

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL

DE LICENCIADO EN QUIMICA

TITULADO:

“ESTUDIO DE LAS VARIABLES FISICOQUIMICAS EN LA SÍNTESIS
DEL 1,3,5,7- CICLOTETRAMETILENOTETRANITROAMINA (HMX)”

POCLIN LOPEZ WILSON HILARIO

LIMA-PERU

2003

**A MIS PADRES
POR SU ESFUERZO**

**“ESTUDIO DE LAS VARIABLES
FISICOQUIMICAS EN LA SÍNTESIS DEL
1,3,5,7- CICLOTETRAMETILENOTETRANITROAMINA (HMX) ”**

RESUMEN

Siendo el HMX una sustancia explosiva de uso restringido en el ámbito mundial, compromete frecuentemente la cadena productiva de nuestros procesos por su escasez. En este contexto se ha realizado el presente trabajo con el objetivo de sintetizar el HMX en el laboratorio. Estudiando para ello las variables fisicoquímicas como temperatura, acidez y relaciones molares entre reactivos, que permitan obtener un producto de calidad y con buen rendimiento.

No solo se ha conseguido establecer dichos parámetros sino que también se ha aportado con el establecimiento de una metodología para la recristalización del producto que involucra las variables velocidad de adición, cambios de solvente y temperatura del agente cristalizante. Todos necesarios para obtener un HMX de forma cristalina, tamaño y pureza que posibilite su uso en la fabricación de interés como accesorios de voladura.

SUMMARY

HMX an explosive substance of restricted use around the world, it frequently commits the productive chain of our processes for their shortage. In this context we carried out the present work in order to synthesizing HMX at laboratory level. Studying for it , all critical parameters, like temperature, acidity and relationships molars between reagents, that allow to obtain a good quality and yield.

We not only has been possible to establish this parameters, the other hand we are contributed with the establishment of a methodology for the recrystallization of the product that involves the parameters: addition speed, solvent changes and temperature of agents crystallizer. All necessary ones to obtain a HMX in a crystalline way, size and purity in accordance with our requirements at level plant.

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTO

TITULO

RESUMEN

SUMMARY

INTRODUCCIÓN

OBJETIVO

CAPITULO I EXPLOSIVOS

| | | |
|-----|---|---|
| I.1 | DEFINICION. | 2 |
| I.2 | EXPLOSIVOS COMERCIALES. | 2 |
| I.3 | PROCESOS FISICOQUIMICOS ASOCIADOS A LOS EXPLOSIVOS. | 3 |
| I.4 | CLASIFICACION DE LOS EXPLOSIVOS. | 4 |
| I.5 | PROPIEDADES VINCULADAS AL ASPECTO FISICO Y DE MANIPULEO DE LOS EXPLOSIVOS. | 6 |
| I.6 | CARACTERISTICAS PRACTICAS DE LOS EXPLOSIVOS. | 7 |

CAPITULO II

TERMOQUIMICA DE LOS EXPLOSIVOS

| | |
|--------------------------------|----|
| II.1 PARAMETROS TERMOQUIMICOS. | 28 |
|--------------------------------|----|

CAPITULO III

SINTESIS DE HMX

| | |
|---|----|
| III.1 PARAMETROS QUE INFLUYEN EN LA SINTESIS DE HMX. | 38 |
| III.2 SINTESIS QUIMICA DEL 1,3,5,7- CICLOTETRAMETILENOTETRANITROAMINA. | 42 |
| III.3 CARACTERIZACION DEL PRODUCTO OBTENIDO. | 50 |
| III.4 RECRISTALIZACION DEL HMX. | 54 |

CAPITULO IV

APLICACIÓN DEL HMX

| | |
|---|----|
| IV.1 APLICACIÓN INDUSTRIAL DE LOS EXPLOSIVOS. | 63 |
|---|----|

CAPITULO V
DISCUSION DE RESULTADOS

| | |
|--------------|----|
| CONCLUSIONES | 66 |
|--------------|----|

ANEXOS

| | | |
|---------|--|----|
| ANEXO 1 | Síntesis del Paraformaldehido. | 67 |
| ANEXO 2 | Recuperación de ácido acético a partir de las aguas exhaustas. | 68 |
| ANEXO 3 | Mecanismo de reacción posible en la Síntesis del HMX. | 69 |
| ANEXO 4 | Propiedades Físico Químicas de los insumos utilizados en la Síntesis de HMX. | 73 |

| | |
|--------------|----|
| BIBLIOGRAFIA | 82 |
|--------------|----|

INDICE DE FIGURAS

| | | |
|-----------|--|----|
| FIGURA 1 | Prueba de Traulz. | 8 |
| FIGURA 2 | Prueba de Hess. | 10 |
| FIGURA 3 | Prueba de Dautriche. | 12 |
| FIGURA 4 | Método electrónico. | 15 |
| FIGURA 5 | Equipo de Nitrolisis. | 45 |
| FIGURA 6 | Detalle de las bocas. | 45 |
| FIGURA 7 | Equipo de reflujo. | 46 |
| FIGURA 8 | Equipo de filtración. | 46 |
| FIGURA 9 | Espectro Infrarrojo del HMX. | 51 |
| FIGURA 10 | Espectro de difracción de RX del HMX. | 52 |
| FIGURA 11 | Etapas de la recristalización del HMX. | 56 |
| FIGURA 12 | Velocidad de adición y tamaño de cristal de HMX. | 60 |
| FIGURA 13 | Espectro de absorción antes y después de la recristalización de HMX. | 61 |
| FIGURA 14 | Manguera Detonante | 63 |
| FIGURA 15 | Paraformaldehído sintetizado. | 67 |
| FIGURA 16 | Estructura química del HMX. | 69 |
| FIGURA 17 | Precursor cíclico en la síntesis del HMX. | 70 |

INDICE DE TABLAS

| | | |
|----------|---|----|
| TABLA 1 | Clasificación de los explosivos químicos. | 5 |
| TABLA 2 | Propiedades de los explosivos. | 6 |
| TABLA 3 | Características Prácticas de los Explosivos. | 7 |
| TABLA 4 | Calor de Formación. | 31 |
| TABLA 5 | Materia prima utilizada en la síntesis de HMX. | 43 |
| TABLA 6 | Equipo de Laboratorio. | 44 |
| TABLA 7 | Parámetros h,k,l del espectro de RX del HMX. | 53 |
| TABLA 8 | Ensayos realizados en la recristalización de HMX. | 55 |
| TABLA 9 | Influencia de la variación de flujo del solvente de recristalización en el tamaño de los cristales de HMX | 57 |
| TABLA 10 | Influencia del cambio del solvente de cristalización en el tamaño de los cristales de HMX. | 58 |
| TABLA 11 | Influencia de la variación de la temperatura del solvente de cristalización en el tamaño de los cristales de HMX. | 59 |
| TABLA 12 | Pruebas de control de calidad realizadas a la manguera detonante que contiene el hmx obtenido | 64 |

INTRODUCCION

El HMX es una sustancia explosiva de uso restringido en el ámbito mundial, cada vez existen mayores restricciones para su transporte lo cual perjudica la línea productiva de sus derivados. Este contexto es una de las principales razones que motivan el desarrollo del presente trabajo.

La síntesis del HMX es una muestra de cómo con el manejo adecuado de los parámetros fisicoquímicos se puede orientar las reacciones que originan varios productos hacia el compuesto de interés.

OBJETIVO

Sintetizar HMX gobernando las variables físico químicas que controlan su producción preferente.

CAPITULO I

EXPLOSIVOS^(1,2)

I.1 Definición

Los explosivos son sustancias (simples o compuestas) o mezclas de estas sustancias en estado sólido, líquido o gaseoso que por medio de reacciones químicas de oxidación-reducción (REDOX) o por un estímulo adecuado son capaces de transformarse en un tiempo muy breve en productos gaseosos y condensados más estables, cuyo volumen inicial se convierte en una masa gaseosa que llega a alcanzar muy altas temperaturas y en consecuencia muy elevadas presiones.

I.2 Explosivos comerciales

Los explosivos comerciales son una mezcla de sustancias combustibles y oxidantes que, cuando se activan debidamente, dan lugar a una reacción exotérmica muy rápida que genera una serie de productos gaseosos a altas temperaturas y presión, químicamente más estables y que ocupan un mayor volumen, aproximadamente de 1 000 a 10 000 veces mayor que el volumen original del espacio donde se alojó el explosivo. Estos fenómenos son aprovechados para realizar trabajo mecánico aplicado al rompimiento de materiales pétricos.

I.3 Procesos fisicoquímicos asociados a los explosivos

Los procesos asociados a los explosivos según su carácter fisicoquímico y el tiempo en que se realizan se pueden clasificar como: Combustión, deflagración y detonación.

- **Combustión**

Es toda reacción química capaz de desprender calor pudiendo o no ser percibida por nuestros sentidos, presentando un tiempo de reacción lento.

- **Deflagración**

Es un proceso exotérmico en el que la transmisión de la reacción de descomposición se basa principalmente en la conductividad térmica.

Es un fenómeno superficial en el que el frente de deflagración se propaga por el explosivo en capas paralelas, a una velocidad baja que no supera generalmente los 1 000 m/s. La deflagración es sinónimo de una combustión rápida.

Los explosivos más lentos al ser activados dan lugar a una deflagración en las que las reacciones se propagan por conducción térmica y radiación.

- **Detonación.**

Es un proceso fisicoquímico caracterizado por su alta velocidad de reacción y por la formación de una gran cantidad de productos gaseosos a elevada temperatura. Estos gases adquieren una gran fuerza expansiva (el cual se traduce en presión sobre el área circundante).

En las explosiones detonantes la velocidad de las primeras moléculas gasificadas es tan grande que no ceden su calor por conductividad a la zona inalterada de la carga, sino que los transmiten por choque, deformándola y produciendo calor y explosión adiabática.

El proceso se repite con un mecanismo ondulatorio que afecta a toda la masa explosiva y que se denomina “ONDA DE CHOQUE” la que se desplaza a velocidades entre 1 500 m/s a 7 000 m/s según la composición química del explosivo y sus condiciones de iniciación.

Un carácter determinante de la onda de choque en la detonación es que una vez que alcanza su nivel de equilibrio (temperatura, velocidad y presión) este se mantiene durante todo el proceso, por lo que se dice que es autosostenida, mientras que la onda deflagrante tiende a amortiguarse hasta prácticamente extinguirse de acuerdo al factor (tiempo / distancia) a recorrer.

I.4 Clasificación de los explosivos

Los explosivos en general se pueden clasificar en explosivos: Físicos, Químicos y Nucleares.

Explosivos Físicos.

Son aquellos que consisten en materiales como dióxido de carbono, cloruro de amonio, nitrato de sodio, dentro de un cilindro de acero que es sometido a una vaporización repentina mediante un proceso de calentamiento o por compresión local alta. Esta vaporización repentina produce en escasos segundos de 10 000 psi a

30 000 psi de presión dentro del cilindro y los gases escapan del mismo ejerciendo altas presiones.

Explosivos químicos

Son aquellos cuya liberación de energía va acompañada de una reacción química en cumplimiento de la ley de conservación de la materia y energía. La clasificación se muestra en la Tabla 1.

CLASIFICACION DE LOS EXPLOSIVOS QUIMICOS

| EXPLOSIVOS QUIMICOS | CARACTERISTICAS | CLASIFICACION | |
|---------------------------------|--|---|---------------------------------------|
| ALTOS EXPLOSIVOS (DETONANTES) | Reaccionan a una velocidad mayor que la del sonido. Su Velocidad de detonación es del orden de 6000 m/s-10000 m/s y su presión alrededor de 4×10^6 psi. | PRIMARIOS | SECUNDARIOS |
| | | Detonan fácilmente por una llama, chispa o impacto por ejemplo el fulminato de mercurio y la azida de plomo. | Ejm. Dinamita en sus diferentes tipos |
| BAJOS EXPLOSIVOS (DEFLAGRANTES) | Se caracteriza por una baja velocidad de deflagración, unos cuantos m/s menores que la velocidad del sonido y presiones hasta 3 000 psi. Ejm. Pólvora negra. | PERMISIBLES | NO PERMISIBLES |
| | | Cumplen con las normas técnicas de los organismos de control. Tienen limites de gases venenosos por libra de explosivo. | No cumplen con las normas técnicas. |
| AGENTES DE VOLADURA | Tienen como ingrediente un oxidante y un combustible y requieren un booster para su iniciación. Ejemplo: AN/FO, AL/AN/FO, SAN/FO,etc. No obstante a que ninguno de sus componentes son explosivos, cuando ellos no han sido mezclados, pueden ser sensibilizados lo suficiente para poder convertirse en altos explosivos. | | |

TABLA 1

Explosivos nucleares

Se origina por un proceso de fisión o fusión nuclear, junto a la ruptura de núcleos y la formación de fragmentos con masa y número atómicos menores, se tiene la emisión de energía que alcanza $4 \cdot 10^{12}$ cal/at-g fisionado.

1.5 Propiedades vinculadas al aspecto físico y de manipuleo de los explosivos

Son las propiedades más comunes con las cuales se pueden caracterizar a los explosivos y se presentan en la Tabla 2.

