la energía liberada lo desintegre. Una parte de la masa de los núcleos participantes se transforma en energía calorífica generando una temperatura de más de un millón de grados en el centro de la detonación.

La explosión nuclear es un proceso físico que contempla una expansión violenta de los gases y partículas sometidas a un estado de presión y temperatura altísima (estado de plasma), donde la energía que lo causa procede de una detonación nuclear. Se puede considerar como una expansión violenta, acompañada con luz y calor intensos, con una dañina (destructiva) onda de presión y material radiactivo extendido, que puede contaminar por algún tiempo el aire, el agua y las superficies terrestres en una gran superficie a la redonda.

6.5.1 Explosivos Nucleares de Fisión

Hasta ahora, son conocidos solamente tres isótopos fisionables los cuales pueden experimentar una reacción nuclear de cadena rápida,

con posibilidad para que se usen como explosivos nucleares. Estos tres isótopos son:

${}_{92}^{\text{Uranio}}{}^{233}$	con la masa supercrítica de 16 kg.
${}_{92}^{\text{Uranio}}{}^{235}$	con la masa supercrítica de 52 kg.
${}_{94}^{\text{Plutonio}}{}^{239}$	con la masa supercrítica de 10.6 kg.

La energía de enlace de estos tres isótopos es generalmente menor que la energía cinética de los neutrones producidos por la fisión, y esto facilita una reacción de cadena^{126,127}.

Para que suceda una detonación nuclear, se debe cumplir con algunas condiciones específicas. Como primero, los isótopos deben ser puros, es decir deben contener como mínimo un 95% de dichos isótopos. Segundo, el número de neutrones que escapan de la fisión (o que después de ser capturados, no producen fisión, o escapan de la superficie de masa fisionable) debe ser lo más bajo posible. Tercero, la velocidad de la reacción en cadena debe ser extremadamente rápida, de modo que el total de la masa del isótopo se fisione antes que la parte de la masa aún no fisionada se destruya por la energía liberada de la otra parte ya fisionada. Y cuarto, la masa de material fisible debe ser muy densa.

Técnicamente, la detonación nuclear de fisión se realiza de tal manera que la masa en cantidad supercrítica del isótopo fisionable (la masa mínima debe ser mayor de la masa crítica) se divide en dos o más partes (cada parte debe ser menor que la masa crítica, es decir debe tener dos masas subcríticas), y por medio de la explosión de un explosivo convencional, en la mayoría de los casos esto es el octógeno o TATB; estas partes de material fisionable se reúnen en una masa supercrítica. Al explotar, el explosivo convencional compacta con su onda explosiva al material fisionable, juntándolos y comprimiéndolos con una presión sobre las 400,000 atmósferas.

Bajo de esta presión, la masa entera del material fisible pasa a un estado supercrítico manteniéndose así 4 microsegundos, aproximadamente. Los átomos se acercan entre sí hasta un estado donde el espacio entre ellos queda muy reducido, facilitando así que los neutrones choquen con los núcleos y que no pasen entre ellos. La reacción de fisión en cadena comienza en el momento de máxima compresión, por efecto

de multiplicación y bombardeo de neutrones naturales o, usando un generador de rayos de neutrones. Como el entorno del sistema esta lleno con neutrones generados naturalmente, la reacción de fisión puede empezar por si misma, cuando se alcanza la masa supercrítica o cuando el material fisionable esta comprimido. Los explosivos nucleares de fisión no necesitan ningún tipo de iniciadores. También, se usa un deflector de neutrones, para disminuir los neutrones perdidos.

Cuando se alcanzan las condiciones para generar una reacción en cadena nuclear sin perdida de neutrones, la misma se transforma en una detonación nuclear y posteriormente en una explosión nuclear. El dispositivo correspondiente con explosivos nucleares es conocido como la bomba nuclear de fisión o bomba-A, y su poder (fuerza) depende de la construcción del dispositivo y la cantidad de explosivos nucleares.

La fuerza de las bombas nucleares de fisión se expresa en equivalencia con trinitrotolueno (TNT), un explosivo convencional. Las bombas nucleares de fisión tienen poder hasta 200-300 kt (kilotoneladas) de TNT. La primera bomba nuclear de fisión explotada en las condiciones reales (Hiroshima) tenía poder de 12 kt, es decir su destrucción era equivalente al detonar 12 000 toneladas de TNT.

Además de un poder rompedor muy alto, las bombas-A, al explotar, generan una gran cantidad de calor, una luz muy intensa, y adicionalmente residuos radiactivos. Estos residuos contaminan el ambiente (la tierra, agua, plantas, edificios, alimentos, vestimenta y otros) a través de las precipitaciones radiactivas, y por ello las bombas-A bombas "sucias". En la Figura N° 6.5 se muestra la construcción de bomba-A.

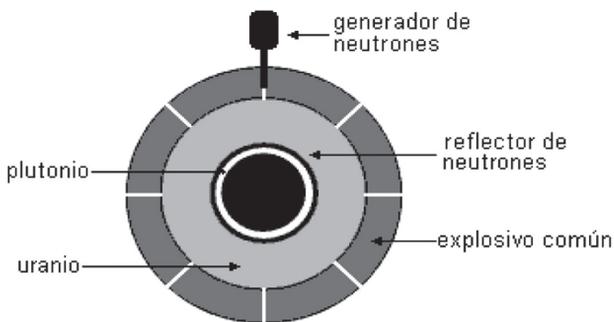


Figura 6.5. Construcción de la bomba-A

La bomba-A está compuesta de una esfera de plutonio-239, forrada en la superficie exterior con explosivo convencional. En el centro de la esfera se puede colocar una fuente de neutrones. El explosivo convencional se inicia de la forma habitual y al explotar, la esfera de explosivo nuclear se comprime y pasa al estado supercrítico. Por acción de los neutrones, se inicia la reacción de fisión en cadena.

6.5.2 Explosivos Nucleares de Fusión

Los explosivos nucleares de fusión utilizan los isótopos del hidrógeno, el deuterio y el tritio. Estos dos isótopos, bajo circunstancias determinadas, experimentan una reacción nuclear de fisión, en los dispositivos llamados bombas nucleares de fusión o bomba-H. Para conseguir la fusión de los isótopos del hidrógeno, se necesita que la temperatura del medio sea de varios millones de grados. En el caso del deuterio puro, la temperatura necesaria es de unos 450 millones de grados, mientras que en el caso de una mezcla de deuterio y tritio la temperatura sería de unos 50 millones de grados. Para conseguir estas temperaturas se recurre a una explosión nuclear de fisión, la cual produce, durante algunos microsegundos una bola de fuego (plasma) en cuyo interior la presión es de varios millones de atmósferas y la temperatura de varias decenas de millones de grados. Esta temperatura inicia la fusión del deuterio-tritio, con un rendimiento tres veces superior a la fisión del uranio o del plutonio. Es decir, la bomba de fisión sirve como cebo a la bomba de fusión¹⁴⁻¹⁶.

