

CARACTERIZACIÓN DE PROPELENTES SÓLIDOS TIPO COMPOSITA

V. Robles Calderón¹, J. C. Morales Gomero¹, J. Recuay Centeno², A. Gutarra Espinoza^{1,*}

RESUMEN

En este trabajo se determinó la composición química y morfológica de cuatro propelentes de procedencia extranjera usados por la Fuerza Aérea del Perú. El material es una composita de polvos metálicos, sales inorgánicas y compuestos poliméricos cuyo aspecto es el de un material sólido, blando y altamente poroso. Se encontró que los propelentes analizados contienen percloratos, polibutadieno; el calor de combustión depende de la composición de éstos.

Palabras clave: propelentes, composita

ABSTRACT

Four propellents used by the Peruvian Air Force were analyzed by chemical and morphologic techniques. Metallic powder, inorganic salts and polymer are constituents of composites.

This propellents are composed by oxidant salts like perchlorate, polybutadiene and some metals. Also we determined that the combustion heat depends of the metal oxidizer salts and polymer ratio.

Key words: propellents, composite

I. INTRODUCCIÓN

Los propelentes son explosivos de bajo poder detonante cuya función es impulsar un cuerpo de manera controlada, a diferencia de los explosivos de alto poder, cuya combustión es violenta. En los propelentes, la velocidad de explosión es aproximadamente de 6 a 400 m/s, mientras los explosivos detonantes alcanzan velocidades de explosión de 1 000-8 400 m/s.¹

Los propelentes tipo **composita** son usados en el sistema de seguridad de los aviones (asientos de eyección de pilotos), así como en los motores de cruceros de misiles.

Estos materiales están constituidos por una mezcla físicamente heterogénea que se basa en la dispersión de pequeños gránulos de sales oxidantes inorgánicas en una masa de un polímero plástico (material combustible) y de metales promotores de la oxidación. El papel que cumple el polímero es proporcionar consistencia mecánica al conjunto y participar como materia orgánica consumida en la oxidación.²

(1) Laboratorio de Catálisis y Medio Ambiente, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería

(2) Servicio de Material de Guerra, Fuerza Aérea del Perú, Las Palmas

* e-mail: agutarra@uni.edu.pe

En la mayoría de los propelentes son usados como oxidantes nitratos, cloratos y percloratos. La elección se basa en sus diferentes potenciales de oxidación y otras propiedades químicas particulares como la solubilidad, capacidad higroscópica, la forma y tamaño de partículas, fracción de residuos de combustión etc. Es importante tener en cuenta que el rendimiento total en la combustión de la **composita** depende de la combinación adecuada del oxidante con los demás componentes. Por ello no se puede seleccionar un mejor oxidante en general.^{1, 7}

II. MATERIALES Y MÉTODOS

Verificación de la presencia de perclorato

Para la determinación cualitativa de perclorato, se disolvió una porción de muestra en solución ácida y en presencia del azul de metileno. Se aumentó la sensibilidad de esta reacción adicionando $ZnSO_4$ y KNO_3 . El cambio a una coloración violeta indica la formación de un complejo³ (Figura 1).

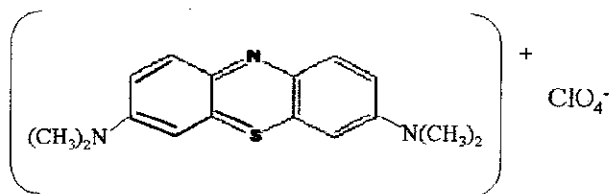


Figura 1. Complejo azul de metileno-perclorato.

Análisis por Difracción de Rayos X de los propelentes

En nuestras mediciones utilizamos un difractómetro Phillips X-Pert, con la base de datos JCPDS y un software de identificación.

Las muestras originales eran compactas y de forma irregular; por ello, al realizar el análisis por difracción hubo que cortar fragmentos de caras paralelas para ser colocadas en el portamuestras.

Determinación potenciométrica de perclorato de amonio

Las muestras pesadas y disueltas en acetona fueron tituladas con KOH metanólico, estandarizado previamente con ácido benzoico.