PROPIEDADES DE LOS EXPLOSIVOS

| PROPIEDAD | DESCRIPCION |
|--------------------------|--|
| PLASTICIDAD | Capacidad que tiene un cuerpo para moldearse; bajo la acción de una fuerza, tomar forma y mantenerla después de retirarse dicha fuerza, como se observa en las gelatinas y explosivos plásticos. Es contraria a la elasticidad y a la rigidez. La plasticidad disminuye con el tiempo o con el frío. |
| VISCOSIDAD | Consistencia ligosa o glutinosa debida a la fricción interna de las moléculas, causada por su resistencia a fluir o cambiar inmediatamente de forma cuando se les somete a deformación por presión, corte o penetración. Cuanto más viscoso, más lento el cambio. La viscosidad es propia de los aceites, emulsiones y slurries. Conforme más viscosos son, se contienen mejor en los taladros fisurados, mientras que los acuosos tienden a filtrarse por las grietas. |
| FRIABILIDAD | Los explosivos friables, al contrario de los plásticos, tienden a desmenuzarse o a pulverizarse cuando son manipulados excesivamente o transportados neumáticamente, contaminando la atmósfera con partículas diminutas dispersas, dependiendo esto de la fragilidad de sus gránulos (<i>prills</i>). Esta característica debe ser tomada en cuenta para el transporte a gran distancia por malas carreteras, donde los gránulos se pulverizan con el maltrato del viaje. Por lo contrario, la friabilidad es una cualidad en minerales y rocas, en las que representa la facilidad de fracturarse homogénea y fácilmente. Una roca friable es adecuada para voladura. |
| FLUIDEZ | Capacidad de fluir y desplazarse que corresponde a los cuerpos líquidos y gases, cuyas moléculas tienen poca adherencia entre sí y toman la forma del depósito que los contiene (Ejm: nitroglicerina y nitroglicol). viscosidad y fluidez son importantes en el carguío mecanizado de productos acuosos a granel, como las emulsiones. |
| FLUJO | Es la capacidad que muestra un explosivo granular seco para fluir libremente o deslizarse bajo su propio peso desde su contenedor, transportarse libremente por la manguera durante el carguío neumático, y para llenar rápida, fácil y completamente un taladro de voladura. En condición importante de los explosivos no encartuchados diseñados para carguío neumático, como EXAMON Y ANFO. Depende fuertemente el contenido de humedad del explosivo; con incrementos del 0,5% al 1% la fluibilidad decae drásticamente. |
| TENDENCIA Y COMPACTACIÓN | Se refiere a la facilidad que presentan algunos explosivos para compactarse o convertirse en una masa coherente, con total pérdida de su fluibilidad y adicionalmente considerable reducción de su detonabilidad. Esto ocurre frecuentemente con el nitrato de amonio que en muchos casos requiere ser recubierto por algún agente antiaglomerante (anti - caking, como diatomita o productos orgánicos (hidrocarburos). |
| HOMOGENEIDAD | En los explosivos acuosos y dinamitas se refiere a su textura uniforme y en los pulverulentos a su grado de pulverización, mientras que en los granulares sueltos esta propiedad se refiere a las especificaciones de distribución de sus granos por tamaño, según malla o tamiz (también denominada "composición granulométrica"). Un agente de voladura demasiado fino tiende a llenar por completo el taladro, mejorando el grado de acoplamiento y de compactación, pero corriendo el riesgo de desensibilizarse. |
| POROSIDAD | Es el radio del volumen de intersticios o huecos contenidos en un material respecto a su propio volumen o masa. Es un factor importante en los gránulos o perlas del Nitrato de Amonio para absorber al petróleo en la preparación de los nitrocarburos como el EXAMON y el ANFO. |

TABLA 2

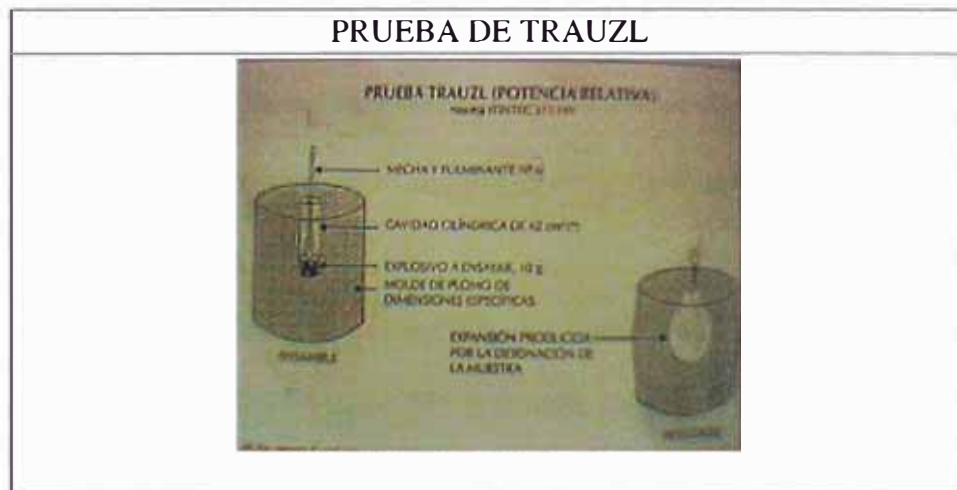
I.6 Características prácticas de los explosivos

Son aquellas que identifican a cada explosivo y que se emplean para seleccionar el mas adecuado para una determinada voladura.

| CARACTERISTICAS PRACTICAS DE LOS EXPLOSIVOS |
|--|
| Potencia |
| Brisance |
| Densidad |
| Velocidad de detonación |
| Transmisión por simpatía de la detonación |
| Sensitividad |
| Sensibilidad |
| Resistencia al agua |
| Presión de detonación |
| Clases de humo |

- **Potencia**

Es la medida del “contenido de energía” del explosivo y del trabajo que puede efectuar. Se mide mediante la prueba de TRAUZL (Fig. 1) que determina la capacidad de expansión que produce la detonación de 10 g de explosivo disparado dentro de una cavidad cilíndrica (70 mL) abierta en la parte superior de un molde cilíndrico de plomo de dimensiones especificadas. La expansión o la deformación de esta cavidad originada por la detonación del explosivo a medir se compara con la efectuada por una masa similar de gelatina explosiva de composición porcentual (94:6) (Nitroglicerina: nitrocelulosa) denominada Blasting o gelatina explosiva que se considera como patrón con un valor de 560 mL (100%).

**FIG. 1**

El resultado se expresa en mL cuando se indica el incremento de volumen del agujero inicial o en porcentaje cuando se compara con el patrón.

Así una determinada dinamita tendrá una fuerza de 60% cuando la expansión que provoca en el bloque de plomo es igual al 60% del volumen generado por la detonación de la gelatina explosiva.

La potencia relativa de los explosivos industriales varía entre 20% y 90%.

Para medir la fuerza también se emplean los métodos del Mortero Balístico y del Péndulo Balístico, que miden la distancia a la que el explosivo desplaza a un bloque metálico pesado o la apertura angular que marca el brazo del péndulo, métodos menos usados por ser poco prácticos.

Un método peculiar aplicado en investigación es el de “cuantificación de energía bajo el agua”, que consiste en efectuar pruebas de disparo con cargas similares a las introducidas en los taladros, sumergidas pero suspendidas a determinada profundidad en un estanque de magnitud apreciable evaluadas mediante un captador de presión sumergido a una distancia determinada de la carga explosiva.

Con el se determina por separado la energía vinculada a la onda de choque (energía de tensión, E.T.) y la energía de los gases de detonación (energía de burbuja E.B.). Permite comparar los rendimientos de explosivos similares bajo las mismas condiciones de ensayo.

El valor de la potencia definida por Langefors en su libro *The Modern Technique of Rock Blasting* con el término STRENGTH está dado por la relación.

$$S = \frac{1}{6} \left(\frac{se}{eo} + \frac{V}{V_o} \right)$$

donde:

se= energía calculada del explosivo.

eo= energía calculada de un explosivo patrón (gelatina explosiva, blasting o ANFO)

V = Volumen de gases del explosivo.

V_o = Volumen de gases de un explosivo de referencia.

Entonces, es un valor relativo cuya finalidad es comparar los explosivos entre ellos.

- **Brisance**

Es el efecto rompedor, demoledor o triturador que aplica el explosivo sobre la roca para iniciar su rompimiento. Como factor dinámico de trabajo es consecuencia de la onda de choque y está vinculado a la densidad y a la velocidad de detonación que muchas veces se utiliza como base comparativa.

Se determina experimentalmente mediante la prueba "Hess" (fig. 2), que expresa en milímetros el aplastamiento que sufre un molde de plomo cilíndrico de dimensiones especificadas, por efecto de la explosión de 100 g de explosivo que se dispara colocado sobre un disco de acero encima del bloque de plomo.

Los valores obtenidos también se comparan con la gelatina explosiva como patrón, que produce alrededor de 25 mm de aplastamiento.

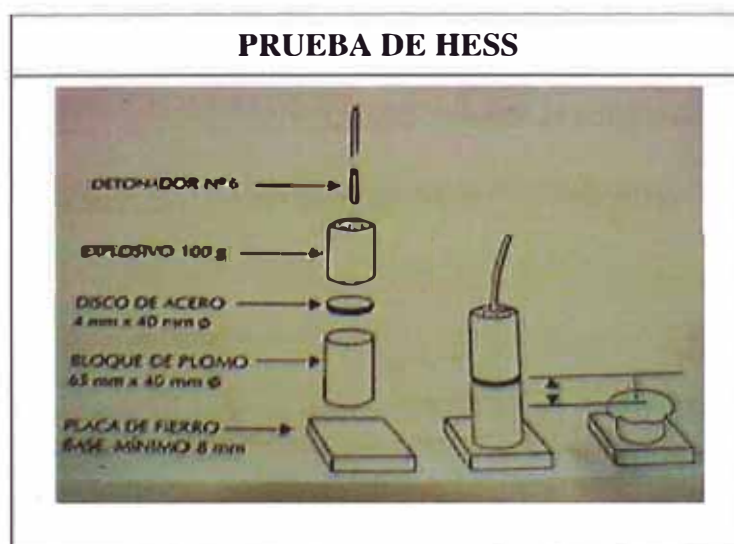


FIG. 2

Brisance es el efecto de impacto que tritura la roca y Trauzl el efecto de expansión y empuje del material roto, para desplazarlo y formar la pila de escombros. Ambos se conjugan en la voladura.

Se efectúa por el aplastamiento de un cilindro de plomo de 65 mm de altura y 40 mm de diámetro mediante el disparo de una masa de 100 gramos de explosivo colocada encima del cilindro. La diferencia entre su altura original y la que obtiene después del aplastamiento se mide en milímetros, siendo este valor el índice de brisance o poder rompedor.

Los valores obtenidos también se comparan con la gelatina explosiva como patrón, que produce alrededor de 25 mm de aplastamiento.

- **Densidad**

La densidad de un explosivo se mide en g/mL o en términos de cartuchos de (1¼") contenido en una caja de 50 libras.

La densidad afecta la sensibilidad y la velocidad de detonación, cuando la densidad se incrementa, la sensibilidad decrece, en cambio con el aumento de la densidad la velocidad de detonación se ve incrementada hasta cierto punto.

- **Velocidad de detonación**

Es la velocidad a la que la onda de detonación se propaga a través del explosivo, y por tanto es el parámetro que define el ritmo de liberación de energía. Es también la velocidad con que viaja la onda a lo largo de una columna explosiva, sea al aire libre o en confinamiento dentro de un taladro de voladura. Los factores que la afectan son: la densidad de la carga, el diámetro, el confinamiento, la iniciación y el envejecimiento.

Se mide en forma práctica mediante la prueba "Dautriche" que emplea un cordón detonante de velocidad conocida, o mediante la apertura y cierre de un circuito eléctrico controlado con un cronógrafo electrónico. La lectura se expresa en metros por segundo o en pies por segundo, y para un mismo explosivo varía si es al aire libre o si es confinada, variando también con diferentes diámetros, por lo que las normas recomiendan efectuar las medidas preferentemente en cargas de 32 mm diámetro (1¼") para uniformizar la comparación entre varios explosivos, debiéndose indicar el diámetro con el que se efectuó la medición.

- **Prueba Dautriche**

Se basa en la determinación de la velocidad de detonación de un explosivo mediante la medición del espacio entre dos marcas, una de ellas fija que deja el punto medio de un cordón detonante sobre una plancha de plomo, traduciendo en espacio la diferencia de tiempo de iniciación de ambos extremos del cordón detonante, cuyas ondas de choque convergen en un punto no coincidente con el punto medio de longitud del cordón detonante (marca fija) (ver fig. 3).

Es una prueba de control de rutina y para dirimencias cuando no se dispone de equipo electrónico, tiene carácter internacional.



FIG. 3

Elementos:

Tubo de latón o zinc delgado (aprox. 300 mm x 32 mm diám.) con 2 orificios espaciados 100 mm (d), llenado con el explosivo a medir, cebado con detonador. Tramo de 1m de cordón detonante de velocidad conocida (V_c) y plancha de plomo (aprox. 250mm x 40 mm), con una marca (raya) en un extremo, para referencia.

Ensamble:

El cordón detonante se inserta en los orificios del tubo cebado, y su punto medio se hace coincidir con la marca de la plancha, asegurándolo fijamente.

Desarrollo:

La onda de choque generada por el detonador viaja por la columna de explosivo iniciando secuencialmente al cordón en sus dos puntos de contacto, originando dos ondas (1 y 2) que viajan a lo largo del cordón hasta encontrarse en un punto (E) en la plancha, pero siempre pasándose de la marca ya que la onda 1 comenzó a viajar fracciones de segundo antes que la onda 2.

Resultado:

El punto de encuentro de las ondas queda grabado en la plancha, midiéndose la distancia (a) entre éste y la marca. Se aplica la siguiente relación para determinar la velocidad del explosivo (V_e):

$$V_e = \frac{V_c d}{2 a}$$

donde:

V_c = Velocidad del cordón detonante

d = Distancia entre orificios en el tubo (100 mm)

a = Distancia entre la marca y el punto de encuentro de las ondas, en la plancha.