El deuterio está disponible en la tierra, y se puede fabricar a partir del agua salina en la cantidad necesaria. La situación es totalmente distinta con el tritio que no se encuentra como recursos terrestres y en la época de descubrimiento de la fusión nuclear no se disponía de la cantidad suficiente para iniciar la fabricación de bombas de fusión. Pero como ya se ha mencionado anteriormente el tritio se puede obtener como producto de la reacción nuclear de dos isótopos de litio (Li^6 y Li^7) por captación de los neutrones.

Cuando un neutrón producido en la fisión de la bomba que sirve de cebo, choca con un núcleo de litio, puede originar un núcleo de tritio. Por lo tanto, no es necesario, en principio, el empleo de tritio en las bombas de fusión, ya que bastaría emplear litio. La explosión de la bomba de fisión origina entonces dos efectos: un haz de neutrones que

transforman el litio en tritio y, posteriormente, una bola de fuego con una temperatura de varias decenas de millones de grados, suficientes para iniciar la fusión del deuterio con el tritio recién producido.

Por lo tanto, en la bomba-H se utilizan dos tipos de explosivos nucleares, un tipo son los explosivos nucleares de fisión y el otro tipo es el explosivo nuclear de fusión. Entonces, la bomba-H tiene dos partes, una parte es la bomba de fisión (normalmente una bomba de plutonio), y la otra parte que es el dispositivo de fusión con el explosivo nuclear fusionable (secundario). Este tipo de armas se denominan bombas de fisión-fusión.

Al explotar la bomba de fisión, se generan temperatura y presión altas, el dispositivo de fusión se calienta y se comprime, llegando a un estado correspondiente (estado de plasma) para sucederse la reacción de fusión. Aunque la reacción de fusión no se considera como una reacción en cadena, la energía liberada es suficiente para que se sostenga la fusión de todos materiales incluidos.

Para la construcción de una bomba-H, no se usan el deuterio y tritio en su estado elemental como materiales fusionables por dos razones principales. Primero, ambos elementos son gaseosos en sus estados normales, y para ser usados, se deben comprimir a presiones altísimas, o se deben transformar a un estado líquido (licuar). Esto necesita equipamiento adicional. Segundo, el tritio no se encuentra en la naturaleza y se debe fabricar artificialmente, en reactores de fisión. Además, el tritio tiene una vida media de 12.3 años, y en un dispositivo de fusión, se debe renovar periódicamente. Técnicamente, las desventajas del deuterio y tritio se superan usando deuteruro de litio-6 (${}^6_3\text{Li}^1\text{H}^2$), un compuesto químico, que, bajo ciertas circunstancias, se puede considerar como un explosivo nuclear de fusión.

Ya hemos dicho que la bomba-H tiene dos partes principales: la bomba nuclear de fisión, que se llama primario y el dispositivo de fusión que se llama secundario. Al detonar el primario, además de la temperatura y presión elevadas, los neutrones generados sirven para iniciar la detonación del material fusionable. El secundario está cargado con deuteruro de litio-6 que se descompone en deuterio y litio-6. Los neutrones del primario reaccionan con el litio-6, dando lugar a helio y tritio. Después, el tritio se une con el deuterio (la reacción nuclear

de fusión) dando a helio y un neutrón que se agrega a los del primario. La reacción se puede presentar como sigue:



Entre los productos de fusión nuclear no hay elementos radiactivos, y por lo tanto estas bombas deberían ser “limpias”, sin embargo, como cada bomba-H contiene un primario reconstituido por un explosivo nuclear de fisión, las precipitaciones radiactivas existen. En la Figura N° 6.6 se muestra una construcción de bomba-H.

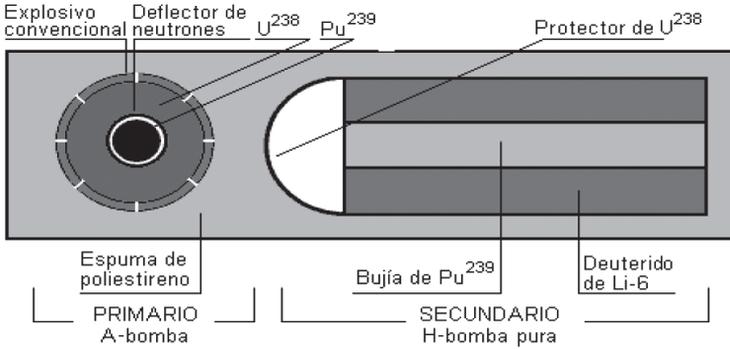


Figura N° 6.6. Construcción de bomba-H con sus partes principales

Teóricamente, no hay límite al poder de las bombas de fusión. Su poder depende de la cantidad de explosivo nuclear de fusión, la cantidad de explosivo nuclear de fisión y los detalles de la construcción, que es secreto de cada país. Hasta ahora, la más poderosa bomba-H ha tenido el poder de 50 megatoneladas del TNT

6.6 Combustibles Nucleares

Las combustibles nucleares son las materias que pueden experimentar una reacción nuclear de fisión o de fusión de tal forma que la velocidad de reacción se puede controlar, y así evitar una reacción explosiva en cadena pudiendo ser utilizados en los reactores nucleares con el propósito de generar la energía calorífica. Esta energía, al ser

controlada, se puede utilizar para la obtención la energía eléctrica o como la fuerza motriz de buques, submarinos, aviones y otros. Existen dos tipos de combustibles nucleares

- Combustible nuclear de fusión
- Combustible nuclear de fisión.

6.6.1 Combustible Nuclear de Fisión

Los combustibles nucleares de fisión se utilizan en los reactores nucleares que forman parte de los centrales nucleares para la producción de la energía eléctrica. Los más importantes son el uranio enriquecido y MOX (mezcla de óxidos, dióxido de uranio empobrecido y dióxido de plutonio) ya que cumplen las condiciones necesarias y presentan una buena rentabilidad energética. Su uso depende del tipo de reactor¹²⁶⁻¹²⁸.