Análisis por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR).

Se hicieron las medidas de transmitancia en el rango de 4000 a 2600 cm^{-1} al extracto de las muestras en tolueno. El equipo usado fue un espectrofotómetro infrarrojo SHIMADZU FTIR 8300 y las celdas de KRS-5.

Análisis por Espectroscopía de Absorción Atómica

Para la determinación cuantitativa de los metales presentes en los propelentes,

se utilizó un espectrofotómetro Perkin Elmer Analyst 100. Las muestras fueron previamente digeridas con HCl (1:1), llevadas a dilución y luego se midió la absorbancia utilizando lámparas de cátodo hueco correspondientes a los metales Cu, Fe, Zn, Al, Mg, K y Ca.

Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) con microanalizador EDAX

Con esta técnica hemos podido determinar la forma, tamaño y porcentaje en peso de los componentes en los propelentes. Las muestras fueron recubiertas con carbón para darle la conductividad eléctrica necesaria. La identificación de elementos se realizó por detección de electrones retrodispersados con un detector EDAX.

Análisis Calorimétrico

Se utilizó un calorímetro isoperibólico (Figura 2)..

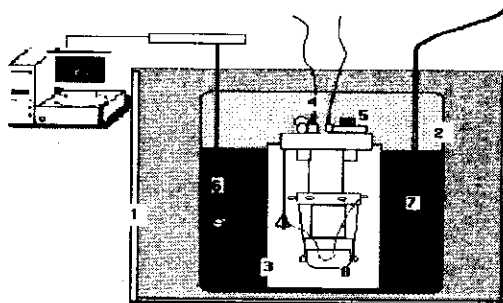


Figura 2. Diagrama del sistema calorimétrico.

- (1) Chaqueta calorimétrica. (2) Bucket. (3) Bomba calorimétrica. (4) Electrodo.
 (5) Inyector de oxígeno. (6) Agitador. (7) Sensor de temperatura.
 (8) Cápsula de explosión conteniendo la muestra.

Determinación de la humedad (porcentaje en peso).

Para determinar la humedad absorbida por cada uno de los propelentes se utilizó una balanza infrarroja OHAUS MD200 cuyo funcionamiento se basa en la diferencia de pesos. Se colocaron 10 gr de propelente durante 7 minutos a 70 °C.

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Determinación de perclorato.

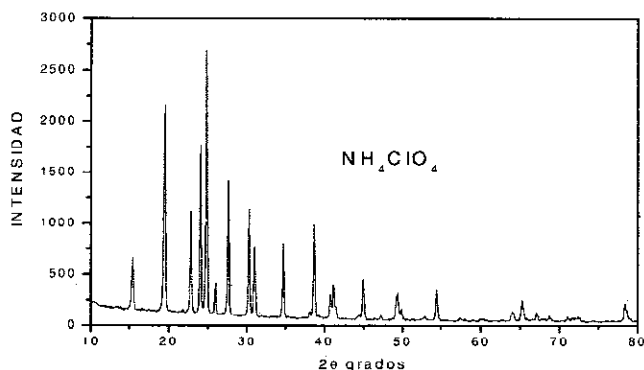
En la siguiente Tabla 1 se muestran los resultados de la prueba cualitativa obtenida. Todas las muestras contienen perclorato.

Tabla 1. Resultados de la prueba analítica

Propelente	Prueba de perclorato
A	Positiva
X	Positiva
C	Positiva
P	Positiva

Difracción de Rayos X.

En la figura 3 se muestra el difractograma del propelente A tipo **composita**, en el que se aprecia la existencia del NH_4ClO_4 como oxidante principal

**Figura 3.** Difractograma de Rayos X

La difracción de rayos X indica la presencia de perclorato de amonio, y para hallar el contenido exacto de perclorato de amonio en las diferentes muestras se usó la técnica de química analítica cuantitativa, la cual reveló que los propelentes tienen concentraciones de perclorato de amonio que oscilan entre 22 y 67%. Estos resultados concuerdan con lo indicado en la literatura donde se reportan concentraciones de 15 a 75 %, dependiendo de la aplicación.⁴

