



98
E

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE QUIMICA

**PROCESOS DE OBTENCION Y DERIVADOS
DE LA NITROGLICERINA**

TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A:

VERONICA LUCIA RAMIREZ PEÑA

MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1994



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Dedico este trabajo a:

ANTELMO RAMIREZ ARREORTUA

Por su espíritu de lucha su perseverancia
y amor que dejo en mí.

También quiero hacer mencion de mis
hermanos, Felipe, Rocio y Alfredo que
siempre estan conmigo.

A mi asesor M.C. Jaime Medina Oropeza
por su inegable interes.



COLEGIO PROFESIONALES
FAC. DE QUÍMICA

Jurado asignado según el tema:

- Presidente : JOSE MARIA GARCIA SAIZ**
- Vocal : MAURO CRUZ MORALES**
- Secretario : JAIME MEDINA OROPEZA**
- 1er. Suplente : FERNANDO LEON CEDEÑO**
- 2do. Suplente : JOSE GUSTAVO AVILA ZARRAGA**

Sitio donde se desarrolló el tema:

Bibliotecas de la Facultad de Química, Central, Facultad de Ingeniería,
Hemeroteca de la Facultad de Química, Dirección General de Minas y
Combustibles de la Armada de México.

Asesor:

M. en C. Jaime Medina Oropeza

JMO

Sustentante:

Verónica Lucía Ramírez Peña

Luiz

CONTENIDO

RESUMEN

INTRODUCCION

1 GENERALIDADES

- 1.1 Bosquejo histórico.
- 1.2 Descripción.
- 1.3 Propiedades físicas.
- 1.4 Propiedades químicas.
- 1.5 Combustión y explosión.

2 OBTENCION DE LA NITROGLICERINA

- 2.1 Nitración.
- 2.2 Sustrato alifático.
- 2.3 Procesos industriales.
 - 2.3.1 Nitración.

- 2.3.2 Separación.
- 2.3.3 Lavado.
- 2.3.4 Filtración.
- 2.3.5 Proceso continuo.
- 2.3.6 Proceso discontinuo.
- 2.4 Acidos residuales.
- 2.5 Análisis.
 - 2.5.1 Análisis de pólvoras.
 - 2.5.2 Análisis de dinamitas.

3 USOS Y DERIVADOS DE LA NITROGLICERINA

- 3.1 Pólvoras.
 - 3.1.1 Pólvoras con alto contenido de explosivo.
 - 3.1.2 Pólvoras con contenido medio de nitroglicerina.
 - 3.1.3 Pólvoras con bajo contenido de nitroglicerina.
- 3.2 Dinamitas.
 - 3.2.1 Dinamitas ordinarias.
 - 3.2.2 Dinamitas de base combustible.
 - 3.2.3 Dinamitas especiales.

3.2.4 Dinamitas gelatina.

3.2.5 Nitrogelatinas.

3.2.6 Dinamitas de seguridad o explosivos de seguridad.

3.2.7 Explosivos industriales.

3.3 Tractos de guerra.

3.4 Seguridad y manejo de la nitroglicerina.

3.5 Usos de la nitroglicerina.

3.6 Destrucción de pólvoras, explosivos y nitroglicerina.

3.7 Ventajas e inconvenientes de la nitroglicerina.

4 DISCUSION.

5 CONCLUSIONES.

BIBLIOGRAFIA.

RESUMEN

Se presenta un bosquejo histórico de la nitroglicerina y se resumen sus propiedades físicas y químicas con énfasis en su combustión y explosión (cap. 1).

En el capítulo 2 se estudia su obtención, las etapas distintivas de los procesos industriales, las características y manejo de los ácidos empleados comúnmente, así como el análisis de pólvoras y dinamitas, productos principales derivados de la aplicación y demanda a la fecha de numerosas formulaciones para usos específicos (cap. 3).

En el capítulo 4 se exponen a manera de discusión las observaciones consideradas como relevantes derivadas del análisis de la información previa presentada y finalmente las conclusiones obtenidas (cap. 5), así como la bibliografía consultada para la realización de este trabajo.

INTRODUCCION

La nitroglicerina es un compuesto nitrado de tipo alifático cuyo uso mayoritario es como explosivo.

A pesar de haberse sintetizado desde 1846-1847, empieza a ser de interés 18 años después y a la fecha es relativamente poco conocida. La información respecto a la misma, en aspectos tales como obtención, manejo y algunas de sus propiedades es escasa, poco difundida y dispersa.

El trabajo a desarrollar contempla la elaboración de una monografía actualizada de la nitroglicerina. Se llevará a cabo la recopilación de información respecto a: glicerina, ácido nítrico, ácido sulfúrico, mezcla sulfonítrica, propiedades física y químicas de la nitroglicerina. Otro de los objetivos es conocer como se lleva a cabo la nitración de la glicerina dentro de los procesos industriales.

También se visualizarán los productos de la nitroglicerina en combinación con otros materiales y sus análisis, así como el manejo y uso de ésta y sus derivados.

CAPITULO 1

GENERALIDADES

1.1 Bosquejo histórico.

El conocimiento de los explosivos comienza con el empleo de mezclas de salitre, carbón, resina, cera mineral, arenas petrolíferas y azufre; la mezcla usada durante muchos años fue la de salitre, carbón y azufre.

Por el año 1830 se empiezan a realizar estudios de la fijación directa del ácido nítrico en la molécula de algunos compuestos. En los años de 1846 - 47, Sobrero preparó la nitroglicerina (Ngl), este descubrimiento dió fin a la década de la pólvora negra e impulsó extraordinariamente la potencia de los explosivos, dando pie con ello a que varios científicos estudiaran a fondo sus propiedades y descubrieran una gama de explosivos: por ejemplo, en el año de 1969 se conmemoró el centenario de una gran hazaña científica, la cual fue de gran importancia: Nobel introduce la nitroglicerina lo cual contribuyó al uso de un poderoso explosivo útil para la minería e ingeniería, descubriendo la forma en que la nitroglicerina se absorbe en material inerte (1), además encontró otros explosivos y pólvoras, por ejemplo la gelatina explosiva y la primera pólvora llamada Balistita (contiene: nitroglicerina 50%, nitrocelulosa 50%, esta pólvora se encuentra exenta de disolvente su uso se reduce a obuses es demasiado erosiva).

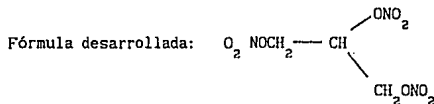
A su vez otros científicos como Abel y Dewar descubren la más potente de las pólvoras: la Cordita (contiene: nitroglicerina, nitrocelulosa, vaselina o jalea natural, utilizándose como propulsor). El científico alemán Thiemer descubrió la pólvora gelatinizada en seco, etc. Con estos logros se tuvo un manejo menos peligroso y un uso más apropiado de la nitroglicerina, ante las múltiples exigencias aplicativas y el progreso de las ciencias y de la tecnología. (2,3,4,5).

1.2 Descripción

Nombres: nitroglicerina, trinitrato de glicerilo, nitrogliceral, trinitroglicerol, trinitrina.

Productos farmaceuticos que contiene nitroglicerina en su formulación: glonoina, angiolingual, anginina, angorina, cordamist, gilucor "nitro", cordal-klavi, mloglicerina, nitrobid, nitroglin, nitrolingual, nitromel, nitrong, nitrorectal, nisconitrinas.

Fórmula condensada: $C_3 H_5 N_3 O_9$



Peso molecular: 227.09

Análisis elemental:

C :	15.87%
H :	2.22%
N :	18.50%
O :	63.41%

La nitroglicerina es un líquido de consistencia oleosa; la obtenida

industrialmente tiene una coloración que varía entre amarillo y pardo claro, dependiendo de la pureza de los reactivos.

Si la nitroglicerina no tiene una buena estabilidad (sin restos de ácidos) el compuesto se descompone más fácilmente durante su almacenamiento, tomando como primer indicio una coloración verde, más tarde se vuelve de color pardo sucio y pasados algunos meses es una mezcla gelatinosa que no se puede regenerar.

La nitroglicerina almacenada a temperaturas inferiores a 10°C se congela y se convierte en una masa dura (con densidad de 1.74 g/ml) al solidificarse cristaliza en forma de agujas prismáticas. La temperatura de solidificación varía según la muestra. La sensibilidad de la nitroglicerina es mayor en estado sólido que en estado líquido. La solubilidad es otra propiedad importante y por medio de ella se puede saber que tipo de glicerina se usó en la nitración, la presencia o adición de nitropoliglicerinas o similares. La nitroglicerina no se debe de calentar a temperaturas elevadas ya que es muy volátil. La nitroglicerina es estable a temperaturas ordinarias, en la oscuridad y encontrándose pura y seca. Se ha observado que la nitroglicerina presenta dos formas alotrópicas; la forma lábil (p.f. 2.8°C) y la forma estable (p.f. 13.5°C). (2,4,6).

1.3 Propiedades físicas (2,3,5,6,7,8).

Apariencia: líquido viscoso de sabor dulce y quemante, provoca dolor de cabeza al probarlo.

Densidad (g/ml):	$d_{1.5}^{25}$	$d_{1.5}^{15}$	d_4^{25}	$d_4^{15.6}$	d_4^{15}	d_4^4
	1.596	1.599	1.592	1.600	1.601	1.614

Calor específico (cal/g $^{\circ}\text{C}$).	0.4298	(95 - 98 $^{\circ}\text{C}$)
---	--------	-------------------------------

Temperatura crítica (°C).	45-50	
Calor latente de fusión (cal/g °C)	33.54	(sólido)
Rotación magnética	5407.0	
Calor de formación (cal/g mol)	+ 14.7	
Punto de fusión (°C)	2.1 - 2.8	(alótropo lábil)
	13.5	(alótropo estable, cristales rómbicos)
Punto de ebullición (°C)	2mmHg: 125	
	50mmHg: 180	

(emplea a descomponerse a 50 - 60 °C, es apreciablemente volátil a 100°C, desprende vapores nitrosos amarillentos a 135 °C, se descompone violentamente a 145 °C y explota a 218 °C).

Indice de refracción	η_D^{20}	1.474
	η_D^{15}	1.473
Presión de vapor (mm Hg)	0.0015	(a 20 °C)
	0.060	(a 60 °C)
	0.31	(a 93 °C)
Volatilidad (mg/cm)	0.11	(a 60 °C)
Calor de combustión (cal/g)	1622	

Solubilidad:

Miscibilidad total en: acetona, éter etílico, ácido acético
glacial, benceno, nitrobenzono, cloro-
formo, acetato de etilo, piridina, di-
bromuro de etileno (1,2, dibromo etano),
dicloruro de etileno (1,2 dicloroetano).

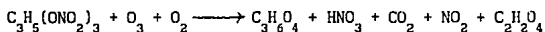
Poco soluble en: metanol, etanol, alcoholes propílico,
isopropílico, amílico y ácido sulfúrico.

Insoluble en:	glicerina, disulfuro de carbono y agua (0.2% a 20°C).	
Disuelve a:	nitratos alifáticos y compuestos nitroaromáticos.	
No disuelve a:	nitratos inorgánicos.	
Viscosidad (cP=mPa.s)	36	(a 20°C)

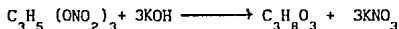
1.4 Propiedades químicas.

Según Berthelot la sola presencia de humedad e indicios de ácido libre o la luz solar provocan la descomposición de la nitroglicerina.

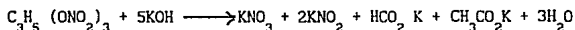
Berckerhinn adicionó ozono y oxígeno a la nitroglicerina obteniendo ácido glicérico y ácido nítrico. Conforme avanza la reacción se aprecia un desprendimiento de CO₂ y NO₂, observándose además una gran cantidad de ácido oxálico y sales de amonio.



Railtón supuso que la nitroglicerina era saponificada por la potasa cáustica obteniéndose la glicerina y nitrato potásico. Esto sólo se probó cualitativamente.



A la fecha se piensa que no se libera glicerina lo que ocurre es que la nitroglicerina es oxidada por el ácido nítrico formando nitrato y nitrito potásicos según la siguiente reacción:



La descomposición fotoquímica de la nitroglicerina puede seguirse por la liberación de yodo a partir de una solución de yoduro de potasio expresando su valor por la ecuación:

$$\log (dw/dt) = \log [d(I/dt)] = 0.00783t + 2.5$$

donde w es la velocidad de la reacción del yodo liberado y t es el tiempo en minutos (9). Bloxman encontró que las soluciones alcalinas de sulfhidrato potásico, las soluciones acuosas de sulfuro potásico, sulfuro de amonio y sulfuro cálcico son todas capaces de convertir la nitroglicerina en glicerina (10).

La inestabilidad química puede ir acompañada de reacciones de descomposición susceptibles de encadenarse y llegar hasta la inflamación espontánea y a la explosión.

Para aumentar su estabilidad química se han propuesto sustancias que neutralicen la acción de los ácidos ya que en la nitroglicerina la autodescomposición comienza después de la aparición de una reacción ácida.

Los estudios basados en la descomposición térmica de una mezcla de nitroglicerina-nitroglicol con sales inorgánicas fueron realizados por una combinación de termogravimetría y D.T.A. La descomposición de la mezcla de nitroglicerina-nitroglicol fue más rápida en películas gruesas que en delgadas; se acelera adicionando las sales en el siguiente orden: NaCl, CaCO_3 , KNO_3 , NaNO_2 y NH_4Cl , y por carbón de bituminoso pulverizado (11).

La velocidad de descomposición de la nitroglicerina fue estudiada por Robertson, quien confirma que casi todo el nitrógeno se desprende formando peróxido de nitrógeno. (2, 4, 5, 6, 12, 13).

1.5 Combustión y explosión.

La ignición da lugar a un estallido aunque haya variantes de acuerdo con la forma en que ésta se lleve a cabo, dependiendo además del tipo de

experimento, el tipo de calentamiento y de antemano de lo que se quiera obtener. Una explosión química se inicia con una aportación de energía pequeña, se propaga espontáneamente dando como resultado productos finales, en su mayoría en fase gaseosa.

El tiempo de explosión determina como se distribuye la acción de la misma, siendo para unos compuestos más lenta y para otros más rápida. La sensibilidad de la nitroglicerina al impacto se asocia a la relación tiempo presión dando la relación del momento del impacto y del retraso del tiempo de la deflagración resultante utilizando desensibilizadores, llegándose a la conclusión que el aumento del por ciento en peso del desensibilizador hace que sea más lento el impacto y el tiempo de deflagración aumente, (14).