- **LWR** son reactores con agua ligera y hay dos tipos. El PWR, el reactor de agua a presión que utiliza dióxido de uranio UO_2 con el uranio enriquecido al 2.6% (2.6% de U^{235}). La temperatura máxima del combustible alcanza los 1788 °C. El otro es el BWR, el reactor de agua en ebullición que utiliza el dióxido de uranio UO_2 con el uranio enriquecido al 2.5%. La temperatura máxima del combustible es de 1829 °C.
- **PHWR** (CANDU), los reactores de agua pesada presurizada utilizan dióxido de uranio UO_2 con el uranio natural (0.7% U^{235}). La temperatura máxima del combustible 1500 °C
- **FBR**, el reactor productor rápido con los neutrones rápidos, utiliza el plutonio como combustible inicial y después utiliza el uranio natural. Puede producir más combustible que el que consume.
- **TBR**, el reactor térmico reproductor utiliza el uranio enriquecido, MOX (los óxidos mixtos de UO_2 y PuO_2) o plutonio como combustible inicial y después utiliza solo torio 232.
- **HTGR**, el reactor de alta temperatura refrigerado con gas utiliza Pu^{239} , PuO_2 , ThO_2 (enriquecido hasta 93.5%), UC (carburo de uranio). La temperatura máxima del combustible 1410 °C
- **RBMK**, el reactor de canales de alta presión utiliza el uranio enriquecido.

- *ADS, el reactor asistido por aceleración utiliza el torio de la masa subcrítica como combustible.*

El combustible nuclear de fisión posee ciertas ventajas y también desventajas.

Ventajas:

- Alto rendimiento energético. Un kilo de U^{235} genera tanta electricidad como 2 toneladas de petróleo.
- Mayor abastecimiento como consecuencia de su alto rendimiento.
- Evita la contaminación atmosférica ya que solo emite vapor de agua.

Desventajas:

- Produce residuos radiactivos de muy lenta desintegración.
- Las centrales nucleares de fisión requieren, personal de la más alta calificación y un amplio programa de seguridad.
- La inversión inicial es alta para obtener el combustible.
- Un accidente puede tener consecuencias importantes.

Los combustibles nucleares de fisión se fabrican a partir de tres materias primas. Dos son naturales, el uranio y el torio y una es artificial, el plutonio.

El uranio natural se encuentra en la naturaleza en forma de minerales (los más conocidos son la pechblenda y la uraninita). La fabricación del combustible de uranio cuenta con varias fases. La primera fase es la fabricación del concentrado de uranio donde el mineral se convierte en un óxido de uranio (U_3O_8) con una pureza mínima de un 70%. Después, en una segunda fase, el óxido de uranio experimenta la reacción con ácido fluorhídrico dando lugar al hexafluoruro de uranio, un gas en condiciones ambientales normales.

Luego se realiza el enriquecimiento del hexafluoruro de uranio donde se aumenta el contenido de U^{235} (isótopo fusible) desde 0.7% a 5%. El proceso de enriquecimiento se puede llevar a cabo por medio de difusión, centrifugación o usando técnicas laser. Posteriormente el hexafluoruro de uranio enriquecido se convierte en dióxido de uranio (UO_2), un combustible fisionable. Para ser usado en los reactores nucleares, el polvo se prensa en forma cilíndrica (pastillas) de dimensiones determinadas. Las dimensiones de las pastillas son de hasta 10 mm de altura y 9 mm de diámetro, aprox. Se calcinan y se arman dentro del elemento combustible (tubo) hecho de acero inoxidable. En la Figura N° 6.7 se muestra un diseño del elemento combustible.

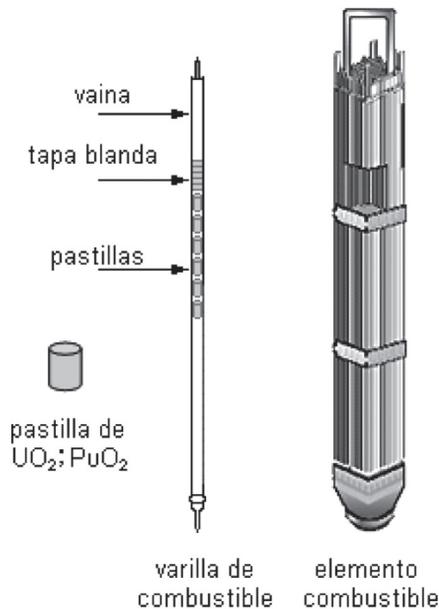


Figura N° 6.7 Elemento combustible

Otra posibilidad es la reducción química del hexafluoruro de uranio a uranio metálico enriquecido con el isótopo fusible. Después se confeccionan las barras de uranio para utilizarlos en los reactores nucleares.

El torio, así como el uranio, puede ser utilizado como combustible nuclear. Aunque no es fisionable, el torio-232 (Th^{232}) absorbe neutro-

nes lentos para producir uranio-233 (U^{233}), que es fisible (y de larga duración). El combustible obtenido se puede descargar del reactor, el U^{233} se separa del torio, y se utiliza en otro reactor.

El plutonio fisible (Pu^{239} , Pu^{240} , Pu^{241} , Pu^{242}) se fabrica en los reactores nucleares a partir de U^{238} mediante captura de los neutrones. Después de la separación del U^{238} , se convierte en óxido de plutonio y se usa como ingrediente de MOX (mezcla de óxidos).

6.6.2 Combustibles Nucleares de Fusión

La fusión nuclear y especialmente su aplicación como fuerza motriz (en las centrales de energía eléctrica, buques, submarinos y otros) está actualmente en líneas de investigación, debido a que todavía no hay un proceso nuclear de fusión viable que consuma menos que la energía obtenida mediante este proceso.

Existe una diferencia esencial entre los combustibles nucleares de fisión y los de fusión. Los combustibles de fisión se queman (reaccionan) espontáneamente dentro de los reactores de fisión con una tendencia permanente de transformarse en una reacción explosiva en cadena. Mientras, los combustibles nucleares de fisión necesitan una temperatura alta para empezar la reacción de fusión. Como hemos ya visto, para las bombas de fusión, se usa una explosión nuclear de fisión para que mediante ella, alcanzar las altas temperaturas requeridas para la reacción de fusión. Pero en los reactores nucleares de fusión, no se puede usar una explosión de fisión para iniciar el proceso y esto complica muchísimo el diseño de los reactores de fusión.