La velocidad es más alta cuanto más corta resulte esta distancia (a). En los explosivos comerciales normalmente está entre 2 500 m/s a 5 500 m/s. Cuanto más alta es la velocidad de detonación también mayor es su efecto brisante, “un explosivo más rápido es más triturador”.

Método electrónico

Similar al anterior pero con dos sensores en lugar del cordón detonante, se basa en la medida del tiempo transcurrido entre la apertura y el cierre del flujo de corriente de un circuito eléctrico comprendido entre dos puntos de contacto (arranque y parada) que se encuentran conectados a un contador o cronómetro electrónico (time interval meter) como es, por ejemplo, el cronógrafo electrónico Explomet (fig. 4).

Permite lectura o cálculo directo de la velocidad del explosivo por el tiempo que demora la onda de detonación para pasar entre dos contactos eléctricos (sensores de arranque “A” y de parada “B”) introducidos en la masa del explosivo.

Estos contactos están conectados al contador por dos líneas cada uno. Cuando son alcanzados por la onda de detonación que se desplaza en el explosivo las líneas se rompen iniciando y parando el conteo de tiempo (cero y lectura final del contador, con decimales); es decir, calcula la velocidad del explosivo midiendo la diferencia de tiempo de activación de cada sensor.

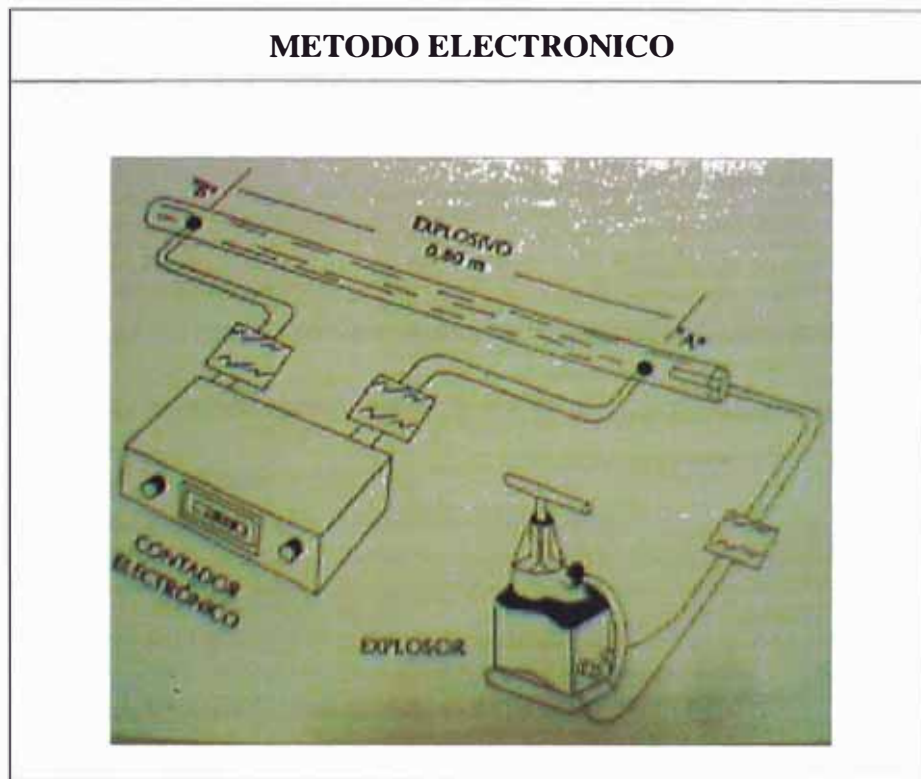


FIG.4

- **Transmisión por simpatía de la detonación**
(factor de auto excitación)

Al ser detonado un cartucho, éste puede inducir la detonación de otro cartucho vecino por “simpatía”.

En las dinamitas sensibles esta transmisión de la detonación puede representar una distancia de muchos centímetros. Una buena transmisión es la garantía para la completa detonación de una columna explosiva.

El método para medir esta capacidad de detonación por simpatía consiste en colocar alineados axialmente varios cartuchos del mismo tipo y diámetro sobre una capa de arena, espaciados entre sí a diferentes distancias. Detonando al primero se busca determinar la máxima distancia hasta la cual es transmitida la detonación de un cartucho a otro, lo que se denomina “grado de simpatía”, que en la mayoría de los

explosivos industriales está entre 2 a 8 veces su diámetro, según el tipo. La transmisión puede ser “directa” o “inversa” de acuerdo a la ubicación del detonador en la columna.

- **Sensitividad**

Es la capacidad de un explosivo para mantener la detonación a través de la columna explosiva una vez iniciado y está definido por el diámetro crítico confinado y no confinado.

- **Sensibilidad**

La sensibilidad de una mezcla explosiva es la facilidad con la que la reacción puede ser iniciada. Hay distintos modos de expresar la sensibilidad:

Sensibilidad al choque o al impacto, Sensibilidad al calor, Sensibilidad a la fricción

Sensibilidad al air-gap (iniciación por simpatía), Sensibilidad al car-gap test.

Diámetro crítico: Es el diámetro mínimo en el cual se propaga la onda confiablemente, la velocidad de detonación y la capacidad de rotura de la roca se reduce tanto como se aproximan a su diámetro crítico.

- **Resistencia al agua.**

Es la medida de la capacidad de una mezcla explosiva para soportar su exposición al agua, sin el consiguiente deterioro o pérdida de sensibilidad y eficiencia.

- **Presión de detonación**

Es la presión de la onda de detonación propagándose a través de la columna explosiva.

- **Clases de humos**

Las clases de humos es un a medida de la cantidad de gases tóxicos como CO, NOx producida durante la detonación de una mezcla explosiva.

La mayoría de las mezclas explosivas comerciales son balanceadas en oxígeno, tanto para minimizar la producción de humos venenosos y para optimizar la energía liberada. La producción de gases nocivos debe ser tomada en cuenta cuando se realizan voladuras en túneles, chimeneas o alguna otra labor confinada.

Una de las permanentes preocupaciones de todo el personal que trabaja con explosivos es la referida a los accidentes por gaseamiento.

En minería metálica subterránea, los casos más frecuentes de accidentes por gaseamiento son los producidos por el monóxido de carbono (CO), Anhídrido Sulfuroso (SO₂) y los gases nitrosos (NOx); todos sumamente peligrosos, pudiendo ocasionar accidentes fatales de acuerdo a su concentración en el ambiente y al tiempo de exposición de los trabajadores. Aparentemente presentan los mismos síntomas pero, definitivamente sus patologías son diferentes; en consecuencia, merecen diferente tratamiento.

En minería, los gases nitrosos (NOx), monóxido de carbono (CO) y el dióxido de carbono (CO₂) se presentan en altas concentraciones como resultado de las voladuras con explosivos; en cambio, el dióxido de azufre (SO₂) como resultado de la oxidación de los minerales de sulfuro de hierro.

De todos los gases y vapores resultado de la voladura con explosivos, indudablemente los más peligrosos son el CO y el NO₂ por sus contundentes efectos tóxicos; en cambio el CO₂ puede causar la muerte sólo por sofocación.

La concentración de CO, NO₂ y CO₂ en los frentes de disparo está en relación directa del tipo de explosivo que se emplea; vale decir, con la proporción en que los ingredientes intervienen en la formulación del explosivo.

Sin lugar a duda, el monóxido de carbono (CO) es el gas que mayor porcentaje de accidentes fatales ha causado en la minería, debido a que sin hacer notar su presencia actúa directamente sobre la sangre, ya que la hemoglobina lo prefiere 300 veces más que al oxígeno. Su presencia en la sangre es acumulativa, lo satura en forma gradual y continua, privándole a los tejidos del oxígeno necesario. Por eso, pequeñas concentraciones de monóxido de carbono (CO) en el ambiente producen síntomas de envenenamiento con pérdida de conciencia; los primeros síntomas se observan al 30% de saturación en la sangre y la muerte sobreviene al 80%. A esto, tenemos que agregar que su presencia es más peligrosa porque no se le percibe en el ambiente, ya que el CO es incoloro, inodoro e insípido.

En cambio, el NO₂ actúa causando daño de los tejidos superficiales del tracto respiratorio, induciendo una inflamación en su paso hacia los pulmones. Después de los primeros auxilios, la víctima presenta un cuadro de aparente recuperación, se va a su domicilio, toma sus alimentos y se acuesta; durante la noche sobreviene un malestar general, disnea y cianosis con edema pulmonar, acompañada de hipotensión. Sin la correcta y adecuada atención médica puede sobrevenir la muerte durante el segundo o tercer día siguiente al accidente.

En las últimas décadas, con el uso generalizado de los explosivos preparados a base de componentes orgánicos nitrados; especialmente, debido al más creciente uso del ANFO en casi todas las minas del mundo, los ambientes saturados de NO_2 son también más frecuentes. Debiendo revestir relevante importancia la difusión de este tema, como medida preventiva.

El diagnóstico y tratamiento de los gaseamientos por CO es bastante conocido, por lo tanto, su tratamiento también; pero, los peligrosos y la presencia del NO_2 en los frentes de disparo no está difundida.

Gases y vapores de mina

Los gases y vapores que en la industria minera se encuentran con marcada regularidad, son las que a continuación se presentan, clasificados en cuatro grupos: los tres primeros de acuerdo a sus efectos sobre el organismo humano y el último por sus efectos fisicoquímicos.

Gases Irritantes o Corrosivos:

Los gases de este grupo causan inflamación en el tracto respiratorio de cuya intensidad depende la salubilidad del componente químico. Entre éstos tenemos. el amoníaco (NH_3), dióxido de Azufre (SO_2), dióxido de Nitrógeno (NO_2), entre otros.

En este grupo se encuentra también el Hidrógeno Sulfurado (H_2S) que causa efectos tóxicos sistemáticos.

Gases Asfixiantes:

Formados por sustancias volátiles que inducen anoxemia por los que interfieren el suministro o utilización del oxígeno por el organismo. No causan daño a los pulmones.

Entre estos tenemos: Nitrógeno (N_2), Hidrógeno (H_2), Metano (CH_4), Acetileno (C_2H_2), etc. que actúan por exclusión del oxígeno de los pulmones.

Luego tenemos, el monóxido de carbono que se combina con la hemoglobina de la sangre, acumulativamente para formar mayor cantidad de carboxihemoglobina, impidiendo la oxigenación del organismo.

Gases Anestésicos:

Estos gases tienen la propiedad de suprimir la percepción de los estímulos; son raros de encontrar dentro de las instalaciones de mina subsuelo, a excepción de talleres, a causa de las pinturas, solventes o cualesquiera sustancias orgánicas utilizadas.

Gases Explosivos:

Son aquellos que dentro de ciertos límites de concentración son susceptibles de provocar explosiones con gravísimas consecuencias, entre estos tenemos:

| GASES EXPLOSIVOS (concentraciones peligrosas, % volumen) | |
|---|-----------|
| Metano | 5 - 15 |
| Monóxido de Carbono | 12.5 - 74 |
| Hidrógeno Sulfurado | 4 - 85 |
| Acetileno | 2 - 80 |

Vapores nitrosos:

Los gases o vapores nitrosos están formados, en su mayoría, por óxidos nitrosos: NO, NO₂, N₂O₄. Hasta antes del uso de explosivos nitrados, especialmente del ANFO, no era muy frecuente encontrarlos en las minas, sólo cuando en forma accidental, en lugar de explotar, se quemaban estos explosivos, produciendo grandes cantidades de vapores rojizos, muy peligrosos para la vida.

Además, en las últimas décadas, el uso del ANFO se ha expandido por casi todas las minas del mundo; su aplicación es cada vez más creciente, al mismo tiempo que viene generando los riesgos de contaminación.

Estos gases son fácilmente reconocibles por su olor similar al ácido fumante, por su color marrón en caliente y amarillo en frío; sobre todo el NO_2 se deja notar inmediatamente por sus efectos irritantes en la conjuntiva de los ojos y en las mucosas de las vías respiratorias.

Consideramos que es posible prevenir accidentes por estos gases a través de una adecuada orientación a los trabajadores sobre los peligros a su exposición.

Los casos más frecuentes se han debido a la ignorancia del personal sobre los efectos fisiológicos de estos gases, al ingresar y permanecer un tiempo considerable en lugares donde ellos han percibido la presencia del NO_2 ; al retraso en la salida de sus labores al final de su turno de trabajo; a la descoordinación en el horario de disparo en tajeos o frentes cercanos, viéndose obligados a atravesar decenas de metros de caminos inundados por los gases nitrosos.

Hay ocasiones en que las víctimas han sobrevivido a estas exposiciones y cometen el error de no prestarle la debida importancia al caso, se dirigen a sus domicilios con síntomas de cefalea y ligero malestar; o después de haber recibido los primeros auxilios, manifiestan una aparente recuperación, toman sus alimentos y se acuestan, en la noche, se presenta un cuadro de bronquitis aguda seguida de edema pulmonar, disnea, cianosis, acompañada de hipotensión. La muerte puede sobrevenir en las siguientes 24 horas o de dos o tres días después.

Combinaciones oxigenadas del nitrógeno:

De los elementos del grupo 5 de la tabla periódica, denominados también como el grupo del nitrógeno, los dos primeros: el nitrógeno (N) y el fósforo (P), pertenecen a los no metales; los dos siguientes: arsénico (As) y el antimonio (Sb) pertenecen a los semimetales; y por último el bismuto (Bi) es metálico.