El comienzo de la explosión de la nitroglicerina por impacto y el efecto de goteo establece que la detonación puede ocurrir si el explosivo es expuesto a una onda comparable con una onda estable de choque, (15). Los estudios realizados sobre la velocidad de detonación de la nitroglicerina mostraron que la velocidad de detonación de un explosivo en cualquier estado dependiera: del tipo de detonador, del diámetro, de la liberación de la descarga, del tipo de explosivo en relación con el largo de la zona de reacción, así también como de la densidad de carga, la cual es fuertemente influenciada por la presencia de burbujas de aire, (16). Para que en una explosión la fuerza de detonación sea mayor, se pueden hacer experimentos considerando las siguientes características:

- 1 Densidad de concentración de carga kg/lt
- 2 Energía o capacidad de trabajo kcal/kg
- 3 Velocidad de detonación m/seg

Todo explosivo debe presentar dos cualidades en el momento de la explosión:

1° Formación de gases que se expanden como consecuencia de su calor de combustión.

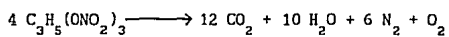
2° Deberán tener un tiempo de explosión.

La explosión es un fenómeno de la combustión.

"La combustión como toda reacción química capaz de desprender calor, puede o no ser percibida por nuestro sentido" (1). La combustión producida por el contacto de un cuerpo candente con la nitroglicerina provoca que ésta arda y no estalle hasta que su misma combustión eleve su temperatura lo necesario y así produzca la explosión; dependiendo de las cantidades de nitroglicerina que se utilicen se llevará a cabo la explosión. Un ensayo que presenta como se lleva a cabo la combustión de la nitroglicerina se basa en considerar tres diámetros críticos: d-1 es el diámetro más bajo posible para una combustión normal, d-2 es el diámetro encima del cual ocurre la turbulencia y que causa extinción debido a la creciente pérdida de calor, d-3 diámetro arriba del cual la combustión es posible otra vez debido a una disminución en la superficie de la emisión de calor; llegándose a la conclusión de que la velocidad de combustión fue de 0.14 cm/seg con un diámetro de 0.5mm, (17).

Para evaluar la transmisión de gases por la detonación del explosivo: se deposita nitroglicerina en un recipiente y éste en el fondo de un cilindro de acero de 1 m de largo y 23 mm de diámetro, el cual se llena con $2H_2 + O_2$ mezclado bajo presión. El cilindro fue encendido eléctricamente en la parte más alta, después que la llama recorrió 40 cm sucedió la detonación. Cuando la presión del gas era de 14 atmósferas, explotó (18). Las pólvoras y las dinamitas de la nitroglicerina se distinguen de los combustibles ordinarios porque su combustión se lleva a cabo dentro de la misma molécula.

Los productos de la explosión de la nitroglicerina son los de la combustión completa de dicha sustancia (2,6,19,20).

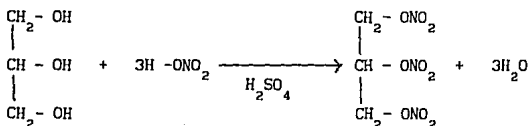


CAPITULO 2

OBTENCION DE LA NITROGLICERINA

2.1 Nitración.

La nitroglicerina, trinitrato de glicerilo o trinitrato de glicerina es el éster formado por la reacción de la glicerina con ácido nítrico en presencia de ácido sulfúrico:



La nitración también se verifica por la acción directa de los siguientes reactivos:

HNO_3 conc. de densidad 1.5 g/ml

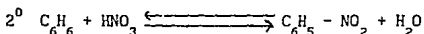
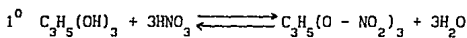
HNO_3 fumante con 6-12% de dióxido de nitrógeno

Mezcla sulfonítrica, la cual contiene H_2SO_4 fumante o concentrado.

Mezcla de HNO_3 con H_3PO_4 o $(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

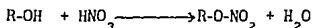
La elección del reactivo más adecuado depende de la naturaleza del compuesto a nitrar y del efecto que se pretenda conseguir.

La mezcla sulfonítrica es el agente de nitración más utilizado en la industria, influyendo en ello la relativa facilidad con que se puede regenerar. Existen dos reacciones típicas de nitración utilizando la mezcla sulfonítrica:

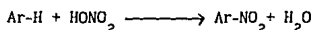


En ambos casos se trata de reacciones reversibles que alcanzan un equilibrio, cuyo desplazamiento a la derecha incrementa el rendimiento.

El grupo nitro muestra dos funciones químicas diferentes, la primera, sobre los alcoholes, es la de obtener el éster nítrico:

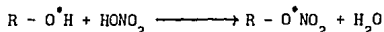


y la segunda es la de obtener un nitroderivado:

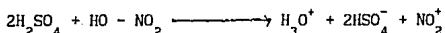


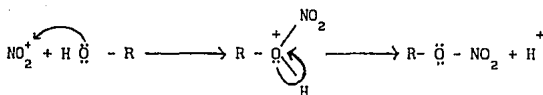
Un ejemplo típico de la primera es la obtención de la nitroglicerina; $\text{C}_3\text{H}_5(\text{ONO}_2)_3$.

La posición donde se inserta el ión nitronio es en el oxígeno, desplazando el hidrógeno del OH. Para determinar el mecanismo de la reacción en la obtención de la nitroglicerina se usa el método del indicador isotópico, el cual consiste en marcar el oxígeno del alcohol con O^{18} (O^*) y buscarlo en el agua luego de la reacción, si no se encuentra en ella el mecanismo implica pérdida del OH del HNO_3 y el protón del alcohol:



El agua se forma desde la reacción inicial en la mezcla sulfonítrica:



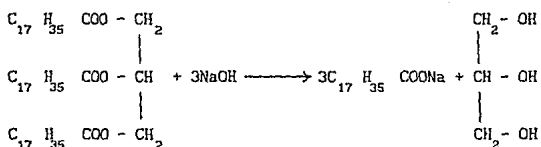


Bajo esta secuencia de pasos se nitrán los tres hidróxilos de la glicerina. El grado de la nitración depende de la potencia del explosivo; es importante conocer el grado de nitración porque permite determinar el grado de avance de la reacción para compuestos con diferentes grados de nitración. Existen varios métodos para determinar el grado de la nitración, uno de los más utilizados es el de Devarda, el cual se basa en la saponificación oxidante del éster nítrico. Los diagramas de triángulo del Coronel Sapojenikow y el triángulo de Pascal, consisten en hacer gráficas de tres coordenadas por medio de un triángulo que tiene en los vértices los porcentajes de cada compuesto. (2,3,6,10,21).

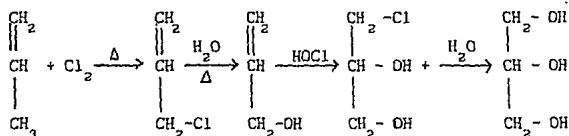
2.2 Sustrato alifático.

En el grupo nitro, los electrones que unen al nitrógeno con el oxígeno se desplazan hacia este último (efecto inductivo). La baja densidad electrónica del nitrógeno y su electronegatividad dan lugar a que la compense atrayendo a su órbita los electrones de otro enlace. Este carácter electroatrayente tiene importancia para los derivados nitrados que contienen hidrógenos en el carbón en posición alfa, los cuales tienen carácter ácido, siendo ésta una característica química de los explosivos. La función alcohol se deduce teóricamente al sustituir un átomo de hidrógeno en un hidrocarburo saturado por el radical OH. Una característica de los polialcoholes es su sabor dulce que se acentúa al aumentar el número de radicales OH.

El propano da lugar a la formación del 1,2,3-propano-triol ó glicerol, llamado más usualmente glicerina, siendo ésta un líquido incoloro, viscoso, de sabor dulce, inmiscible en agua, etc. La glicerina es un subproducto de la fabricación de los ácidos grasos o de sus sales (jabón) por ejemplo la saponificación de la triestearina (triestearato de glicerilo):



La glicerina también puede obtenerse por fermentación especial de azúcares con la adición de carbonato de sodio o sulfito de sodio (Na_2CO_3 o Na_2SO_3) que desvían la transformación del azúcar en el alcohol monovalente. Este procedimiento fue utilizado en Alemania durante las dos últimas guerras mundiales. A partir del propileno mediante cloración e hidrólisis regulada se obtiene una glicerina más pura:



En la esterificación doble de la glicerina con ácido nítrico se obtiene una mezcla de isómeros de la dinitroglicerina, alfa simétrica y beta asimétrica, cuyas propiedades son poco diferentes a las de la nitroglicerina.

El isomerismo que presenta la nitroglicerina fue estudiado basándose en los momentos dipolares en estado natural y en soluciones líquidas apolares (C_6H_6 , Hexano y CCl_4).

Una hipótesis presentada es que la nitroglicerina puede existir en formas cis y trans, y en un estado de transición. La conocida forma lábil en estado sólido es la forma cis; la forma estable es la trans, y en solución ambas formas pueden presentarse simultáneamente. En disolventes que contengan moléculas no polares la forma trans está presente casi exclusivamente.

Este concepto está en armonía con las medidas de viscosidad y otras observaciones del comportamiento de la nitroglicerina como un explosivo (22).

El dinitrato de la monoclorhidrina precursora de la glicerina (dinitroclorhidrina), adquiere importancia ya que se utiliza para reducir el punto de congelación de la nitroglicerina, mientras que el dinitrato de glicol o nitroglicol tiene como aplicación disminuir el punto de congelación de los explosivos de la nitroglicerina. El dinitrato de dietilenglicol ($NO_2O-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2O-NO_2$) se emplea en algunas ocasiones como sustituto parcial de la nitroglicerina en las pólvoras sin humo.

Por la acción de sustancias reductoras los explosivos constituidos por ésteres nítricos regeneran en mayor o menor proporción el compuesto alifático del que proceden. Poseen, además, la característica de que por acción prolongada de los álcalis cáusticos se desdoblan en los compuestos de que proceden; los ésteres nítricos por regla general son explosivos más potentes que los compuestos nitrados.

La glicerina usada para la fabricación de nitroglicerinas debe ser neutra y estar exenta de productos de desdoblamiento. Existen varios

grados de pureza de la glicerina empleada para la obtención de la nitroglicerina, por ejemplo:

- Glicerina de saponificación. Esta glicerina es relativamente pura, contiene de 85 a 90% de glicerina, es de color amarillo pardo oscuro, sabor dulce, pocas impurezas y un peso específico de 1.240 g/ml.
- Glicerina de destilación. Contiene cenizas e impurezas orgánicas, tiene olor desagradable al frotarla en la mano, color pardo oscuro y sabor astringente.
- Glicerina de sosa o jabón. Su pureza varía según su saponificación, debe contener por lo menos 80% de glicerina, el color varía de amarillo claro a pardo, tiene un peso específico mayor a las otras gliceras como producto crudo, el sabor es dulce y algunas veces salino.

Las distintas purezas se emplean según las exigencias del producto a obtener. Existen varios métodos para determinar la pureza de la glicerina empleada en la fabricación de la nitroglicerina (2):

Procedimiento de la acetina según Benedikt y Cantor.

Procedimiento de bicarbonato de Hehner .

Procedimiento de la mezcla sulfonítrica.

Cromatografía de gases.

La potencia de un explosivo se ha correlacionado al oxígeno presente en su molécula, comparándola con la cantidad estequiométricamente requerida en su descomposición por combustión del carbón y del hidrógeno a monóxido de carbono y agua respectivamente, tomando como base cien partes en peso del explosivo cuyo peso molecular es M. Este porcentaje en exceso que ya posee el explosivo se denomina "balance de oxígeno".

Así para un compuesto $C_a H_b N_c O_d$ el balance de oxígeno sera:

$$[d - a - (b / 2)] (16 / M) 100$$

Para la nitroglicerina $C_3H_5(NO_3)_3$ de peso molecular 227.09
el valor calculado es:

$$(9 - 3 - 5 / 2) (1600 / 227.09) = + 25$$

La fuerza y la potencia rompedora aumentan con el balance de oxígeno positivo. Para producir potentes explosivos de propiedades convenientes se han empleado mezclas de sustancias que tienen un balance de oxígeno positivo con compuestos de balance negativo. La adición de nitroglicerina al trinitrotolueno da un explosivo con mayor balance de oxígeno positivo. El balance de oxígeno teórico sólo permite predecir las propiedades de una mezcla en forma cualitativa porque:

La naturaleza de los enlaces de oxígeno (por ejemplo $-NO_3$, $-NO_2$, $O-O$, $-OR$, $-O-N=$, $-ClO_4$) y la estructura molecular determinan el rendimiento energético.

Las reacciones de combustión son mucho más complejas de lo que presupone el cálculo del balance de oxígeno.

Las propiedades físicas pueden alterarse durante el mezclado y almacenamiento (2,3,4,6,23).

2.3 Procesos industriales.

Esencialmente son dos; el continuo y el discontinuo (Blazzi y Schmid), ambos descritos con numerosas variables para mejorar los métodos. Estos procesos constan prácticamente de cuatro pasos: nitración, separación, lavado y filtración. Este último es muy poco usado en la obtención de la nitroglicerina, por razones de seguridad y debido a que la humedad e impurezas en suspensión son eliminadas en los pasos precursores, fig. 2.1.

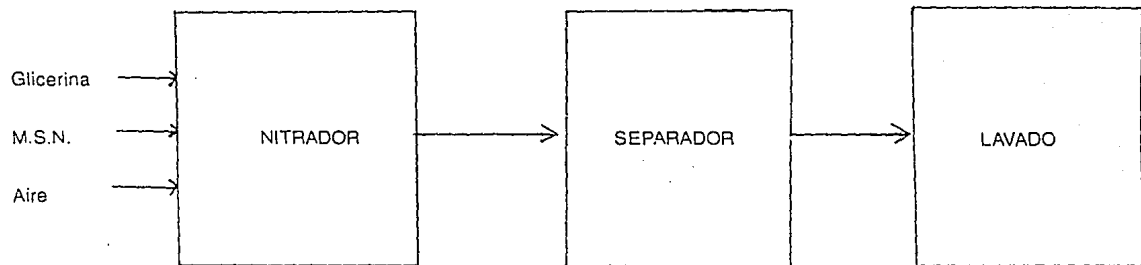


Fig. 2.1 Diagrama de bloques para la obtención de la nitroglicerina
(M.S.N. mezcla sulfonítrica)

Existe otro método de obtención de nitroglicerina llamado destilación al vacío. Con éste se obtiene una nitroglicerina pura, valorada por medio del espectro de Raman y el procedimiento es el siguiente: La glicerina destilada es doblemente nitrada con HNO_3 100% destilado y H_2SO_4 redistilado. Ya nitrada se lava con agua fría y luego con agua ligeramente amoniacada, así también como con H_2SO_4 al 45%, luego es secada al vacío sobre potasio sólido (24).

2.3.1 Nitración.

En la nitración de la glicerina el objetivo es formar la unión O-NO por medio de una mezcla de ácido sulfúrico y ácido nítrico.

Mowbray nitraba la glicerina en vasijas de gres, empleando un gran número de ellas con pequeñas cargas, además introdujo en la agitación aire comprimido en vez de agitadores mecánicos.