La fusión nuclear para ser usada en la realización de un trabajo útil, debe ser controlada, pero de una manera diferente que en la fisión nuclear, porque la fusión nuclear no es una reacción en cadena y no necesita de una masa crítica, es suficiente iniciarla y después dosificar los combustibles en tal manera que la reacción sea moderada y conforme al propósito. La energía nuclear de fusión es una de las pocas opciones energéticas con capacidad potencial de suministro de energía en gran escala para el futuro cercano y también lejano.

La reacción nuclear de fusión óptima para producir energía es la del deuterio (D) y el tritio (T), los dos isótopos más pesados del hidrógeno.

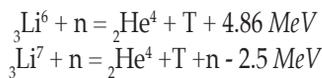
no, incluso, debido a su alta eficiencia, esta reacción es la más usada en las pruebas experimentales. La reacción es la siguiente.



Esta reacción genera energía y un neutrón de alta energía. Los neutrones son los productos no deseables y hay que controlarlos, al contrario las reacciones de captación de neutrones ocurren en el entorno, pueden producir otros materiales radiactivos, y dañar la estructura del contenedor con el consecuente riesgo de que se produzcan peligrosas fisuras. Dicha reacción nuclear se considera como sucia. Para neutralizar los efectos de los neutrones se deben usar los moderadores y blindajes de los neutrones (el agua pesada, el berilio, el sodio, el carbono, el cadmio, el boro).

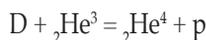
La producción del deuterio no es difícil ya que es un elemento estable y abundante. No es radiactivo. En el agua, una parte por 5000 es deuterio y en un metro cúbico se encuentra 30 g de deuterio. Se puede fabricar por electrolisis y por destilación del agua normal.

El tritio no se encuentra en la naturaleza y hay que fabricarlo. El tritio es inestable, radiactivo y con una vida media de 12.5 año. Se fabrica en las centrales nucleares de fisión por bombardeo de litio con neutrones, según las siguientes reacciones nucleares:

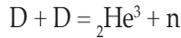


El litio es un elemento abundante en la naturaleza y tiene dos isótopos estables, litio-6 y litio-7, siendo éste último mucho más abundante. Por desgracia, la reacción que no genera neutrones es la del litio-6, el menos abundante. La reacción con el litio-7 también se considera como sucia.

Para un reactor relativamente limpio habrá que buscar otros combustibles, debido a los problemas de la fabricación del tritio y los problemas con los neutrones. Se debe buscar otra reacción nuclear de alta eficiencia, pero más limpia. Una de las más prometedoras es la del deuterio y helio-3.



El problema con esta reacción está en su eficiencia que es un poco menor (en comparación con la reacción deuterio-tritio) y en la fabricación del helio-3, un isótopo más raro de helio. Los protones generados no son tan sucios como los neutrones y no pueden ser captados fácilmente debido a su carga positiva. Una de las soluciones para obtener el helio-3 es incorporar en el mismo reactor la reacción nuclear deuterio-deuterio.



Esta reacción también genera neutrones no deseables. La solución podría ser el helio-3 natural que se genera en poca cantidad en la atmósfera terrestre por radiactividad. Pero este helio-3 escapa fácilmente desde nuestra atmósfera. Lo curioso es que dicho isótopo es abundante en la Luna y el helio-3 lunar podría ser, en el futuro, la clave para los reactores de fusión.

Las reacciones nucleares de fusión mencionadas arriba se realizan dentro de un dispositivo llamado reactor nuclear de fusión. Tres parámetros (la temperatura, la densidad y el tiempo de confinamiento) determinan la reacción nuclear de fusión y su auto conservación.

La temperatura. Las reacciones de fusión suceden con una velocidad suficiente sólo a temperaturas muy elevadas, cuando los iones positivos pueden superar sus fuerzas repulsivas. Para que ocurra la reacción deuterio-tritio, es necesario más de 100 millones K. Otras reacciones de fusión (por ejemplo D-D, D-He³) requieren temperaturas aún más elevadas.

La densidad. La densidad de iones de combustible (el número por metro cúbico) debe ser lo suficientemente alta, para que las reacciones de fusión ocurran. La energía de fusión generada se reduce, si el combustible es diluido por impurezas o por la acumulación de iones de helio (de la reacción de fusión). Los iones de combustibles quemados en el proceso de fusión deberían ser reemplazados por nuevos combustibles y los productos de reacción de fusión deben ser eliminados.

El tiempo de confinamiento. El tiempo de confinamiento de la energía es una medida de cuánto tiempo la energía en el plasma se man-

tiene antes de perderse. Oficialmente, es definida como el cociente entre la energía térmica contenida en el plasma y la entrada de energía necesaria para mantener estas condiciones.

Para que la fusión sostenida ocurra, las siguientes condiciones del plasma se deben cumplir simultáneamente (condiciones de Lawson).

- La temperatura del plasma : $100-200 \times 10^6 \text{ }^\circ\text{C}$
- El tiempo de confinamiento : 1-2 s
- La densidad del plasma en el centro : $2-3 \times 10^{20}$ partículas por m^3

Para producir las reacciones de fusión nuclear en condiciones controladas se requieren temperaturas del orden de varios millones de grados Celsius, pero todos los materiales conocidos se funden y se evaporan a las dichas temperaturas. La solución a este problema es el uso de un recipiente no material, es decir, un campo magnético que a cualquier temperatura pueda ejercer fuerzas sobre las partículas en movimiento. Unas “paredes magnéticas” con campos de intensidad suficientes para contener gases ionizados calientes llamados plasma. La compresión magnética incrementa, todavía más, la temperatura del plasma hasta lograr que esta sea lo suficiente para que ocurra la fusión nuclear.

Para que ocurra la fusión nuclear se necesita que los núcleos se muevan con la rapidez suficiente, para vencer la repulsión eléctrica y que al chocar se puedan quedar unidos. Esto ocurre a temperaturas de cerca de 350 millones de grados Celsius, entonces las reacciones de fusión nuclear, producen suficiente energía para auto sustentarse. A esta temperatura de ignición, la combustión nuclear genera energía a un ritmo lo suficiente para mantenerse sin que se agregue más energía. Para producir energía de manera continua sólo se requiere la alimentación continua de más núcleos.

La densidad alta (el confinamiento) del combustible de fisión es también necesario para iniciar y mantener la reacción de fusión. Existen tres métodos generales para lograr el confinamiento necesario para que una reacción de fusión ocurra^{129,130}.