A pesar de que en este grupo, como en los grupos 4, 6 y 7 el carácter no metálico de los elementos disminuyen del nitrógeno al bismuto y, aumentan su carácter metálico, presentan gran semejanza en la composición de sus combinaciones, debido a la igualdad de la ordenación de 5 electrones en su capa exterior.

Al tomar 3 electrones para completar a 8, adquiere la valencia $-III$, con los que forman combinaciones muy estables como el NH_3 . Por otro lado si el nitrógeno va perdiendo sus 5 electrones, sucesivamente irá adquiriendo las valencias $+I$, $+II$, $+III$, $+IV$ y $+V$.

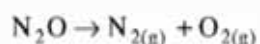
El nitrógeno con el oxígeno dan lugar a los siguientes óxidos:

| VALENCIA | FORMULA | NOMBRES | ESTADO (T=25°C) |
|----------|----------|--|---------------------------|
| I | N_2O | Monóxido de dinitrógeno, óxido de nitrógeno. | Gas incoloro |
| II | NO | Monóxido de nitrógeno, óxido nítrico. | Gas incoloro |
| III | N_2O_3 | Trióxido de dinitrógeno, anhídrido nitroso. | Líquido azul bajo presión |
| IV | NO_2 | Dióxido de nitrógeno. | Gas pardo |
| V | N_2O_5 | Pentaóxido de dinitrógeno anhídrido nítrico | Cristales blancos. |

Los posibles efectos fisiológicos de cada uno de los óxidos de nitrógeno en el organismo humano, en caso de encontrarse presente en las labores mineros serían los siguientes:

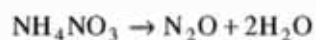
OXIDO NITROSO (N₂O):

Conocido también como monóxido de dinitrógeno u óxido de nitrógeno, es un gas incoloro, su presencia que se sepa, no ha sido confirmada en los ambientes mineros. Si por descomposición del nitrato de amonio se le encuentra en los frentes, de trabajo, se descompone rápidamente en nitrógeno molecular y oxígeno.



El óxido nitroso (N₂O) se prepara calentando el nitrato de Amonio (NH₄NO₃)

Este sal fundida a 250°C-260°C se descompone según la siguiente reacción:



Esto es una reacción oxido reducción (redox) por la que el nitrógeno del ión amonio se oxida por el nitrógeno del ión nitrato, si la temperatura se eleva demasiado el nitrato de amonio puede explotar.

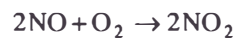
El (N₂O) es relativamente inerte, a temperatura ambiente no reacciona ni con los halógenos ni con los metales alcalinos, ni con el ozono. A temperaturas elevadas se descompone en N₂ y O₂.

El oxido nitroso es un gas incoloro que posee un ligero olor agradable y sabor dulce. Cuando se le inhala produce una sensación de hilaridad que a menudo va acompañada de ruidosa carcajadas, razón por la que también se le llama comúnmente gas hilarante.

OXIDO NITRICO (NO):

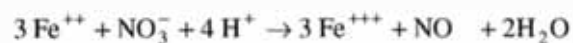
Conocido también como Monóxido de Nitrógeno, es un gas incoloro. Se forma por la unión, directa (de 1,000 °C. á 4,000 °C.) independientemente de la presión, porque en la reacción del volumen no varía.

Propiedades físicas y químicas del óxido nítrico.- Es un gas incoloro, muy poco soluble en el agua, con el oxígeno reacciona fácilmente formando el dióxido de nitrógeno.



El colorante rojo de la sangre, hemoglobina, puede fijar el óxido nítrico al igual que el oxígeno, formándose la nitrosohemoglobina que tiene un espectro de absorción análogo al de la oxihemoglobina.

El oxido nítrico (NO) es muy poco soluble en agua, entre los óxidos de nitrógeno es el mas estable al calor, se prepara por reducción del ácido nítrico (HNO₃) con el sulfato de hierro (II) en solución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) diluido según la siguiente reacción:

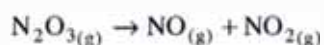


TRIOXIDO DE NITROGENO (N₂O₃)

Llamado también trióxido de dinitrogeno o anhídrido nitroso.

El (N₂O₃) existe puro solo al estado sólido y a bajas temperaturas.

En el líquido y en el vapor se encuentra altamente disociado según:

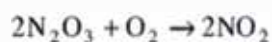


Cuando se enfría a -21°C una mezcla de una parte de óxido nítrico y una parte de dióxido de nitrógeno, esta mezcla se convierte en un líquido azul.

Este líquido tiene la fórmula de (N₂O₃)

Cuando se calienta forma una mezcla de equilibrio de color chocolate formada por NO y NO₂

El N₂O₃ es un líquido azul. En presencia del oxígeno se transforma rápidamente en tetróxido de nitrógeno para formar la molécula doble de NO₂.



DIÓXIDO DE NITROGENO (NO₂):

Llamado también dióxido de nitrógeno es un gas pardo cuya presencia en las labores mineras, especialmente en los frentes de disparo, se debe al nitrógeno molecular que se desprende de las voladuras con explosivos nitrados, que en presencia del oxígeno se transforma rápidamente en NO₂.

Químicamente puro, como se sabe, se obtiene de los nitratos de plomo.



Propiedades físicas y químicas del NO₂:

Correspondiente a su mayor contenido de oxígeno, el dióxido de nitrógeno es un oxidante fuerte y mantiene la combustión con mayor viveza que muchos óxidos nitrosos.

En contacto con el agua se disuelve con reacción ácida.

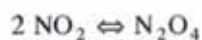


El NO₂ en presencia de álcalis se disuelve con formación de una mezcla de nitritos y nitratos alcalinos, que provocan el descenso de la presión arterial.



Tetroxido de dinitrogeno (N₂O₄):

Se encuentra relacionado con el dióxido de nitrógeno por el equilibrio



PENTOXIDO DE NITROGENO O ANHÍDRIDO NITRICO (N₂O₅):

Llamado Pentoxido de dinitrogeno, es un compuesto de color blanco formado por la acción deshidratante del oxido de fósforo sobre el ácido nítrico puro.



No es estable por mucho tiempo, menos aún, en estado gaseoso; descomponiéndose rápidamente en anhídrido nitroso y oxígeno.



por lo que para mantenerlo puro se le conserva en forma de cristales a la temperatura de 30°C.

En consecuencia, el más peligroso entre los gases u óxidos nitrosos es el NO₂ por su gran poder irritante y toxico; por su capacidad de formar nitritos y nitratos alcalinos en el ambiente pulmonar, provocando el descenso de la presión arterial.

GASES NITROSOS COMO PRODUCTOS DE LAS VOLADURAS EN MINAS.

De la clasificación de los explosivos industriales de acuerdo a su composición, características y aplicación, podemos colegir que tanto los explosivos deflagrantes, los detonantes, algunos explosivos sísmicos y los agentes explosivos o agentes de voladura están preparados a base de nitroglicerina y/o nitro celulosa; nitratos de amonio, sodio o potasio; nitro-carbo-nitratos con el objeto de proporcionarles la onda, de choque y velocidad de detonación requeridas; que tengan también la suficiente plasticidad y la cantidad necesaria de los agentes proveedores de oxígeno para su balance; de tal manera que, en todos los casos se produzca la menor cantidad posible de gases tóxicos.

Sin embargo, en los frentes de trabajo, muchas veces las condiciones de confinamiento, atacado, humedad y temperaturas no son precisamente las ideales.

CAPITULO II

TERMOQUÍMICA DE LOS EXPLOSIVOS ⁽²⁾

La termoquímica de los explosivos se refiere a los cambios de energía interna principalmente en forma de calor.

La energía almacenada en un explosivo se encuentra en forma de energía potencial, la energía potencial liberada a través del proceso de detonación se transforma en energía cinética o mecánica y se cumple la ley de Conservación de la Energía que establece que en cualquier sistema aislado la cantidad de energía es constante, aunque la forma puede cambiar, así:

$$\text{Energía Potencial} + \text{Energía Cinética} = \text{Constante}$$

Pero no toda la energía suministrada por un explosivo se transforma en trabajo útil, ya que tienen lugar algunas pérdidas.

II.1 Parámetros termoquímicos

Los parámetros termoquímicos más importantes de un proceso de reacción son: presión, calor de explosión, volumen de explosión, balance de oxígeno, energía disponible, temperaturas de explosión y que en forma simple se definen como:

- **Presión**

Efecto de la acción expansiva de los gases calientes de una explosión su valor se expresa en kilobar (kbar) o en megapascal (Mpa), así, en los explosivos comerciales varía entre 500 Mpa y 1500 Mpa. y es la capacidad de fragmentación que posee un explosivo.

Presión de explosión

Es la presión de los gases producidos por la denotación, cuando estos todavía ocupan el volumen inicial del explosivo antes de cualquier expansión.

Como ejemplo de referencia tenemos los siguientes rangos límites de presión de explosión, que se muestran en el siguiente cuadro:

| EXPLOSIVO | PRESION |
|----------------|----------|
| ANFO | 30 kbar |
| NITROGLICERINA | 120 kbar |

Presión de taladro o de trabajo

Es la presión que ejercen los gases sobre las paredes de taladro antes de iniciarse la deformación de la roca y depende de la densidad de carga.

- **Calor de explosión**

Es el calor generado y liberado por el proceso de reacción de un explosivo al ser activado. Cuando se produce una explosión a presión constante ejerciendo únicamente un trabajo de expansión o compresión, la primera ley termodinámica establece que:

$$Q_c = \Delta(U_c + PV)$$

Donde:

Q_c = Calor liberado por la explosión.

U_c = Energía interna del explosivo

P = Presión

V = Volumen

Como $(U_c + PV)$ se refiere al calor contenido o entalpía H_p entonces puede escribirse:

$$Q_c = -\Delta H_p$$

Así el calor de explosión a presión constante es igual al cambio de entalpía, y puede estimarse estableciéndose el balance térmico de la reacción, multiplicando los calores de formación de los productos finales por el número de moles que se forma de cada uno, sumándolos para restar a continuación el calor de formación del explosivo.

$$\Delta H_p(\text{explosivo}) = H_p(\text{productos}) - H_p(\text{reactantes})$$

o también dicho de otro modo:

$$Q_e = Q_p - Q_r$$

donde:

Q_e = Calor total de explosión

Q_p = Calor total de formación de los productos

Q_r = Calor total de formación de los reactantes.

El peso molecular (PM) del explosivo según los valores de tabla es:

$$PM = 3 (80,1) + 1 (14) = 254,3 \text{ g/mol.}$$

El calor de explosión obtenido se divide entre el número de gramos de la mezcla para normalizar la reacción a un gramo o unidad base de peso.

Como usualmente se emplea el kilogramo como unidad, al multiplicar el resultado por 1 000 es:

$$Q_{Kp} = \frac{229,8 \text{ kcal}}{254,3 \text{ g}} \times 1000 \text{ g/kg} = 903,7 \text{ kcal/kg}$$

Esto como valor práctico, pero para referencias más exactas se tendrá en cuenta que el calor a presión constante no tiene interés técnico, pues el proceso de detonación tiene lugar a volumen constante. Para calcular este último es necesario incrementar el calor a presión constante con el consumido en la expansión adiabática.

$Q_{mv} = Q_e + 0,58 \times n$, donde n es el número de moles de productos gaseosos ($n = 11$), y si en vez de calor desprendido por mol se requiere el correspondiente a un kilogramo de explosivo se tendrá:

$$Q_{kv} = \frac{Q_{mv} \times 1000}{PM}$$

Así, en el ejemplo anterior resultará:

$$Q_{mv} = 229,8 + 0,58 \times 11 = 236,18 \text{ kcal/mol}$$

$$Q_{kv} = \frac{236,18 \times 1000}{254,3} = 928,74 \text{ kcal/kg}$$

No se requiere calor para formación de elementos puros como, N, C, H, o Al, por lo que tienen valor cero.

Si se libera calor durante la reacción se dice que se tiene calor de formación negativo (exotérmica); si se tiene que adicionar calor para producir la reacción se dice que la composición tiene calor de formación positivo (endotérmica).

- **Volumen de explosión**

Es el volumen que ocupan los gases producidos por el explosivo en condiciones normales. El volumen de 1 mol de cualquier gas, en condiciones normales es 22,4 L.

Para el caso de la nitroglicerina, como ejemplo se tiene:



La explosión de 1 mol de nitroglicerina genera:

(12 +10 + 6 +1 =29); $29/4 = 7,25$ mol de productos gaseosos a 0 °C y la presión atmosférica, por lo que el volumen de explosión será:

$$7,25 \text{ mol} \times 22,4 \text{ L/mol} = 162,4 \text{ L}$$

A una temperatura mayor el volumen de gases aumenta de acuerdo con la ley de Gay-Lussac; así, para el caso anterior, considerando un incremento de 15 °C, se tendrá.

$$162,4 \times \frac{288}{272} = 171,3 \text{ L}$$

En la práctica, metales pulverizados como el aluminio se emplean para incrementar el calor de explosión, los que al elevar las temperaturas de reacción elevan la presión de gases.

- **Balance de oxígeno**

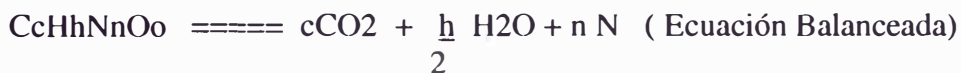
El balance de oxígeno (BO) es un parámetro útil en muchas aplicaciones prácticas de los explosivos y están relacionadas a otras propiedades como el volumen de gas producido así como al color de explosión.

El balance de oxígeno (BO) es la relación entre de peso de oxígeno atómico con el peso de explosivo.