Boutmy y Tauches introdujeron un sistema de nitración que consiste en mezclar separadamente la glicerina con parte del ácido sulfúrico y ácido sulfoglicérico y en otro recipiente el ácido nítrico con el resto del ácido sulfúrico, todo esto va acompañado de un desprendimiento de calor, por lo tanto se deben dejar enfriar las dos mezclas, de modo que al reunir las el calor desprendido sea mínimo, (6).

Es importante hacer una consideración sobre los efectos de nitración y las condiciones de producción de la nitroglicerina, por ejemplo, un exceso en la proporción de glicerina causa una disminución de la producción y aumenta el proceso operativo, poniendo en peligro la oxidación y reducción durante el proceso de nitración, agotando el ácido y obteniéndose un rendimiento bajo, (25).

2.3.2 Separación.

La separación tiene como objetivo aislar el producto principal de los demás productos de reacción.

La separación de la nitroglicerina se ha efectuado vertiendo lentamente la carga nitrada en una gran tina llena de agua y en constante agitación.

Actualmente se emplea el siguiente método: cuando la carga nitrada se ha enfriado, todo el contenido del aparato se deja caer en un depósito de separación; la nitroglicerina poco a poco se va separando y fluye sobre la mezcla de ácidos.

Nathes y Rintoal (26), combinaron las dos operaciones de nitración y separación en un solo aparato, suprimiendo los grifos de gres que constituían un peligro constante, obteniéndose la separación de la nitroglicerina introduciendo ácidos ya usados por debajo del nivel de ésta, la cual se extrae por la parte superior. La operación se lleva a cabo luego de introducir los ácidos, manteniéndose a la temperatura adecuada, para luego inyectar la glicerina efectuándose la nitración de modo corriente. Completada la nitración la mezcla de reacción se deja reposar y se agrega la mezcla usada de ácidos para desalojar la nitroglicerina que se va separando, (6).

Se han ideado algunas modificaciones a fin de acelerar la separación, por ejemplo: Möller (27), recomienda la adición de una pequeña cantidad (0.52% del peso de la glicerina) de un hidrocarburo graso o de un ácido graso o mejor aun, de parafinas de punto de ebullición elevado que deben agregarse a los ácidos antes de la nitración.

Reese (28), atribuye la lentitud de la separación a pequeñas cantidades de sílice amorfo y añade fluoruro sódico a los ácidos (0.002% del peso de la glicerina).

Haddan (29), indica que la glicerina se separa rápidamente de los ácidos haciendo pasar una corriente eléctrica a través de la mezcla entre electrodos de platino, con lo que las burbujas de gas producidas por la electrólisis llevan la nitroglicerina que se halla suspendida, hacia la superficie.

2.3.3 Lavado.

Tiene como objetivo eliminar los restos de ácidos y demás impurezas remanentes. La nitroglicerina procedente de la separación pasa a una tina con agua a chorro delgado, en ella se hace pasar aire a presión manteniendo la temperatura constante. Después de lavar la nitroglicerina durante unos cuantos minutos se deja que se separen las capas y se extrae el agua usada, se introduce otra vez agua y se añade otra cantidad de nitroglicerina procedente del separador.

El primer lavado se efectúa con una solución de carbonato de sodio (2.5%) manteniendo la temperatura. El segundo lavado se realiza con una solución de carbonato de sodio diluido. El tercero y cuarto lavado se realizan con agua sola a la misma temperatura, estos últimos lavados no dejan en la nitroglicerina más del 0.01% de álcali, (6). Cuando la nitroglicerina es cuidadosamente lavada con agua, se descompone sin autoaceleración a velocidades altas y temperaturas bajas.

Esto es atribuido a la solución formada por la descomposición de productos gaseosos en el agua; con la formación de ácido nítrico y de la acción catalítica del ácido formado.

El ácido nítrico y especialmente el ácido sulfúrico catalizan la descomposición ya que éste es no volátil y particularmente más fuerte, (30).

2.3.4 Filtración.

La filtración tiene como objetivo eliminar humedad e impurezas en suspensión.

2.3.5 Proceso continuo (31).

El nitrador, el cual deberá estar casi lleno de ácidos, se alimenta ininterrumpidamente con pequeñas cargas de la sustancia reaccionante y tiene serpentines de enfriamiento helicoidales que permiten una velocidad de reacción alta para la absorción rápida de calor. El nitrador está dividido en dos cámaras y sometido a una fuerte agitación mecánica. En un nitrador Biazzí de 37.8 lt (10 gal) sólo están presentes en cualquier momento 11.4 a 34.1 kg (25 a 75 lb) de nitroglicerina. El rebosamiento del nitrador pasa al separador, el cual hace girar lentamente la capa emulsionada para romperla, al mismo tiempo que impide sobrecalentamiento local y puntos muertos.

El ácido residual sale por el fondo del separador y por la parte superior rebosa el aceite explosivo y pasa a la etapa de lavado. En la primera columna de lavado el aceite explosivo se trata con agua fría; el segundo y tercer lavado se efectúan con una solución de carbonato sódico para eliminar acidez y posteriormente se lava con agua fría para eliminar el carbonato residual.

Los tanques de lavado utilizan agitación mecánica de gran velocidad en lugar de aire comprimido. Los lavados se hacen en serie circulando las aguas de lavado en contracorriente.

En el procedimiento Biazzí la nitración se verifica con un mínimo de mezcla ácida que contiene un ligero exceso de SO_3 , utilizando agitadores de hélice, disposición que permite la rápida reacción con eficaz evacuación de calor.

El separador evita, por la lenta rotación, el calentamiento local y también acelera la separación (reunión rápida de partículas de aceite junto con las burbujas de aire adheridas).

El lavado estabiliza y dura pocos minutos, además tiene la ventaja de que los ácidos disueltos en la nitroglicerina son neutralizados directamente, (4,5).

A través del proceso continuo se puede obtener una alta estabilización de la nitroglicerina usando un sistema reductor de lavado circulante. En una moderna planta continua, con una producción de 2500 lb/h, su inclusión llevó a mejorar y operar con una buena eficiencia (32).

El aparato utilizado para la producción continua de la nitroglicerina sin peligro de detonación es un tanque de lavado provisto de una fuente de agua, en el cual se encuentra un separador con un orificio de salida del ácido residual y otro para la salida del éster nítrico, (33).

2.3.6 Proceso discontinuo.

En la nitración intermitente la glicerina se agrega lentamente, con agitación, a una mezcla fría de una parte de ácido nítrico y dos de ácido sulfúrico, a medida que la mezcla de ácidos se introduce por el fondo, la glicerina se hace llegar por la parte superior, la mezcla se mantiene en agitación mecánica o por aire comprimido.

En la separación, la mezcla del nitrador pasa al separador pues se forma una emulsión entre la nitroglicerina y el líquido acuoso, éste se descarga en la instalación de recuperación y la nitroglicerina pasa por gravedad a la base de la primera columna de lavado, donde se mezcla con agua fría y se emulsiona por medio de aire inyectado en la mezcla, esto obliga al material a subir hasta la parte superior de la columna y rebosar para penetrar al separador intermedio que descarga la nitroglicerina por

gravedad al fondo de la segunda columna lavadora, en ésta y en la tercera columna en lugar de agua se utiliza una solución de carbonato de sodio al 2.5%. En la cuarta columna se usa agua caliente y en la quinta agua fría.

La nitroglicerina procedente del separador contiguo a la primera columna se hace pasar por un saco filtrante de franela de cuatro capas. La nitroglicerina retenida por estos tanques se saca periódicamente y se vuelve a lavar.

En algunas fábricas se elimina parte del ácido nítrico antes del lavado alcalino por medio de agitación interna por aire comprimido.

Según Sobrero, vertiendo glicerina sin dejar de agitar sobre una mezcla enfriada mediante una mezcla frigorífica de dos volúmenes de ácido sulfúrico de 60°Be, y un volumen de ácido nítrico de 43°Be, la glicerina se disuelve sin reacción perceptible y al depositar esta masa en agua se separa un líquido oleoso y denso, (2,5,6).

El proceso de obtención de la nitroglicerina se basa en llevar a cabo la nitración de la glicerina y obtener el mayor rendimiento en esta reacción, lo cual se consigue desplazando el equilibrio y eliminando el agua principalmente.

El equipo utilizado se compone de tanques mezcladores con características propias que se denominan: nitrador, separador y columnas de lavado.

El proceso continuo presenta, respecto del discontinuo, las siguientes ventajas:

Mayor contacto entre las moléculas de los reactivos
(agitación extraordinariamente viva).

La operación dura menos tiempo.

Para igual producción el nitrador suele contener la quinta parte de nitroglicerina (además el explosivo no se acumula).

La manipulación automática evita errores trágicos (termómetros conectados a los aparatos de alarma y seguridad).

No utiliza prácticamente ninguna llave o válvula (evita el peligro de detonación por fricción).

No desprende vapores nocivos por estar el aparato cerrado herméticamente.

Menor longitud en tuberías.

Menor mano de obra, aunque conviene que sea muy cuidadosa, (4).

Los esquemas de los nitradores típicos usados en los procesos, se indican en las figuras 2.2 y 2.3.

Los recipientes usados como separadores de la nitroglicerina alcalina, neutra y ácida son de tipo horizontal con fondo y paredes hemiesféricas, figura 2.4.

Los tanques de proceso, tanto de lavado, como dosificador y dilutor son de tipo vertical, con tapa y fondo ligeramente curvos para fines de descarga. La variable que se toma para un uso específico es el tamaño.

2.4 Ácidos residuales.

Los ácidos a la salida del proceso de obtención de la nitroglicerina tienen un contenido menor de ácido nítrico y mayor cantidad de agua que los ácidos iniciales, además de pequeñas cantidades de los productos de la nitración y sulfatos inorgánicos. Los sulfatos y las impurezas se recogen en el lodo mientras que las partículas de nitrocelulosa y de la nitroglicerina quedan suspendidas así como otros productos de la nitración. La glicerina no nitrada o la regenerada por la hidrólisis de la nitroglicerina y ácidos orgánicos, según la temperatura y el contenido de

Alimentador de alcohol
o hidrocarburo

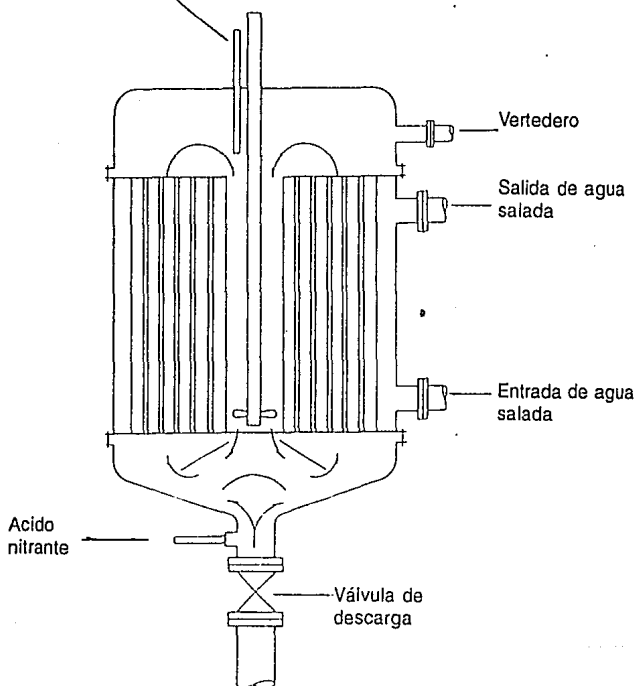


Fig. 2.2 Nitrador Schmid

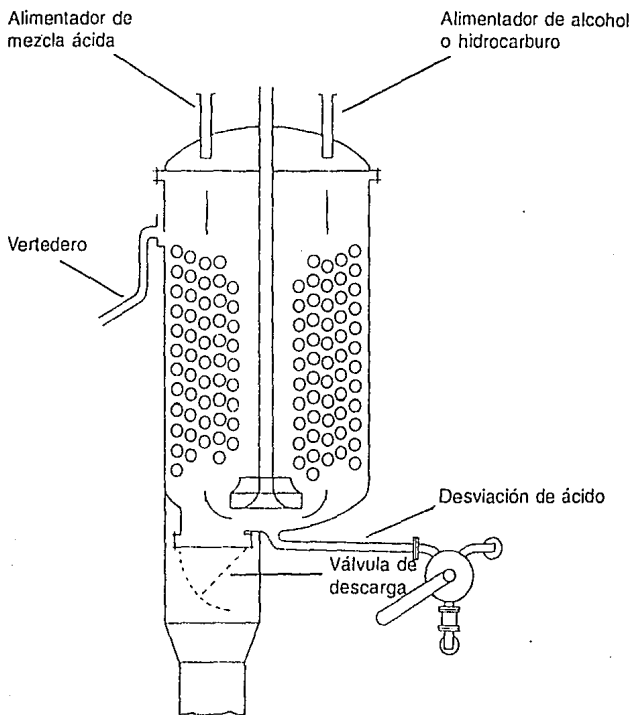
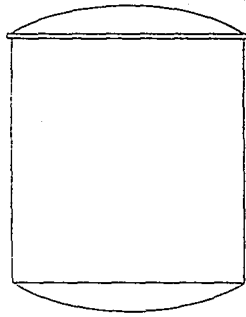
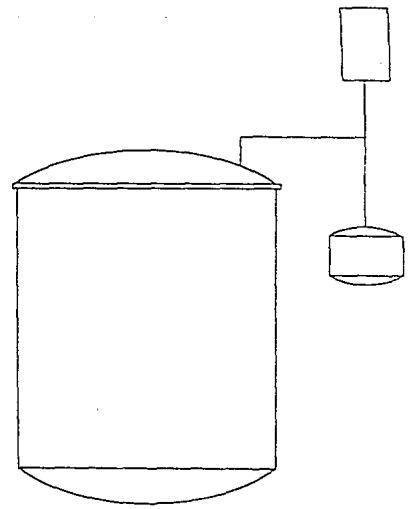


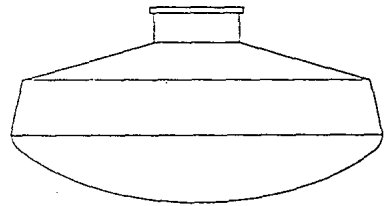
Fig. 2.3 Nitrador Biazzi



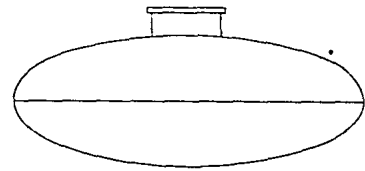
Dilutor de ácidos



Dosificador de mezcla ácida



Separador de nitroglicerina ácida



Separador de nitroglicerina ácida

Fig. 2.4 Equipos del proceso para la obtención de nitroglicerina

agua, quedan disueltos o se separan en la superficie.