El confinamiento gravitacional es una fuerza capaz de confinar los combustibles hasta el nivel requerido. Pero, la masa necesaria es tan

grande que confinamiento gravitacional ocurre solo en las estrellas (el Sol). Con un combustible muy reactivo (como es el deuterio) la masa requerida corresponde a la masa de la Luna.

El confinamiento magnético es otra manera de confinar los combustibles porque la plasma es muy buen conductor eléctrico y los campos magnéticos se pueden usar para este propósito. El más importante es el confinamiento toroidal (campo magnético en forma de neumático inflado).

El confinamiento inercial es la tercera manera de confinar los combustibles de fusión aplicando un pulso rápido de energía a una cierta cantidad del combustible, causando una implosión y calentamiento hasta una temperatura y presión muy elevada. Cuando el combustible es bastante denso y caliente, la velocidad de la reacción de fusión será suficiente para que una cantidad de combustible se “queme” antes de que escape del espacio confinado. El confinamiento inercial se utiliza en las bombas de fusión, pero también se podría utilizar para la fusión nuclear controlada.

La fusión nuclear se está desarrollando en dos modelos de reactores; el Tokamak y el Stellarator. En ambos reactores el confinamiento del plasma es mediante confinamiento magnético. La funcionamiento del reactor Tokamak (Figura N° 6.8) está basado en el compresión axial pero en forma toroidal, mientras el Stellarator confina el plasma mediante las bobinas externas (Figura N° 6.8).

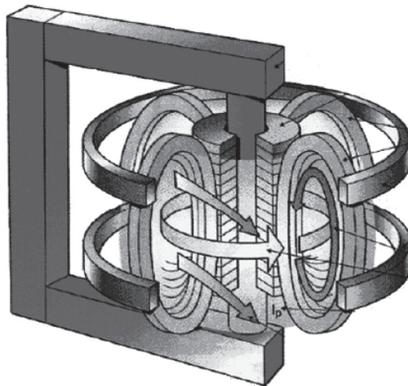


Figura N° 6.8. Reactor Tokamak

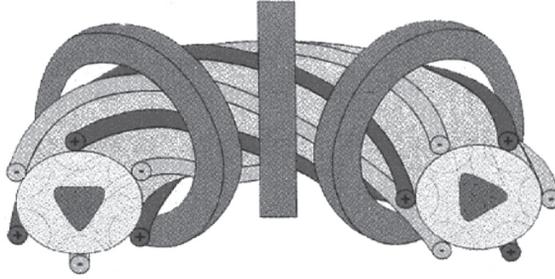


Figura N° 6.9. Reactor Stellarator

El objetivo general de una fusión nuclear controlada que se realiza dentro del reactor es lograr las condiciones de ignición, iniciar y mantener la combustión del plasma mediante el aporte de energía de los propios productos confinados en el plasma en el reactor de deuterio-tritio (D-T). La energía cinética de las partículas de helio obtenidas mantienen la temperatura necesaria para que las reacciones sigan produciendo y no se requiera de calentamiento exterior.

En el reactor de fusión el concepto general es que los neutrones generados durante la reacción de fusión D-T sean absorbidos por el revestimiento del núcleo y este revestimiento contenga el litio. Entonces, el litio experimenta la captura de neutrones dando helio y tritio (que es combustible). El revestimiento debe ser muy masivo (con paredes alrededor de 1 m) para retardar los neutrones. La energía cinética de los neutrones (14.1 MeV por neutrón) se absorbe en el revestimiento y, como consecuencia, el revestimiento se calienta. El calor acumulado se extrae por medio de un fluido refrigerante que circula a través de revestimiento y se puede usar para la producción de electricidad (en generadores) y también puede servir como fuerza motriz.

BIBLIOGRAFÍA

1. R. Mayer, J. Kohler and A. Homburg, *Explosives*, Sixth Completely Revised Edition, Wiley-VCH Verlag GMBH, Weinheim, 2007.
2. B. T. Fedoroff and O. E. Sheffield, *Encyclopedia of Explosives and Related Items*, Picatinny Arsenal, Dover, D 1276, 1960.
3. T. Urbansky, *Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. 1-4, Pergamon Press, London, 1965.
4. S. Fordhman, *High Explosives and Propellants*, Second Edition, Formerly Nobel's Explosives Co. Ltd, Pergamon Press, Oxford, 1980.
5. T.L. Davis, *The Chemistry of Powders and Explosives*, J. Wiley and Sons, New York, 1941.
6. R.E. Kirk and D.F. Othmer, *Concise Encyclopaedia of Chemical Technology*, J. Wiley and Sons, New York, 1985.
7. P.V. Maksimovic, *Explosive Materials Technology*, Military Technical Institute. Belgrade, 1972.
8. J. Akhavan, *The Chemistry of Explosives*, 2nd Edition, The Royal Society of Chemistry, Cambridge CB40WF, UK, 2006.
9. W.C. Davis, *High Explosives; The Interaction of Chemistry and Mechanics*, Los Alamo Science N° 2, 1981.
10. *Military Explosives*, TM 9-1300-214, Headquarters Department of the Army, Washington D.C., 1990.
11. P.W. Cooper, *Explosives Engineering*, Wiley-VCH Inc, 1996.
12. *Engineering Design Handbook, Explosives Series, Property of Explosives of Military Interest*, Headquarters US Army Materiel Command WA, D.C., AMCP 706-177, 1967.
13. R. Jeremic, *Explosion and Explosives*, Military Technical Institute, Belgrade, 2007.
14. Th.L. Brown, H.E. LeMay Jr, *Química la Ciencia Central*, séptima edición, Prentice Hall Hispanoamérica, S.A., 1997.
15. R.A. Serway and R.J. Beichner, *Física para Ciencias e Ingeniería*, Tomo II, McGraw-Hill, 2001.