Refiriéndose a una fórmula general para un explosivo tenemos:



Balanceando el número de Oxígenos tenemos:



Para una combustión completa podemos decir:

Si todo el Carbo (C) pudiera quemarse a CO_2 el número de tomos de oxígenos requeridos sería dos veces el número de átomos de carbono y si todo el Hidrogeno (H) se quemase para formar agua (H_2O) se requeriría un átomo de oxígeno por dos átomos de hidrogeno.

El balance de oxígeno se expresa como la relación porcentual del peso de oxígeno respecto al peso de explosivo.

$$BO = \frac{100 (\text{Peso atómico del oxígeno}) (o - (2c + h/2))}{\text{Peso del explosivo}}$$

CALCULO DEL BALANCE DE OXIGENO PARA EL HMX

Para el HMX tenemos:

Su fórmula es $C_4H_8N_8O_8$ y el peso molecular es 296,17 g/mol

Donde se tiene $c=4$ $h=8$ $n=8$ $o=8$

Reemplazando en la fórmula:

$$BO = \frac{100 (\text{Peso atómico del oxígeno}) (o - (2c + h/2))}{\text{Peso molecular de explosivo}}$$

Tenemos

$$BO = \frac{100 (16) (8 - (2(4) + 8/2))}{296,17}$$

$BO = 21,6$ g de oxígeno/100 g de HMX

Por lo que podemos decir que el balance de oxígeno es: 0,216 g de o / g de HMX.

Con excepción de la nitroglicerina $C_3H_5(ONO_2)_3$ ($B.O = + 0,035$) y del nitrato de amonio NH_4NO_3 ($BO = +0,155$), la mayoría de los explosivos son deficientes en oxígeno, pues no tienen suficiente para poder convertir cada átomo de carbono e hidrógeno presentes en la molécula explosiva en dióxido de carbono y agua respectivamente.

Normalmente un explosivo no utiliza el oxígeno atmosférico durante el proceso de detonación, por lo cual el calor generado por la explosión de un producto deficiente en oxígeno es menor que el generado en condiciones de oxidación completa.

Energía disponible

Es la cantidad de trabajo que realizan los productos gaseosos de una explosión cuando la presión permanece constante a 1 atm.

En su forma más simplificada, la ecuación diferenciada para el trabajo de expansión (W_e) a presión (P) constante, es:

$$W_e = P(V_2 - V_1)$$

Donde:

W_e = trabajo de expansión.

P = presión resistente (1 atm)

V_1 = Volumen de explosivo

V_2 = volumen de los gases de explosión

Como el volumen V_1 es despreciable frente al de los gases producidos, la cantidad de trabajo disponible viene dada por:

$$W_e = PV_2$$

Para el caso de ejemplo anterior de nitroglicerina, tenemos:

Al sustituir en la ecuación:

$$W_e = (1 \text{ atm}) \times (168,3 \text{ L}) = 168.3 \text{ atm.L}$$

Esa cantidad de trabajo se considera que es la mínima energía disponible.

- **Temperatura de explosión**

Es la temperatura a la que llega el proceso de reacción explosiva. En el caso de cada producto en particular, se expresa en grados centígrados.

Tiene importancia especial en el caso de minas de carbón con ambiente elevado de grisú, donde una alta temperatura de explosión puede inflamarlo. Las altas temperaturas pueden ser disminuidas añadiendo al explosivo productos depresores de calor, como el cloruro de sodio.

El cálculo de temperaturas se basa en la fórmula para temperatura absoluta de cualquier combustión.

$$T_e = \frac{Q_{kv}}{(m \cdot c \cdot x \cdot c_e)}$$

donde:

Q_{kv} = calor total desprendido a volumen constante

M_c = peso en kg de cada uno de los productos de la reacción.

C_e = Calores específicos a la temperatura T .

Ejemplo de temperaturas de explosión:

| EXPLOSIVO | TEMPERATURA |
|------------|------------------|
| ANFO | 2800°K (2527°C) |
| NITRO PURA | 4700 °K (4427°C) |

$$^{\circ}\text{C} = ^{\circ}\text{K} - 273$$

CAPITULO III

SINTESIS DE HMX^(3,4,5)

III.1 Parámetros que influyen en la síntesis de HMX

El HMX (Ciclotetrametilenotetranitroamina) (C₄H₈O₈N₈) fué encontrado indirectamente durante la síntesis de RDX (Ciclotrimetilenotrinitroamina) (C₃H₆O₆N₆) Como objetivo del presente trabajo se han definido los factores que hacen posible orientar el camino de la reacción hacia un mayor rendimiento del producto de interés como es el HMX. Por esta razón, el conocimiento de la síntesis de RDX es importante para el estudio de la síntesis del HMX.

El RDX fué preparado por primera vez en 1899 en la síntesis de RDX la hexamina es tratada con acido nitrico al 98% - 100% de pureza y la reacción química se representa por la siguiente ecuación:



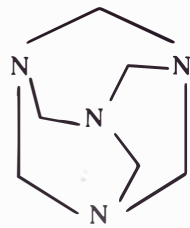
Este método presenta dos serias desventajas:

Debe emplearse un gran exceso de ácido nítrico para obtener mejores resultados y la mitad de los equivalentes de formaldehído no es utilizado, usualmente es perdido por oxidación con el ácido nítrico en la campana de extracción, como resultado un equipamiento considerable es requerido para convertir los oxido de nitrógeno a ácido nítrico y concentrar el ácido nítrico diluido. La máxima cantidad de RDX posible de obtener es una mol por mol de hexamina.

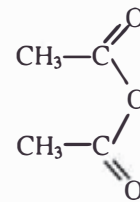
W.E. Bachmann y John C. Sheehan propusieron obtener una segunda mol de RDX esto es, si 2 moles de nitrato de amonio y 6 moles de anhídrido acético estuviesen presentes durante la reacción de la hexamina con el ácido nítrico entonces 2 moles de RDX podrían ser obtenidos a partir de una mol de hexamina de acuerdo con la ecuación de la página siguiente.

La reacción dirigida hacia la formación de RDX fue llevada a cabo aproximadamente a 75°C. Los reactivos fueron empleados en las cantidades requeridas por la ecuación con excepción del ácido nítrico que fue usado con un ligero exceso. Desde que la reacción es llevada a cabo en un medio anhidro (presencia de ácido acético anhidro), se emplea ácido nítrico de 98% a 100% de pureza. Por uso de una sal de nitrato de hexamina que puede ser preparada con excelente rendimiento a partir de hexamina y ácido nítrico a 70%, menos del 98% de ácido es requerida en esta reacción de nitrólisis. El nitrato de amonio fue usado en forma finamente dividida o mas ventajosamente en solución de ácido nítrico. El anhídrido acético puede ser usado solo o mezclado con ácido nítrico.

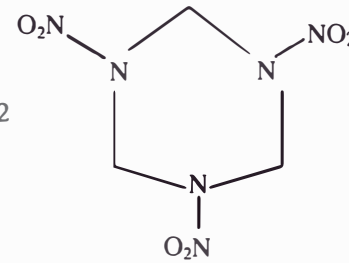
ECUACION QUIMICA DE LA SINTESIS DEL CICLOTRIMETILENOTRINITROAMINA (RDX)



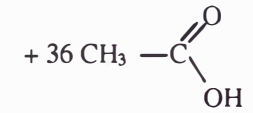
HEXAMINA



ANHIDRIDO ACETICO



RDX



ACIDO ACETICO

En presencia de anhídrido acético y nitrato de amonio es importante mantener la relación de ácido nítrico y hexamina prácticamente constante a lo largo de la reacción. De acuerdo con esto el mejor procedimiento es añadir la hexamina y el ácido nítrico simultáneamente y equivalentemente en porciones al balón de reacción; El nitrato de amonio y el anhídrido acético pueden ser introducidos en pequeñas porciones o añadidos al balón antes del inicio de la reacción.

Durante la adición de las porciones de la mezcla de ácido nítrico al 98% , anhídrido acético y nitrato de amonio simultánea y equivalentemente al balón, a la velocidad que permita mantener la temperatura a 75°C, cristales incoloros de RDX precipitan de la mezcla de reacción en forma prácticamente pura con un rendimiento del 60%.

El producto contiene RDX y otros productos parecidos como el HMX, este último se aisló en forma de cristales incoloros que presenta un punto de fusión superior al RDX (p.f. 205°C). Este compuesto fue nombrado como HMX (**H**igh **M**elting **e**Xplosive) por el doctor G.F. Wright de la Universidad de Toronto quien separó este compuesto.

El HMX como nuevo producto fue encontrado menos soluble que el RDX y más estable a la acción de ácido nítrico acuoso caliente.

La reacción toma un curso totalmente diferente cuando los reactantes en las mismas proporciones son mezclados en frío y la temperatura es alcanzada lentamente hasta 75°C, bajo estas condiciones un nuevo compuesto BSX fue producido, el cual fue encontrado inestable al calentamiento con ácido nítrico al 70% y amoníaco acuoso.

Como se observara mas adelante el control de la temperatura y la acidez de la reacción como parámetros críticos del proceso serán orientados hacia la obtención de un mayor rendimiento de HMX.

III.2 Síntesis química del 1,3,5,7-ciclotetrametilenotetranitroamina⁽³⁾

Inicialmente W.E. Bachman y J.C. Sheehan desarrollaron un método de preparación de RDX conteniendo una pequeña cantidad de HMX. El método involucra la nitrólisis de hexamina con nitrato de amonio, ácido nítrico y anhídrido acético.

Por variación de los parámetros de temperatura y concentración de ácido, nitrato de amonio y anhídrido acético se demostró que la relación RDX/HMX puede ser alterada. Estas variaciones en los parámetros mencionados permiten sintetizar una mezcla rica en HMX.

Una acidez baja y la presencia de nitrato de amonio con paraformaldehido, favorecen la formación del HMX. Sin nitrato de amonio se forma el compuesto lineal. La alta acidez favorece la obtención de RDX.

MATERIA PRIMA UTILIZADA EN LA SÍNTESIS DE HMX

(Tamaño de Batch: 10,10 g de hexamina)

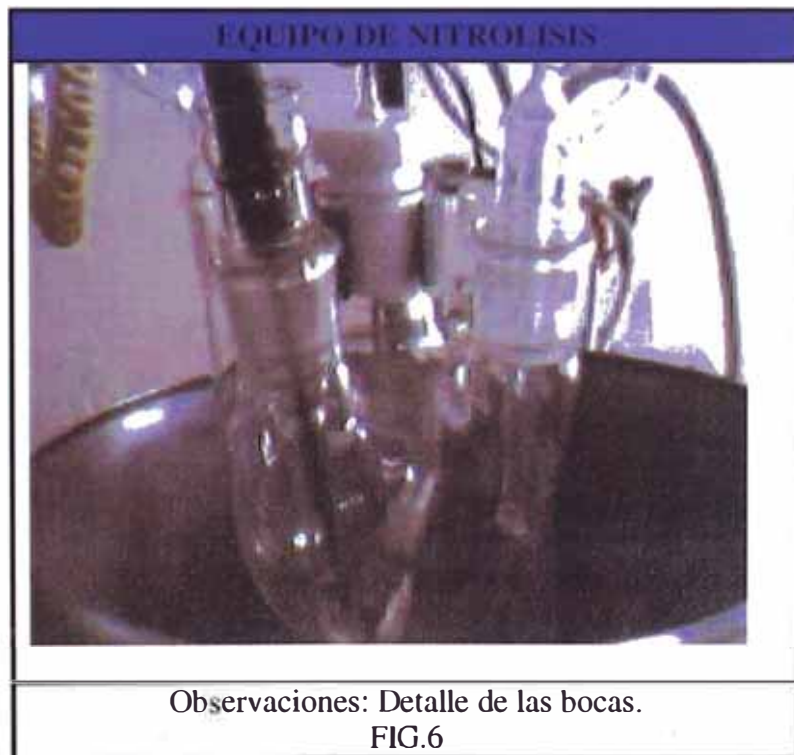
| Producto | Cantidad (g) | Observaciones |
|-------------------|--------------|---|
| Ácido acético | 95,00 | Ácido acético para análisis |
| Anhídrido acético | 81,30 | Anhídrido acético para análisis |
| Paraformaldehido | 1,70 | Se obtiene por concentración del formaldehído |
| Hexamina | 10,10 | - |
| Nitrato de amonio | 24,13 | Para análisis |
| Ácido nítrico | 25,86 | Min 98% |

TABLA 5

EQUIPO DE LABORATORIO

| Etapa | Equipo | Observaciones |
|-------|--|--|
| I | <ul style="list-style-type: none"> • 01 Balón de 500 mL, con 5 bocas esmeriladas 29/32. • 01 Equipo de agitación con velocidad regulable. • 01 Paleta de agitación con acople de teflón. • 01 Baño de calentamiento. • 02 Sensores de temperatura con un termopozo para boca 29/32. • 01 Elevador • 01 Tacómetro • Pinzas, nueces y soporte universal. | <p>Se recomienda armar el equipo como se muestra en la fig. 5.</p> <p>Todo el sistema debe estar acondicionado dentro de una campana de extracción con ventanas antiimpacto.</p> <p>Se debe trabajar de acuerdo a las normas de seguridad en el laboratorio.</p> |
| II | <ul style="list-style-type: none"> • El mismo equipo de la primera etapa | <p>Las mismas observaciones de la primera etapa.</p> <p>Durante la preparación de la mezcla de nitrato de amonio y ácido nítrico se debe utilizar guantes.</p> |
| III | <ul style="list-style-type: none"> • 01 Columna de condensación de 50 cm. • 01 Baño de aceite con regulación termostática. • 01 Elevador | <p>Equipo montado en la campana de extracción.</p> |
| IV | <ul style="list-style-type: none"> • 01 Bomba de vacío 20-30 pulg. de mercurio • 01 Buschner de 5 cm de diámetro • 01 Matraz Kitazato de 0,5 L • 02 Espátulas metálicas para filtración. | |
| V | <ul style="list-style-type: none"> • Estufa con temperatura controlada | |
| Otros | <ul style="list-style-type: none"> • pH. Metro, pipetas, probetas, piceta, vasos de 100 mL, vasos de 50 mL, pipeteadores, etc | |

TABLA 6



EQUIPO DE REFLUJO



(Es el mismo balón de nitrólisis.)