Determinación cuantitativa de perclorato de amonio por titulación en medio no acuoso

Los valores obtenidos expresados como porcentaje en peso de perclorato de amonio, para cada uno de los propelentes, se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Resultados del análisis cuantitativo del perclorato de amonio

Propelente	Porcentaje en peso de perclorato de amonio
A	42.02
X	21.54
C	41.63
P	67.16

Análisis por Espectroscopía Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de transmitancia infrarroja de las cuatro muestras se observan en la Figura 4. Se presenta el rango de $4\ 000$ a $2\ 600\text{ cm}^{-1}$ debido a que es la zona donde resaltan las diferencias entre las bandas de absorción. Ver también la Tabla 3.

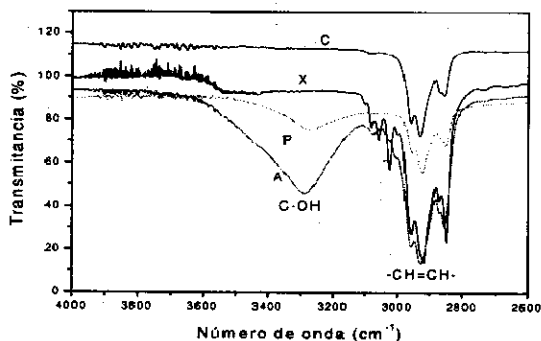


Figura 4. Espectros IR de los polímeros que componen cada uno de los propelentes

Tabla 3. Resultados de los análisis de los espectros FTIR

Propelente	Polímero
A	Polibutadieno hidroxiterminal
X	Polibutadieno carboxiterminal
C	Polibutadieno
P	Polibutadieno hidroxiterminal

Como se mencionó anteriormente, el polímero cumple la función de combustible². Según los resultados de la espectroscopía infrarroja, hemos determinado que las cuatro muestras contienen polibutadieno.⁵

Además, hemos podido distinguir dos tipos de polibutadieno: hidroxiterminal (muestras A y P) y carboxiterminal (muestras X y C). La diferencia en los espectros de la figura 4 se encuentra en la banda alrededor de $3\ 300\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a las vibraciones OH terminal. Esta banda está ausente en el caso del polibutadieno carboxiterminal.⁵

La elección del tipo de polibutadieno depende, como se dijo antes, de las propiedades del conjunto de la **composita**. Se sabe que el hidroxiterminal tiene mayor eficiencia, es más sensible a la humedad, menos viscoso y más costoso que el carboxiterminal.

Análisis por Espectroscopía de Absorción Atómica

El porcentaje en peso de diferentes metales presentes en las muestras tipo **composita** son mostradas a continuación en la Tabla 4.

Tabla 4. Resultados del Análisis por A. A., mostrados en porcentaje en peso

Propelente	Cu	Fe	Zn	Al	Mg	K	Ca
A	0.0145	0.0785	0.0100	9.54	2.069	0.00155	0.0025
X	0.0110	0.0315	0.0555	0.0225	3.63	0.0034	0.7467
C	0.0100	0.0535	0.0255	8.37	3.550	0.0016	0.0053
P	(*)	(*)	(*)	15.42	0.79	0.00087	0.0020

(*) Cantidades despreciables en comparación con los otros propelentes

El metal encontrado en mayor proporción en los propelentes P y A es el aluminio, mientras que el magnesio se presenta en mayor proporción en las muestras X y C. El aluminio, por tener un alto valor de calor de formación, actúa como combustible proporcionando un mayor calor de combustión a la **composita**. Dependiendo de la aplicación que se quiera dar al propelente será necesario un mayor o menor porcentaje de aluminio.

Microscopía Electrónica de Barrido

Los resultados de la microscopía electrónica muestran la composición morfológica de los propelentes.