16. C.V. Calahorro, *Química General Introducción a la Química Teórica*, Salamanca, 1995.
17. I. Mills, T. Cvitas, K. Homann, N. Kallay and K. Kuchitsu, *Quantities Units and Symbols in Physical Chemistry*. IUPAC, 2nd Edition, 1993.
18. M. Bozovic, *News Approaches and Contributions to the Stability and Molecular Dynamic Theories and Detonation Theory and Pyrotechnic Combustion*, Explosive, Drilling, Blasting, RUDEX Belgrade, 1987.
19. *Final Report on the Crystallography of Explosives*, NITS N° AD659793, McCrone Associated Inc., USA, 1963.
20. M.F. Hyronimus, *Perfectionnements au chargement de amorces*, Française, Fr Patent 384,792, 1907.
21. M.L. Wöhler, *Perfectionnement á la charge des capsules détonatrices*, Française, Fr Patent 287,640, 1908.
22. A.G. Lowndes, *Trans. Faraday Soc.*, 16, Appendix 128-129, 1921.
23. W. Snelling, *Initial Detonating Agent*, US Patent 1,353,805, 1920.
24. W. Rintoul, J. Weir and A.G. Lowndes, *Improvements in Explosives*, GB Patent 142,898, Nobel's Explosives Company Limited, Scotland, 1920.
25. J. Fleischer, J. G. Burtle, *Initiating Explosives*, US Pat 2,421,778, Olin Industries Inc., USA, 1943.
26. A.G. Borström, S.Y. Ek and L.A.M. Lindnér, *Process for the Preparation of Lead Azide*, US Patent 3,095,268, 1963.
27. K.J. Holloway and G.W.Ch.Taylor, *Manufacture of Dextrinated Lead Azide*, US Patent 3,173,818, 1965.
28. J. Meissner, *Kontinuierliche Herstellung von Schwermetallaziden, insbesondere Silber- und Bleiazid*, DE Patent 514,012, 1930.
29. J.P.McN. Leslie, *Explosive Lead Azide Process*, US Patent 3,264,150, Imperial Chemical Industries Limited, England, 1966.
30. M. Bozovic, *Process for producing mixed crystals of metal azides and oxynitroaromates by means of polyelectrolyte*, YU Patent 42280, 1983, M. Bozovic.
31. M. Öner, Ö. Dogan and G. Öner, *The Influence of Polyelectrolytes Architecture on Calcium Sulfate Dihydrate Growth Retardation*, *Journal of Crystal Growth*, 1998, 186, 427-437
32. G. Felini, M. Gazzano and A. Ripamonti, *Crystallization of Calcium Carbonate in Presence of Magnesium and Polyelectrolyte*, *Journal of Crystal Growth*, 137, 477-584, 1994,.

33. D.T.Bordeau, *Military Energetic Materials: Explosives and Propellants*, from Textbook of Military Medicine, Part III, Army Medical Center, Washington DC, 1998.
34. R.W.Millar, *Lead-Free Initiator Materials for Small Electro-Explosive Devices for Medium Caliber Munitions*, QinetiQ Ltd, Cody Technology Park, Farnborough, Hampshire GU14 0LX, United Kingdom, Final Report 04 June 2003.
35. M.G.Wolfson, *A Guide to Explosives Firing*, DSTO-GD-0118, DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Melbourne, Victoria 3001, Revised February 2000.
36. E.Schultz, E.Wintenberger, J.Shepherd, *Investigation of Deflagration to Detonation Transition for Application to Pulse Detonation Engine Ignition Systems*, California Institute of Technology, Pasadena, CA 91125 USA, 16th JANNAF Propulsion Meeting 1999.
37. B.T.Neyer and all., *A Low Cost, Reliable, Hermetically Sealed, Chip Slapper Detonator Suitable for Various Aerospace Applications*, AIAA 99-2555, Proceedings of 35th Joint Propulsion Conference, Los Angeles, CA, June 1999.
38. O.Ringgenberg and J.Mathieua, *Commercial High Explosives*, *Chimia*, 58, No. 6, 2004.
39. N. Kubota, *Propellants and Explosives*, Second Completely Revised and Extended Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2007.
40. <http://www.navylabs.navy.mil/Archive/dod.chemist/Explosives.pdf>, Overview of Explosives with Emphasis on Primary or Initiating Explosives.
41. A.W. Horst, *A Brief Journey Through the History of Gun Propulsion*, U.S. Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, ARL-TR-3671, Maryland, UUSS, 2005.
42. Department of Defense, *Propellants, Solid, for Cannons, Requirements and Packing*, MIL-STD-652(MU), Washington DC, November 1973.
43. H. Singh and H. Shekhar, *Problems Associated with the combustion Modeling of Solid Rocket Propellants*, 5th International seminar on Flame structure, Novosibirsk, Russia, 2005.
44. F-L Merenciano, *Propulsantes de Projectiles y Misiles*, Ministerio de Defensa, España, 1991.
45. F.J. Hendel. *Review of Solid Propellants for Space Exploration*, Technical Memorandum N° 33-254, JPL, CA, USA, 1965.

46. A. Provatas, *Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations*. A Review of Recent Advances, DSTO-TR-0966, Melbourne, Australia, 2000.
47. A.M. Kawamoto, et al, *Synthesis and characterization of GAP/BAMO copolymers applied at high energetic composite propellants*, J. Aerosp.Technol. Manag., São José dos Campos, Vol.2, No.3, pp. 307-322, Sep-Dec., 2010.
48. V. Yang, Th. B. Brill, W.Z. Ren, *Solid Propellant Chemistry, Combustion and Motor Interior Ballistics*, Progress in Astronautics and Aeronautics, UUSS, 2000.
49. J.P. Agrawal, *High Energy Materials, Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., KGaA, Weinheim, 2010.
50. J.K. Nair et al., *Synthesis and Characterization of Bis-azido Methyl Oxetane and its Polymer and Copolymer with Tetrahydrofuran*, Def. Sc. J., Vol 52, 2002.
51. J.P. Agrawal and R.D. Hodgson, *Organic Chemistry of Explosives*, John Wiley & Sons Ltd, 2007.
52. *Handbook on Weaponry*, Rheinmetall GmbH, Düsseldorf, Germany, 1982.
53. H. Krier, M. Summerfield, *Interior Ballistics of Gun*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1979.
54. *Field Artillery, Volume 6, Ballistics and Ammunition, Chapter 2, Internal Ballistics*, B-GL-306-006/FP-001, DND Canada, 1992.
55. *Engineering Design Handbook, Ballistics Series Interior Ballistics of Guns*, Headquarters US Army Materiel Command WA, D.C., AMCP 706-150, 1965.
56. *Oerlikon Pocket-Book*, 2nd revised edition, Werkzeugmaschinenfabrik, Oerlikon-Bührle AG, Zurich, 1981.
57. I.W. May and A. W. Horst, *Charge Design Considerations and their Effect on Pressure Waves in Guns*, Technical Report ARBIGL-TR-02277, U S. Army Ballistic Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD 21005, 1980.
58. E.J. Rodi, *Mecánica de los Sistemas Arma-Cartucho; Balística Interior*, Centro de Estudio Balístico, Rosario, Argentina, 2002.
59. *Introduction to Naval Weapons Engineering, Ballistics, Interior Ballistics*, ES 310, Course Syllabus Spring, 1998.
60. M.R. Grivell, *The Closed Vessel Test and Determination of Ballistic Properties of Gun Propellants*, Manual WSRL 0291, Defence Science and Technology Organization, Adelaide, South Australia, 1982.