FIG.7

EQUIPO DE FILTRACION



Bomba de vacío y trampa .

FIG.8

PROCEDIMIENTO DE SÍNTESIS DE HMX

1. En un balón de 0,50 L y 5 bocas esmeriladas, añadir:
78,50 g de ácido acético, 1,30 g de anhídrido acético y 1,70 g de paraformaldehído. Usando un baño de agua mantener la temperatura entre 43°C - 45 °C.
2. Disolver 10,10 g de hexamina en 16,50 g de ácido acético y 20,00 g de anhídrido acético. Vaciar la solución hacia una pera de compensación, lavar el vaso de disolución con 12,00 g de anhídrido acético. En otra pera de compensación añadir 18,01 g de la solución de nitrato de amonio y ácido nítrico (preparar mezclando 24,13 g de nitrato de amonio y 25,86 g de ácido nítrico).
3. Manteniendo constante la agitación entre 500 rpm y 600 rpm, añadir simultáneamente en 15 minutos, el contenido de las dos peras, la adición debe ser proporcional.
4. Agitar durante 15 minutos a 200 rpm -300 rpm.
5. Añadir 32,00 g de anhídrido acético y 27,10 g de la mezcla de ácido nítrico y nitrato de amonio y luego 16,00 g de anhídrido acético (directo en una adición). Mantener la temperatura entre 43°C - 45 °C.
6. Agitar durante 60 min. a 600 rpm - 900 rpm.
7. Acondicionar el equipo para reflujo, añadir 35,00 g de agua caliente. Mantener en reflujo por 30 minutos. Temperatura de reflujo 98°C.
8. Enfriar a 20 °C con un baño de hielo.
9. Filtrar el precipitado y lavar con tres porciones de agua fría.
10. Secar entre 80°C -90 °C durante 24 horas.

Resultados

Como resultado se ha logrado sintetizar HMX con un rendimiento aproximado de 86.5 % respecto al teórico (ó 18,5g de 21,4 g teórico). Según los espectros de rayos X e infrarrojo el producto recristalizado, corresponde a la forma β .

| SINTESIS DE HMX | | BATCH RECORD | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|----|---|------|----|---------------|-------|----|--|-------|----|---|-------|----|---|-------|----|---|
| NIVEL: LABORATORIO | | TAMAÑO DE BATCH: 10,10 g de hexamina | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>1. En un balón de 0,5 L y 5 bocas esmeriladas, añadir: 78,5 g de ácido acético, 1,30 g de anhídrido acético y 1,70 g de paraformaldehído. Usando un baño de agua mantener la temperatura entre 43°C - 45 °C.</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Hora</th> <th>°C</th> <th>Observaciones</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>15:40</td> <td>26</td> <td>El paraformaldehído aun no se disuelve</td> </tr> <tr> <td>15:50</td> <td>34</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>15:55</td> <td>43</td> <td>-</td> </tr> <tr> <td>15:57</td> <td>44</td> <td>Algunas partículas de paraformaldehído aun no se disuelven.</td> </tr> </tbody> </table> | | | Hora | °C | Observaciones | 15:40 | 26 | El paraformaldehído aun no se disuelve | 15:50 | 34 | - | 15:55 | 43 | - | 15:57 | 44 | Algunas partículas de paraformaldehído aun no se disuelven. |
| Hora | °C | Observaciones | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15:40 | 26 | El paraformaldehído aun no se disuelve | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15:50 | 34 | - | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15:55 | 43 | - | | | | | | | | | | | | | | | |
| 15:57 | 44 | Algunas partículas de paraformaldehído aun no se disuelven. | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>2. Disolver 10,10 g de hexamina en 16,50 g de ácido acético y 20,00 g de anhídrido acético. Vaciar la solución hacia una pera de compensación, lavar el vaso de disolución con 12 g de anhídrido acético. En otra pera de compensación añadir 18,0 g de la solución de nitrato de amonio y ácido nítrico (preparar mezclando 24,13 g de NH_4NO_3 y 25,86 g de HNO_3)</p> <p>Observaciones: La disolución de hexamina en ácido acético es lenta y presenta alta viscosidad. Los materiales usados en la disolución y transvase hacia la pera de compensación se lavaron con una porción de anhídrido acético.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | |
| <p>3. Manteniendo constante la agitación en 500 rpm - 600 rpm, añadir simultáneamente, en 15 minutos, el contenido de las dos peras. La adición debe ser proporcional.</p> <p>Observaciones: La hexamina se añadió a un velocidad de 1,5 gotas por cada segundo. La mezcla de ácido nítrico con nitrato de amonio a razón de una gota cada 3 segundos. Por la exotermia de la reacción, la temperatura subió hasta 50 °C . Se enfrió rápidamente usando un baño de hielo.</p> | | | | | | | | | | | | | | | | | |

4. Agitar durante 15 minutos a 200 rpm -300 rpm.

Observaciones:

Se observan algún precipitado blanco que al parecer correspondería a paraformaldehído.

5. Añadir 32,00 g de anhídrido acético y 27,10 g de la mezcla de HNO₃ y nitrato de amonio y luego 16,0 g de anhídrido acético (directo en una adición). Mantener la temperatura en 43°C-45 °C.

Observaciones:

Se observa presencia de cristales que opacan el seno de la solución.

6. Agitar durante 60 min. a 600 rpm – 900 rpm.

Observaciones:

La mezcla se pone aun mas opaca .

7. Acondicionar el equipo para reflujo, añadir 35,00 g de agua caliente. Mantener en reflujo por 30 minutos. Temperatura de reflujo 98 °C.

8. Enfriar a 20 °C con un baño de hielo.

Temperatura inicial: 96°C

Temperatura final: 18°C

9. Filtrar el precipitado y lavar con tres porciones de agua fría.

Volumen de agua madre: 225 mL

| Numero de Lavado | Volumen del agua de lavado (mL) | Temp (°C) del agua de lavado | Hora | | Observaciones |
|------------------|---------------------------------|------------------------------|--------|-------|-------------------|
| | | | Inicio | Fin | |
| 1 | 25 | 10 | 10:45 | 10:50 | Filtración rápida |
| 2 | 25 | 10 | 10:52 | 10:57 | - |
| 3 | 25 | 10 | 10:57 | 11:10 | Con exprimido |

10. Secar a 80°C - 90°C durante 24 horas.

Peso de producto obtenido: 18,5 g

Rendimiento: 86,4 % respecto al teórico

III.3 Caracterización del producto obtenido^(6,7)

Debido a que el HMX existe en cuatro formas cristalinas denominadas α , β , γ y δ , la caracterización se ha realizado mediante espectroscopia infrarroja y por difracción de rayos X.

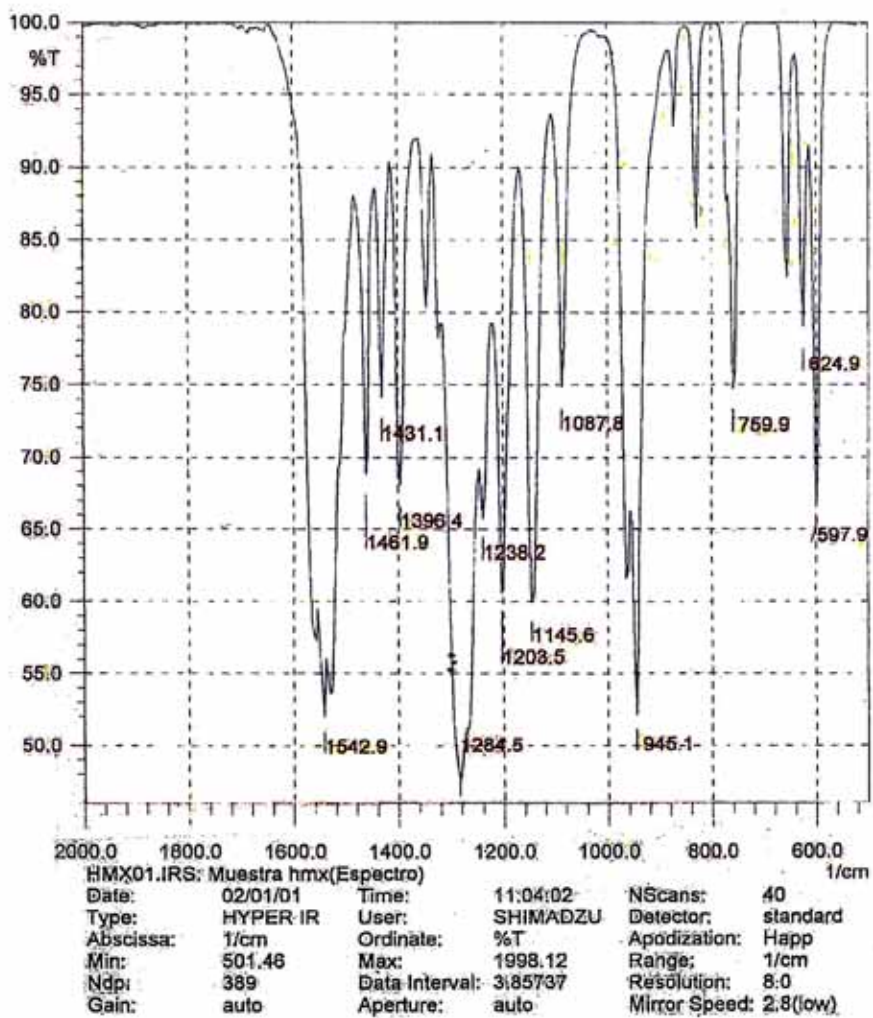
Espectroscopia Infrarroja (FTIR)

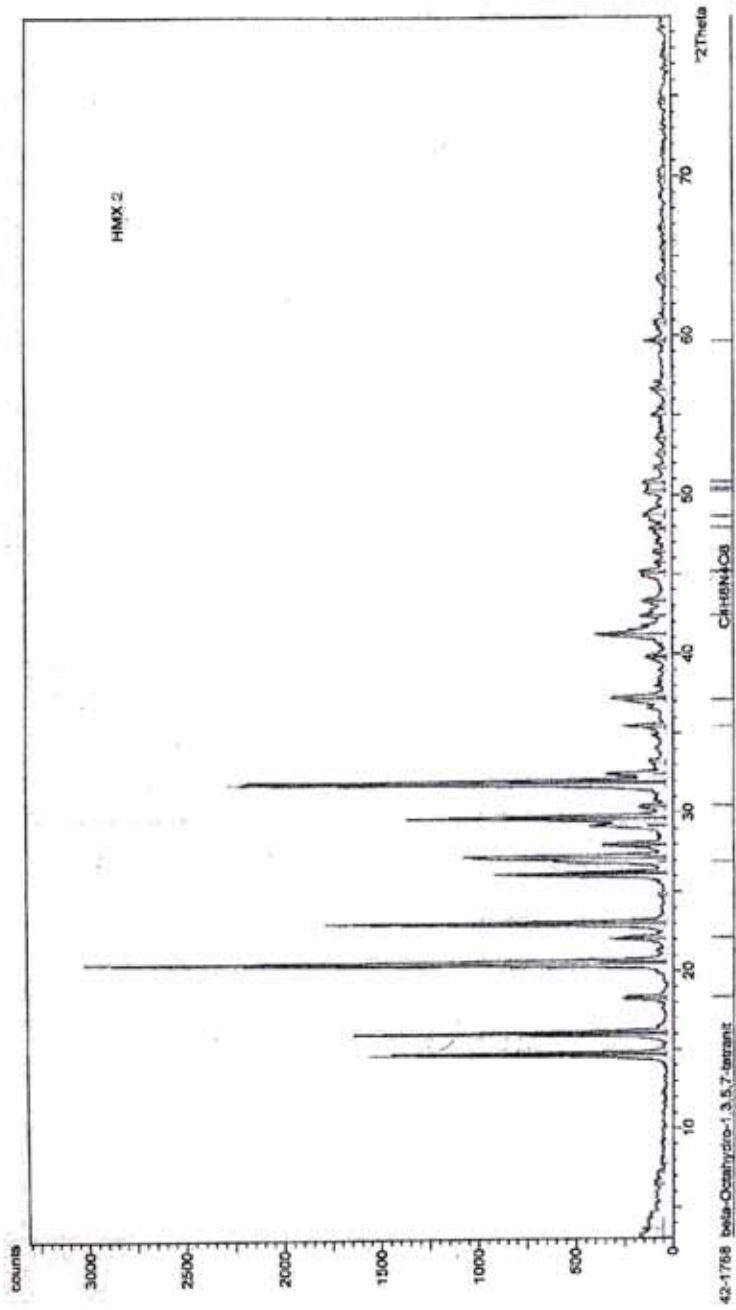
La figura 9 muestra los picos característicos de HMX, sin embargo no se observa el pico entre 699 cm^{-1} y 714 cm^{-1} correspondiente a las otras formas cristalinas, por lo cual puede afirmarse que la muestra de HMX analizada no contiene a las otras formas (α y γ) ó están presentes en cantidades menores a 5%. La segunda opción es la mas acertada, debido a que mediante el análisis de las microfotografías se pueden detectar algunos cristales hexagonales, que corresponde a las otras formas cristalinas.