La adición de una pequeña cantidad de agua a la mezcla absorbe la nitroglicerina durante el reposo, después de reposar y enfriar la mezcla de ácidos y extraída la nitroglicerina que todavía haya podido separarse, se lleva a un elevador de ácidos inyectando en un depósito de desplazamiento la cantidad de mezcla de ácidos que sea necesaria para desalojar la siguiente carga y el resto se agita sin enfriar con el fin de eliminar la glicerina suspendida; el ácido residual se pasa a un diluidor donde se le agrega poco a poco 2% de agua para disolver los vestigios de glicerina suspendida y proceder a su desnitrificación. La estabilidad del ácido residual formado en la nitración de la glicerina fue estudiada por el método de óxido-reducción, en el cual se encontró la presencia de NO^+ en el proceso de autocatálisis de la reacción de descomposición. Por seguridad la nitroglicerina de los ácidos residuales debe contener tan solo un 1% de HNO_3 , (34).

Los ácidos residuales se aprovechan en todas las fábricas mediante una instalación de desnitración en donde el ácido nítrico es arrastrado a contracorriente por un flujo de vapor de agua sobrecalentada, los nitratos orgánicos que puede contener el ácido residual se convierten en ácido hiponitroso (óxido de dinitrógeno, N_2O), el cual es arrastrado y pasa a una torre en donde se transforma en ácido nítrico. El ácido sulfúrico que se condensa en la parte baja queda muy diluido, éste se concentra y se emplea para la fabricación de abonos químicos o, en la mayoría de los casos, absorbiendo SO_3 se puede emplear nuevamente para el proceso de la nitración.

Según Webb (35), el análisis del ácido residual de la nitroglicerina comprende la determinación del ácido sulfúrico, del nitrógeno total, del ácido nitroso y de las materias orgánicas. Para la determinación del ácido

sulfúrico se elimina el ácido nítrico calentando la muestra a 125°C en un baño de cloruro de calcio durante 20 min. y pasando vapores a través del ácido. El líquido que queda contiene ácido sulfúrico y ácido oxálico, que se determinan en primer lugar valorando con una solución de permanganato de potasio a 60°C, después se añade un mililitro de agua oxigenada (al 3%) por cada 5ml de permanganato empleado y se valora el ácido sulfúrico con una solución de hidróxido sódico empleando rojo de metilo. El agua oxigenada se añade para destruir las sustancias orgánicas que encubrirían el punto final de la valoración. A la cantidad de ácido sulfúrico, determinada por valoración alcalimétrica, se le suma la cantidad de ácido sulfúrico consumido durante la oxidación del ácido oxálico con permanganato potásico. Se determina el ácido total por medio del nitrómetro y se calcula como ácido nítrico. En los ácidos residuales de la nitroglicerina no existen, generalmente, sustancias orgánicas (nitroglicerina), de existir, las trazas de las mismas se oxidan calentando con una solución de dicromato de potasio. El exceso de dicromato se determina adicionando yoduro de potasio y valorando con una solución de tiosulfato.

El análisis es fundamental para recuperar y/o regenerar la mezcla de ácidos residuales ya que de los valores obtenidos depende el ajuste requerido en ambos tipos de procesos: continuos o intermitentes, para mantener el nivel de calidad de la nitroglicerina y por ende el de las dinamitas formuladas a partir de la misma; cuya manufactura generalmente se realiza en la misma planta en una reacción acoplada a la obtención de la nitroparafina.

En algunas plantas la producción completa incluye además un reactor para la producción de nitrato de amonio, por su importancia en la formulación de dinamitas. El diagrama simplificado de un complejo para la obtención de la nitroglicerina en forma intermitente y manufactura de

dinamitas, con recuperación de ácidos residuales y producción de nitrato de amonio, se muestra en la figura 2.5, para el cual se indica el balance de materiales (36):

HNO_3 (100%): 1 ton (recuperación: 10%)

H_2SO_4 (100%): 1 ton (recuperación: 98%)

Glicerina : 430 kg

Refrigeración: 1.5 ton de hielo/ton de nitroglicerina.

2.5 Análisis.

Para demostrar la presencia de la nitroglicerina existen varias pruebas, por ejemplo el método de Werver, en el cual se evapora el sustrato etéreo y al residuo se le agrega anilina y ácido sulfúrico. La aparición de una coloración verde indica la presencia de la nitroglicerina. En Alemania se utiliza el método de ioduro de zinc-almidón, exigiéndose para una buena nitroglicerina (1g = 0.6 ml) por lo menos 10 min. a 80°C antes de la aparición de un color azul violáceo. La prueba de Abel especifica un tiempo de 15 min. a 80°C y 3g de muestra para una buena nitroglicerina. En la técnica de Marsall la muestra se calienta en una cápsula con un vaso superpuesto durante una hora y antes de que se cumpla ésta deberán depositarse pequeñas gotitas de nitroglicerina en las paredes del vaso. Scouville efectuó la determinación de la nitroglicerina por un método colorimétrico. Esta determinación también fue realizada por Khamskii e Ilina por el método polarográfico en soluciones diluidas conteniendo ácido nítrico y ácido sulfúrico (37). Asimismo, la nitroglicerina puede determinarse por espectrometría ultravioleta. El espectro ultravioleta de la nitroglicerina en etanol tiene un max de 202-205nm. El pico más alto es directamente proporcional a la concentración en el intervalo de 5-20 mg/ml ($E_{1\text{cm}}^{1\%} \sim 400$), (38). Otro procedimiento se basa en la saponificación parcial

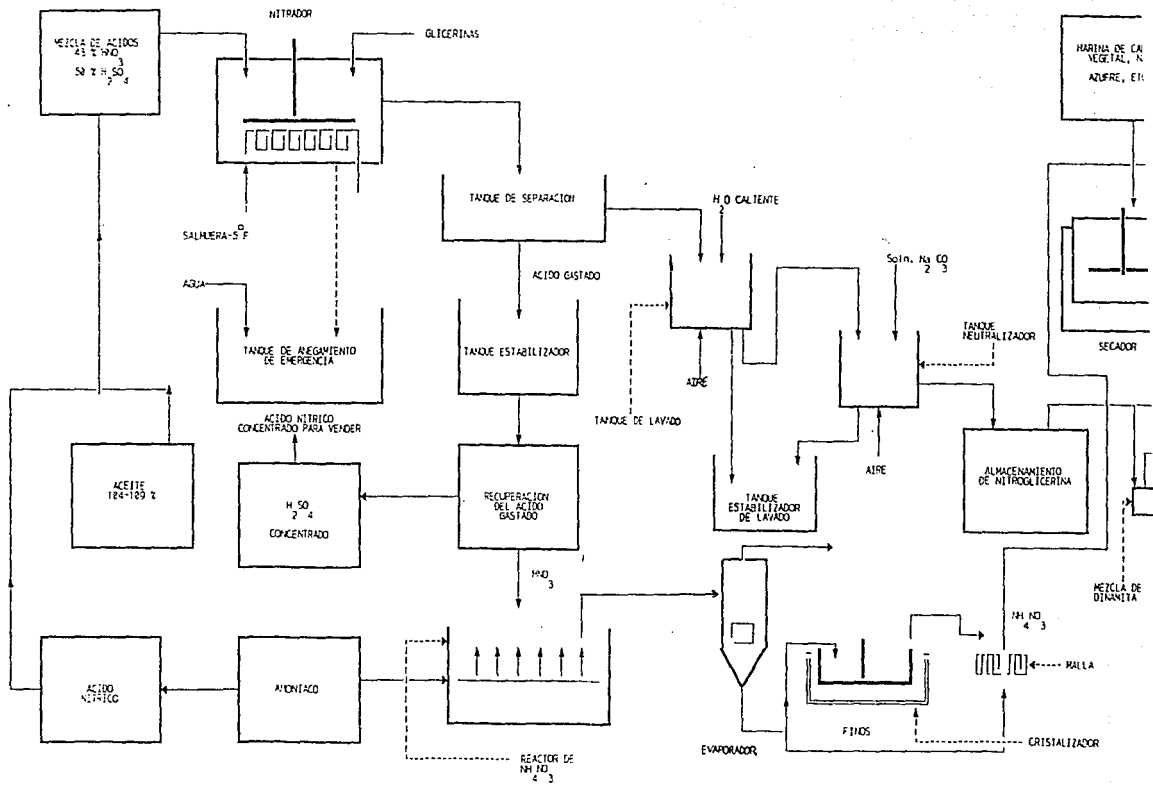


FIGURA. 2.5 DIAGRAMA SIMPLIFICADO PARA MANUFACTURA DE NITROGLICERINA Y DINAMITAS

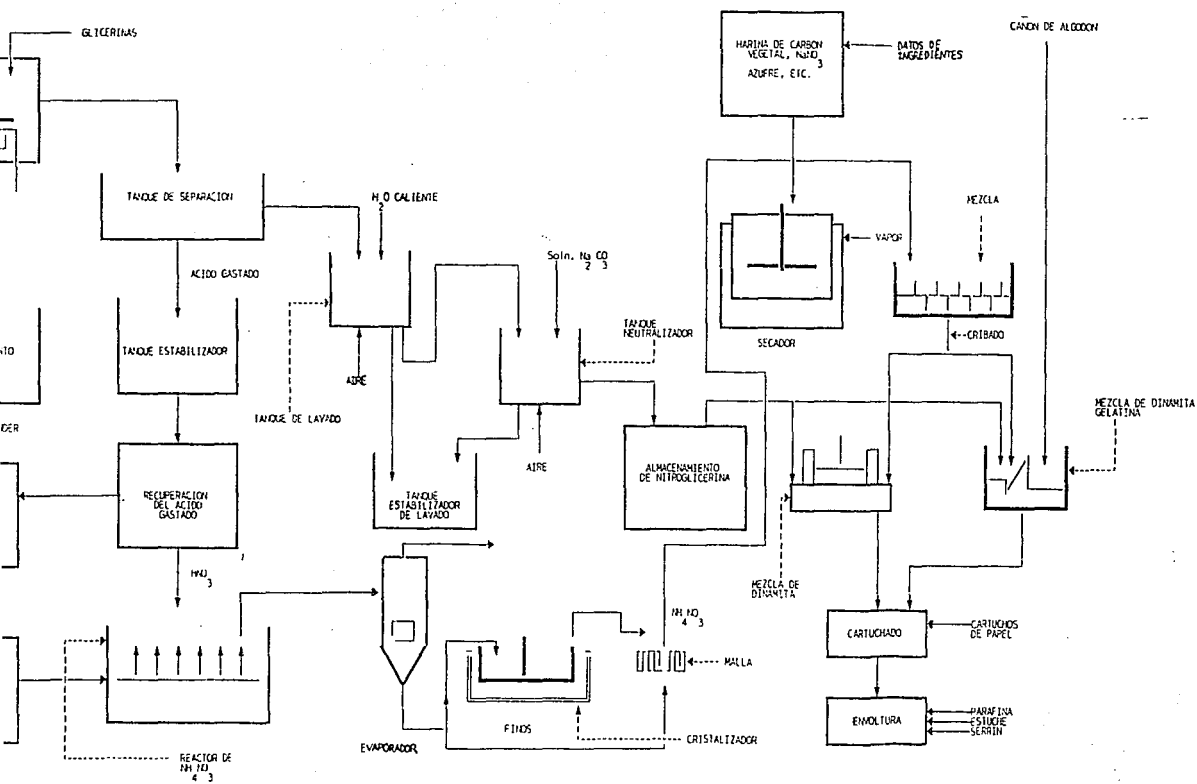


FIGURA. 2.5 DIAGRAMA SIMPLIFICADO PARA MANUFACTURA DE NITROGLICERINA Y DINAMITAS

de la nitroglicerina con hidróxido de potasio y comprobación cualitativa de nitrato de potasio y de glicerina. El solo adicionar unas gotas de muestra sobre papel filtro permite determinar la presencia de la nitroglicerina por su poder detonante. (4,6,23).

La importancia de la determinación de concentraciones bajas de nitroglicerina en aire permite determinar en qué momento se puede llevar a cabo la explosión en el medio, cuando ésta se encuentra presente (39).

Uno de los métodos preferidos para la determinación de la nitroglicerina es el de Hartwing y Steenberg, que consiste en agregar a la muestra en un vidrio de reloj una gota de $C_6H_5NO_2$, 15 gotas de ácido sulfúrico concentrado mezclándolos vigorosamente por espacio de 2 o más minutos, adicionando cuidadosamente 5 ml de acetona y trasladar la mezcla a un cilindro sacudiéndola y agregar 10 ml de hidróxido de sodio al 15 %. Mezclar nuevamente, dejarla reposar y separar la capa azul que se forma en la superficie. Determinar la densidad del color, la cual es medida por un instrumento de Pulfrich con el auxilio de un filtro S 57, (40). Se han presentado algunos métodos para la determinación de la nitroglicerina en tabletas o pastillas. Uno de estos métodos es el de nitrato, de Hansen. También se menciona el método de Griess el cual se considera rápido sensible y reproducible, (41).

2.5.1 Análisis de pólvoras.

La técnica cuantitativa se realiza por la extracción en aparato de Soxhlet de 3 a 4g de la pólvora con éter puro exento de agua y alcohol absoluto al que se puede agregar algo de cloroformo. El extracto se evapora cuidadosamente secando al vacío sobre cloruro de calcio hasta peso constante.

El residuo no debe contener nitrocelulosa, esto es, no debe dar precipitado si se le agrega cloroformo. La pureza de la nitroglicerina extraída se puede comprobar por su falta de olor, o aun mejor, por la determinación de nitrógeno en el nitrómetro.

El método de Silberrad y Merriman determina directamente la nitroglicerina, transformándola en amoníaco en solución etérea mediante un alcoholato sódico.

Mediante los análisis cualitativos se puede determinar el grupo al que pertenecen las pólvoras: las de nitroglicerina o las de nitrocelulosa.

Las pólvoras de alto contenido de nitroglicerina se reconocen por ser relativamente blandas y gomosas.

Las pólvoras de nitroglicerina y pirocolodión tienen color pardo claro y transparencia uniforme, por ejemplo la cordita inglesa; es lisa y flexible coloreada en pardo claro u oscuro y casi inodora.

La cordita M.D. es más dura y quebradiza que la cordita común de color más oscuro y posee un débil olor a acetona. Algunas veces las pólvoras presentan manchas, especialmente las que contienen nitroglicerina, lo cual puede indicar descomposición local.

Para averiguar la descomposición química de una pólvora lo mejor es hacer una extracción con éter, luego una extracción con alcohol y una más con agua. La solución se evapora y se analiza cuantitativamente cada residuo. La determinación de cenizas indica el contenido de sustancias inorgánicas.

El aspecto exterior se correlaciona a la acción de la humedad y a las exudaciones de la nitroglicerina.

La nitroglicerina se reconoce por el olor, ya que es volátil y se puede comprobar en el destilado acuoso, también se le reconoce si se le calienta cuidadosamente en un tubo de ensaye (prueba de explosión).