61. Ministry of Defence, *Closed Vessel Ballistic Assessment of Gun Propellant*, Defence Standard 13-191 / Issue 1 13 December 1996
62. *Ammunition, General*, TM 9-1300-200, Headquarters, Department Of The Army, Washington, DC, 30 September 1993.
63. R.H. Frisbee, *Advanced Space Propulsion for the 21st Century*, Journal of Propulsion and Power, Vol. 19, No. 6, 2003.
64. R. McLaren and M. Ragheb, *Nuclear Propulsion Choices for Space Exploration*, 1st International Nuclear and Renewable Energy Conference, Amman, Jordan, 2010.
65. A.W. Horst, P.J. Baker, B.M. Rice, P.J. Kaste, J. W. Colburn and J. J. Hare, *Insensitive High Energy Propellants for Advanced Gun Concepts*, Army Research Laboratory, ARL-TR-2584 October 2001.
66. Department of Defense, "*Propellant M43 for Use in Cartridge 105-mm, APFSDS-T, M900*," MIL-P-70818, DoD Systems Safety Manual, Washington DC, February 1991.
67. R.L. Simmons, *Reduced Gun Barrel Erosion with Advanced Gun Propellants*, 39th Gun & Ammunition Symposium, San Diego, CA, 2001.
68. U. Teipel, *Energetic Materials*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
69. B. Vogelsanger and K. Ryf, *EI-Technology-The Key for High Performance Propulsion Design*, Nitrochemie Wimmis AG, 29th. International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, 1998.
70. Th.G. Manning and all, *Development and Performance of High Energy High Performance Co-Layered ETPE Gun Propellant for Future Large Caliber System*, NDIA Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Thistle Hotel, Bristol, UK, April 24-28, 2006.
71. H. Ritter, B. Baschung, P. Franco, *Increase of Gun Performance Using Co-Layered Propellants Based on NENA Formulation*, 38th International ICT-Conference, Karlsruhe, 2007.
72. A.Juhasz, F. Robbins, S. May, T. Manning, J. Hartwell, and R. Wardle, "*Energetic TPE Gun Propellant Characteristics, Ballistic Potential, and Recommended Research*," ARL-TR-1239, Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD, November 1996.
73. M. Wanhatalo, D. Menning, *Energetic Thermoplastic Elastomers as Binder in Solid Propellants*, Swedish Defence Research Agency, FOI-R0866-SE, 2003.

74. A.M. Kawamoto et al, *Synthesis and Characteristics of Energetic Thermoplastic Elastomers for Propellants Formulation*, Journal of Aerospace Technology and Management, V.1.n.1 Jan.-Jun., 2009.
75. G.M. Gadiot et al, *New solid propellants based on energetic binders and HNF*, Acta Astronautica, Vol 29, Issues 10-11, 1993.
76. K.M. Abhay and D.P. Devendra, *Recent Advances in Development of Eco-friendly Solid Composite*, Res. J.Chem Environ. Vol.14 (3) Sept. 2010.
77. K.O. Christe, R. Haiges, R.I. Wagner, C.J Jones, *Synthesis of New High-Oxygen Carriers and Ditetrazinetetroxide (DTTO)*, Final Report, Loker Research Institute and Department of Chemistry, University Of Southern California, Los Angeles, CA 90089-1661, 2009.
78. M.G. Leadore, *High- Rate Mechanical Response of BAMO/ GAP/RDX High Energy Gun Propellant*, Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD, ARL-TR-2597, 2001.
79. R.J. Schmitt, J.C. Botaro, M. Petrie. P.E. Penwell, *Synthesis of New High Energy Matter (HEDM): Extra High Energy Oxidizers and Fuels*, AFRL-PR-ED-TR-1998-0023, SRI International, Final Report, CA, USA, 2000.
80. B. Berger, *Military Pyrotechnics*, Chimia 58, 363-368, Schweizerische Chemische Gesellschaft, 2004.
81. H. Ineichen and B. Berger, *Pyrotechnics in Fireworks*, Schweizerische Chemische Gesellschaft, Chimia 58, 369-373, 2004.
82. A. Conkling, *Chemistry of Pyrotechnics, Basic Principles and Theory*, Marcel Dekker INC, 1985.
83. H. Ellern, *Military and Civilian Pyrotechnics*, Chemical Publishing Company INC., New York, 1968.
84. A. Djurica, *Pyrotechnics and Initiating Devices*, Military Technical Institute, Belgrade, 1983.
85. L.J. Bement, M.L. Schimmel, *A Manual for Pyrotechnic Design, Development and Qualification*, NASA TM 110172, National Aeronautics and Space Administration, Langley Research Center, Hampton, Virginia, June 1995.
86. C.I. Merzbacher, *Materials that emit light by chemical reaction*, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A, 2002.
87. M. Csele, *Fundamentals of Light Sources and Lasers*, John Wiley & Sons, Inc., 2004.
88. W. Scheunemann, *Optical Properties of a Pyrotechnic Screening Smoke*, Propellants and Explosives, 4, pp 95-97, 1979.