Difracción de RX

Según la base de datos del equipo de difracción, el compuesto sintetizado corresponde a 1,3,5,7-ciclotetrametilenotetranitroamina, comúnmente llamado HMX.

En la leyenda del espectro se colocan las líneas de difracción correspondiente al compuesto nitrado en posiciones 2,4,6 y 8, verificándose que este no se encuentra en la muestra.





PARAMETROS (h,k,l) DEL ESPECTRO DE RAYOS X DE HMX

| C ₄ H ₈ N ₄ O ₈ 1,3,5,7- CICLOTETRAMETILENO TETRANITROAMINA | 2 θ | int | h | k | l |
|--|------------|-----|---|---|---|
| Rad: Cu Ka λ : 1,54176 .Filter Ni | 14,721 | 100 | 0 | 1 | 1 |
| | 16,041 | 48 | 0 | 2 | 0 |
| | 18,321 | 2 | 1 | 1 | 0 |
| | 20,561 | 22 | 1 | 0 | 2 |
| | 22,081 | 2 | 1 | 1 | 2 |
| | 23,061 | 35 | 1 | 2 | 0 |
| | 26,201 | 31 | 1 | 2 | 2 |
| Sys.: Monoclinic S.G: P2 ₁ /c (14) a : 6,5370 (8) b: 11,054 (2) c: 8,7018 (22) A: 0,5914 C: 0,7872 , β : 124.443 | 26,921 | 2 | 1 | 1 | 1 |
| | 27,201 | 8 | 0 | 3 | 1 |
| | 27,961 | 5 | 1 | 3 | 1 |
| | 29,181 | 6 | 2 | 1 | 1 |
| | 29,681 | 55 | 0 | 2 | 2 |
| | 30,441 | 2 | 1 | 2 | 1 |
| | 31,941 | 53 | 1 | 3 | 2 |
| | 32,421 | 4 | 2 | 2 | 2 |
| | 35,401 | 1 | 1 | 4 | 1 |
| | 37,101 | 1 | 2 | 2 | 0 |
| | 37,302 | 3 | 2 | 3 | 2 |
| Sample β HMX | 39.842 | 4 | 1 | 3 | 3 |
| | 41,242 | 6 | 0 | 4 | 2 |
| | 42,404 | 2 | 3 | 1 | 2 |
| | 43,342 | 5 | 3 | 1 | 3 |
| | 45,162 | 2 | 2 | 2 | 1 |
| | 47,942 | 2 | 3 | 1 | 4 |
| | 48,642 | M1 | 3 | 3 | 2 |
| | 50,262 | 1 | 2 | 5 | 1 |
| | 50.442 | 1 | 0 | 4 | 3 |
| 50,822 | M1 | 3 | 0 | 0 | |
| 50,622 | 1 | 1 | 6 | 3 | |

TABLA 7

III.4 Recristalización de HMX

El HMX es un componente principal en la fabricación de la manguera detonante, se le emplea por ser un explosivo clasificado dentro de la categoría de seguridad a altas temperaturas. La dosificación del HMX en la mencionada manguera se realiza en sistemas de extrusión que alcanzan en promedio los 195 °C, temperatura a la cual se puede trabajar con seguridad sobre el HMX. Mientras que un compuesto similar llamado RDX presenta una mayor sensibilidad a la detonación a esta temperatura de trabajo. Por estas razones el proceso de recristalización es de suma importancia.

El tamaño de los cristales de HMX es importante porque determina el grado de adherencia de la mezcla explosiva a las paredes internas de la manguera detonante en caso contrario se presenta el problema del desprendimiento de la mezcla explosiva.

- **Establecimiento del método de recristalización**

Con el fin de optimizar los parámetros de recristalización se realizaron las pruebas correspondientes indicadas en la Tabla 8, siguiendo el procedimiento indicado en la fig. 11.

Los parámetros estudiados están orientados a obtener un tamaño de cristal adecuado para el sistema de dosificación durante la fabricación de la manguera detonante.

ENSAYOS REALIZADOS EN LA RECRISTALIZACION DE HMX

| ITEM | PARAMETRO |
|------|--|
| 1 | Influencia de la variación del flujo del solvente Cristalizarte en el tamaño de los cristales de HMX |
| 2 | Influencia del cambio del solvente de Cristalización en el tamaño de los cristales de HMX |
| 3 | Influencia de la variación de la temperatura del solvente de recristalización, el tamaño de los cristales de HMX |

TABLA 8

En las tablas 9, 10 y 11, se muestra un resumen de los ensayos realizados a nivel de laboratorio.

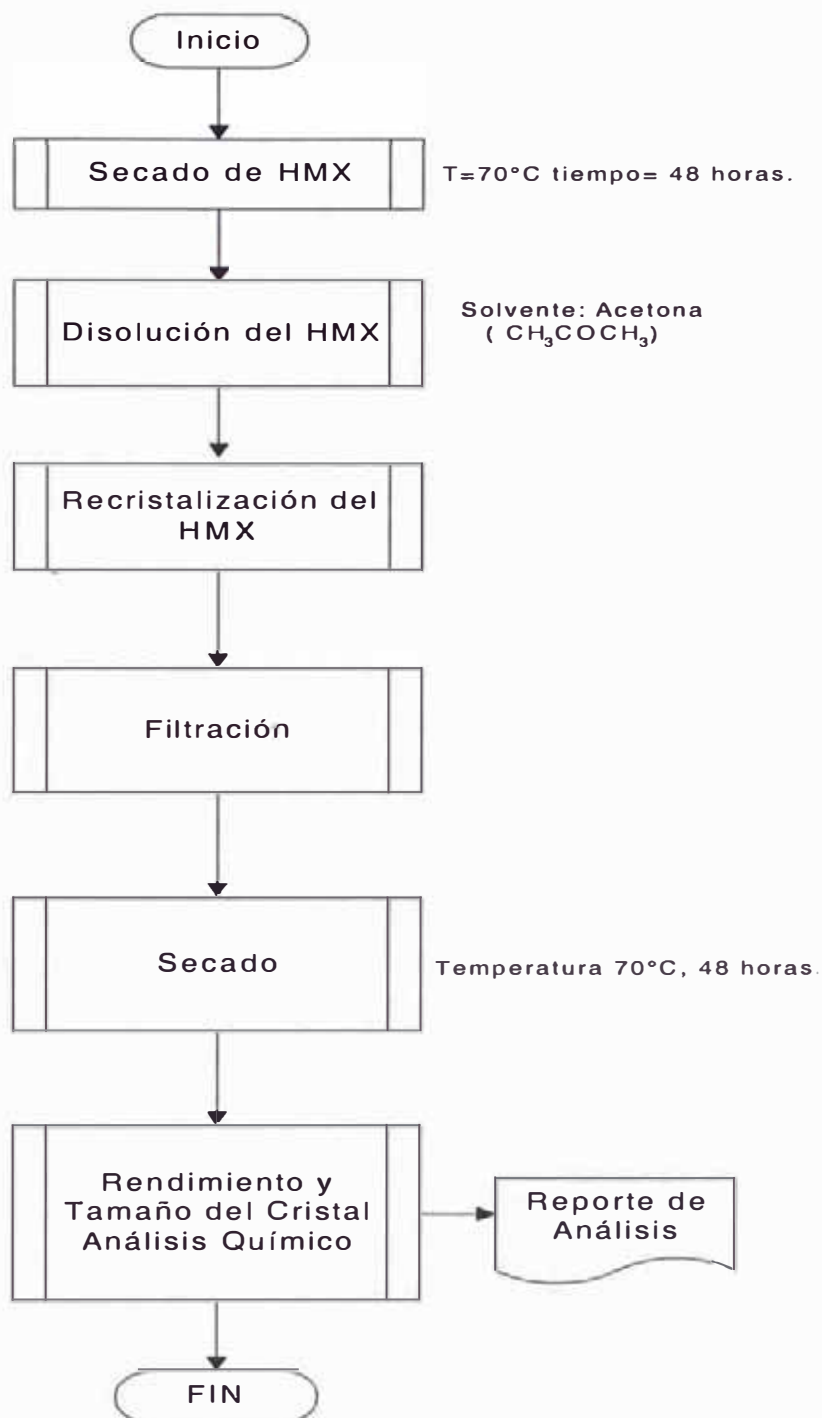
RECRISTALIZACION DE HMX

FIG.11

INFLUENCIA DE LA VARIACION DE FLUJO DEL SOLVENTE DE RECRISTALIZACION EN EL TAMAÑO DE LOS CRISTALES DE HMX

| | VARIABLES | PRUEBA | | |
|-------------------------------|--|------------------|------------------|------------------|
| | | N°1 | N°2 | N°3 |
| DISOLUCION DE HMX | Peso inicial de HMX | 20g | 20g | 20g |
| | Volumen de CH ₃ COCH ₃ | 1500 mL | 1500 mL | 1500 mL |
| | Velocidad de Agitación | 60 rpm | 60 rpm | 60 rpm |
| | Tiempo de disolución | 10 minutos | 10 minutos | 10 minutos |
| | Temperatura al final de la disolución | 37 °C | 37 °C | 37 °C |
| CONDICIONES DEL SOLVENTE | Solvente cristalizante | Agua desionizada | Agua desionizada | Agua desionizada |
| | Volumen de Agua | 1500 mL | 1500 mL | 1500 mL |
| | Temperatura de Solvente Cristalizante | 20°C | 20 °C | 20 °C |
| | Flujo del solvente cristalizante | 50 mL / min | 200 mL/min | 500 mL/min |
| CONDICIONES DE CRISTALIZACION | Velocidad de Agitación del sistema de Cristalización. | 120 rpm | 120 rpm | 120 rpm |
| | Temperatura de Inicio de Cristalización | 18 °C | 18 °C | 18 °C |
| | Tiempo de Reposo | 20 minutos | 20 minutos | 20 minutos |
| | Agua de Lavado | 20 mL | 20 mL | 20 mL |
| SECADO | Tiempo de Secado (En estufa de agua a 80°C) | 48 horas. | 48 horas. | 48 horas. |
| RESULTADOS | Peso Final | 19,0 g | 19,0 g | 19,0 g |
| | Rendimiento | 95% | 95% | 95% |
| | Tamaño de los cristales obtenidos. (Medido en un equipo Fischer) | 39,7 um | 19,0 um | 3,3 um |

TABLA 9

**INFLUENCIA DEL CAMBIO DEL SOLVENTE DE CRISTALIZACION EN EL
TAMAÑO DE LOS CRISTALES DE HMX**

| | VARIABLES | PRUEBA | |
|--|---|------------------|---|
| | | N°4 | N°5 |
| DISOLUCION DE HMX | Peso inicial de HMX | 20g | 20g |
| | Volumen de CH ₃ COCH ₃ | 1500 mL | 1500 mL |
| | Velocidad de agitación | 60 APM | 60 APM |
| | Tiempo de disolución | 10 minutos | 10 minutos |
| | Temperatura al final de la disolución | 37 °C | 37 °C |
| CONDICIONES DEL SOLVENTE CRISTALIZANTE | Solvente de cristalización | Agua desionizada | Etanol (CH ₃ CH ₂ OH) |
| | Temperatura de solvente de cristalización | 20°C | 20 °C |
| | Volumen del solvente de cristalización | 1500 mL | 1500 mL |
| | Flujo del solvente de cristalización. | 100 mL/ min. | 100 mL/min. |
| CONDICIONES DE CRISTALIZACION | Velocidad de Agitación del sistema de Cristalización. | 120 APM | 120 APM |
| | Temperatura de Inicio de Cristalización | 18 °C | 18 °C |
| | Tiempo de Reposo | 20 minutos | 20 minutos |
| | Agua de Lavado | 20 mL | 20 mL |
| SECADO | Tiempo de Secado (En estufa de agua a 80 °C) | 48 horas. | 48 horas. |
| RESULTADOS | Peso Final | 19,0 g | 18,0 g |
| | Rendimiento | 95% | 90% |
| | Tamaño de los cristales Obtenidos (Medido en un equipo Fischer) | 23,3 um | 18,5 um |

TABLA 10

INFLUENCIA DE LA VARIACION DE LA TEMPERATURA DEL SOLVENTE DE CRISTALIZACION EN EL TAMAÑO DE LOS CRISTALES DE HMX

| | VARIABLES | PRUEBA | |
|--|--|------------------------------------|------------------------------------|
| | | N°6 | N°7 |
| DISOLUCION DE HMX | Peso inicial de HMX | 20,00g | 20,00g |
| | Volumen de CH ₃ COCH ₃ | 1500 mL | 1500 mL |
| | Velocidad de Agitación | 60 APM | 60 APM |
| | Tiempo de disolución | 10 minutos | 10 minutos |
| | Temperatura al final de la disolución | 37 °C | 37 °C |
| CONDICIONES DEL SOLVENTE CRISTALIZANTE | Solvente de cristalización | CH ₃ CH ₂ OH | CH ₃ CH ₂ OH |
| | Temperatura de Solvente Cristalización | 20°C | 40°C |
| | Volumen del solvente de cristalización. | 1500 mL | 1500 mL |
| | Flujo del solvente de cristalización | 200 mL/ min. | 200 mL/min. |
| CONDICIONES DE CRISTALIZACION | Velocidad de Agitación del sistema de Cristalización. | 120 APM | 120 APM |
| | Temperatura de Inicio de Cristalización | 18 °C | 25 °C |
| | Tiempo de Reposo | 20 minutos | 20 minutos |
| | Agua de Lavado | 20 mL | 20 mL |
| SECADO | Tiempo de Secado (En estufa de agua a 80°C) | 48 horas. | 48 horas. |
| RESULTADOS | Peso Final | 18,0 g | 19,0 g |
| | Rendimiento | 88 % | 85% |
| | Tamaño de los cristales Obtenidos (Medido en un equipo Fisher) | 20,3 um | 26,5 um |