Si el extracto aceitoso es ostensiblemente uniforme y no tiene otro olor especial se puede suponer que consta unicamente de nitroglicerina. Los nitrocuerpos presentes en el extracto de nitroglicerina se comprueban por medio de la coloración que se forma al agregar hidróxido de sodio o potasio, (23).

2.5.2 Análisis de dinamitas.

-Dinamitas no gelatinizadas.

La nitroglicerina presente en una cantidad pesada de dinamita se extrae selectivamente en un aparato Soxhlet. El extracto etéreo obtenido se evapora a baja temperatura en baño maría para eliminar el éter, notándose un enturbiamiento a consecuencia de una separación parcial de la nitroglicerina, retirándose del baño tan pronto clarifique.

La nitroglicerina aún contiene pequeñas cantidades de éter que se elimina por medio de un desecador al vacío con cloruro de calcio. La nitroglicerina puede considerarse pura cuando cesa el olor etéreo y no disminuye su peso en dos pesadas consecutivas. Para su identificación cualitativa se toma dinamita algo triturada, se le adiciona éter anhidro disolviéndose así la nitroglicerina, parafina, azufre y resinas que puedan existir. La presencia de nitroglicerina se comprueba tomando una gota del aceite y golpeándola en un yunque, si se produce una detonación el aceite contiene nitroglicerina. Otro método para verificar la presencia de la nitroglicerina en las dinamitas no gelatinizadas es agregando unas gotas del aceite conteniendo nitroglicerina a una solución de yoduro potásico-enguado de almidón, adicionando viruta de zinc y ácido sulfúrico diluido, tornándose en líquido de color azul; cuando el residuo oleoso es visiblemente homogéneo y no presenta ningún olor en especial, puede admitirse que está constituido por nitroglicerina, (23).

-Dinamita gelatinizada.

El mejor medio para separar la nitroglicerina y la nitrocelulosa de los explosivos gelatinosos consiste en agregar 5g de la sustancia finamente dividida y 200 ml de alcohol-éter, dejándolos varias horas en contacto y agitación poco frecuente, se adiciona un exceso de cloroformo y se pasa por un filtro; del filtrado se elimina el alcohol-éter y el cloroformo por calentamiento en baño maría, quedando la nitroglicerina pura.

Sheiding propone tratar la gelatina explosiva primero con éter y después se extrae con agua hervida con el fin de separar únicamente la nitroglicerina. El residuo (nitrocelulosa) se extrae con acetato de etilo frío.

Con miras a la composición supuesta, los diferentes tipos de dinamitas generalmente se pueden reconocer por el aspecto exterior, así, la dinamita es correosa y gomosa; la dinamita gelatina es más o menos transparente y elástica; la dinamita de kieselguhr es plástica pero fácilmente desmenuzable; la dinamita mixta es pulverulenta.

En el caso de cartuchos, el centro de los mismos se divide en pequeños cubos y se introducen en una mezcla de dos partes de éter anhidro y una de alcohol absoluto, disolviéndose así la nitroglicerina, la nitrocelulosa y otras sustancias que pueden tener, cuya separación se efectúa llevando la secuencia de pasos en el mismo orden que se mencionan, (4,12,23).

Storm (42), indica tres métodos para la determinación de poliglicerinas en la nitroglicerina:

- 1° Determinación del contenido de nitrógeno.
- 2° Determinación del peso molecular.
- 3° Determinación de la solubilidad.

En los métodos anteriores se comienza por un filtrado del extracto

etéreo para separar las resinas, el azufre y demás sustancias que forman como una espuma sobre la superficie del líquido.

La nitroglicerina pura contiene 18.5% de nitrógeno y la tetranitrodiglicerina el 16.19%, en consecuencia se puede averiguar el contenido de ambas a partir de la determinación del nitrógeno.

El peso molecular se determina preferiblemente por la elevación del punto de ebullición del acetato de étilo, procediéndose según la detallada descripción de Hyde (43).

El tercero de los métodos señalados se basa en la diferente solubilidad de ambas sustancias en ácido acético diluido. Según Taylor y Rinckenbach (44), un gramo de nitroglicerina es soluble en unos 10.5 ml de ácido acético al 70%, mientras que una mezcla de nitroglicerina y de nitropoliglicerina requieren de 20 a 150 ml para su completa disolución, (4,12,23).

CAPITULO 3

USOS Y DERIVADOS DE LA NITROGLICERINA

3.1 Pólvoras.

En este capítulo se propone una clasificación de las pólvoras por su contenido de nitroglicerina, y se mencionan algunos de sus usos.

3.1.1 Pólvoras con alto contenido de explosivo (40-75%).

Balística de Nobel (1888).

Nitroglicerina 50%

Nitrocelulosa 50%

Este tipo de pólvora fue la primera y es la única que se encuentra exenta de disolvente.

Está considerada como una pólvora de cañones largos, su uso se reduce a los obuses y morteros en los que interesa conseguir con un ánima corta la máxima velocidad inicial. Es demasiado erosiva, (2,4,45).

Pólvora de Mica (N° 1)

Nitroglicerina 52%

Lámina de mica 48%

Pólvora de Mica (N° 2)

Nitroglicerina 40%

Laminilla de mica 60%

Este tipo de pólvoras fueron creadas por Abbot(46).

La nitroglicerina se adhiere a las laminillas pero no es absorbida por ellas; como consecuencia de la gran superficie que presentan, se obtiene una acción más instantánea que si se utilizara nitroglicerina líquida. Se encontró que la intensidad explosiva de la nitroglicerina en las pólvoras de mica es el doble de la de igual peso de nitroglicerina líquida, (6).

Pólvora Gigante

Nitroglicerina	40%
Nitrato sódico	40%
Kieselguhr	8%
Azufre	6%

Existen unas seis marcas de este tipo de pólvoras en las que la proporción de la nitroglicerina varía de 20 a 50% y son fabricadas por Grant Powder Co.

Pólvora Atlas (clase A)

Nitroglicerina	75%
Carbonato de magnesio	2%
Celulosa de madera	21%
Nitrato sódico	2%

Pólvora Atlas (clase B)

Nitroglicerina	50%
Carbonato de magnesio	2%
Celulosa de madera	14%
Nitrato sódico	34%

Este tipo de pólvoras (A,B) están constituidas esencialmente por nitroglicerina, nitrato sódico y celulosa de madera, (6).

Pólvora Hércules (N° 1)

Nitroglicerina	77%
Nitrato sódico	1%
Pulpa de madera	2%
Carbonato de magnesio	20%

Pólvora Hércules (N° 2)

Nitroglicerina	42%
Nitrato sódico	43.5%
Pulpa de madera	11%
Carbonato de magnesio	3.5%

En estas dos pólvoras el contenido de nitroglicerina varía de acuerdo al uso que se le quiera dar, además de que básicamente está compuesta de nitroglicerina, nitrato de sodio y carbonato de magnesio.

Pólvora de Seguridad

Nitroglicerina	69%
Nitrato de sodio	18%
Pulpa de madera	13%

La mezcla de los componentes mencionados provocan que este tipo de pólvoras sean de explosión retardada, de ahí su nombre de pólvora de seguridad, (6).

3.1.2 Pólvoras con contenido medio de nitroglicerina (25 - 39%).

Cordita

Nitroglicerina	30%
Nitrocelulosa	65%
Vaselina o Jalea natural	5%

La mezcla de nitroglicerina, nitrocelulosa y vaselina disuelta en acetona forman una pasta que se estira por presión a través de una boquilla formando un cordón o cuerda; y se utiliza como propulsor, (3).

Selenita

Nitroglicerina	30%
Nitrocelulosa	61%
Aceite mineral	3%

La selenita es gelatinizada con acetona. Actualmente las pólvoras de este tipo se preparan siempre con la adición de un agente estabilizante, (45).

Cordita Inglesa M.D.

Nitroglicerina	30%
Nitrocelulosa	64%
Vaselina (estabilizador)	6%

La dificultad principal que presenta esta pólvora en su fabricación es la eliminación de los restos del disolvente en las pólvoras gruesas, lo cual dificulta considerablemente la producción continua.

Pólvora gelatinizada en seco; exenta de disolvente.

Nitroglicerina	32.5%
Nitrocelulosa	65%
Centralita	2.5%

Esta pólvora ha dado buenos resultados en la conservación de armas de fuego. La centralita tiene como función ser un ablandante en cantidad suficiente. Las pequeñas adiciones de estaño o de compuestos de estaño son fácilmente reducibles por los gases de la pólvora, (4).

Pólvora Gigante

Nitroglicerina	36%
Nitrato sódico o potásico	48%
Azufre	8%
Resina y carbón mineral o vegetal en polvo	8%

Pólvora Vulcano

Nitroglicerina	30%
Nitrato sódico	52.5%
Carbón vegetal	10.5%
Azufre	7%

Estos dos tipos de pólvoras son fabricados por las industrias Atlantic Giant Powder Co.

Pólvora Fénix

En ésta se incluyen tres tipos de pólvoras, diferenciándose por su contenido de nitroglicerina y porque en algunas ocasiones se añade un poco de nitrocelulosa a fin de gelatinizar la nitroglicerina, siendo éstas, (6):

	I	II	III
Nitroglicerina	30%	25%	25%
Nitrato sódico	30%	1%	35%
Nitrato de bario o potásico	-	34%	-
Harina de centeno	40%	-	40%
Serrín fino de madera	-	40%	-

3.1.3 Pólvoras con bajo contenido de nitroglicerina.

Pólvora C2

Nitroglicerina	24%
Nitrocelulosa	70%
Vaselina	5%
NaHCO_3	1%

Esta pólvora está poco gelatinizada porque el contenido de nitrocelulosa es muy grande.

Pólvora Judson

Nitroglicerina	15%
Carbón mineral	5%
Azufre	16%
Nitrato sódico	64%

Esta es una pólvora muy usada en los E.U.A. y se le considera de las de tipo Dominó, (6).

3.2 Dinamitas.

3.2.1 Dinamitas ordinarias.

También llamadas dinamitas de tierras infusorias o guardinamitas. La solidificación de la nitroglicerina como un explosivo práctico dió origen a la dinamita de tierras de infusorios, siendo ésta una masa incolora oleoplástica y fácilmente moldeable. La ventaja de estos explosivos es que poseen una velocidad de detonación relativamente elevada y su envejecimiento es muy lento.

Los inconvenientes son: la fácil eliminación de la nitroglicerina por el agua, su congelabilidad y la disminución de la fuerza explosiva por la presencia de aproximadamente 25% de material inerte. Las regiones donde más se usa son las de clima tropical, (4).

Las dinamitas de uso constante son:

Dinamita de Vonges

Nitroglicerina	75
Rendinita	20.8%
Cuarzo	3.8%
Carbonato de magnesio	0.4%

En este explosivo se utiliza una tierra silicea parecida al kieselguhr llamada rendinita.

Dinamita de Welter

Nitroglicerina	52%
Kieselguhr	14%
Cristal de sosa	33%

La dinamita propuesta por Muller emplea una variante importante que es el carbonato sódico cristalizado.

Grisutita

Nitroglicerina	52%
Kieselguhr	14.5%
Sulfato de magnesio	32.5%

Las dinamitas de mayor seguridad destinadas a minas incendiables son las que contienen kieselguhr como es la grisutita, siendo ésta la menos poderosa. Se han hecho estudios para disminuir su temperatura de flama adicionándole sales que contengan mucha agua de cristalización.

Stonita

Nitroglicerina	68%
Kieselguhr	20%
Nitrato potásico	8%
Serrín fino de madera	4%

Litrofacto

Nitroglicerina	55%
Kieselguhr	21%
Carbón vegetal	24%

Estas dinamitas tienen como componentes adicionales nitrato de bario, bicarbonato de sodio, peróxido de manganeso y azufre, para darle la consistencia necesaria.

3.2.2 Dinamitas de base combustible.

Estas dinamitas, también llamadas carbodinamitas, presentan la ventaja sobre la dinamita de kieselguhr de permanecer más tiempo bajo el agua sin perder la nitroglicerina que le da el carácter explosivo. Sin embargo, su uso es más frecuente en minas, por ejemplo:

Dinamita N°2

Nitroglicerina	80%
De nitro*	14%
Carbón de corcho	6%

*puede ser nitrato sódico, potásico o perclorato potásico

Dinamita Crisutina

Nitroglicerina	44%
Serrin	12%
Sulfato de magnesio	44%

En estas dinamitas se utilizan dos absorbentes diferentes, el primero es el carbón de caucho y el segundo es el serrin.

Forcita

Nitroglicerina	75%
Algodón gelatinizado	7%
De nitro	18%

La dinamita forcita se presenta como una masa dura plástica que presenta el aspecto y tenacidad del caucho.

Dinamita Rhenano

Soln. de naftaleno en nitro- glicerina	75%
Kieselguhr	25%

Algo de sulfato bórico

Forcita antigrisi N° 2

Tiene un contenido análogo a la grisutita, (6).

3.2.3 Dinamitas especiales.

A éstas se les llama también dinamitas amónicas, a causa de que parte de la nitroglicerina ha sido sustituida por nitrato de amonio. Las

dinamitas amónicas tienen velocidades de detonación bajas, no son resistentes al agua además de que su costo es bajo.

Los explosivos amónicos tienen casi siempre el aspecto de un polvo seco y el olor de nitroderivados aromáticos que forman el compuesto principal.

El uso más frecuente es en canteras, para operaciones de minas a cielo abierto y para eliminar tacones y peñones grandes, (3).

Dinamita Amónica

Nitroglicerina	10-20%
Nitrato de amonio	80%
Carbón vegetal	6%

Antigrisi

Nitroglicerina	27%
Nitrocelulosa	1%
Nitrato de amonio	72%

Gelatina amónica

Nitroglicerina	30%
Nitrocelulosa	3%
Nitrato de amonio	67%

Forcita antigrisi

Nitroglicerina	29.4%
Nitrocelulosa	0.6%
Nitrato de amonio	70%

Goma N^o 2 especial B

Nitroglicerina	26%
Nitrocelulosa	1.6%
Celulosa	0.4%
Nitrato de amonio	60%
Dinitrotolueno	12%

Explosivo de seguridad N° 2

Nitroglicerina	29.1%
Nitrocelulosa	0.90%
Nitrato de amonio	70% (5)

3.2.4 Dinamitas gelatina.

Las gelatinas explosivas son una mezcla elástica diluida, éstas se clasifican en tres tipos:

- 1 Dinamita gelatina ordinaria difícilmente congelable.
- 2 Dinamita gelatina flematizada transportable.
- 3 Dinamita gelatina antigrisi.

Tienen una gran resistencia al agua, se usan en excavaciones de pozos, en roca muy dura, en la perforación de pozos petrolíferos y en voladuras submarinas.