89. A. Singh, S.G. Avachat, S.A. Joshi, and Haridwar Singh, *Evaluation of Pyrotechnic Smoke for Anti-Infrared and Anti-Laser Roles*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 19, 16-20, 1995.
90. S. Cudziło, A. Paplinski, *An Influence of the Chemical Structure of Smoke-Generating Mixtures on Laser Radiation Attenuation at 1.06- μm and 10.6- μm Wavelengths*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1999, 24, pp 242-24.
91. S. Cudziło, *Studies of IR Screening Smoke Clouds*; Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2001, 26, pp 12-16.
92. R.M. Silverstein, G.C. Bassler, and T.C. Morrill, *Spectrometric Identification of Organic Compounds*, 4th edition, Wiley New York, 1981.
93. E.Ch. Koch, *Special Materials in Pyrotechnics: V. Military Application of Phosphorus and its Compounds*, Propellants, Explosives and Pyrotechnics 33, No 3, 2008.
94. W. Steinicke, G. Skorna, A. Schiessl, W. Burda. *High-Duty Smoke-Producing Bodies and Projectile*, UK Patent Application, GB 2 218 414 A, 1989, Buck Chemisch-Technische Werke GmbH & Co., Germany.
95. F. Wei, *Jamming of Laser-Guided Weaponry*, National Air Intelligence Center, NAIC-ID(RS)T-0590-96, 1997.
96. N. Davies, *Red Phosphorus for Use in Screening Smoke Composition*, Royal Military College of Science, Cranfield University, Shrivenham, 1999.
97. S. Hoerold and A. Ratcliff, *Commercial Developments in Red Phosphorus Performance and Stability for Pyrotechnics*, Journal of Pyrotechnics, 2001, 13.
98. M.R. Somayajulu, G.K. Gautam, and A.S. Rao, *Stabilization of Red Phosphorus to Prevent Moisture Absorption and Suppression of Phosphine Release*, Defence Science Journal, 2007, 57, 6, pp. 817-824.
99. T.M. Klapötke, *High Energy Density Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 2007
100. M. B. Talawar, R. Sivabalan, S. N. Asthana, and H. Singh, *Novel Ultrahigh-Energy Materials*, Combustion, Explosion, and Shock Waves, Vol. 41, No. 3, pp. 264–277, 2005.
101. U.R. Nair, S.N. Asthana, A. S. Rao, and B.R. Gandhe, *Advances in High Energy Materials*, Def. Sci J, Vol. 60, No. 2, pp. 137-151, March 2010.

102. A.S. Cumming, *New Trends In Advanced High Energy Materials*, Journal of Aerospace Technology and Management, V 1, N 2, Jul. - Dec. 2009.
103. Committee on Advanced Energetic Materials and Manufacturing Technologies Advanced Energetic Materials, *Advanced Gun Propellants*, The National Academies Press, 2004.
104. P. Politzer, P. Lan and J.M. Wiene, *Cyclooligomerization as Possible Routes to Cubane-Like Systems*, TR-112, Department of Chemistry, University of New Orleans, 1999.
105. P.J. Haskins, J. Fellows, M.D. Cook and A. Wood, *Molecular Level Studies of Polynitrogen Explosives*, QinetiQ Ltd., Fort Halstead, Sevenoaks, Kent TN14 7BP, England, 2002.
106. J. Mathieu, H. Stucki, *Military High Explosives*, Chimia 58, No 6, 2004.
107. M. A. Lukic, *Tendency of Development of High Explosives*, Military Technical Courier, Vol. XLVI, N° 6, Belgrade, 1998.
108. Ph.F. Pagoria, G.S. Lee, A.R. Mitchell, R.D. Schmidt, *A review of energetic materials synthesis*, Thermochemica Acta 384, 187–204, 2002.
109. A. Vij, *Polynitrogen and High Nitrogen Chemistry, a New World Challenges*, Air Force Research Laboratory, 2004.
110. A. Larsson and N. Wingborg, *Green Propellants Based on Ammonium Dinitramide (AND)*, en *Advances in Spacecraft Technologies*, Edited by Jason Hall, FOI, Swedish Defence Research Agency, February 2011.
111. Global Security Organization, *Military, Insensitive High Explosives*.
112. M.A. Hiskey, D.E. Chavez, D.L. Naud, *Insensitive High-Nitrogen Compounds*, Los Alamos National Laboratory, LA-UR-01-1493, 2011.
113. P.J. Kaste, B.M. Rice, *Novel Energetic Materials for the Future Force*, The Apitac Quaterly, Vol 8, No 4, 2004.
114. Ch. Raab, M. Simkó, U. Fiedeler, M. Nentwich and A. Gzásó, *Production of Nanoparticles and Nanomaterials*, Institute of Technology Assessment of the Austrian Academy of Sciences, No. 006en February 2011.
115. K.E. Johnson, *What's an Ionic Liquid?* The Electrochemical Society Interface, Spring, 2007.

116. U. Schaller, T. Keicher, V. Weiser, H. Krause, *Synthesis, Characterization and Combustion of Triazolium Based Salts*, Fraunhofer ICT, Pfingsttal, Germany, S. Schlechtriem, DLR – German Aerospace Center, Hardthausen, Germany
117. M.W. Schmidt, M.S. Gordon and J.A. Boatz, *Triazolium-based Energetic Ionic Liquids*, Air Force Research Laboratory (AFMC), AFRL / PRSP, 10 E. Saturn, Blvd., Edwards AFB, CA, 93524-7680, 2005.
118. D.D. Zorn, J.A. Boatz and M.S. Gordon, *Electronic Structure Studies of Tetrazolium-Based Ionic Liquids*, J. Phys. Chem. B, 110, 2006.
119. J.A. Blevins, G.W. Drake and R.J. Osborn, *Development of Ionic Liquid Monopropellants for In-Space Propulsion*, 41st AIA / ASME / SAE / ASEE Joint Propulsion Conference, 2005.
120. W.F. Morrison, S.D. Knapton, M.J. Bulman, *Liquid Propellant Guns*, BRL-TR-2853, U.S. Army Research Laboratory, Aberdeen Proving Ground, MD, 1987.
121. H. Dorsett, *Computational Studies of FOX-7, a New Insensitive Explosive*, DSTO-TR-1054, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2000.
122. I.J. Lochert, *FOX-7 - A New Insensitive Explosive*, DSTO-TR-1238, Aeronautical and Maritime Research Laboratory, Melbourne, 2001.
123. <http://www.angelfire.com/sc/energianuclear/completo.html>, Energía Nuclear.
124. www.uncachodeciencia.org/materiales/fusion_y_fision.pdf, Fusión y Fisión.
125. http://www.eoearth.org/article/Nuclear_fusion_power, Nuclear Fusion Power.
126. <http://www.world-nuclear.org/info/inf03.html>, The Nuclear Fuel Cycle.
127. <http://www.world-nuclear.org/info/inf29.html>, Mixed Oxide (MOX) Fuel.
128. <http://www.euronuclear.org/info/encyclopedia/f/fuel-rod.htm>, Fuel Rods.
129. http://bacterio.uc3m.es/investigacion/fusion/personal/raul/Proyecto_Raquel.pdf, Estudio de la Estabilidad de Prototipos de Reactores de Fusión Nuclear.
130. <http://bacterio.uc3m.es/investigacion/fusion/intro/>, Introducción a la Fusión por Confinamiento Magnético.