TABLA 11

- **Resultados de la pruebas de recristalización**

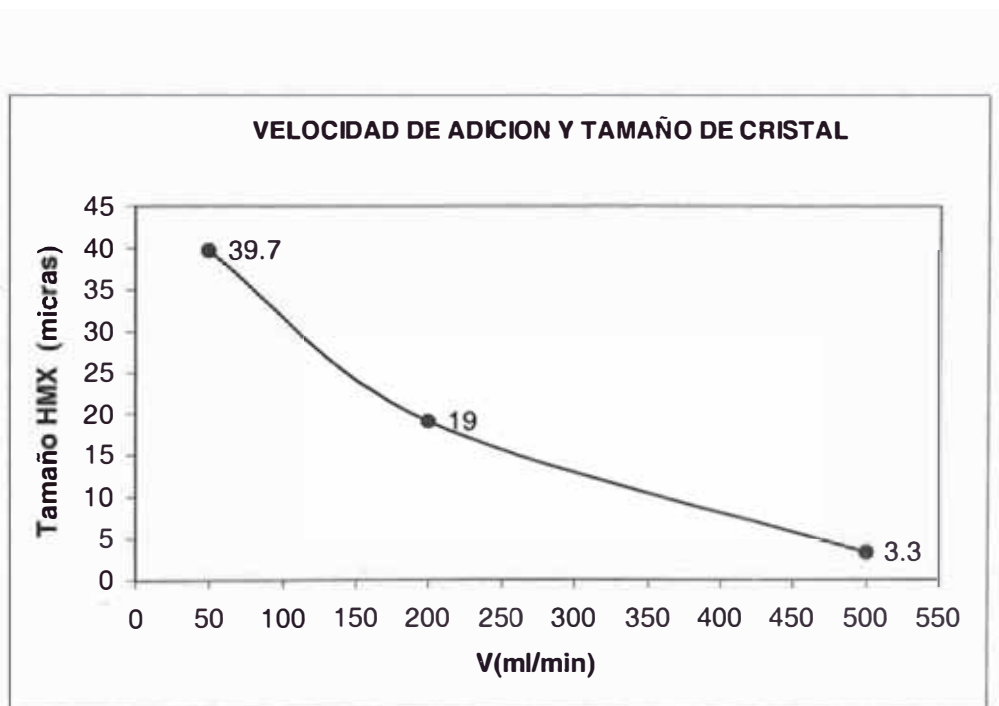
Tamaño de cristal

En base a los resultados de las pruebas realizadas, se determino que la concentración optima de HMX en acetona es 13,0 g/L .Que es la concentración de partida el estudio de las variables de recristalización.

El tamaño de los cristales de HMX obtenidos según condiciones que se detallan en la Tabla 9 dependen de la velocidad de adición del solvente de cristalización.

Tal como se puede apreciar en la fig. 12, a mayor velocidad de adición del solvente de cristalización, disminuye el tamaño del cristal.

La velocidad optima de adición del solvente de cristalización para obtener el tamaño de cristales adecuados se encuentra en el rango de 200 mL/min a 250 mL/min.

**FIG. 12**

- **Pureza**

El espectro UV-VIS tomado antes y después de la recristalización muestra un incremento en la magnitud de absorbancia, lo cual significa una mayor pureza en el producto.

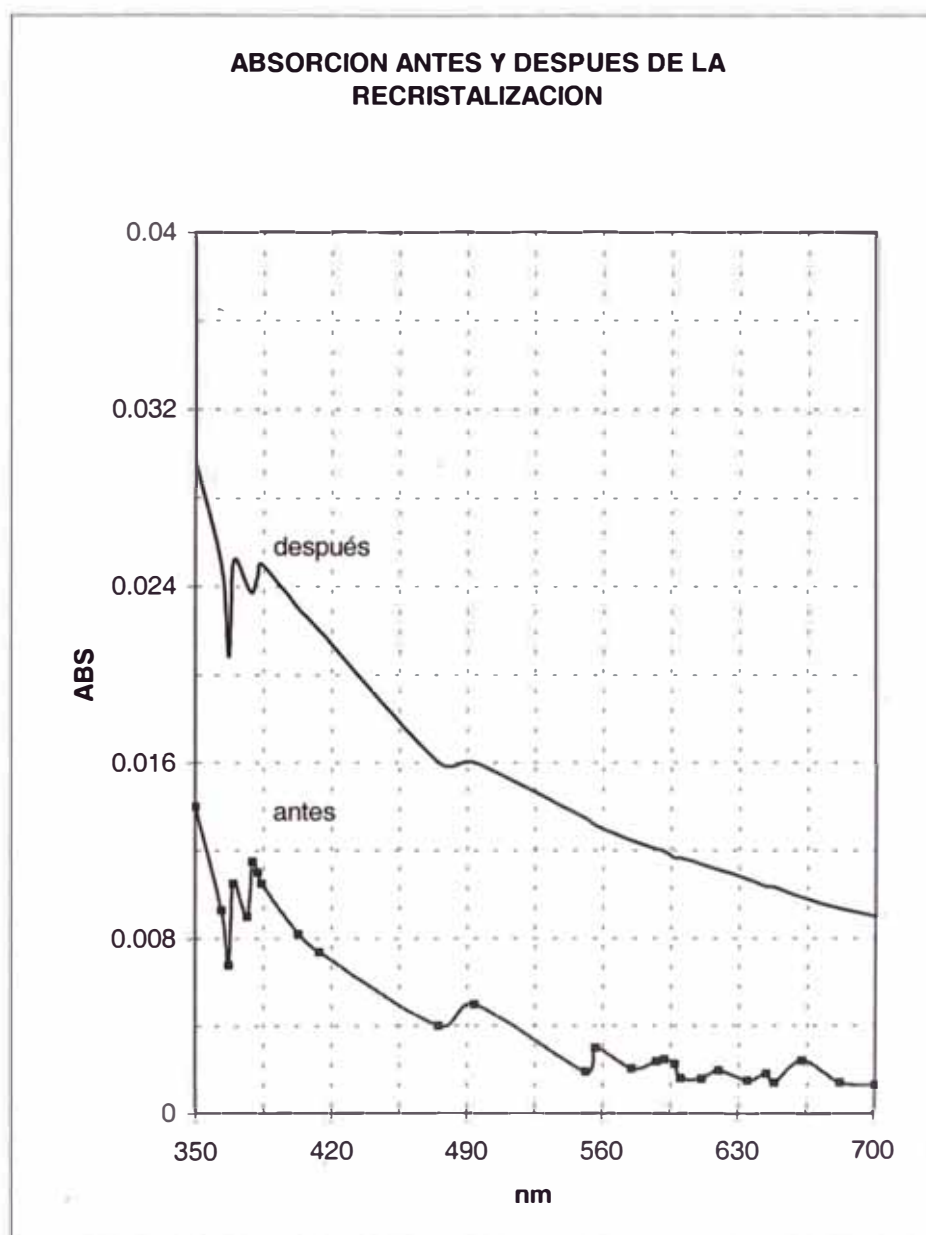


FIG.13

Cambio de forma cristalina

Luego de la síntesis, el HMX cristaliza en la forma α , después de la recristalización cambia la forma cristalina hacia β según como se demuestra en el difractograma de Rx de la fig.10.

En resumen, el HMX debe ser completamente disuelto en acetona a 30 °C con una concentración inicial de 13 g/L. El flujo óptimo del solvente de cristalización (agua desionizada) es de 200 mL/min. a 250 mL/min., condiciones bajo las cuales el tamaño promedio de los cristales es de 19 micras.

CAPITULO IV

APLICACIÓN DEL HMX

IV.1 Aplicación industrial en explosivos

El HMX sintetizado en el laboratorio químico forma parte de la mezcla explosiva que se do a uniformemente en la parte interna de la manguera detonante.

Esta manguera está fabricada de un material termoplástico, flexible y de gran resistencia mecánica.

La manguera detonante al ser activada conduce una onda de choque cuya presión y temperatura son suficientes para iniciar un detonador.

La onda de choque viaja a través de la parte interna de la manguera a una velocidad de 2000 m/s sin producir otro efecto en sus alrededores.



FIG. 14

Luego de la recristalización del HMX este fue utilizado en la preparación de la manguera detonante y sometida a las pruebas de control de calidad mencionadas en la Tabla 12 , encontrándose que cumplen con las pruebas de evaluación del producto.

PRUEBAS DE CONTROL DE CALIDAD REALIZADAS A LA MANGUERA DETONANTE QUE CONTIENE EL HMX OBTENIDO

| EVALUACION DE LA MANGUERA DETONANTE | RESULTADOS |
|--|--|
| PRUEBA AL IMPACTO | <ul style="list-style-type: none"> • Un peso de 25 kg. caído desde una altura de 2 m no inicia la masa explosiva. |
| PRUEBA A LA LLAMA | <ul style="list-style-type: none"> • El fuego directo no propaga la onda de choque. • La manguera se quema hasta carbonizarse sin detonar. |
| PRUEBA DE SENSIBILIDAD | <ul style="list-style-type: none"> • Es iniciado por una carga convenientemente dispuesta. |
| PRUEBA DE SIMPATIA | <ul style="list-style-type: none"> • La manguera no es iniciado por otra manguera. |
| PRUEBA DE TRACCION | <ul style="list-style-type: none"> • La manguera resiste una Fuerza de 10 kg. a 15 kg. |
| PRUEBA DE VELOCIDAD DE ONDA | <ul style="list-style-type: none"> • La onda de choque dentro de la manguera alcanza velocidades de 2000 m/s. |

TABLA 12

CAPITULO V

DISCUSION DE RESULTADOS

Los resultados indican que es posible obtener HMX mediante el control de la temperatura de la reacción, acidez durante la nitración y con la adición de paraformaldehído para incrementar el rendimiento de HMX.

El paraformaldehído permite una mayor eficiencia en la transformación de la molécula de hexamina en HMX por acción como un agente acomplejante a través de sus propiedades electrofílicas hacia los átomos de nitrógeno de la molécula de hexamina.

El producto sintetizado cristaliza en la forma polimorfa conocida como α el cual para uso explosivo es muy inestable, por lo que se requiere su recristalización en acetona para transformarlo a la forma β . Es importante controlar los flujos de adición del solvente de cristalización para obtener el tamaño de cristal apropiado.

El tamaño y la uniformidad de los cristales obtenidos definen su utilización en la manguera detonante dado que si estos cristales son muy grandes (mayores a 20 micras), estaríamos enfrentado un problema de desprendimiento de la masa explosiva atentando contra la seguridad y calidad del producto final.

CONCLUSIONES

Se ha logrado producir HMX a nivel de laboratorio mediante el control de la temperatura, relaciones molares entre los reactivos y por adición de una especie con propiedades electrofílicas como el paraformaldehído. Obteniéndose un producto final con un rendimiento del 86,4% con respecto al teórico.

La caracterización espectroscópica revela que el producto recristalizado corresponde a la forma β .

Paralelamente se concluye que los cristales de tamaño óptimo para el proceso de interés se obtienen bajo las siguientes condiciones:

Concentración inicial de HMX en acetona: 13g/L

Velocidad de adición del solvente de cristalización: 200 mL/ min. a 300 mL /min.

La temperatura de inicio de recristalización no debe ser mayor de 18°C.

El cambio de solvente de cristalización de agua a etanol nos conduce a obtener cristales mayores de 20 micras.

El tamaño de los cristales para la preparación de la mezcla explosiva debe ser en promedio 19 micras.

BIBLIOGRAFIA

1. DU PONT DO BRASIL S; INDUSTRIAS QUIMICAS; Manual para uso de Explosivos. Sao Paulo Brasil, 2002.
2. INSTITUTO TECNOLOGICO GEOMINERO DE ESPAÑA, “Manual de Perforaciones y Voladuras de Rocas” 1994.
3. E. BACHMANN AND JOHN C. SHEEMAN, “A New Method of Preparing the High Explosive RDX”. Chemistry Laboratory of the University of Michigan.
4. SAM. B. WRIGHT AND ALBERT D. EVANS;. “Crystallization of fine HMX”, Eastman`Kodak Co Jan. 10.1967.
5. PAUL L. LEE AND. GLENN E SIMS, “Fine grained of HMX”, Eastman Kodak 1962.
6. ALBERTO M. SOLDATE AND RICHARD M. NOYES. CALIFORNIA INSTITUD TECHNOL. PASADENA.X-ray diffraction patterns For the identification of crystalline constituents of explosives.
7. EASTMAN KODAK CO “Crystallization of cyclotetramethylenetetramina” Dec. 23 1966.
8. PICARD JEAN, “Mechanism of formation of HMX”, Picatinny Arsenal, Ind. Chim. Belg. 1967,32.
9. COON C. L GUIMONT J. M, “HMX and RDX synthesis” Stanford Res. Inst. Menlo Park, California. U.S.N.T.I.S. AD/A Rep.1974.
10. TAKAIRA, KAZUO, OKAZAKI, KAZUMASA, “1,3,5,7,- Tetranitro-1,3,5,7- tetraazacyclooctane”., Chem Lab Natl Def Acxad. Yokosuca, Japan., 1975.