La dinamita gelatina recién preparada es un explosivo de gran acción; esta dinamita se ve afectada con el tiempo ya que cuando se va envejeciendo disminuye su velocidad de detonación la cual va desde 32,000 m/s para gelatinas con 20% de nitroglicerina a 6,800 m/s para las de 90% de nitroglicerina.

La dinamita gelatina está compuesta por un 97.5% de nitroglicerina y 2.5% de nitrocelulosa, (4).

Gelatina explosiva

Nitroglicerina	93%
Nitrocelulosa	7%

Esta gelatina se usa en Australia, Alemania, Inglaterra y Suiza. La proporción de algodón nitrado (nitrocelulosa) varía del 5 al 10%, siendo por lo general el 7%, (19).

Coronita

Nitroglicerina	38-40%
Nitrocelulosa	1-1.5%
Nitrato de amonio	26-28%
Nitrato de potasio	3.5%
Estearato de aluminio	11-14%
Harina de centeno	8-11%
Serrín fino de madera	2-4%
Parafina líquida	2.4%
Humedad	0.25%

Fordita

Nitroglicerina	24%
Nitrocelulosa	1%
Nitrotolueno	3.4%
Harina	2%
Dextrina	2%
Glicerina	5%
Nitrato de amonio	32%
Cloruro de potasio	30%

Grisutina

Nitroglicerina	29.1%
Nitrato de amonio	69.5%
Piroxilina	0.9%
Carbonato de sodio	0.5%

Explosivo de seguridad N° 7

Nitroglicerina	11.76%
Nitrocelulosa	0.24%
Nitrato de amonio	88%

Dinamita gelatina

Nitroglicerina gelatinizada	65%
Nitrato de potasio	25-26%
Pasta de madera	8.4%
Sosa	0.35%

Otra dinamita de gelatina

Nitroglicerina gelatinizada	80%
De nitro	16%
Pulpa de madera	4%

Gelignita

Nitroglicerina	60-61%
Nitrocelulosa	4-5%
Pulpa de madera	7-9%
Nitrato de potasio	27%

La cesitita N° 2

Nitroglicerina gelatinizada	30.75%
Nitrotolueno	5.25%
Nitrato de amonio	22%
Cloruro de sodio	21%
Dextrina	21%

La showita

Nitroglicerina	58-61%
Nitrocelulosa	4.5-5%
Nitrato de potasio	18-20%
Pulpa de madera	6-7%
Oxalato de amonio	11-15%

Celtita

Nitroglicerina	56-59%
Nitrocelulosa	2-3.5%
Nitrato de potasio	17-21%
Pulpa de madera	8-9%
Oxalato de amonio	11-13%
Humedad	0.5-1.5%

Geloxila

Nitroglicerina	64%
Nitrocelulosa	4-5%
Nitrato de potasio	13-22%
Pulpa de madera	4-7%
Adición de ocre	12-15%

La adición de ocre tiene por objetivo darle un aspecto de dinamita ordinaria.

Forcita

Nitroglicerina gelatinizada	40-65%
Nitrocelulosa	4-8%
Magnesia y azufre	1%

Nitrocelulosa mezclada con una pasta de madera y harina de centeno o brea de hulla y por lo general nitrato de sodio, (6).

3.2.5 Nitrogelatinas.

Se dice que es una goma diluida ya que en su fabricación hay una gelatinización pequeña a la que puede adicionársele oxisales (complejos absorbentes y combustibles encartuchados e impregnados en oxígeno líquido momentos antes de su empleo) que elevan el balance positivo de oxígeno, el cual permite adicionar cierta cantidad de combustibles, de tal forma que la nitroglicerina esté estrechamente unida y la masa sea plástica.

Se obtiene de esta manera un explosivo más barato que las gomas y también de elevada potencia, aunque menor que la de éstas.

Las oxisales más usadas son: nitratos de sodio y de potasio; éstas se usan para evitar la higroscopicidad de las sales sódicas. A veces también se adiciona a estos explosivos un poco de polvo de creta (carbonato cálcico) que actúa como estabilizador contra los posibles indicios ácidos de una descomposición de la nitroglicerina. Las velocidades de detonación varían de 2,500 a 5,550 m/s, oscilando el contenido de nitroglicerina de un 15 a un 60%.

El uso más frecuente es en demoliciones, voladuras submarinas y en cebos o iniciadores de otros explosivos menos sensibles, además de usarse como quebrantapeñas, (2).

Dinamita N° 2

Nitroglicerina	18%
Nitrato de potasio	71%
Carbón vegetal	10%
Parafina	1%

Carbita

Nitroglicerina	25%
Nitrato de potasio	34%
Nitrato bórico	1%
Corteza pulverizada	1%
Harina	38.5%
Carbonato de sodio	0.5%

Carbonita

Nitroglicerina	25-27%
Nitrato de potasio y de bario	30-36%
Fécula y serrín fino de madera	40-43%
Carbonato de sodio	0.5%
Benzeno sulfurado	0.5%

Kinita

Nitroglicerina	25%
Nitrato de potasio o bórico	35%
Fécula y serrín fino de madera	40%

Kinita condensada

Nitroglicerina	21-26%
Fécula	32.5-35%
Serrín fino de madera	2.5-3.5%
Nitrato bórico	31.5-34.5%
Carbonato de calcio	0-0.5%

La vigorita

Nitroglicerina	30%
Nitrato de sodio	60%
Carbón vegetal	5%
Serrín	5%

Dinamita amónica pulvurulenta

Nitroglicerina	20%
Nitrato de amonio	25%
Nitrato de sodio	36%
Harina de centeno seca	19%

3.2.6 Dinamitas de seguridad o explosivos de seguridad.

La dinamita de seguridad gelatinizada contiene de un 3 a un 10% de nitroglicerina o de una mezcla de nitroglicerina-nitroglicol difícilmente congelable que llevan una considerable parte de flematizantes en forma de nitrocompuestos aromáticos.

Estas mezclas de seguridad no tienen tanta fuerza rompedora como las dinamitas gelatina pero sí dan buenos rendimientos en roca dura.

Tienen ventaja por su seguridad en su manipulación y transporte en ferrocarril, como mercancía no peligrosa.

El fenómeno de envejecimiento se manifiesta con un descenso en el poder rompedor.

El uso de estas dinamitas es generalmente en roca dura y minas de carbón.

Existe una subdivisión de estos explosivos de seguridad basada en su contenido de nitrato de amonio con aluminio, fécula, dextrina, etc.

Existen ciertas normas de seguridad en el manejo de los explosivos para que no ofrezcan riesgos; asimismo existen normas para su destrucción cuando en ellas se observan signos de descomposición o de congelación.

Las instrucciones para el uso de la dinamita, aconsejadas por la UNE, son las siguientes:

- 1 Preparación del detonador o mecha
- 2 Preparación del primer cartucho detonador y mecha
- 3 Carga del barreno
- 4 Fallas
- 5 Precauciones generales

Telsita

Nitroglicerina	22%
Nitrocelulosa	15%
D1 y trinitrotolueno	13%
Nitrato de amonio	50%

Grisutina

Nitroglicerina	29.1%
Piroxilina	0.9%
Nitrato de amonio	69.5%
Carbonato de sodio	0.5%

Explosivo de seguridad N° 2

Nitroglicerina	20.1%
Nitrocelulosa	0.9%
Nitrato de amonio	79%

Explosivo de seguridad N° 7

Nitroglicerina	11.76%
Nitrocelulosa	0.24%
Nitrato de amonio	88%

Kinita

Nitroglicerina	25%
Nitrato de potasio o de bario	35%
Fécula	36.5-37.5%
Serrín	2.5-3.5%

Cesitina N° 1

Nitroglicerina gelatinizada	38.75%
Dinitrotolueno	5.25%
Cloruro de sodio	7%
Nitrato de sodio	18%
Dextrina	31%

Explosivo de seguridad I

Nitroglicerina / nitroglicol	9.5%
Aditivo impermeabilizante	2.25%
Nitrato de potasio	55.25%
Oxalato de amonio	5%
Cloruro de amonio	28%

Explosivo de seguridad II

Nitroglicerina / nitroglicol	9.5%
Aditivo impermeabilizante	1.2%
Cloruro de amonio	26.75%
Nitrato de sodio	47.55%
Oxalato de amonio	15%

Estos explosivos se consideran de seguridad ya que su uso es especialmente para minas de carbón y cenizas de carbón. Están clasificados como explosivos German clase III o Belgian tipo 4, (47).

3.2.7 Explosivos industriales.

Las normas UNE (normas españolas, Instituto Nacional de Racionalización del Trabajo) en realidad no pueden ser expuestas en toda su amplitud ya que tienen prohibida su reproducción total.

Todas las normas determinan los métodos de ensayo para las características que se especifican. Las normas UNE, sobre explosivos, que actualmente existen son las siguientes:

UNE 31.001	Prueba de Trauzl
UNE 31.002	Cálculo de las principales características de pólvoras y explosivos
UNE 31.003	Prueba de Abel
UNE 31.006	Nomenclatura y clasificación de los explosivos industriales
UNE 31.007 (propuesta)	Determinación de N por el método de Schultze-Thiermann
UNE 31.015	Determinación de nitrógeno por el método de Lunge
UNE 31.016	Ensayo para la medida de la sensibilidad al choque de los explosivos

UNE 31.017	Ensayo para la medida de la sensibilidad al calor de los explosivos
(propuesta)	
UNE 31.602	Glicerina para la nitración
UNE 31.607	Nitroglicerina

Las normas señaladas con la palabra "propuesta" están sometidas a información pública temporalmente para tomar en cuenta las observaciones, enmiendas o mejoras que se estimen oportunas (2).

Lo ideal sería contar con una fórmula teórica que indicara el efecto de un explosivo, pero a la fecha no existe. Por tanto, tratando de predecir el efecto de la explosión se realizaron ensayos que intentan la valoración de los explosivos:

1 Aparatos usuales para medir la velocidad de explosión:

- a) Cronógrafo de chispa de Siemens
- b) Cronógrafo óptico

2 Método indirecto de Dautrich

3 Ensayo del poder rompedor sobre plancha

4 Bloque de Trauzl

5 Ensayo por recalado

6 Péndulo balístico

7 Ensayo de sensibilidad

- a) Ensayo de choque
- b) Temperatura de deflagración
- c) Ensayo de rozamiento
- d) Ensayo de impacto

Con estos antecedentes de los explosivos industriales que contienen nitroglicerina se presentan las tablas 3.1, 3.2 y 3.3. La aplicación de los explosivos es como propelentes para impulsar proyectiles de cañon o

TABLA 3.1
CARACTERÍSTICAS DE LOS EXPLOSIVOS INDUSTRIALES ESPAÑOLES
DE ALTA POTENCIA

COMPOSICIÓN		GOMA No.2 ESPECIAL	GOMA PURA	GOMA No.1	GOMA No.2 ESPECIAL
Nitroglicerina		717.8	930	697.7	260
Algodón colodión		50	70	531	-
Nitrato amónico		202.2	-	-	600
Nitrato potásico		-	-	245.9	-
Celulosa		-	-	3.3	4
Harina		30	-	-	-
Dinitrotolueno		-	-	-	20
Nitrocelulosa		-	-	-	16
SUMA		1.000	1.000	1.000	1.000
Composición centesimal de los gases en volumen	CO ₂	34.40	43.60	34.47	18.99
	H ₂ O	42.92	35.53	31.76	52.23
	N ₂	21.15	20.32	22.47	25.75
	O ₂	0.73	0.55	11.30	-
	CO	-	-	-	3.03
	SUMA	1.000	1.000	1.000	1.000
Calor de la explosión Kcal/kg		1.400	1.546	1.113	1.130
Temperatura de la explosión °C		3.643	4.202	3.208	2.819
Covolumen total litros		0.763	0.709	0.770	0.865
Densidad límite de carga		1.30	1.45	1.30	1.155
Presión específica en atmosferas lit/Kg		11.309	12.013	8.175	10.226
Presión de los gases Kg/cm ²		29.485	33.913	21.249	23.608
Ensanchamiento rel. al bloque de plomo (Trauzl) (1)		2.99	-	2.28	2.59
Volumen a 20°C de los gases producidos (lit)		819.31	761.58	647.72	929.03

(1) Es la medida del efecto útil por ensanchamiento en bloque de plomo de 10 g de explosivo en relación con el producido por 7g de ácido pícrico.

TABLA 3.2
CARACTERISTICAS DE LOS EXPLOSIVOS INDUSTRIALES ESPAÑOLES
DE MEDIA POTENCIA

COMPOSICION		GOMA No.2 ESPECIAL	GOMA No.2	DINAMONITA	DINAMONITA ESPECIAL
Trinitrotolueno		-	-	-	50
Nitroglicerina		375	490	-	-
Nitratosódico		292.5	335	215	170
Nitrato amónico		180.0	-	570	550
Nitrogelatina		-	-	80	70
Dinitrotolueno		-	-	-	-
Algodón Colodión		22.5	25	-	-
Sulfuro de calcio		-	-	105	100
Parafina		-	-	30	-
Harina		130.0	130.0	-	-
SUMA		1000	1000	1000	1000
Composición centesimal de los gases en volumen	CO ₂	30.39	38.93	306	8.38
	H ₂ O	45.47	38.68	62.12	57.53
	N ₂	22.77	21.29	31.90	32.28
	O ₂	1.37	1.10	2.92	1.81
	CO	-	-	-	-
	SUMA	100.0	100.0	100.0	100.0
Calor de la explosión Kcal/kg		1,358	1,335	985	1,046
Temperatura de la explosión °C		3,481	3,844	2,566	2,747
Covolumen total litros		0.717	0.666	0.776	0,754
Densidad límite de carga		1.40	1.51	1,299	1,320
Presión específica en atmosferas lit/Kg.		9.141	8,314	6,719	7,183
Presión de los gases Kg/cm ²		25.503	25.191	17,463	18,908
Ensanchamiento relativo al bloque de plomo(Trauzl)(1)		1.821	1.70	-	1,94
Volumen 20°C de los gases prod. (!)		690,81	613,58	574,32	674,76

TABLA 3.3
 CARACTERISTICAS DE LOS EXPLOSIVOS INDUSTRIALES ESPAÑOLES
 DE BAJA POTENCIA

COMPOSICION	ANTIGRISI CAPA No7	ANTIGRISI CAPA No7 BIS	ANTIGRISI ROCA No2	ANTIGRISI ROCA No2 BIS	SABULITA B	TRINOLITA R7	
Nitroglicerina	117,6	117,6	291,0	291,0			
Algodón colodion	2,4	2,4	9,00	9,00			
Trinitrotolueno	-	-	-	-	160	45	
Nitrato amónico	800,0	880,0	700,0	620,9	540	865	
Cloruro potásico	60,0	-	-	60,0	-	-	
Serrín	20,0	-	-	20	-	-	
Dinitrotolueno	-	-	-	-	-	45	
Perclorato potásico	-	-	-	-	95	-	
Nitrato potásico	-	-	-	-	-	45	
Cloruro sodico	-	-	-	-	205	-	
SUMA	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	
Composición centesimal de los gases en volumen	CO ₂	6,01	3,78	10,03	12,88	16,90	7,08
	H ₂ O	55,71	55,13	51,88	52,24	52,59	56,26
	N ₂	27,36	27,85	26,67	26,05	26,90	28,49
	O ₂	10,92	13,23	11,42	8,83	3,61	8,17
	SUMA	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Calor de la explosión Kcal/kg	565	505	680	770	723	678	
Temperatura de la explosión °C	1,614	1,430	1,930	2,204	2,397	1,847	
Covolumen total litros	0,883	0,974	0,899	0,864	0,769	0,923	
Densidad límite de carga	1,129	1,055	1,112	1,557	1,299	1,085	
Presión específica en atmosferas lit/Kg	6,302	6,102	6,880	7,819	5,072	7,298	
Presión de los gases Kg/cm ²	14,232	13,085	15,304	18,088	14,864	16,343	
Ensanchamiento rel al bloque de plomo (Trauzl)(1)	-	-	-	-	1,40	1,65	
Volumen a 20°C litros	947	1,017	965	895	697,30	975,50	

cohetes; como rompedores con fines destructivos o como fulminantes para provocar la detonación en los rompedores, (45).