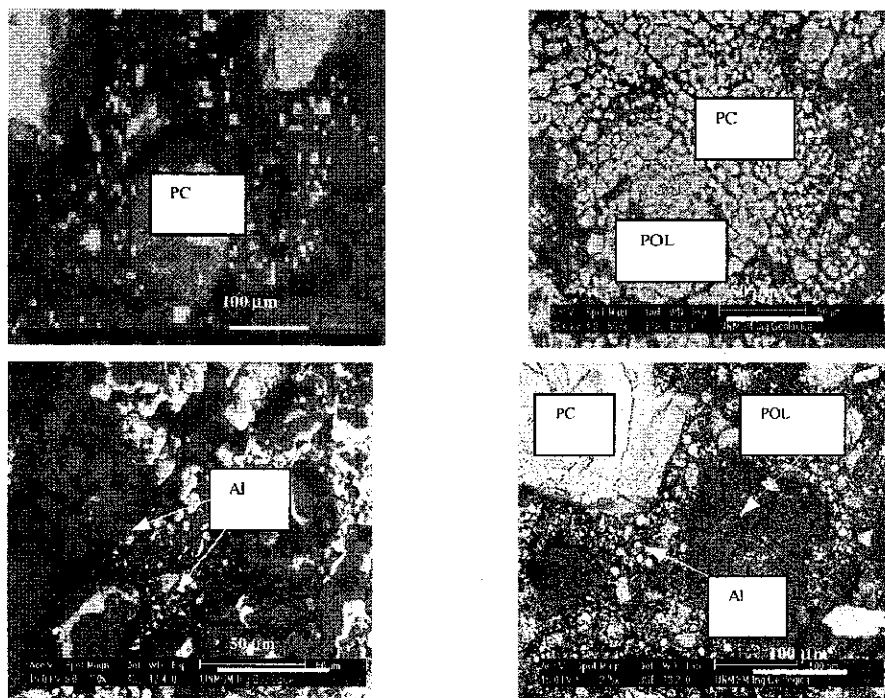


Figura 5. Microscopía electrónica de barrido de los propelentes: (a) Muestra A, (b) Muestra X, (c) Muestra C, (d) Muestra P. Se indica el perclorato (PC), el polímero (POL) y el aluminio (Al).

En la figura 5 se presentan las micrografías de los cuatro tipos de propelentes. En todas ellas se observan las partículas de perclorato de amonio con forma irregular, cuyo tamaño oscila entre 50 y μm . Las partículas de aluminio metálico tienen forma esférica y diámetros entre 5 y $20 \mu\text{m}$. La forma de las partículas es determinante para la velocidad de combustión. Se sabe que las partículas de forma esférica combustionan más rápido que cuando tienen otra forma.

Calor de combustión (Calorímetro).

En la Tabla 5, reportamos los calores de combustión de cada uno de los propelentes. Los propelentes P y A presentan mayores valores de calor de combustión que X y C, teniendo P el valor más alto.

Tabla 5. Resultados del análisis del calor de combustión

Propelente	Calor de combustión (cal/gr)
A	3 361,0
X	2 781,0
C	2 928,4
P	3 444,0

El calor de combustión a volumen constante por lo regular se determina de forma experimental en un calorímetro a volumen constante o bomba calorimétrica. Una pequeña cantidad de combustible se introduce en la bomba. Esta se carga con gran cantidad de oxígeno presurizado para asegurar la conversión completa de combustible en productos, y se coloca en un baño de agua, logrando así que la temperatura, después de la ignición y combustión, sea esencialmente igual a la inicial. Mediante un balance de energía en este sistema cerrado, tenemos:

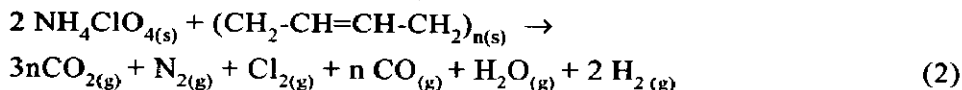
$$Q_V = \Delta U = U_{\text{productos}} - U_{\text{reactivos}} \Big|_{T,V} \quad (1)$$

Donde Q_V es el calor de combustión a volumen constante. Aun cuando la energía interna de los productos se evalúa a la misma temperatura que la de los reactivos, la diferencia constituye la energía química liberada durante el proceso de combustión.

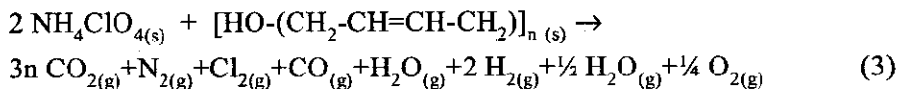
Tanto el tipo de polímero usado para la combustión cuanto el poder oxidante de la sal inorgánica, así como la adición de metales, determinan el calor de combustión que va a desarrollar el propelente. Al recibir un estímulo adecuado, el propelente pasa del estado sólido estable al estado gaseoso.

Reacciones de combustión:

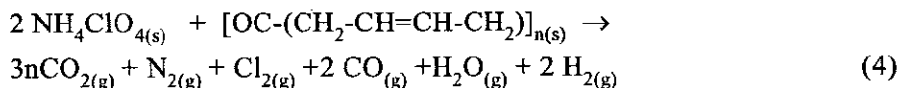
Para el polibutadieno



Para el polibutadieno hidroxiterminal



Para el polibutadieno carboxiterminal



Determinación de humedad

Los valores del porcentaje en peso de humedad absorbida son mostrados en la tabla 6.

Tabla 6. Resultados del análisis de humedad

Propelente	% de humedad adsorbida
A	0.1
X	0.1
C	0.3
P	0.1

Debido a la presencia de sales higroscópicas (sales de amonio, calcio y potasio), el propelente absorbe humedad del medio ambiente, disminuyendo el poder oxidante de la sal.

Los valores de humedad obtenidos reflejan que las pólvoras no se encuentran aún en mal estado, de acuerdo a la referencia [7] (Norma Técnica TM9-1300-214).

El magnesio y aluminio en polvo, que son los principales combustibles metálicos, reaccionan con la humedad, de acuerdo con las siguientes ecuaciones:



La humedad absorbida puede provocar la reacción de los otros componentes del propelente con estos metales o con sus productos de reacción.

La ignición de un propelente que absorbe humedad provoca un quemado excesivamente rápido o, incluso, una explosión. De otro lado, la acción de la humedad puede ser la pérdida de la capacidad de ignición, debido a la formación de productos inertes de reacción.⁶

IV. CONCLUSIONES

1. Los cuatro propelentes analizados en este trabajo tienen como oxidante al compuesto perclorato de amonio, como combustible a los derivados hidroxilo y carboxi del polibutadieno y aluminio en polvo (a excepción de la muestra X).
2. El análisis del calor de combustión indica que las muestras que contienen aluminio desarrollan mayor cantidad de calor; por lo tanto estos propelentes producen mayor energía calorífica, que finalmente se traducirá en un incremento del impulso específico.
3. En este trabajo hemos demostrado que podemos determinar la composición química de las **compositas** de propelentes de procedencia extranjera y que son de uso vital para la Fuerza Aérea. Se han combinado técnicas clásicas y modernas que permiten alta confiabilidad y reproducibilidad de las mediciones. Estos resultados son la primera etapa de un proyecto más amplio que consiste en obtener dominio técnico para determinar el estado de operatividad del material y como objetivo final la fabricación de los mismos.

V. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Servicio de Material de Guerra de la Fuerza Aérea del Perú, dirección de Ingeniería y Proyectos, así como a la Escuela Profesional de Ingeniería Física y a la Escuela Profesional de Química de la Facultad de Ciencias de la UNI, por la prestación de sus instalaciones para la realización de este trabajo.

VI. REFERENCIAS

1. Sutton G. , "Rocket Propulsion Elements" Wiley Interscience Publication, 6ta edición, 1992.
2. Warren, "Rocket Propellants" Reinhold Publishing Corp. , 2da edición 1960.
3. Burriel "Química Analítica Cualitativa" Edit. Mc Grw Hill, 6ta edición, 1995.
4. Skoog Leary "Análisis Instrumental" Edit Mc Grw Hill , 1998.
5. Wade L.G. "Química Orgánica" Pearson Education , 2da edición, 1993.
6. Sarner S. "Propellant Chemistry" Reinhold Publishing Corp. , 1966.
7. Department of the Army and the Air Force. Military Explosives, USA, 1967.