Algunas normas de seguridad en el manejo de los explosivos señalan que: Las etiquetas para las cajas de explosivos detonadores deben ser de color verde, roja para los explosivos rompedores y amarilla para los autorizados en atmósferas inflamables (2).

3.3 Tractos de guerra.

La nitroglicerina se clasifica en dos grados:

Nitroglicerina 1 para pólvoras de guerra

Nitroglicerina 2 para explosivos de tipo industrial

Para ambos grados se determina su densidad, riqueza en nitrógeno, humedad, reacción y estabilidad a 15°C.

En los Estados Unidos se exige que la nitroglicerina para fines militares no contenga más de 0.002% de ácido o alcali libre y que tenga un contenido de nitrógeno no inferior al 18.40%.

La nitroglicerina utilizada en pólvoras de guerra debe tener mayor estabilidad (prueba de Abel mayor de 15 min.). Normas españolas (norma UNE 20231.003) (2).

La superficie de las pólvoras militares perfectamente gelatinizada deberá ser lo más lisa posible y exenta de poros, rasguños, manchas y burbujas, (9).

En este inciso la aportación es muy limitada debido a que la información se maneja confidencialmente y no está publicada.

3.4 Seguridad y manejo de la nitroglicerina.

Una medida de seguridad que se debe tomar con la nitroglicerina es controlar las cantidades que se están manejando ya que si es muy pequeña y

no confinada arde sin explosión cuando se inflama, pero si el material está encerrado o la cantidad es suficiente para permitir un sobrecalentamiento local se produce una explosión. Es muy sensible al choque por rozamiento. Esta sensibilidad aumenta bastante con la temperatura. El sólido congelado es mucho menos sensible que el líquido.

Se han producido accidentes cuando la dinamita congelada se sacude al descongelarse, esto se atribuye a que la nitroglicerina es especialmente sensible durante la transición de la forma lábil a la forma estable, (5).

La potencia rompedora de la nitroglicerina es casi tan grande como la del dinitrato de glicol y algo mayor que la de los explosivos sólidos como el del tetrilo y el trinitrotolueno. La presencia de ligeros vestigios de ácido libre hacen que la nitroglicerina sea muy inestable.

A temperaturas inferiores a 50°C la nitroglicerina pura es tan estable que resiste el almacenamiento por varios años; por encima de los 50°C la rapidez con la que se acelera la descomposición aumenta rápidamente y a 145°C el líquido parece estar hirviendo, (48).

Los explosivos que tienen como base la nitroglicerina requieren un almacenamiento cuidadoso fuera de la luz solar, ya que ésta descompone la nitroglicerina en una mezcla.

La nitroglicerina no puede transportarse en un estado ordinario por su sensibilidad de choque.

La mezcla 70-30 de nitroglicerina y acetona es relativamente insensible y puede transportarse por vía terrestre tomando como medida de seguridad que el medio de transporte tenga neumáticos.

Se han observado precauciones extremas en el curso de su fabricación, por ejemplo, los edificios donde se fabrica tienen muros internos con protectores, además tanques de añejamiento de urgencia y control remoto de las operaciones.

Berkouic y Barak recopilaron las medidas de seguridad para la fabricación de la nitroglicerina, considerando los siguientes aspectos:

Propiedades explosivas de la nitroglicerina.

Diseño y mantenimiento de la planta.

Personal de la planta (su preparación técnica).

Control y análisis de producción (peligro de descomposición, ácidos residuales durante la producción)

Preparación de un producto estable y un producto terminado.

Depósito de almacenamiento, transportación, manipulación, manejo de desperdicio de agua o ácidos residuales.

Comportamiento de primeros auxilios durante una tormenta eléctrica, fuego y medidas de seguridad en los departamentos auxiliares, (49).

La nitroglicerina nunca se almacena conforme se fabrica, pasa a un recipiente de madera o caucho, el cual a su vez se envía al taller de preparación de los derivados de la misma, de los que es base.

Temporalmente puede almacenarse en depósitos de plomo (su insolubilidad en ellos se lo permite).

Las dinamitas directas oscilan entre un 15 a 60% de nitroglicerina, puesto que producen humos perjudiciales, éstas y las gelatinas explosivas no son recomendables para trabajos subterráneos.

3.5 Usos de la nitroglicerina.

Ensayando el efecto de la nitroglicerina, Sobrero observó que ejerce una acción tóxica ingiriendo una gota pura, experimentado vértigo, cefalalgia, laxitud y somnolencia; tomando más se intensifican los síntomas. No observó efecto perjudicial al día siguiente. Como antídoto encontró el aire libre, café fuerte, extracto de zarzaparilla y la morfina, (6).

Se han realizado algunos estudios sobre el efecto de la nitroglicerina en perros y otros animales para determinar la tolerancia de la misma, (50,51).

La biotransformación de la nitroglicerina en ratas mostró que los dinitratos fueron resistentes a una mayor degradación y aparecieron como los metabolitos urinarios después de la administración de la nitroglicerina, (52).

La nitroglicerina es fácilmente absorbida a través de la piel y llevada al sistema circulatorio del cuerpo humano, los vapores inhalados llegan también a la sangre, además ejerce una acción vaso-dilatadora porque disminuye la presión arterial.

Se emplea como medicamento en soluciones alcohólicas al 1% y es llamada comúnmente trinitrina, (5).

Existen métodos alternativos en la determinación de la nitroglicerina en trituraciones concentradas (para la manufactura de tabletas de nitroglicerina crisolada) .Los métodos están contenidos en "Pharmaceutical Standards Including Tolerances and Methods of Analysis", (53).

También se han realizado estudios en el contenido de trinitrina aplicado en píldoras por medio de espectrofotometría, (54,55).

La nitroglicerina no es efectiva como agente antiadrenérgico en el corazón de los gatos, (56).

Su uso en la medicina es para controlar ciertas enfermedades del corazón como la angina de pecho, ya que causa la dilatación de los vasos sanguíneos y por tanto disminuye la presión arterial, (1,4). Se conocen algunos estudios comparativos que muestran el mecanismo de la acción antianginal de la nitroglicerina y del fosfato de trolnitrato (fosfato ácido de trinitrato de trietanolamonio) aplicado en animales, (57).

El uso de la nitroglicerina deberá ser restringido a pacientes con

enfermedades arteriales crónicas ya que su efecto es aumentar el volumen sanguíneo en el pulso. Se realizaron estudios de su acción comparándola con el etanol en segmentos periféricos del hombre. En el caso del etanol su efecto en el hombre fue menor ya que sólo se manifestó un aumento en la temperatura, (58).

La investigación realizada sobre medicamentos que afectan la contracción y dilatación de franjas de arterias coronarias de ganado vacuno, porcino y en perros, lleva a la conclusión que la nitroglicerina es efectiva para este fin, además la eficiencia del medicamento dependió del origen de la arteria utilizada y de la dosis.

Los efectos cardiovasculares del 1,2 dinitrato de glicerilo (I); 1,3 dinitrato de glicerilo (II) y trinitrato de glicerilo (III) en la reducción sanguínea varían, (I) y (II) tienen un efecto similar, pero menor actividad que (III), (59,60).

Cuando se tiene contacto continuo con la sustancia se desarrolla cierta inmunidad. Este efecto inmune se mantiene sólo mediante el contacto continuo, (5).

La nitroglicerina utilizada en canteras produce un efecto 5 veces mayor que el de igual peso de pólvora de barreno. La potencia media de la nitroglicerina es 4 veces mayor que la de la pólvora ordinaria.

El uso de la nitroglicerina fue prohibido en Inglaterra en 1874 y posteriormente en el resto del mundo, (6).

La nitroglicerina como tal se usa en la extinción de incendios en pozos petrolíferos, en pólvoras, dinamita y en la composición de propulsores y proyectiles, (61).

La importancia de la nitroglicerina en la acústica deriva del hecho que los fenómenos acústicos son causados por la combustión de la misma y no

por los procesos hidrodinámicos. El aumento del sonido es causado por reacciones exotérmicas procedentes del volumen completo de los productos de una combustión, (62).

La nitroglicerina puede ser gelatinizada rápidamente con fosfato de metilo (Me_3PO_4) y sulfato de metilo (Me_2SO_4) a 100°C , para después canalizarla a la producción de cartuchos para armas de fuego, (63,64).

Se han realizado algunos experimentos en proyectiles utilizando nitroglicerina en la parte interior, mezclada con un detonador susceptible a la detonación por impacto.

3.6 Destrucción de pólvoras, explosivos y nitroglicerina.

La inutilización de pólvoras y explosivos que por inadecuado almacenamiento han sido alterados por la humedad y el calor debe ser prioritaria. Si las alteraciones han llegado a la descomposición, lo más seguro y radical es la combustión en estado suelto, extendida y a campo abierto.

En caso de autocalentamiento y el consiguiente peligro de explosión, cuando no sea prudente perder el tiempo en desembarcar, queda como último recurso la sumersión de las cargas en agua (en el mar o ríos a varios metros de profundidad). Igualmente se puede proceder con las municiones averiadas.

La descarga de granadas y bombas para recuperar el explosivo que contienen, exige evidentemente, técnicos, designados por peritos con autoridad y carácter.

Otra medida para la destrucción de los explosivos consiste en hacerlos reaccionar con una solución acuosa de sulfuro de sodio, el cual descompone rápidamente la nitroglicerina, (9).

En el caso del proceso de obtención de la nitroglicerina el agua de

desecho que sale del laberinto del equipo que contiene nitroglicerina se hace pasar a una charca y si en ésta se acumula algo de nitroglicerina, después de hacer su análisis, se destruye de vez en cuando haciéndola estallar.

3.7 Ventajas e inconvenientes de la nitroglicerina

Ventajas:

- 1 Balance de oxígeno positivo (+25), no produce gases nocivos (CO).
- 2 Sensibilidad. Fácilmente detonable, lo cual aún requiriendo sumo cuidado es una ventaja en minería, sin embargo se debe tener especial cuidado con los cartuchos que no detonan porque provocan graves accidentes
- 3 Potencia muy elevada.
- 4 Velocidad. Su rapidez es de gran importancia en las minas de grisusos.

Desventajas:

- 1 Punto de congelación positivo, dependiendo de la proporción mutua entre los componentes impurezas, aunque se considera que normalmente es de +8° es conveniente tomar en cuenta que es unos grados superior.

Esta dificultad puede soslayarse adicionando dinitroglicerina o dinitroclorhidrina y para bajar el punto de congelación de la nitroglicerina y fabricar los explosivos "incongelables", se le agrega nitroglicol en proporciones que varían hasta 10%.

- 2 Descomposición. Con relativa facilidad exuda y cambia de color teniendo que destruirse.
- 3 Líquido. A pesar de ello si fuese sólida presentaría aún más peligro (agujas que a la menor fricción detonan).

CAPITULO 4

DISCUSION

Haciendo referencia a la historia, una de las aportaciones más importantes en el campo de la química, a mediados del siglo XIX, fue el descubrimiento de la nitroglicerina, realizado por Sobrero. Este hallazgo tiene en nuestros días una gran trascendencia en la denominada "industria de los explosivos", (65).

Al hablar de la nitroglicerina se toma como referencia su sensibilidad, la temperatura y el color, esto lleva a conocer más a fondo sus propiedades y a simple vista detectar su estado de descomposición, qué tan pura es y su presencia en otros explosivos.

De los métodos de obtención de la nitroglicerina el primero fue el continuo que tiene como consecuencia el tener mayor contacto íntimo entre las moléculas de los reactivos (agitación extremadamente activa) y que la operación dura poco tiempo. Las reacciones secundarias son menos probables, (21).

En el segundo método, el discontinuo (Blazzi) que está basado en el continuo (Schmid), la contribución más importante es que consigue disminuir el volumen de los equipos para igual producción que el Schmid, logrando con ello mayor seguridad ya que en un nitrador Blazzi casi nunca se encuentran más de 15 a 20 kg de nitroglicerina.

La etapa de lavado en el proceso de obtención es importante debido a

que está canalizada a determinar que en un límite de tiempo de lavado se establezca la nitroglicerina, así como a obtener aceite para las dinamitas y para las pólvoras.

Respecto al análisis de la nitroglicerina, como punto de apoyo, se practica la extracción sucesiva con éter, alcohol, agua, ácido clorhídrico y otra vez agua. La evaporación de las soluciones permite el examen al microscopio del residuo respecto de sus componentes insolubles (kieselguhr, talco, serrín, harina de trigo, etc.).

Por lo que se refiere a los ácidos residuales tienen como ventaja que presentan características tales que se les puede volver a regenerar para usarse de nuevo en el proceso de nitración de la glicerina o canalizarlos para la obtención de abonos químicos.

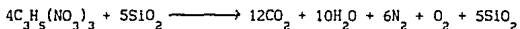
De las pólvoras se puede decir que éste fue el único explosivo durante seis siglos y consistía en una mezcla de azufre, carbón y salitre. Después se trató a la pólvora con una base de nitrocelulosa y de algunos nitratos con el fin de hacerla más potente.

La clasificación que se presenta en el Capítulo 3 relativo a las pólvoras fue hecha con el fin de mostrar el contenido de nitroglicerina en pólvoras y no para señalar el compuesto que se tomó como base para hacerla más potente o que se encuentre en mayor proporción (nitrocelulosa, nitratos).

Nobel encontró la forma de controlar la fuerza explosiva de la nitroglicerina mezclándola con tierra de infusorios (Kieselguhr), posteriormente se utilizó la pulpa de madera, vaselina, jalea mineral, carbón vegetal, serrín fino de madera, harina de centeno, y otros.

Estos compuestos, que sólo ayudan para amortiguar la fuerza de la nitroglicerina, sirvieron para inventar las dinamitas. Se puede comprobar

que sólo sirven para soporte de la nitroglicerina observando su fórmula de descomposición:



Los explosivos son portadores de un altísimo potencial de energía que por una insignificante acción iniciadora rinden su energía repentinamente, con colosal presión y elevado aumento de temperatura.

Los residuos de los explosivos pueden estar formados por sustancias sólidas o gaseosas. Los residuos sólidos se forman por la presencia de sustancias indiferentes, por ejemplo, de kieselguhr o de adiciones inorgánicas del explosivo.

La composición de los productos gaseosos de la explosión depende de la clase de explosivo y de las condiciones de la explosión.

Las normas UNE rigen el comportamiento de los explosivos, conteniendo ensayos que nos permiten conocer la eficiencia y la potencia de un explosivo, además de que también limita su uso ya que deberán cumplir con las especificaciones de dichas normas.

Los sulfatos que contienen los lodos están compuestos por sales de sodio y sulfatos ácidos (HSO_4^- , $SO_4^{=}$, Na^+) los cuales son solubles en agua.

Los sulfatos ácidos deberán estar en pequeñas cantidades ya que los restos de ácidos alteran el comportamiento de la nitroglicerina; y las sales al ser solubles en agua se pierden en los lavados consecutivos de la nitroglicerina.

CAPITULO 5

CONCLUSIONES

Los objetivos planteados se lograron, la información dispersa en la literatura química se resumió y clasificó, además de visualizar los procesos de obtención de la nitroglicerina, conocer sus derivados y hacer una clasificación, así como profundizar en el conocimiento de una nitración alifática.

La explosión y la combustión de la nitroglicerina se pueden presentar de manera aislada o simultáneamente, dependiendo de la naturaleza, condiciones y operación de la misma.

En la obtención de la nitroglicerina a través de una nitración alifática, se debe tomar en cuenta el contacto íntimo entre las moléculas y el volumen de producción.

El proceso de obtención de la nitroglicerina puede ser aplicado en cualquier país o empresa, tomando las precauciones pertinentes. La seguridad en

el manejo de la nitroglicerina presupone conocer sus propiedades y antecedentes bibliográficos, asimismo el uso final de la misma, para así prever accidentes y controlar el proceso sin tener que llevar a cabo mantenimiento correctivo o pérdida total. En el proceso para la obtención de nitroglicerina se utiliza como disolvente el agua, por ser lo más barato.

Las pólvoras derivadas de la nitroglicerina se caracterizan por estar formuladas con dos a cuatro componentes, esto determina que su comportamiento sea menos erosivo, en cambio las dinamitas presentan mayor versatilidad en sus constituyentes, esto contribuye a que puedan ser desde un potente explosivo hasta un simple iniciador.

El uso más frecuente de la nitroglicerina es en la minería; en especial los explosivos: cheddita, dinamita gelignita, amonita, roborita, pólvora y fulminato de mercurio, este último como detonador. En las minas de hulla se emplean preferentemente explosivos con base de nitrato de amonio.

La nitroglicerina está clasificada como un explosivo primario precursor de los explosivos de alta potencia y desde su descubrimiento revolucionó el arte de la guerra.

La reacción de combustión de la nitroglicerina es compleja e incompleta. A diferencia de los nitroglicoles el balance de oxígeno es positivo, lo cual está relacionado directamente con su potencia. El uso prioritario de los nitroglicoles es en pólvoras sin humo.

La industria de los explosivos apenas llega al siglo de vida y culmina en la última guerra mundial, creyendo que se había encontrado lo máximo en explosivos. A la fecha, la industria de los explosivos ha sido superada por los efectos de la fusión y fisión atómica.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Jhonson B.F. Three Anniversaries, M.B. Lab. Bull. 8(5). 77. (1969).
C.A. 71. 87448q 1969.
- 2 Llorete E. Estudio de los explosivos industriales, Ed.
Inter ciencia, Madrid, España. 1959.
- 3 Ullman F. Enciclopedia de Química Industrial, Tomos I y II,
sección 6 y 7. Ed. G. Gilli S.A. Barcelona, España.
1956.
- 4 Otto L. y Marín M. Química Industrial. Ed. G. Gilli S.A.
Barcelona, España. 1936.
- 5 Riegel E.R. Química Industrial. Ed Grijalbo S.A. España. 1964.
- 6 Windholz M. (Ed.) The Merck Index 11 th. Ed. An Encyclopedia of
Chemicals, Drugs and Biologicals. The Merck & Co. Inc.
Ed. Rahway, N. J. USA. 1989
- 7 Irving S. & Lewis R. Dangerous Properties of Industrial Materials.
Ed. Urmo S.A. New York. 1984.
- 8 Kirk D.F. & Othmer F.D. Encyclopedia of Chemical Technology 3rd. Ed
Vol 9, p 572. J. Wiley & Sons, N.Y. 1979.
- 9 Tadeusz V. The effect of ultraviolet light on explosives II.
Roczniki Chem. 21. 120-3. (1947). C.A. 42. 4856a. 1948.
- 10 Bloxman N Nitroglycerin decomposition by alkaline sulfides
Chem. News. 47. 169. (1883).
- 11 Lingens P. Thermal decomposition of commercial explosives. Ind.
Chem. Belge. 32. 515-18. 1967. C.A. 70. 79647t. 1969.

- 12 Collocott M. Diccionario Científico y Tecnológico. Chambers. Ed. Omega S.A. Barcelona. 1947.
- 13 Lord A. Química en Ingeniería. Ed. Urmo S.A. España 1976.
- 14 Levine D. & Boyers C. The sensitivity of nitroglycerin to impact. Combust. Flame, 9, (2), 131-40. (1965). C.A., 63, 11237e. 1965.
- 15 Johansson C.H. Ignition of explosives. Symposium on Combustion, 5th. Yale Univ. 606-8. (1956). C.A., 52, 21107d. 1958.
- 16 Genova N. Low and high velocity detonation in liquid gelatinous, and solid explosives. Nuova. Chim., 46, (9). 42-4. (1970). C.A., 74, 33198b. 1971.
- 17 Andreev K. K. and Col. Burning of nitroglycerin. Teoriya. Nzhivchatykh. Veshchestv. sb. Statei. 430-43. (1963). C.A., 59, 9729e. 1963.
- 18 Kahariton B. & Rdulovskaya E. Transmission of detonation from gases of explosives. Compt. Rend. Acad. Sci., 23, 530-1. (1939). C.A., 33, 8991-9. 1939.
- 19 Stettbacher A. Polvoras y explosivos. Elementos de desintegración atómica y fenómenos de su descarga. Ed. G. Gilli S.A. Buenos Aires, Argentina. 1952.
- 20 Kirk D.F. y Otmer F.D. Enciclopedia Hombre Ciencia y Tecnología. V:6. Ed. Mexicana S.A. de C.V. Mexico. 1980.
- 21 Groggins P.H. Unit Processes in Organic Synthesis. 5th Ed. 2nd. Mc. Graw Hill. New York and London 1985.
- 22 Kreuk J. L. Investigations of the dielectric and viscometric properties of some organic nitrates. Chem. Zentbl., 1, 827. (1943). C.A., 38, 3523-4. 1944.

- 23 Bronokerl F. y Col. Gran Enciclopedia de Química Industrial.
Vol.12, parte 2. Ed. Francisco Seix, Barcelona,
España. 1972.
- 24 Vandoni R. & Tribol. To empty distillation of nitroglycerin. Men
Poudres. 29. 206-10. (1939). C.A. 34. 1517-8. 1940.
- 25 Kotolamyi R. Nitration of glycerin. Z. ges. Schless-u. 33.
342-5. (1938). C.A. 33. 6. 1939.
- 26 Nathes T. & Rintoal. Nitrator Separator. Jour. Soc. Chem. Ind.
25. 927. (1902).
- 27 Moller W. Dinamic Action. Ger. Offen: 13562 (1904). To Gesellchaff.
- 28 Resse E. Nitroglycerin separation with sodium fluoride addition.
Brit. Pat:20310 (1905).
- 29 Haddan A. J. H. Nitroglycerin separation by means of electrical
current. Brit. pat: 18597 (1907). To owner.
- 30 Andreev K. & Glazkova A. The influence of decomposition products
and some impurities on the thermal nitroglycerin
decompisition. Chem. Technol. Inst. 105. 286-9.
(1955) C.A. 50. 9741f. 1956.
- 31 Mc Kinney Ch. D. Continuous manufacture of nitroglycerin and ni-
troglycols. U.S. Pat:2,951,866 (Sept.6,1960)To Hercules
Powder Co. C.A. 55 2108b (1961).
- 32 Allan G. Stability of nitroglycerin continuous process. Ind.
Chemist. 25. 463-4. (1949). C.A. 44. 4679-b. 1950.
- 33 Crawford F. Apparatus for continuous production of nitroglycerin
without danger of detonation. U.S. Pat:2.679,474. (1951).
C.A. 46. 2806-c. 1952.
- 34 Ohman V. & Camera E. Chemical safety problems in manufacturing of

- nitroglycerin and allied explosives. Chim. e Ind.
41.1064-6. (1959). C.A. 55. 25253a 1961.
- 35 Webb M. Nitroglycerin residual acids analysis. J. South African. Chem. Inst. 10. 13. 1927.
- 36 Cook M.A. Explosives, A Survey of technical Advances. Ind. & Eng. Chem. 60 (7), 44. (1968).
- 37 Khamskii E.V. & Ilina V.A. Nitroglycerin polarographic determination in diluted solutions containing nitric and sulfuric acid. Zavodsk Lab. L9b. 29 (7). 799 (1963). C.A. 59 10768d. 1963.
- 38 Cerri O U V Spectrophotometric determination of Nitroglycerin Chemical Pharmacy. 110 (3). 170. (1971). C.A. 75. 121471m. 1971.
- 39 Pietrolia W. Determination of low concentrations of nitroglycol and nitroglycerin in air. Fresenius'z. Anal. Chem. 237 (3). 178-192. ger. (1968). C.A. 69. 4078d. 1968.
- 40 Birgil H. & Borje S. Determination of nitroglycerin. Svensk Farm. T.D. 44. 329-31. (1940). C.A. 34. 7541s. 1940.
- 41 Gunner H Determination of nitroglycerin I. Arch. Pharm. Chem. 65. 541-62. (1958). C.A. 52. 19018f. 1958.
- 42 Storm R. Methods for polyglycerins determination in nitroglycerin. Bull. Bur. of mines. 96. 51, 1916.
- 43 Hayde J. 8th. Int. Congress of Applied Chemistry New York. 4. 59. (1902).
- 44 Taylor A. & K. Rinkenbach. Solubility test for polyglycerin determination in nitroglycerin. Bull. Bur. of mines. 219. 134. 1923.

- 45 Kast H. Exámen Químico de los materiales explosivos: polvoras, iniciadores, materiales pirotécnicos y fósforos. Ed. Aguilar. Madrid, España. 1959.
46. Abbot N. Report Upon a System Submarin Mines. 93. 110. 1881.
- 47 Goffart R. Explosives having high reliability in firedamp and coal dust. Poudreries. Reunions de Belgique. S.A. Fr. Pat:1, 540, 664.(1967). C.A. 71. 8318a. 1969.
- 48 Belyaev A. & Yuzefovich N. Thermal inflammation and the boiling point of the given explosive compound. Compt. Rend. Acad. Sci. 27. 133-5. (1940). C.A. 34. 7607-1. 1940.
- 49 Berkovic M. & Barak S. Improvement of safety in nitroglycerin factories. Explosivstoffe. 12(8)182, (9)203, (12)293;1964. (1968). C.A. 65. 565b. 1966.
- 50 Zhmurkin V. Effect of nitroglycerin on cerebral vascular tone and pathogenesis of headaches caused by nitroglycerin. Neuropatol. Psikkial. 67. 1336-41. (1967). C.A. 67. 115726s. 1967.
- 51 Bogaert G. & Shaepdryver F. Tolerance towards glyceryl trinitrate in dogs. Arch. Int. Pharmacodyn Ther. 171. 221-4. (1968). C.A. 68. 58405f. 1968.
- 52 Needleman F. & Krantz C. jr. The biotransformation of nitroglycerin. Biochem. Pharmacol. 14. 1225-30. (1965). C.A. 63. 8896g. 1965.
- 53 Nutchinson F. Determination of nitroglycerin in concentrated triturations. J. Am. Pharm. Assoc. 29. 217-20. (1940). C.A. 34. 4231-9. 1940.
- 54 Gnochì A. Content uniformity test, applied to trinitrin pills.

- Bull. Chim. Farm. 110. 30-4. (1971). C.A.
75. 67535v. 1971.
- 55 Cannon J. & Heverman R. Rapid assay for nitroglycerin tablets. J. Assoc. Offic. Agr. Chemist. 34. 716-20. (1951). C.A.
45. 10495d. 1951.
- 56 Popovich N. and Col. Ineffectiveness of nitroglycerin as an antiadrenergic agent on the cat heart. Circulation Research. 4. 727-30. (1956). C.A. 51. 1484c. 1957.
- 57 Scriabine A. & Shane K. Comparative studies on the mechanism of antianginal action of trolnitrate phosphate and nitroglycerin in animals. J. News Drugs. 5. 143-52. (1965). C.A. 64. 1221g. 1966.
- 58 Allison R. and Col. Effects of alcohol and nitroglycerin on vascular responses in man. Angiology. 22. 211-22. (1971). C.A. 75. 18434c. 1971.
- 59 Modersohn D. Coronary active drugs studies on isolated coronary artery strips. Wiss. Beitr. 6. 85-90. (1960). C.A. 74. 74698h. 1971.
- 60 Bogaert M. and Col. Cardiovascular effects of glyceryl dinitrates as compared to glyceryl trinitrate. Arch. Inst. Pharmacodyn. Ther. 176. 458-60. (1968). C.A. 70. 95195z. 1969.
- 61 Pomeroy J. Projectiles containing nitroglycerin. U.S. Pat:2,269,475 (1940). C.A. 36. 3048-3. 1942.
- 62 Svetlichnyi I. and Col. Acoustical instability in a system of reaction products from the incomplete combustion of nitroglycerin. Gorenie. Nekot. Model'nykh Ustroitsvakh.

30. 112-16. (1970). C.A. 75. 142426r. 1971.

- 63 Medard L. Gelatinization of nitrocellulose by mineral acid esters Mem. Poudres. 29. 10-11. (1939). C.A. 34. 1486-7. 1940.
- 64 Kristensen S. & Bille H. Explosive - Composition. Norwn. 59. 361. (1938). C.A. 32. 8782-8. 1938.
- 65 Sir Edward and Col. Enciclopedia de Química Industrial. Tomo 3. Ed. Labro. S.A. Barcelona. 1976.

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA