

## Tesis de Posgrado

# Eliminación de algunos derivados nitrados y cloronitrados del metano que interfieren en la determinación de la estabilidad de la nitroglicerina

Rivas, Antonio Mario

1956

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Ciencias Químicas de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Rivas, Antonio Mario. (1956). Eliminación de algunos derivados nitrados y cloronitrados del metano que interfieren en la determinación de la estabilidad de la nitroglicerina. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0873\\_Rivas.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0873_Rivas.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Rivas, Antonio Mario. "Eliminación de algunos derivados nitrados y cloronitrados del metano que interfieren en la determinación de la estabilidad de la nitroglicerina". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1956.

[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0873\\_Rivas.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0873_Rivas.pdf)

MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FI-  
SICAS Y NATURALES.-

Eliminación de algunos derivados nitrados  
y cloronitrados del metano que inter-  
fieren en la determinación de  
la estabilidad de la  
nitroglicerina

por

ANTONIO MARIO RIVAS

Resumen de la Tesis presentada para optar al títu-  
lo de Doctor en Química.- -

Buenos Aires  
Febrero 1956

Desde que se inició en nuestro país la fabricación industrial de explosivos comerciales, uno de los principales ensayos de control de estabilidad, el Abel Test, casualmente en la línea de la nitroglicerina, dinamitas y gelatinas explosivas, debió suspenderse porque el ácido nítrico proveniente de nitrato de Chile contiene tetranitrometano, trinitroclorometano y cantidades menores de otros nitro y cloronitroderivados del metano, que al ser retenidos por la nitroglicerina, originan resultados falsos en dicho ensayo térnico.

Fábricas europeas, en su oportunidad, tuvieron los mismos inconvenientes, que se deben a la presencia de excesivas cantidades de materias orgánicas y cloruro de sodio en el nitrato.

El uso de ácido nítrico sintético solución hace mucho tiempo el problema en el extranjero, donde nuevamente se lo tuvo durante la última guerra, cuando las fábricas apremiadas por las circunstancias, destinaban el ácido nítrico recuperado en la denitración de ácidos residuales de la fabricación de nitroderivados aromáticos, a la preparación de mezclas nitrantes para glicerinas.

El ácido nítrico así recuperado, por contener también tetranitrometano, produce en la nitroglicerina bajos resultados de la estabilidad controlada con el ensayo de Abel.

Con el presente trabajo se ha encontrado un método seguro y barato de eliminar, durante la estabilización industrial de la nitroglicerina, dichos derivados indeseables, permitiendo reemplazar la validez del Abel Test.

Se estudiaron primeramente las características fundamentales del concepto de estabilidad en los explosivos, y las mutuas relaciones entre los factores que la afectan.

Se recapitularon los diversos métodos de control de la estabilidad; se estudiaron y fijaron las condiciones óptimas de ejecución para el ensayo de Abel y su significación en el caso especial de la nitroglicerina, nitroglicoles y dinamitas.

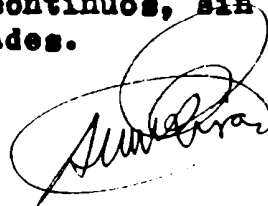
Se hicieron ensayos lavando con solución de sulfito de sodio de diversas concentraciones nitroglicerina industrial, para determinar la dosis mínima efectiva. A continuación los lavados se realizaron con nitroglicerinas neutras y ácidas, industriales y sintéticas, para determinar si existía la posibilidad de algún enmascaramiento en la reacción del yoduro de potasio.

Se aplicaron las deducciones de las experiencias de laboratorio al trabajo de una planta industrial Schmidt-Meissner y otra Biazzi, lográndose satisfactoriamente el objetivo buscado, deduciéndose:

- a) Valores bajos de estabilidad corresponden a nitroglicerinas no lavadas con sulfito, o no suficientemente mantenidas en su reacción, sean éstas neutras o ácidas.
- b) Valores bajos de estabilidad corresponden a nitroglicerinas ácidas hayan sido o no bien lavadas con sulfito.
- c) El sulfito de sodio en solución al 0,2% no ejerce ninguna acción estabilizadora ni de enmascaramiento con Ngl ácida.
- d) Cuando a Ngl ácidas se les reduce la acidez

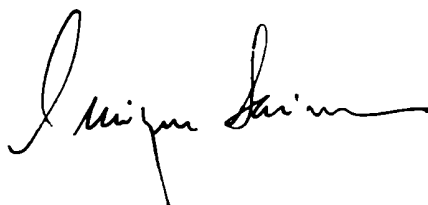
hasta valores que se consideran normales, la estabilidad Abel acusa resultados bajos si el sulfito no ha actuado adecuadamente.

- e) Cuando el tiempo de agitación en el lavado no es el adecuado o la concentración del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  insuficiente, originando nitroglicerinas ácidas, la prueba de Abel es breve aunque posteriormente se lave en forma correcta con sulfito de sodio.
- f) Repitiendo los lavados con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  no se aumentan los valores del Abel Test si no se usa sulfito junto con la solución de carbonato.
- g) Solo la completa y correcta realización de la operación de lavado (concentración y tiempos de agitación adecuados) con solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  5% y  $\text{SO}_3\text{Na}_2$  0,2%, produce siempre valores buenos de estabilidad con total eliminación de la interferencia de los nitroderivados del metano, manteniendo todas las características habituales del trabajo en instalaciones de fabricación industrial por métodos continuos, sin originar a su vez incompatibilidades.



MINISTERIO DE EDUCACION  
UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES  
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FI-  
SICAS Y NATURALES.- -

**Eliminación de algunos derivados nitrosos  
y cloronitrosos del metano que inter-  
fieren en la determinación de  
la estabilidad de la  
nitroglicerina**



por

**ANTONIO MARIO RIVAS**

**Tesis presentada para optar al título  
de Doctor en Química.**

**Buenos Aires  
Febrero 1956**

**TESIS: 873**

EX. 11. 23

# COPIA

<u>CONTENIDO</u>	<u>PAG.</u>
Generalidades sobre la estabilidad de los explosivos	1
Los ensayos de estabilidad	14
La prueba de Abel	16
1) preparación del papel indicador	19
2) solución de glicerina	21
3) Material necesario	22
4) preparación de la muestra	22
5) Técnica del ensayo	27
Estudio de las interferencias	29
Acción del sulfato de sodio	32
Control de la acidez	34
Características del trabajo en planta	36
Ensayos en laboratorios	39
Ensayos en la planta industrial	47
Discusión de los resultados	48
Conclusiones	53
Bibliografía	55

**INTRODUCCION**

En la industria de los explosivos, más que en cualquier otra, la publicación de trabajos de investigación con aplicación práctica es tan restringida, que obliga en la mayoría de los casos frente a problemas de fabricación, a recurrir a la propia experimentación.

Cuando algo se publica es porque ha sido ya superado, de lo contrario queda reservado en los laboratorios de investigación de las fábricas e institutos especializados.

En este sentido quiero dejar expresado mi mayor agradecimiento hacia el Dr. Ing. Mario Bianchi de Vevey Suiza; al Dr. Fheion Naum de la Alfred Dinamite Co. de Hamburgo, Alemania; al Dr. Giovanni Carta Satta, Director de la Società Italiana Prodotti Esplosivi di Spilamberto Italia; al Dr. Gottfried Belliger de la Cheddite Sprengstoffe A.G. de Isleten, Suiza; al Ing. Charles Diels, Director de Poudreries Reunies de Belgique, Balen, Bélgica; al Dr. Luis Deffet, Director del Instituto Belga de Altas Presiones de Bruselas, en reconocimiento de las enseñanzas recibidas y por haberme franqueado sin recelos el acceso a sus conocimientos y experiencias.

Mi agradecimiento también para el Prof. Dr. Fernando Gandy, bajo cuya orientación se realizó el presente trabajo.



GENERALIDADES SOBRE LA ESTABILIDAD DE EXPLOSIVOS.-

Las características políticas y económicas de la vida moderna, imponen el mantenimiento de grandes reservas de explosivos para usos militares y civiles.

Surge en consecuencia, con toda su magnitud, la necesidad de que su conservación sea lo más segura y prolongada posible.

Si se considera que algunos autores comparan a los explosivos con sistemas de equilibrio inestable, sujetos a transformarse con facilidad bajo la acción de ciertas causas en otros de equilibrio estable, se puede entonces admitir que dicha transformación se produce también espontáneamente, en forma constante, con velocidades infinitamente pequeñas.

Prácticamente por lo tanto, los explosivos tienen en general una menor o mayor tendencia a descomponerse y su "estabilidad" es una medida o apreciación de esta predisposición.

El concepto de estabilidad está íntimamente vinculado con la acción aislada y/o simultánea de factores internos y/o externos.

Como factor interno, resulta la naturaleza química propia del explosivo. Son evidentes con facilidad las diferencias de estabildades existentes entre los nitroderivados aromáticos e alifáticos y los ésteres nítricos.

Las uniones E-O-NO<sub>2</sub> son más susceptibles a hidrólisis y posteriores reacciones de descomposición que las uniones E-NO<sub>2</sub>.

Los nitroderivados como el trinitro tolueno 20406 (TNT) y el ácido pícrico, al estado puro poseen

La estabilidad y su larga conservación no ofrece riesgos ni preocupaciones mayores. Dentro de un margen también de buena seguridad, pero en menor proporción, se sitúan los nitroderivados alifáticos como la ciclo trietilnitrotriamina (Hexógeno, F4, Cislonite, HMK), la ciclo tetraetilnitrotriamina (HMK), la nitroguanidina etc.

Son en cambio los ésteres nítricos, a los cuales pertenecen la nitrocelulosa y la nitroglicerina, en consecuencia todas las pólvoras sin humo, las dinamitas y gelatinas explosivas, quienes presentan estabilidades relativamente inferiores que obligan a estudiarlas y controlarlas más intensamente.

Sobre las propiedades de los ésteres nítricos en función de su estructura química conviene recordar que el aumento de radicales nitrato adjudica a la molécula menor estabilidad química, en especial en los de peso molecular elevado.

También se computa, que la preparación de dichos radicales con respecto al número de átomos de carbono tiene menor importancia que el número absoluto de los mismos en la molécula.

Puede observarse la disminución de la estabilidad desde el dinitrato de glicol, pasando por el trinitrato de glicerol y el tetranitrato de eritritol, hasta el hexanitrato de manitol.

El tetranitrato de pentaeritritol (pentrita) constituye, en su superior estabilidad, una excepción, debido a su estructura particular caracterizada por un átomo de carbono cuaternario simétrico.

En la tabla (1) se demuestran numéricamente estas diferencias entre nitroderivados y ésteres nítricos

mediante sus valores en el ensayo de estabilidad al vacío a 100°C.

Como factores externos que influyen en la estabilidad pueden mencionarse: el grado de pureza (pureza de las materias primas y grado de estabilización), el método de fabricación, el modo y la temperatura de conservación, la edad del explosivo, etc.

Fundamentalmente, la pureza del explosivo, influida por los factores indicados, es la que mayor importancia tiene en este grupo. Un solo ejemplo puede ilustrarlo concretamente. Se observa en el tetranitrato de pentaeritritol (Pentrita o Nitropenta) donde: el contenido de dipentaeritrita en la pentaeritrita; la nitración con ácido nítrico puro y concentrado en lugar de la acción sucesiva de los ácidos sulfúrico y nítrico; el nitrosólo y finalmente el grado de precipitación en la estabilización por recristalización en acetona, confieren cada uno de ellos distinta estabilidad al explosivo e importancia de los demás factores.

Por otra parte, en condiciones adecuadas de pureza, los ésteres nítricos usados actualmente como explosivos, conservados a temperatura ambiente, mantienen aceptables valores de estabilidad durante bastante tiempo.

Pero si en el almacenamiento o en cualquier otro momento de su vida, el explosivo es sometido a temperaturas superiores; exposición directa al sol, locales no leados, poco ventilados, proximidad de incendios u otras fuentes de calor, su auto-descomposición se incrementa e incluso puede llegar a desprender vapores nítricos, inflamarse o detonar.

Es decir, que por causas de diverso origen, también por presencia de sustancias extrañas, la descomposición puede iniciarse en cualquier punto. Esta se des-

TABELA (1)

Explosivo	Peso de amoletas	ml de gasol	Horas	Observações
Trinitrotolueno 2-4-6 (TNT)	5 gr	0,1	40	
Acido pícrico	5 "	0,2	40	
Plástico de amonia	5 "	0,2	40	
2-4-6 trinitrofenilmetilnitramina	5 "	0,3	40	
Nitroguanidina	5 "	0,4	40	
Cloletrimetilenterilnitramina (Hz)	5 "	0,7	40	
Ciclo tetrametilenterilnitramina (HMX)	5 "	0,4	40	
N-N' dinitroetilendiamina	5 "	0,5	40	
Dinitrato de glicol	1 "	0,7	8	
Dinitrato de diglicol	1 "	0,8	40	
Trinitrato de glicol (NGA)	1 "	1,1 +	16	
Tetranitrato de eritritol	1 "	1,1 +	16	
Hexanitrato de manitol	1 "	1,1 +	16	
Tetranitrato de pentaeritritol (NP)	5 "	0,5	40	
Hexanitrato de dipentaeritritol	5 "	0,7	40	
Nitrato de celulosa (1,3,3' de N) (NC)	5 "	0,9	24	

• 120°C

se desarrollará lentamente si hay poco explosivo y/o es posible una rápida eliminación del calor de reacción. Así la sustancia explosiva pierde todo su nitrógeno y se transforma en una masa inerte constituida principalmente por ácido oxálico. Si la cantidad de explosivo fuera grande, el aumento local de temperatura en un punto y la velocidad siempre creciente de la reacción de descomposición, conducirían a la inflamación y detonación final.

El conocimiento profundo de las características y condiciones de estabilidad de un explosivo son indispensables también para conducir con suficiente margen de seguridad operaciones industriales, posteriores a la fabricación del explosivo que es a su vez materia prima en la fabricación de otros, tales como:

1.-Cargas por fusión de explosivos puros, por ejemplo en el llenado de bombas, donde interesa el comportamiento del explosivo en su punto de fusión. En este sentido el TNT ha demostrado ser insuperable por su elevada estabilidad en ese punto, no así el Mono (bis nitro xilitolnitratado) con el cual se lo ha pretendido reemplazar y el hexógeno, que prácticamente se descompone después de fundir.

2.-Cargas por fusión de explosivos mezclas, que pueden estar constituidas por verdaderos eutécticos o simples dispersiones. Por ejemplo: TNT con hexógeno; TNT-Hexógeno-Aluminio en polvo; TNT-Pentrita; TNT-Nitrocelulosa-Nitroglicerina, etc.

Se comprueba en estos casos que el TNT usado como fundente principal debe ser de gran pureza y baja acidez, en especial cuando se le utiliza con ésteres nítricos, pues si bien restos de ácidos no le influyen, resultan perjudiciales para los ésteres que comienzan a dar las pruebas de estabilidad signos de alteraciones.

Por esta causa resultan poco convincentes las mezclas de TNT con pentrita o menos y se comprende también por qué las mezclas TNT-pentrita hechas por coprecipitación en disolventes, son mucho más estables que las mismas mezclas hechas por fusión.

La bis nitroetilnitrosamina (neno) al tener en su molécula un nitrogrupo alifático y ser al mismo tiempo un éster nítrico resulta con estabilidad poco adecuada para cargas por fusión, por las consideraciones expresadas.

3.-Mezclas gelatinizadas de nitrocelulosa y nitroglicerina, con o sin agregado de sales activas.

4.-Mezclas salinas con agregado de nitroglicerina.

Para estos dos últimos casos conviene recordar que actualmente el ensayo se hace a temperaturas que oscilan entre 50-60° C y esto puede ser la base de una incipiente descomposición de la nitroglicerina o nitrocelulosa no adecuadamente estabilizadas.

Para las operaciones mencionadas no sólo interesa el conocimiento de las condiciones iniciales de la descomposición sino también el posterior desarrollo del desmoronamiento molecular. Son posibles pequeñas descomposiciones que se mantienen dentro de límites no peligrosos durante períodos determinados, períodos los cuales se intensifican generalmente en forma muy notoria. Otras veces, la descomposición es pareja ya sea con valores altos o bajos.

La tabla (2) da una idea de estos conceptos mediante valores del ensayo de estabilidad al vacío de Heid, Becker y Dittmar a 75°C.

Llegados a este punto se cree conveniente hacer

unas aclaraciones con respecto a la comparación de datos de estabilidad usando distintos ensayos a diferentes temperaturas y aún el mismo a temperaturas diversas, o para ser más rigurosos los mismos ensayos con explosivos de distinto origen.

El ensayo manométrico de Reid, Becker y Dittmer realizado por Tonagutti a 120°C dió los resultados indicados en la tabla (3).

Como puede observarse, la estabilidad de la pentrita resulta en el primer ensayo a 75°C aproximadamente comparable con la del hexógeno, pero a 120°C no. El hexógeno recristalizado es más estable que el hervido y su pareja de descomposición en los dos ensayos da la impresión de que lo mismo se debe a compuestos de difícil eliminación que lo acompañan. El tetryl que a 75°C es más estable que el hexógeno, a 120°C, resulta muchísimo menos. El tetryl de distintos orígenes a 120°C produce resultados cualitativamente comparables, pero cuantitativamente diferentes.

Ejemplos como estos hay muchos y sería demasiado largo exponerlos; la conclusión que se desea sacar de los mismos es eminentemente práctica. En efecto cada explosivo tiene un límite de estabilidad dado por su propia estructura molecular, por su punto de fusión, su punto de descomposición, su grado de purificación y que en su aspecto cuali y cuantitativo depende del método usado para ponderarlo, es decir de las condiciones en las que se descompone o se le hace descomponer. Estos valores tienen aplicación práctica cuando conservan una aceptable correspondencia al variar los métodos de ensayo.

SABLA II

Explosivo	Tensión en milímetros de Hg después de ... días					
	10 ds.	20 ds.	40 ds.	60 ds.	80 ds.	100 ds.
Pentrita	42	48	132	228	--	--
Hexógeno	170	188	203	220	230	--
Acido pícrico	3	3	4	4	4	4
Tetryl	20	23	26	23	20	18
Tetryl	40	55	80	105	130	160



TABLA IX

Explosivo e	Tensión en mm de Hg después de . . . . . horas						
	5 hs.	10 hs.	20 hs.	40 hs.	60 hs.	80 hs.	100hs
120°0							
Pentrite cristalizada	12	57	+ 300				
Hexógeno hervido	46	54	63	70	77	79	80
Hexógeno recristalizado	17	20	24	28	28	30	31
Tetryl	20	21	16	33	80	200	+300
Acido pícrico	10	10	12	18	18	19	19
Tetryl Canselo	3	3	0	67	-10	-14	-16
Tetryl Before	13	57	55	54	50	48	44
Tetryl Eh	7	7	9	9	10	9	10

Se presentan casos en las pólvoras sin humo por ejemplo, donde se han encontrado influencias desfavorables del mismo estabilizante en función de su concentración, durante los ensayos térmicos.

Es decir, que el valor de la estabilidad es afectado por el mismo estabilizante y además según el método de control, la acción estabilizadora de la sustancia usada como tal, varía.

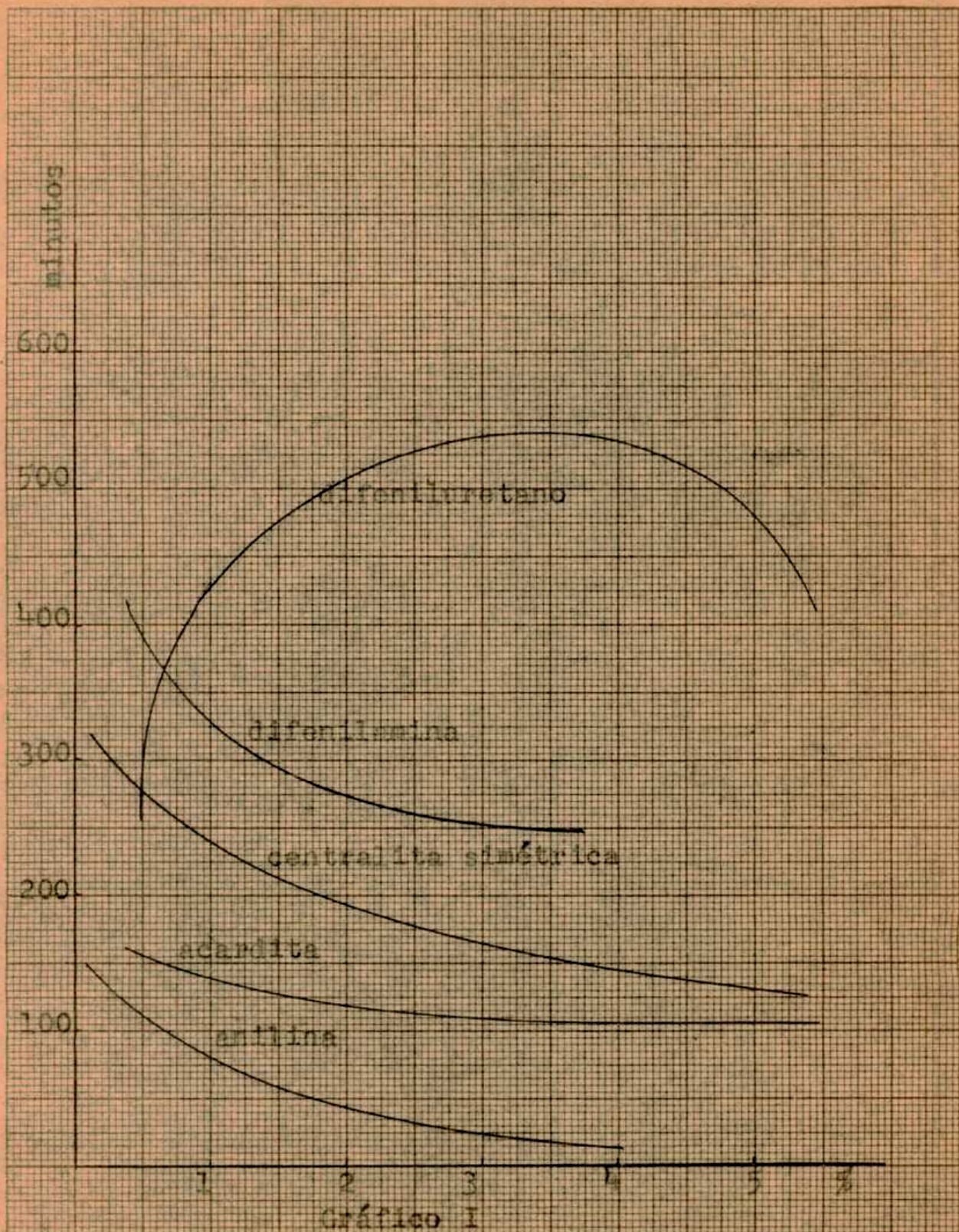
Todo probablemente debido a la influencia de la alta temperatura de los ensayos.

Los valores de las tablas (4) y (5) y los gráficos I y II, demuestran como se manifiesta la acción saponificadora de los estabilizantes o gelatino-estabilizantes más usados.

Merecen atención los casos de la difenilamina y anilina. Según la prueba de Taliani a 90°C la anilina al aumentar su concentración inestabiliza a la nitroglicerina, pero de acuerdo al ensayo de Thomas a 110°C no.

Por su parte la difenilamina, con respecto a la prueba en blanco demuestra una buena estabilización. Ahora bien, al aumentar la concentración si el control se hace con la prueba de Thomas la estabilización es directamente proporcional al aumento de concentración, pero según la técnica de Taliani es inversamente proporcional.

Esto hace entrever, que tampoco son rigurosos los ensayos térmicos puesto que no puede asegurarse que la descomposición a altas temperaturas sea una expresión potencializada de la que se opera lentamente a temperatura ambiente. Lo mismo puede aplicarse a la acción de los estabilizantes a altas temperaturas.





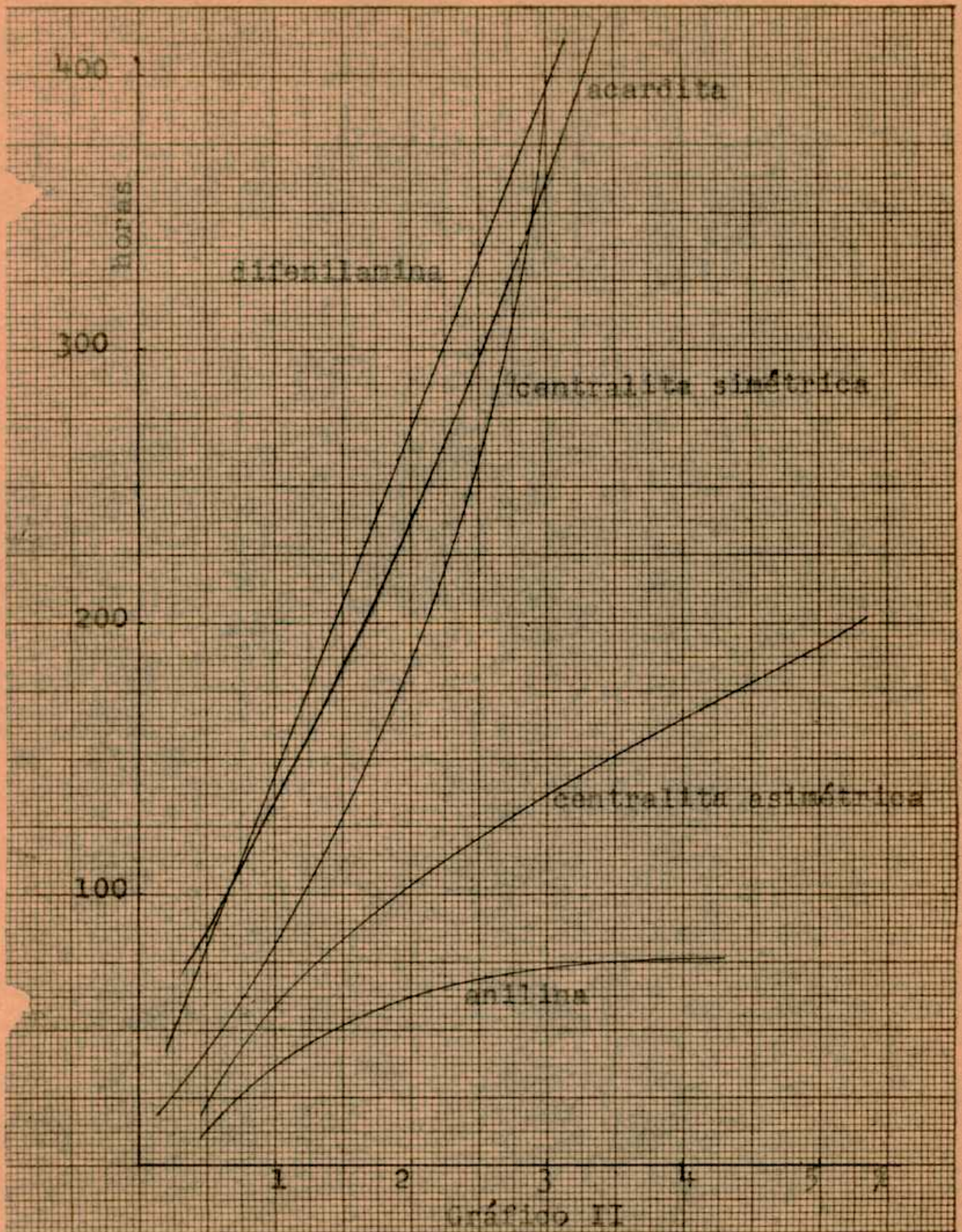


Tabla (4)

Estabilidad en minutos con el ensayo de Toliani a 110°C de la Nitroglicerina, con agregados orgánicos de estabilizantes.

Sustancia	Concentración		%
	0,5%	1%	
Anilina	110'	80'	21' (°)
Difenilamina	105'	125'	250
Acetato	155'	135'	130
Centrolite simétrica	275'	260'	165
Difeniluretano	275'	430'	340
Etilfeniluretano	228'	355'	340
Penantreno	225'	385'	660
			5%

(°) En el momento del cierre del aparato alcanzáronse 300 mm. de presión. Los tiempos indicados corresponden a la obtención de 100 mm. de presión. Los valores obtenidos en las pruebas en blanco fueron: 65', 95', 111', 62' y 130'.

Table (5)

Estabilidad en horas de las microplásticos en el ensayo de Thomas a 90°C con el agregado de cantidades crecientes de estabilizantes.

Substancia	0,5%	Concentraciones		
		1%	3%	5%
Anilina	13	36	76	-
Difenilamina	82	142	394	-
Acordite	77	132	357	-
Controlitas sintéticas	42	89	300	-
Controlitas sintéticas	57	66	293	-
Difenilureano	24	57	122	190
Bisfenilureano	29	48	195	-
Perantrono	26	66	188	-

Los valores corresponden a la aparición de vapores rojizos. Cuatro pruebas sin blanco dieron un promedio de 3 horas.

En muchos casos la proximidad de los puntos de fusión y descomposición impide la utilización de excelentes explosivos en mezclas fundidas.

Quedando fijada la superioridad de los nitroderivados y la buena purificación que la mayoría de los explosivos tienen con las modernas técnicas de fabricación, cuando la práctica obliga a comparar estabildades deben tenerse muy en cuenta la temperatura del ensayo que va a elegirse con relación al punto de fusión de los explosivos o a su diferencia, o a las temperaturas que van ser sometidos durante posteriores etapas de fabricación o de almacenamiento más rigurosas, para no caer en conclusiones poco reales, aunque técnicamente perfectas. Puesto que cuando en un depósito o en el campo de utilización un elemento explosivo alcanza temperaturas de 100-120°C (las más corrientes de los ensayos) sea por causas externas o internas, la descomposición tomará incremento y terminará con su explosión si le cause no se elimina prontamente, o lo dejará en condiciones tales de inestabilidad que su uso dejará de ser seguro o eficiente, aunque haya en las pruebas de laboratorio diferencias notables de estabilidad entre sus constituyentes.

Por lo tanto, conocidas las características o comportamiento de un explosivo en diferentes ensayos de estabilidad, se encuentra siempre uno, a una determinada temperatura, que permite controlar en forma sencilla y segura su comportamiento térmico. En las fábricas cada explosivo tiene un ensayo típico de control, adaptado a sus características, detalles de fabricación, exigencias, etc.

### Los ensayos de estabilidad:

Los demás comúnmente usados se basan en el esty



de y determinación de la resistencia química al calentamiento.

Se pueden realizar pruebas a temperatura constante o variable, revelando con técnicas diversas el comienzo de la descomposición sin tener en cuenta su ulterior desarrollo o sus estados más avanzados, usando papales reactivos que dan reacciones coloreadas (Abel, Violeta de metilo) u observando directamente la aparición de vapores nitrosos rojos (Thomas).

Otras técnicas siguen cuantitativamente la marcha de la descomposición gaseosa, midiendo la presión de los gases producidos (Obermüller, Tolian, Haid, Becker y Littner) dosando la concentración de gases nitrosos disueltos agua con el método de Schulze Tiemann (Bergmann-Junk); dosando la acidez de una solución por simple voltimetría o con un potenciómetro (Hansen); determinando el aumento de temperatura producido por las reacciones de descomposición (Waltham Abbey); determinando la pérdida de peso del explosivo durante y después del calentamiento (Prueba holandesa).

Para pólvoras se utilizan especialmente ensayos de acidez utilizando el reactivo de Angeli o dosando colorimétricamente la etilfenilnitrosamina.

En cada caso la elección de la prueba o ensayo de estabilidad debe estar de acuerdo con las características del explosivo y su modo de descomposición, es decir la composición cuali y cuantitativa de los gases desarrollados por el mismo o sus impurezas ordinarias, y por la mayor o menor reactividad o sensibilidad de estos frente al método de control.

En este sentido se explican las variaciones de temperatura de trabajo que sufren ciertas técnicas según sea el explosivo que se ensaya, con el objeto de exaltar



la descomposición o hacer más sensibles las reacciones indicadas.

A estas variaciones se puede agregar también el calentamiento con vacío, como en la prueba Americana a 100°C.

Estas observaciones no tienen otro objeto - que el de demostrar que en lo que a estabilidad se refiere no pueden pretenderse valores rigurosamente absolutos, y sólo el conocimiento completo del problema permite en cada caso, por comparaciones, usando técnicas bien estandarizadas, opinar sobre tan importante característica de los explosivos. De lo contrario no se podrá hablar de la estabilidad de la sustancia explosiva en sí, sino de la muestra o calidad que se está ensayando.

### La Prueba de Abel:

Es por su simplicidad y sensibilidad, la más conocida y utilizada en la mayoría de las fábricas de nitroglicerina y dinamitas.

Consiste esencialmente en calentar en un baño termostático un tubo conteniendo una cantidad determinada de explosivo. En la parte superior del tubo se coloca fija en el extremo de una varilla que atraviesa el tapón, una tirilla de papel de filtro seco impregnado con una solución de yoduro de potasio alcohólico, en cuyo centro se deposita una gotita de agua glicerinada.

Si quedan en la nitroglicerina restos libres de ácidos nítrico o nítrico, estos se desprenden del explosivo y al reaccionar con el yoduro de potasio y el almidón dan la reacción primero marrón y luego azul característica. La propia descomposición del explosivo también libera anhídridos de nitrógeno que causan la misma reacción. Al tiempo necesario para observar la aparición incipiente de la coloración (y la intensidad

posterior de este, en segundo grado) se toma como medida de la estabilidad.

Su sensibilidad lo tipifica como una prueba de traza y mide sobre la marcha posterior de la deg. composición. Indica la iniciación del desmoronamiento molecular o la presencia de restos ácidos provenientes de una deficiente fabricación.

Las objeciones que pueden hacerse a este ensayo son las siguientes:

- a) es tan sensible que bastan a veces vestigios de sustancias que en nada comprometen la estabilidad del explosivo, para obtener resultados positivos. Ejemplo de esto lo constituyen el tetranitrometano, el trinitroclorometano y el dichlorodinitrometano, que provenientes del ácido nítrico obtenido a partir de nitrato de Chile impurificado o la nitroglicerina, y nitroglicoles. En estos casos aún con nitroglicerinas muy neutras se obtienen ensayos de Abel breves.
- b) no se obtienen valores rigurosamente constantes, dependiendo estos del tipo de papel usado y del modo de preparación del reactivo. Una correcta normalización de estos detalles ayuda fácilmente la observación.
- c) En algunas pólvoras, los restos de solventes, o hidrocarburos (parafinas) retardan la reacción del iodo y por lo tanto la aparición de coloración de ensayos positivos.

Se ha constatado también la existencia de ensayos fraudulentos mediante la adición de sales de mercurio, que retardan la reacción.

No obstante, el ensayo de Abel se sigue usando y ofrece bien interpretado, con una técnica correctamente estandarizada, ciertos elementos de juicio para

juagar el grado de estabilidad de ciertos explosivos, may en especial la nitroglicerina, los nitroglicoles, las dinamitas, gelatinas y otros explosivos comerciales que contienen nitroglicerina.

Al respecto se recuerda que las normas de transporte, exportación o importación de los citados explosivos en casi todos los países lo incluyen.

En otras fabricaciones se le utiliza como control no de la estabilidad del explosivo sino de la conducción de ciertas operaciones intermedias: lavado de tetra, hexógeno y pentrita por ejemplo.

### 1.-Preparación del papel indicador:

Se lavan cuidadosamente tiras de papel de filtro con agua destilada a 50-60°C, dos veces en una cubeta plana, teniendo la precaución de tomarlos con pinzas cuyas puntas sean de material plástico. Esta operación se repite dos veces, secándoseles después al aire en un ambiente libre de vapores ácidos.

Separadamente se lavan 5 gramos de almidón de maíz, dos veces con 100 ml de agua destilada fría; se filtra y seca suavemente en estufa. Se pesan exactamente tres gramos de este almidón y se agitan con 272 ml de agua destilada, calentando el líquido hasta suave ebullición durante 2 minutos. A esta solución se le agrega agitando otra preparada disolviendo 1 gramo de yoduro de potasio (recristalizado en alcohol) en 200 ml de agua destilada. La agitación se mantiene hasta que la mezcla resultante se enfría.

Las tiras de papel de filtro lavado y seco se sumergen durante un minuto en la solución anterior. Se dejan escurrir y secar al aire, al abrigo de la luz en ambiente libre de ácidos.

Cuando el papel está completamente seco se corta en tirillas más chicas y finalmente en trocitos más chicos aún de 20 por 10 milímetros, desechando los bordes, procurando no tocar el papel con los dedos y guardando los trozos finales en frascos color caramelo bien cerrados y al abrigo de la luz.

Los hojitos de papel reactivo no deben usarse antes de transcurridos 15 días de su preparación, ni 75 días después de la misma.

Este técnica es la aconsejada por Macum y /

Biazzi, especialmente para ensayos con nitroglicerina, nitroglicoles y dinamites.

En la Fábrica Bobingen der G.m.b.H. zur Verwertung Chemischer Erzeugnisse de la Dynamit A.G. de Alemania, bajo el nombre de "rescción del iodo" se preparan papeles reactivos del siguiente modo: se introducen y lavan tiras de papel de filtro Schleicher Schull en agua destilada, dos veces, secándolas después el aire en un cuarto oscuro, en ambiente libre de ácido. Se hacen papilla 3 gramos de almidón soluble químicamente puro con un poco de agua destilada; se continúa agregando agua destilada hasta completar 300 ml y se mantiene en suava ebullición durante 10 minutos. Se enfría y mezcla esta solución con otra preparada disolviendo 1 gramo de yoduro de potasio puro en 200 ml de agua destilada. Las tiras secas de papel de filtro se introducen en la solución mezcla durante 10 segundos, se dejan escurrir y secar en un cuarto oscuro, en ambiente libre de ácido. Se recortan, tomándolas con pinzas, en trozos de 10x20 milímetros y conservan en frascos color caramelo herméticamente cerrados.

Biazzi y Neoum aconsejan usar papel de filtro Schleicher Schull N°595 que tiene un grano de sensibilidad media, pues se ha observado que la sensibilidad del papel indicador depende del grano del papel base.

La diferencia entre la técnica alemana y la otra causó pequeñas diferencias de mayor sensibilidad a favor de los papeles preparados según Neoum. A su vez éstos comparados con los papeles standards de Rimar & Amend americanos coincidieron muy satisfactoriamente. Tabla (6).

En las pruebas realizadas para el presente trabajo se usaron siempre papeles standards de Rimar & Amend para poder comparar los resultados de las experiencias que se hicieron en pruebas similares en fábricas europeas.

## 2.-Solución de glicerina:

25 gramos de glicerina p.p.o. se disuelven en 50 ml de agua destilada, conservándose en frasco cuyo tapero esté constituido por una varilla de vidrio terminado en punta, que permite dar una buena uniformidad a las gotas.

La solución de glicerina tiene por objeto mantener húmeda una pequeña zona, donde se deposita la gota, del papel, en forma tal de circunscribir la reacción y permitir la apreciación del color sobre el fondo blanco de la hojita seca.

En ensayos prolongados, el mantenimiento de la humedad en la zona de reacción tiene una no despreciable influencia, pues al secarse durante el calentamiento, la sensibilidad de la reacción disminuye y los resultados son anormales.

En el caso de la nitroglicerina y sus mezclas explosivas, esta influencia no tiene gran importancia como lo demuestran los valores de la Tabla (7). Se usó nitroglicerina libre de interferencias y los papeles reactivos fueron mantenidos 2 - 6 - 10 y 15 minutos en el tubo de reacción dentro del baño termostático a 80°C antes de introducir en los mismos la muestra.

En consecuencia puede afirmarse que para los tiempos que normalmente producen la nitroglicerina y sus mezclas, a 80°C, la sensibilidad de la reacción no disminuye al prolongarse el ensayo, que es precisamente cuando mayor interés hay en que esta característica se mantenga.

Con el hexógeno, que es más estable y que para causar reacción obliga a trabajar a 120°C, dando tiempos normales de 10 minutos, esta influencia es notable. Por eso el Abul Test se usa sólo como control de lavado y no

como índice de la calidad final de este explosivo. Los valores de la Tabla (8) lo demuestran.

### 3.-Material necesario

El calentamiento de los probetas se efectúa en un baño termostático de aceite, cuyas variaciones de temperatura sean inferiores a  $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$ . Los compartimientos donde se introducen los tubos son reformados para evitar las desagradables consecuencias de una eventual explosión.

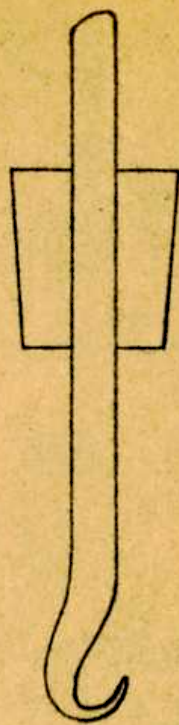
Los tubos de ensayo son de 16 a 20 milímetros de diámetro exterior, con paredes no demasiado delgadas para eliminar frecuentes roturas y su longitud es de 14 a 15 centímetros. Los tubos van provistos de tapones de corcho agujerados en forma tal que permitan el peso y la sujeción de una varilla de vidrio de 5 milímetros de diámetro.

El extremo de la varilla que atraviesa al tapón va provisto de un gancho de alambre de platino, e de lo contrario afinándose termina en una pequeña curva, como lo demuestra el dibujo adjunto.

### 4.-Preparación de las muestras

La nitroglicerina a ensayar debe ser límpida y libre de agua. En primera aproximación se considera que el grado de humedad no es elevado si se presenta como un aceite claro.

Puede usarse el explosivo sobre el cual se ha hecho la determinación de humedad o en su defecto lo práctico debidamente controlado aconseja filtrar el aceite explosivo dos o tres veces, previamente agitado con trocitos de papel de filtro absorbente.





El secado de la nitroglicerina es imprescindible por cuanto si quedasen en ella restos de agua, estos al condensarse durante el calentamiento en la base del cercho o en las partes más altas y frías de los tubos, disolverían parte de los gases nitrosos prolongándose en consecuencia la aparición de la coloración. Por otra parte, el desprendimiento de las primeras porciones de los productos de descomposición es dificultado por la presencia de agua.

El efecto deshidratante del filtrado con papeles absorbentes se controló con determinaciones rigurosas de la humedad. Las técnicas comunes al respecto especifican mantener las muestras en secadores al vacío, cargados con cloruro de calcio anhidro, durante 16 horas y hasta constancia de peso; bien determinando la densidad a temperatura  $\alpha$  constante, con una balanza de Westphal suficientemente sensible como para acusar diferencias de 0,00001. Los valores correspondientes de la densidad en función de la concentración de agua se encuentran en las tablas de la norma americana JAN-N-246.

El primer método es largo y poco conveniente cuando se hacen muchas determinaciones en serie por la gran cantidad de explosivos que obliga a almacenar en los campanes. El segundo no dió resultados aceptables, porque la balanza usada no tenía la sensibilidad requerida.

Se prefirió poner a punto y usar un método basado en la determinación de la temperatura crítica de disolución de mezclas nitroglicerina/alcohol absoluto:

La temperatura crítica de disolución es función del contenido en agua de la nitroglicerina y mediante un gráfico, hecho con mezclas de concentraciones conocidas, se obtiene en función de la temperatura leída, la

Tabla (6)

Tiempos de estabilidad Abel, utilizando papeles reactivos preparados en distinta forma y la misma muestra de nitroglicerina.

Papel preparado según	Minutos Abel a 30°C
Mosun	18 - 17 - 18
Hobingen	18 - 19 - 19
Standard Minor & Lund	18 - 18 - 18

Tabla (7)

Abel normal	Papeles mantenidos sin muestra a 30°C			
	2' Abel	5' Abel	10' Abel	15' Abel
18	18	18	18	19
18	18	18	18	20
18	18	18	19	20

Tabla (8)

Abel normal	Papeles mantenidos sin muestra a 120°C			
	2' Abel	5' Abel	10' Abel	15' Abel
30'	30	31	32	36
30	30	32	33	37
30	30	30	33	38

Table (9)

% agua HgI no filtrada Por peso de      por TGD		% agua HgI filtrada por peso de      por TGD	
1,076	1,070	0,150	0,163
0,908	0,907	0,210	0,202
0,875	0,880	0,205	0,210
0,655	0,667	0,184	0,189

concentración de agua en el alcohol, si bien esto se debe al explosivo.

El trabajo consistió en lo siguiente:

- a) Preparación de alcohol etílico absoluto, destilando el de 96° sobre  $\text{CaO}$  calcinado.
- b) Pesar en un tubo de ensayos robusto, 4 ml de alcohol absoluto, cuidando de cerrarlo bien con un tapón de goma.
- c) Pesar en el mismo tubo 4 ml de la nitroglicerina a examinar.
- d) Introducir en el tubo un termómetro bien ajustado por un tapón de goma y colocar el conjunto en un baño de agua provisto de agitación. El baño se calienta muy suavemente.

El termómetro debe permitir leer diferencias de  $0,5^{\circ}\text{C}$  y de preferencia la zona de lectura entre  $40-45^{\circ}\text{C}$ , estar dentro del tubo para evitar correcciones por escape emergente.

El tubo con la solución alcohólica se agita en forma suave a mano dentro del baño hasta homogeneización total. La calefacción del baño se suspende a los  $45^{\circ}\text{C}$ , manteniendo la agitación del mismo.

- e) Se fija el tubo con una abrazadera y se controla el descenso de la temperatura con el termómetro. Cuando la solución presenta signos de enturbiamiento se lee lo más exactamente posible a la temperatura.
- f) Con esa temperatura y el gráfico III se determina el % de agua en la nitroglicerina en base a las pesadas hechas.

El gráfico fué hecho con las siguientes mezclas:



<u>Etanol</u>	<u>Agua</u>	<u>Etanol %</u>	<u>T.C.D.</u>	<u>°C.</u>
7,9240	0,2028	97,509	41,70°C	
7,9245	0,3232	96,090	43,10°C	
7,9187	0,5261	93,763	45,40°C	
7,9625	0,7278	91,625	47,50°C	
7,9375	0,7486	91,381	47,70°C	
7,9125	1,0577	88,208	51,20°C	

El control se realizó determinando la TCD de mezclas con nitroglicerina anhidra a la cual se le agregaron cantidades pesadas de agua, por ejemplo:

Disolución y pesada sucesiva de 0,4354 gr. de agua con 49,5796 gr. de nitroglicerina anhidra. Se tomaron 4 ml. de esta solución cuyo peso dió 7,2500 gramos. Se agregaron 4 ml. de alcohol etílico, cuyo peso dió 3,1790 gramos. La temperatura crítica de disolución leída fué de 41,10°C. De acuerdo al gráfico corresponde a un alcohol de 98,15%. Luego para la cantidad de alcohol pesado la equivalencia es de 0,0602 gramos de agua. Por lo tanto al ser aportados por la nitroglicerina el % de humedad en la misma equivale a 0,830. El cálculo de la cantidad de agua agregada a la nitroglicerina dá 0,869% o sea que la diferencia es de 0,039 suficientemente correcta para esta clase de terminaciones.

Ahora bien, usando esta técnica se controló después la humedad de la nitroglicerina filtrada, obteniendo en todos los casos valores inferiores a 0,20%, que no interfieren en las pruebas de Abel. (Tabla (9)).

### 5.-Técnica del ensayo de Abel:

Cuidadosamente se dejan escurrir 2 ml. de nitroglicerina filtrada, desde unos 3-4 cm. sobre el fondo del tubo de ensayos, medidos con una pipeta adecuada. Pequeñas variaciones en esta medida no afectan los resultados, en los tiempos finales del Abel Test, ///

puesto que equivalen a los 1,2 gramos, pesados con esa aproximación, que establecen los técnicos especializados.

Con una piana se toma el papel reactivo, y cuidando no tocarlo con los dedos se apoya sobre un corcho limpio para hacerle una perforación en un extremo mediante una varilla de vidrio terminada en punta. Se deposita luego una gotita de solución de glicerina en el centro y se lo suspende del gancho que tiene la varilla que atraviesa el tapón. La altura del papel sobre el explosivo se regula con esa varilla de modo que quede en la mitad libre entre el corcho y la superficie de la nitroglicerina. A continuación se introducen con cuidado los tubos en las cavidades o alojamientos del baño termostático regulado a  $30^{\circ}\text{C} \pm 0,5$ . Las hojitas de papel deben encontrarse 2-3 cm. debajo de la superficie del aceite del baño, y el termómetro del mismo a igual profundidad que el explosivo. El baño se ubica de preferencia en las proximidades de una ventana para realizar las observaciones con luz natural. Estas se efectúan cada minuto a partir del momento de introducción de los tubos y se hacen levantando estos 2-3 cm. lo justo como para ver los papeles, sin extraerlos completamente, de sus alojamientos colocándose detrás de una pantalla protectora transparente.

La aparición de un halo marrón claro en las bordes interiores de la gota de glicerina indica el comienzo de la reacción. El tiempo transcurrido desde la introducción de los tubos y la observación del color, expresado en minutos, se toma como medida de la estabilidad. Las pruebas se hacen por triplicado y se toma como valor el correspondiente al tubo donde primero aparece color.

Con nitroglicerinas poco estables, la coloración marrón se torna rápidamente violeta, característica de la reacción del iodo con el almidón. Esta coloración se presenta retardada con los explosivos bien estabilizados, e

parte porque después de 15-20 minutos de permanecer a  $80^{\circ}\text{C}$  la gota de solución de glicerina se seca, y en parte porque al ser suficientemente estables la concentración de gases nitrosos desarrollados es pequeña.

Una reacción positiva le dan primero los restos libres de ácidos que retienen las nitroglicerinas no completamente estabilizadas o mal levadas, los productos formados por reacciones secundarias, cuando se nitrifica de mala calidad, y finalmente, la propia descomposición del explosivo, o catalizada por las reacciones mencionadas.

#### Estudio del interferencia en la Prueba de Abel:

El inconveniente que tuvieron hace tiempo algunas plantas de fabricación de nitroglicerina en Alemania e Inglaterra, se presentó también, por las mismas causas en las de nuestro país y en especial en la de Pólvoras y Explosivos de la Ciudad de Villa María.

En efecto, la utilización de la prueba de estabilidad de Abel, para nitroglicerina, nitroglicol y dinamita, quedó suspendida al comprobarse la persistente aparición de datos anormalmente bajos no obstante mantenerse y hasta intensificarse las condiciones de lavado y estabilización en Planta.

La duración normal del ensayo, para la nitroglicerina, nitroglicol y dinamita bien estabilizadas y prácticamente neutras con una acidez inferior a 0,002% expresada en  $\text{NO}_3\text{H}$ , es de 15 a 20 minutos.

Estos valores varían según las distintas normas de cada país. Las norteamericanas exigen por ejemplo 10 minutos a  $82,2^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$  y una acidez máxima de 0,002% expresada en sulfúrico. La comparación de estos valores da una equivalencia muy aceptable.



Cuando el inconveniente se hizo presente, los tiempos que se obtenían en las plantas extranjeras oscilaban entre 5 y 9 minutos; en la FME de Villa María eran en cambio de 2 a 4, siempre con valores de acidos menores o los fijados por la norma respectiva.

Como resultado de una exhaustiva investigación llevada a cabo por Crawford en la Planta de Ardeer de la Nobel Industries Ltd. de Inglaterra, se comprobó que tal anomalía era debida a la presencia de tetranitrometano y clorotritronmetano en el ácido nítrico utilizado en la fabricación de nitroglicerina.

Estos compuestos se formaban a su vez durante la fabricación de ácido nítrico a partir de nitrato de Chile que contenía cantidades significativas de cloruros e impurezas de origen orgánico.

Crawford comprobó que los derivados nitrados y cloronitrados del acetato, por ser volátiles a la temperatura del ensayo, reaccionaban con el papel indicador haciendo confundir los resultados, es decir dando tiempos anormalmente bajos.

Los europeos solucionaron el inconveniente, destinando a otras fabricaciones las primeras fracciones de nítrico, más ricas en los microderivados mencionados, que se agitan durante su producción y también en parte exigiendo nitratos con bajos contenidos en cloruros y materias orgánicas. Posteriormente, el uso de ácido nítrico sintético hizo olvidar las dificultades y el tema.

En la FME "VM" la fabricación de nítrico a partir de nitratos, la ciclización de los ácidos residuales de diversas fabricaciones (recuperación conjunta o posterior) y el lavado del nítrico proveniente de las torres de absorción o donitración, impidieron estas soluciones, con el agravante del significativo aporte de tetranitrometano

dado por la denitración de los residuales de la nitroación del tolueno.

Por otra parte, la no disponibilidad de nitrato sintético en nuestro país, obligó a las fábricas de nitroglicerina a dejar la prueba de Abel, optando sólo por el control de la acidez mediante la titulación con NaOH  $\frac{N}{100}$  en presencia de fenolftaleína.

Esta solución fué la adoptada por los europeos en su oportunidad y vuelta a retomar durante la última guerra, cuando las fábricas españolas por las circunstancias preparaban mezclas nitratas para glicerina con nitrato recuperado en la denitración de residuales de la fabricación de nitroderivados aromáticos, a pesar de ser el nitrato originalmente sintético.

La titulación acidimétrica, si bien es una solución, no da en las titulaciones rutinarias de control en fábricas, resultados constantes.

Depende del tiempo y velocidad de agitación de la nitroglicerina con agua, vireje del indicador a concentraciones muy diluidas, buena separación del aceite en el momento de la fase acuosa, hidrólisis parcial de la nitroglicerina si la determinación no se hace rápidamente, presencia de dinitro y polinitroglicerinas más fácilmente hidrolisables, etc.

Por otra parte, la titulación mediante una extracción o disolución en benceno en el caso de nitroglicerina pura y más especialmente en disulfatos, gelatinas o explosivos pulverulentos, es larga, mantiene los inconvenientes de operación mencionados y para estos últimos la presencia de los neutralizadores que se incorporan normalmente en la fabricación, hace relativos los datos.

Además en esos casos, las pruebas de estabilidad por métodos gasométricos no tienen valor por la presencia

de bicarbonatos originados por la acción de los restos iónicos sobre el carbonato de calcio que como neutralizante se adiciona a esas mezclas.

En ese estado de cosas, al iniciar este trabajo se hicieron pruebas tendientes a eliminar los nitroderivados interferentes, mediante el lavado de la nitroglicerina con soluciones de sustancias que, reaccionando con ellos, dieran compuestos solubles en agua, eliminables por lo tanto, con las mismas aguas de neutralización. Se ensayó la acción de la anilina, urea, difenilamina y sulfito de sodio.

La solución diluida de sulfito de sodio dió resultados muy satisfactorios, prácticos y económicamente aprovechables. Esos intentos preliminares sirvieron de base para el presente trabajo.

#### Acción del sulfito de sodio:

Repetir los tan delicados trabajos de Crawford para determinar cuali y cuantitativamente la composición de las impurezas interferentes contenidas en el ácido nítrico, o mezcla nítrica, se consideró de poco interés práctico. Lógicamente, usando nitratos de nitrato y/o recuperando en la denitración de residuales de trotyl, el origen de la anomalía debía ser el mismo. Además en el ensayo cuantitativo las variaciones derivadas de circunstancias accidentales serían demandadas y de escaso valor al tel.

La acción del sulfito de sodio sobre el cloro-trinitrometano y el tetranitrometano fué estudiada por Hurucour detalladamente, estableciendo la siguiente ecuación general:



formándose trinitrometanosulfonato de sodio, soluble en agua.

En realidad la reacción es más compleja. La ecuación indicada implica el mantenimiento de la neutralidad, cosa que en realidad no ocurre, porque el medio es ácido y hay desprendimiento de  $\text{NO}_2$ .

Se supone la hidrólisis del trinitrometano sulfonato de sodio con formación, en parte de trinitrometano cuya presencia fue caracterizada por acidulación del medio en un tubo de ensayo, extracción con éter y obtención con óxido de plata de la sal argéntica explosiva del trinitrometano, descrita por Hantzsch y Reicherberger.

La hidrólisis del trinitrometano sulfonato de sodio se evita trabajando en medio alcalino. Esto se consigue mezclando juntas las soluciones de sulfito de sodio y carbonato de sodio. Se logra en esta forma mantener en la fase acuosa a los productos de la reacción entre el sulfito de sodio y los derivados nitrosos interferentes.

La eliminación de estas interferencias se consigue al lavado con carbonato e intensificando su concentración, nunca tuvo éxito y produce además sensibles pérdidas de nitroglicerina por solubilidad.

La concentración adecuada de sulfito, para asegurar su reacción total con los nitroderivados y evitar simultáneamente que los restos ácidos, reaccionen con su oxidante y enmascaren a su vez la reacción del yoduro de potasio con los vapores nitrosos, se determinó haciendo la valoración con soluciones cuya concentración variaba de 0,1 al 1%.

Como control se utilizó nitroglicerina preparada en el laboratorio con ácidos nítrico y sulfúrico sintéticos. Las operaciones de lavado se hicieron tratando de reproducir las mismas condiciones de temperatura, buena emulsificación, tiempos de agitación y separación inapropiados en la planta.

En las valoraciones de laboratorio se usó siempre la misma glicerina de la planta, cuyo contenido en el

ruros era inferior a 0,010% expresado en cloruro de sodio, la misma temperatura de nitrosida y nitrosulfato;

Se usaron papales reactivos Einar & Lund de la misma fecha de fabricación, los cuales se controlan con nitroglicerina pura y papales preparados en el laboratorio. (Table 6).

#### Control de la acidez:

Los controles de acidez se hicieron con la siguiente técnica:

Se pesan aproximadamente 20 gramos de nitroglicerina filtrada en un Erlenmeyer de 250 ml. se agregan 20 ml de agua destilada neutra y se agitan energicamente tapando el Erlenmeyer con un tapón de goma. Se separa el agua de lavado en un embudo de decantación. Se repite el lavado dos veces y se juntan las aguas, que se titulan rápidamente con NaOH N/100 usando fenolftaleína como indicador, hasta obtener persistencia de color durante 30 segundos.

No se encontraron diferencias fundamentales entre esta técnica y la seguida en los laboratorios del Ejército y la Armada Norteamericana, cuya ejecución es la siguiente:

Se pesan aproximadamente 10 gramos de nitroglicerina en un vaso de precipitados, disolviéndola luego con 100 ml de benceno. Se transfiere la solución a un embudo de decantación y se lava la solución benzenica dos veces con 50 ml de agua destilada neutra. Se separan y juntan las aguas de lavado que después se titulan con NaOH N/100 usando naranja de acetilo como indicador. Es necesario hacer un ensayo en blanco, restando el valor obtenido en el mismo del logrado en la titulación de la muestra problema. Para el cálculo se aplica la fórmula:

$$\% \text{SO}_4\text{H}_2 = \frac{4.90 (V - v) N}{W}$$

donde: V = ml de NaOH consumidos en la muestra  
 v = ml de NaOH del ensayo en blanco  
 N = normalidad del NaOH  
 W = peso de la muestra

La titulación se debe hacer muy cuidadosamente puesto que para los valores permitidos por esta norma (0.002%), con 10 gramos de muestra, la diferencia (V-v) debe ser del orden de 0.4 ml. como máximo.

Controladas las dos técnicas de dosaje no se observaron diferencias substanciales, como lo demuestran los valores de la tabla (10). Se ha preferido expresar la acidez en  $\text{NO}_3\text{H}$  porque en realidad es la acidez existente en el explosivo. El  $\text{SO}_4\text{H}_2$  se disuelve muy poco en la nitroglicerina que se suporta de los ácidos residuales; apenas 0.15%, en cambio la acidez en  $\text{NO}_3\text{H}$  oscila entre 9 y 13%, según sea el nitromódulo de fabricación.

Tabla (10)

Indirecta con benceno		Dosaje directo	
0,0050	% $\text{NO}_3\text{H}$	0,0055	% $\text{NO}_3\text{H}$
0,0033	"	0,0036	"
0,0042	"	0,0043	"
0,0025	"	0,0029	"
0,0010	"	0,0014	"

Como se observa, por dosaje directo se obtienen siempre valores ligeramente superiores. Los levados de nitroglicerina con soluciones de sulfito, sulfito-carbonato o carbonato y agua, se hicieron en la siguiente forma:

20 ml de explosivo colocado en un frasco levador angosto, cuyo tubo de burbujeo terminaba en una pequeña capilla multiperforada, se llevaron en cada caso con 20 ml de la solución deseada, agitando con aire comprimido siempre durante 10 minutos. Este es el tiempo que aproximadamente la nitroglicerina permanece en cada columna de la planta. La emisión se pasaba luego a un tubo de decantación donde se separaba la nitroglicerina, con lo cual se repetía la operación de lavado según los casos. Antes de ser sometido al ensayo de Abel, el explosivo se filtraba con papelas absorbentes en la forma ya expresada.

Para la determinación de la concentración más efectiva y de la relación adecuada  $\text{Hgl/solución}$  se tuvo en cuenta de que los lavados más eficientes y las emulsiones más finas y homogéneas se logran, e igualdad de agitación, con relaciones volumétricas en las fases de aproximadamente 1:1. En consecuencia se mantuvo esta relación volumétrica haciendo variar sólo la concentración de sulfito.

### Características del trabajo en plantas.

Como el objeto del trabajo era encontrar un forma de eliminar las interferencias que fuera aceptable a las plantas de producción industrial, se indicarán sucintamente las características principales de las mismas para justificar algunos detalles en el desarrollo de las experiencias.

La producción de nitroglicerina, considerada como una de las operaciones industriales más riesgosas hasta no hace mucho tiempo, ha pasado a ser una fabricación más desprovista de la acción alarmante que antes despertaba.

La adopción de métodos continuos que mantienen en los operatos de fabricación, cantidades pequeñas de expli

nives en condiciones de explotar y los mecanismos automáticos de control, señalamiento y alarmas incorporados a las nuevas plantas, han proporcionado un buen margen de seguridad. Un claro ejemplo de esto lo constituye las últimas plantas Biazzi, cuyo control y manejo se hace a distancia usando sistemas electromagnéticos, neumáticos y televisión, sin que operario alguno se encuentre en el local de fabricación propiamente dicho.

En el proceso de Schmidt-Weigmaner (gráfico 4), la nitración se lleva a cabo en un nitrador (1), provisto de agitación mecánica y refrigeración a salmuera, donde por lugares opuestos llegan en forma continuamente dos de la glicerina y la mezcla sulfonátrica. La emulsión ácido residual/nitroglicerina bruta, rebalsa continuamente a un separador (2), desde donde el aceite explosivo sale por la parte superior y los ácidos por la inferior.

Mediante la inyección de aire comprimido y agua fría, la nitroglicerina entra a la primera columna de lavado (4), provisto de 20 platos multiperforados, superpuestos. La emulsión rebalsa por la cabeza de la columna a un separador-decantador (5); por gravedad va al pie de la segunda columna (6), donde se inyecta aire comprimido y solución de carbonato de sodio al 3% a 40°C. Otra operación similar, después de pasar por el separador (7), se repite en la columna (8), después de cuyo separador (9), el explosivo llega a la cuarta columna (10) donde el lavado se hace por inyección de aire comprimido y agua a temperatura ambiente. A continuación del separador (11) la nitroglicerina ya estabilizada se envía con un inyector de agua al depósito y separador final.

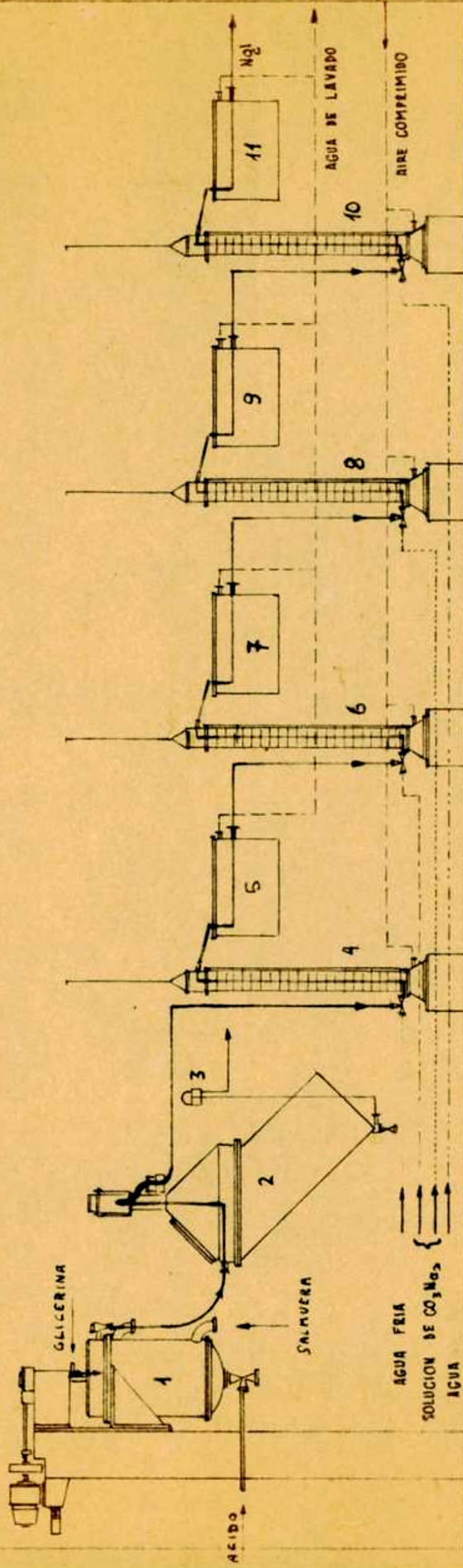
Como característica principal de este método y saltan su sistema de agitación y circulación dentro del nitrador y el lavado en columnas con agitación aire.

En las plantas Biazzi, las más modernas y las que perfectamente se han impuesto en la actualidad (gráfico



RUTA DE FABRICACION CONTINUA DE  $\text{NaCl}$  SISTEMA SCHWIND - MEISSNER

(ESQUEMA 4)



1- MITRADOR

2- SEPARADOR DE ACIDO

3- REBOSADERO

4- COLUMNA DE LAVADO 6-8-10

5- SEPARADOR DE AGUAS DE LAVADO 7-9-11

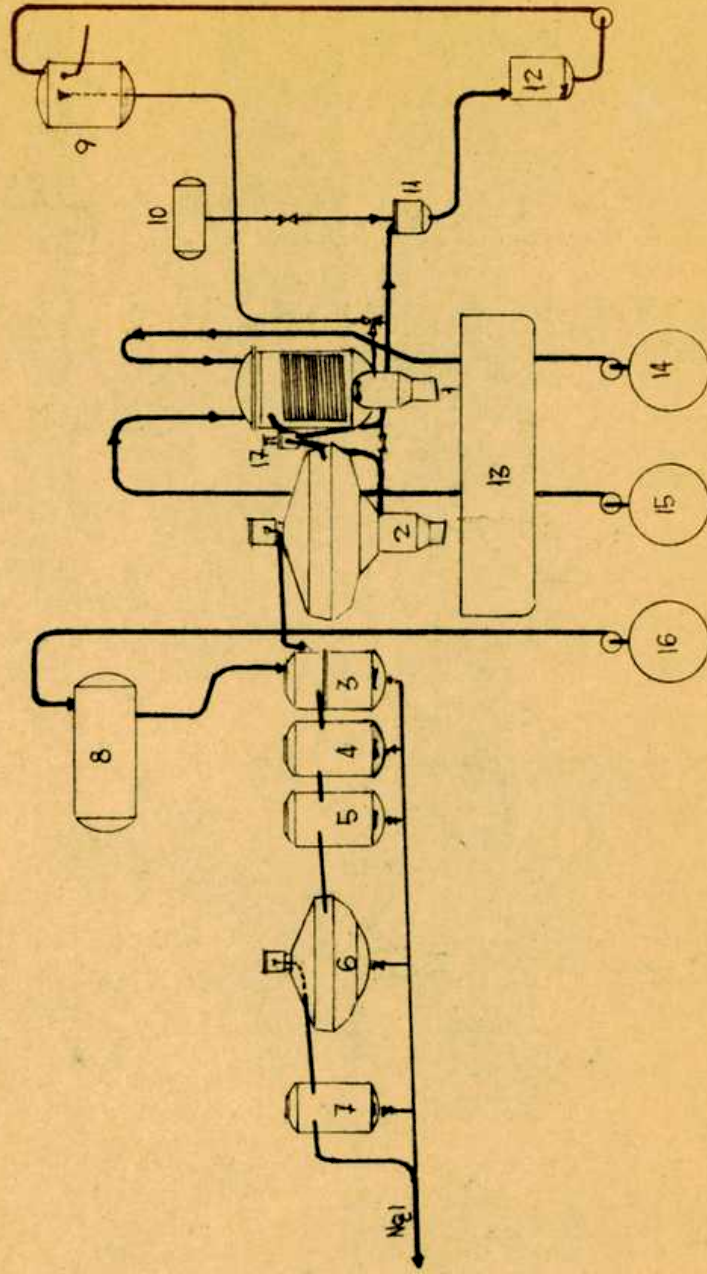
la nitración se efectúa en el aparato (1) provisto de agitación mecánica y serpentines de refrigeración a salmuera, donde continuamente entran por la parte superior dosadas la glicerina y la mezcla sulfonítrica. La emulsión de reacción rebasa a un separador de ácido (2) continuo desde el cual la nitroglicerina bruta pasando por el rebosadero de nivel variable (17) llega al lavador (3), mientras que el ácido residual va al aparato diluidor (11).

En el lavador (3) se agrega dosada, la solución de carbonato de sodio saturada a 20°C y la emulsión pasa por sucesivos rebalses a los lavadores (4) y (5), provistos también con agitación mecánica. La emulsión se separa en el separador (6) y la nitroglicerina es lavada en (7) con agua a temperatura ambiente. Mediante un eyector de agua se la transporta al depósito y separador final.

La característica principal del sistema Biazzi lo constituyen las reducidas dimensiones de sus aparatos en función de su capacidad horaria de producción; su sistema de agitación que al producir emulsiones muy finas permite el trabajo en pequeños aparatos y en el lavado da nitroglicerinas con acidez o alcalinidad residuales inferiores al 0,0003% con tiempos de Abel de 20 a 26 minutos. La substitución de la agitación a aire por la mecánica usando ruedas de álabes que giran a 500-600 revoluciones por minuto; la adopción de un sistema de seguridad con comando electromagnético, neumático y televisión; la simplicidad de sus equipos y su extraordinaria calidad constructiva constituyen las características más sobresalientes de estas plantas frente a las de Schmidt-Meissner, en líneas generales. Su sistema de lavado es además de mucho más fácil conducción y eficiencia, y da rendimientos más altos.

RUTA DE FABRICACION CONTINUA DE  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  SISTEMA BIAZZI  
(ESQUEMA 5)

- 1: NITRADOR
- 2: SEPARADOR DE ACIDO
- 3: LAVADOR
- 4: LAVADOR
- 5: LAVADOR
- 6: SEPARADOR DE AGUA DE LAVANO
- 7: LAVADOR
- 8: TANQUE DE SOL. DE SODA A NIVEL CONSTANTE
- 9: TANQUE DE ACIDO DE DESPLAZAMIENTO
- 10: TANQUE DE AGUA
- 11: DILUIDOR DE ACIDO RESIDUAL
- 12: DEPOSITO DE ACIDO RESIDUAL
- 13: CUBA DE ANEGAMIENTO
- 14: TANQUE DE GLICERINA
- 15: TANQUE DE MEZCLA ACIDA
- 16: DEPOSITO DE SOLUCION DE  $\text{CO}_2$  EN  $\text{H}_2\text{O}$
- 17: REBOSIDERO A NIVEL VARIABLE





En nuestro país, la industria privada usa toda clase de métodos discontinuos (por cargas). En la FINE de Villa María hay una planta Meissner y en la FINE de José de la Quintana una Masai.

Es fundamental en esta fabricación el efecto de la agitación sobre la conducción de la nitración y lavado. En efecto, tratándose de reacciones en sistemas no misciales, las velocidades respectivas son funciones entre otras, del grado de emulsionabilidad. Con emulsiones muy finas, hay gran superficie de contacto entre las fases reaccionantes y la velocidad de reacción aumenta. Por lo tanto para regímenes de producción preestablecidos e basados el volumen de los aparatos y el completamiento de las reacciones a igualdad de otros factores, será función directa de la agitación. Estos detalles tienen aplicación en el intercambio térmico del sistema de refrigeración.

De estas consideraciones surge la superioridad de los equipos Masai sobre los Meissner, al usar para las mismas producciones horarias, aparatos más chicos y dar especialmente en el lavado Ngl más estables con mayor rendimiento.

Por esto, en los ensayos de laboratorio se trató de dar al lavado de nitroglicerina, tiempos, concentraciones y completamiento de reacciones similares a los de planta Meissner, donde querían aplicarse las conclusiones.

#### Ensayos en laboratorio:

En la Tabla (11) se detallan los valores obtenidos lavando nitroglicerina industrial neutra con soluciones de sulfite-carbonate de sodio (5%) de concentraciones variadas de sulfite y un lavado final con agua. El lavado de sulfite se repitió dos veces.

Tabla (11)

Concentración de sulfite en la sol. al 5% de $\text{CO}_3\text{Na}_2$ .	Acidos $\text{NO}_3\text{H}\%$	Tiempos Abel a $80^\circ\text{C}$
1%	0,003	19 minutos
0,8	0,002	19 "
0,6	0,002	18 "
0,5	0,002	18 "
0,4	0,002	18 "
0,3	0,002	18 "
0,2	0,002	18 "
0,1	0,002	16 "
0,05	0,002	9 "
sin sulfite	0,002	3 "

Estas experiencias demostraron que por lo menos en exceso de carbonato de sodio, el sulfite elimina muy bien los nitroderivados del nitano y llevan la prueba de Abel a los tiempos que normalmente corresponden a su acidos, con concentraciones de 0,2-0,3%. Concentraciones menores no eliminan totalmente la interferencia.

Estos resultados se completaron tratando en el laboratorio nitroglicerina ácida sacada del rebozadero (3) del separador de ácido, cuyo lavado y estabilización se realizó igual que en la planta, primero con agua fría, luego dos veces con carbonato de sodio-sulfite a concentraciones variables, a  $40^\circ\text{C}$  y finalmente dos veces con agua industrial a temperatura ambiente.

Se buscaba con esto encontrar alguna posible acción perjudicial del sulfite al reaccionar con nitroglicerinas ácidas, aún en medio alcalino (Tabla 12).

Table (12) (Con Hgl industrial)

LAVADO con Agua/Carbonato 5%-sul- fito (dos veces)/Agua (dos veces) Concentración del sulfite	ACIDIZ HO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	Abel 80°C minutos
1 %	0,003	19'
0,8	0,002	19'
0,6	0,003	19
0,5	0,003	18
0,4	0,003	18
0,3	0,003	18
0,2	0,003	18
0,1	0,003	16
0,005	0,003	9
sin sulfite	0,003	3

La excelente correspondencia con los valores de la Tabla (11), demuestra que no existe interferencia del exceso de sulfite y que la eliminación de los nitrometanos y cloronitrometanos es buena a partir del 0,2% de sulfite de sodio en la colación de carbonato.

En la tabla (13) se agrupan los resultados obtenidos con nitroglicerina preparada en el laboratorio con ácidos sintéticos, sometida a diversos lavados, variando las concentraciones de carbonato, y tiempos de agitación, usando también sulfite, 0,2%.

Dichos resultados demuestran que en ausencia de nitrometanos:

- a) Valores bajos de estabilidad corresponden a nitroglicerinas que se consideran ácidas: experiencias (3) (6) (8) y (9)º

- b) independientemente de la inclusión de sulfito en la solución de lavado, la acidez produce la inestabilidad: experiencias (6) (8) y (9).
- c) el sulfito no ejerce ninguna acción estabilizante ni de enmascaramiento con nitroglicerinas ácidas: experiencias (6) (8) y (9).
- d) cuando en nitroglicerinas ácidas la acidez se reduce a los valores que se consideran aceptables, la estabilidad vuelve a ser normal: experiencias (4) y (7), (1) y (2).
- e) si el tiempo de agitación no es suficiente la neutralización no se lleva a cabo completamente: experiencias (8) y (9).
- f) repitiendo los lavados con  $\text{CO}_2/\text{Na}_2$  no se mejora sensiblemente la estabilidad en las condiciones de trabajo expresadas: experiencia (2)'

Sumando a ensayos paralelos a la nitroglicerina industrial, o sea obtenida en planta Schmidt Meissner, con ácido nítrico proveniente de nitrato de Chile y/o mezclado con nítrico recuperado en la denitración y torres de absorción, se logran los resultados de la Tabla (4).

De dichos resultados se deduce que en presencia de nitroderivados interferentes:

- a) Valores bajos de estabilidad corresponden a nitroglicerinas no lavadas con sulfito; experiencias (10) (11) (15) y (16), e no suficientemente

Tabla (11)  
CON LA TÉCNICA CORRIENTE A PARTIR DE SOLIDOS ANTIFALSOS.

Nº	L A V A D O	AGIDES		Abel a 60° C. minutos
		g NOJH	g, 002	
1	Agua//COJMa2 5% (2 veces)//Agua	0,002	0,002	18
2	La Hgl del ensayo anterior lavada 2 veces con más COJMa2 5%//Agua	0,000	0,000	19
3	Agua//COJMa2 2% (2 veces)//Agua	0,016	0,016	0
4	La Hgl del ensayo anterior lavada 2 veces más con COJMa2 5%//Agua	0,001	0,001	18
5	Agua//COJMa2 5%-SOJMa2 0,2% (2 veces)//Agua	0,002	0,002	18
6	Agua//COJMa2 2%-SOJMa2 0,2% (2 veces)//Agua	0,015	0,015	0
7	La Hgl del ensayo anterior lavada 2 veces más con COJMa2 5%//Agua	0,001	0,001	18
8	Agua//COJMa2 5%-SOJMa2 0,2% (2 veces)//Agua con solo 5 minutos de agitación en cada lavado	0,007	0,007	15
9	Agua//COJMa2 5%-SOJMa2 0,2% (2 veces)//Agua con solo 3 minutos de agitación en cada lavado	0,011	0,011	12



Tabla (14)

Con nitroglicerina industrial que contiene nitroderivados interferentes.

No	L A V A D O	ACIDEZ		ADEL a 80° C. minutos.
		% NO <sub>2</sub> H		
10	Agua//CO <sub>2</sub> Na 5%(2 veces)//Agua	0,002		3
11	La H <sub>2</sub> O del ensayo anterior lavada 2 veces más con CO <sub>2</sub> Na 5%//Agua	0,000		3
12	Agua//CO <sub>2</sub> Na 5%-SO <sub>2</sub> Na 0,2%(2 veces)//Agua	0,002		18
13	Agua//CO <sub>2</sub> Na 2%-SO <sub>2</sub> Na 0,2%(2 veces)//Agua	0,017		6
14	La H <sub>2</sub> O del ensayo anterior lavada 2 veces más con CO <sub>2</sub> Na 5%//Agua	0,001		18
15	Agua//CO <sub>2</sub> Na 2%(2 veces)//Agua	0,020		3
16	La H <sub>2</sub> O del ensayo anterior lavada 2 veces más con CO <sub>2</sub> Na 5%//Agua	0,001		18
17	La H <sub>2</sub> O del ensayo anterior lavada 2 veces con solución de SO <sub>2</sub> Na 0,2%//Agua	0,001		18
18	Agua//CO <sub>2</sub> Na 5%-SO <sub>2</sub> Na 0,2%(2 veces)//Agua con solo 5 minutos de agitación en cada lavado, 0,008	0,001		12
19	Agua//CO <sub>2</sub> Na 5%-SO <sub>2</sub> Na 0,2%(2 veces)//Agua con solo 3 minutos de agitación en cada lavado, 0,012	0,001		9
20	La H <sub>2</sub> O del ensayo anterior lavada 2 veces con CO <sub>2</sub> Na 5%//Agua. Agitación normal	0,001		9

mantenidas en reacción con sulfito: experiencias (18) y (19), sean estas neutras: experiencias: (10) (11) (16) y (20), o ácidas: experiencias (17) (18) y (19).

- b) valores bajos de estabilidad corresponden a nitroglicerinas ácidas hayan sido o no bien lavadas con sulfito: experiencias (13) (15) (18) y (19).
- c) el sulfito de sodio al 0,2% no ejerce ninguna acción estabilizadora ni de enmascaramiento con nitroglicerinas ácidas: experiencias (13) (18) y (19).
- d) cuando a nitroglicerinas ácidas se les reduce la acidez hasta valores que se consideran normales, la estabilidad Abel acusa resultados bajos si el sulfito no ha actuado adecuadamente: experiencias (14) y (20).
- e) cuando el tiempo de agitación en el lavado no es el adecuado o la concentración del  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  insuficiente, originando nitroglicerinas ácidas, la prueba de Abel es breve aunque posteriormente se lave en forma correcta con sulfite de sodio: experiencias (15) (16) y (17).
- f) repitiendo los lavados con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  no se aumentan los valores del Abel Test si no se usa sulfite junto con la solución de carbonato: experiencias (10)(11) y (16).
- g) sólo la completa y correcta realización de la operación de lavado (concentración y tiempos

de agitación adecuadas) con solución de  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  5% y  $\text{SO}_4\text{Na}_2$  0,2%, produce siempre valores buenos de estabilidad con total eliminación de la interferencia de los nitroderivados del metano; experiencia (12).

Sin tener que recurrir a las delicadas destilaciones de Crawford se trató de fijar por otro método el origen de las interferencias. Al respecto se neutralizaron ácido nítrico fabricado con nitrato de Chile, ácido nítrico recuperado en la denitración de residuales de tretol y ácido sulfúrico industrial, en frío (baño de hielo) lentamente con  $\text{CO}_3\text{Na}_2$  en polvo en un cristizador.

Los dos nitratos y el sulfato de sodio obtenidos se secaron en desecador con cloruro de calcio anhidro. 5 gramos de estas sales fueron sometidos al ensayo de Abel a  $80^\circ\text{C}$ . lográndose los siguientes resultados:

Origen de la muestra	Abel a $80^\circ\text{C}$ .
$\text{NO}_3\text{H}$ de nitrato	4 minutos
$\text{NO}_3\text{H}$ de denitración	3 "
$\text{SO}_4\text{H}_2$ industrial	más de 20 "

El ácido nítrico p.p.a. tratado en forma similar produjo un nitrato de sodio que no acusó reacción de Abel hasta los 30 minutos, suspendiéndose por esa causa el ensayo.

Estas sencillas pruebas permitieron descartar la posibilidad de que el origen de las interferencias no fuera otro que el descubierto por Crawford.

Ensayos en la planta industrial:

Determinadas en el laboratorio las condiciones óptimas de trabajo se aplicaron las deducciones a los ensayos de planta, agregando en primer lugar al tanque diario la solución de carbonato de sodio, la cantidad necesaria de una solución concentrada de sulfito de sodio para que su concentración final fuera del 5% en carbonato, y 0,2% de sulfito.

La acción del sulfito fué controlada sacando muestras de nitroglicerina de los separadores correspondientes a la segunda, tercera y cuarta columna de lavado (gráfico 4). Al respecto conviene recordar que la primera columna de la planta se alimenta con agua fría, la segunda y tercera con solución sulfito-carbonato a 40°C. y la cuarta con agua a temperatura ambiente.

Los resultados se detallan en la Tabla (15).

Tabla (15)

Columna	% $\text{NO}_2\text{H}$	Abel a 80°C.
Segunda	0,019	6 minutos
Tercera	0,004	17 "
Cuarta	0,002	18 "
Depósito final	0,002	18 "
Segunda: neutralizada en laboratorio con $\text{CO}_2\text{Na}_2$ 5% y lavado c/agua.	0,002	7 "

Las deducciones de la Tabla (14) se aplican correctamente en este caso.

La Ngl de la segunda columna lavada en el laboratorio con solución de carbonato de sodio al 5% y agua, dió resultados buenos de acidos pero bajos valores de estabilidad, lo que demuestra que en la segunda columna no se completa la neutralización ni la eliminación de los nitroderivados. Dicha eliminación es total en la tercer columna.

En esta forma sin modificar las instalaciones existentes, la interferencia que presentaba la prueba de A bel originada por el tetranitrometano y el retrinitrometano desaparece. No se intentó aumentar la concentración del sulfito en vistas a buscar la eliminación de dichas sustancias ya en la segunda columna, por cuanto eso significaba la instalación de un nuevo tanque y sus correspondientes cañerías. Además, la incorporación de otra solución obligaba también a instalar otro dosador, aumentar el volumen de las aguas de lavado, perjudicando la buena emulsificación y aumentando las pérdidas por solubilidad.

#### Discusión de los resultados:

Desde el punto de vista de la conducción de la planta, en especial del lavado, el agregado de sulfito no modifica, al contrario mantiene todas las recomendaciones y cuidados que deben normalmente tenerse, es decir: regulación correcta de los caudales de solución neutralizante y aire comprimido.

Los errores de desaje producen como resultado más desventajosos una variación en la relación Ngl./solución, o sea en la relación de fases. Si este valor es superior a 1 (uno) es insuficiente la cantidad de carbonato y la nitroglicerina resulta ácida. Paralelamente será también escasa la cantidad de sulfito.

Si el error procede de un exceso de inyección de aire, el tiempo de permanencia de la emulsión en la columna disminuye, es decir se reduce el tiempo de agitación aunque ésta sea un poco más enérgica y los resultados y las consecuencias son las mismas que en las experiencias (18) y (19) de la Tabla (14).

Un aumento en los caudales de la solución de lavado también produce nitroglicerinas ácidas porque el tiempo de agitación es menor y la emulsión al tener una relación volumétrica inferior a 1 (uno) es de más difícil lavado; simultáneamente idéntica afectación sufre la reacción del sulfito con los nitrometanos.

Por otra parte, produciéndose las reacciones de neutralización y la del sulfito simultáneamente y dependiendo a concentraciones adecuadas, de los mismos factores (tiempo de agitación y buena emulsificación) si una no se completa, tampoco lo hace la otra como lo demuestran las experiencias (18) y (19) de la Tabla (14) y los valores obtenidos con la nitroglicerina de la segunda columna en la Tabla (15).

Además como las sustancias que se opeñen se encuentran en distintas fases: los restos ácidos y los nitrometanos en la aceitosa del explosivo y el carbón y sulfito en la acuosa de la solución de lavado, todos los errores de conducción que influyan en sus desarrollos se suman siempre, es decir aumenta el error de trabajo, pero jamás se compensa. Por lo tanto si se usara como único control la prueba de Abal, ésta dará valores bajos siempre con nitroglicerinas ácidas, que es lo que se desea controlar, aunque en ese valor influyan también los nitroderivados no completamente eliminados por los mismos errores de conducción, que es lo que se

debe asegurar muy principalmente en esta clase de industria.

Buscando una probable diferencia entre la agitación mecánica de las plantas Blassi y las de Schmidt Meissner con aire, se pidió a la Società Italiana Prodotti Esplosivi de Spilamberto, Italia, el ensayo de este tipo de lavado en su planta, pues la similar que existe en José de la Quintana no ha sido aún puesta en marcha.-

Al respecto, se demostró que usando mezclas sulfonítricas formadas por nítrico que provenía de la denitración de residuales de tetryl, que siempre producen ensayos de Abel breves en la nitroglicerina, si el lavado se hacía con sulfite-carbonato en la forma indicada, dicha prueba mantenía su validez.

La única diferencia de conducción consiste en que debe trabajarse con concentraciones de sulfite más elevadas, pues la solución de carbonato en las Plantas Blassi es del 15%.—Por lo tanto cuidando ese detalle el sulfite se usó proporcionalmente al 0,6%, porque la solución neutralizante se agrega solo una vez al primer lavador (aparato 3 del esquema 3).

Tampoco se observaron diferencias en la aplicación de este lavado cuando la planta produce nitroglicol directamente mezclas nitroglicerina-nitroglicol. La operación y sus valores se mantienen en la misma forma.

Resulta muy aceptable la concordancia de los datos obtenidos si se reúnen en una Tabla todos los valores de la estabilidad Abel en función de la acidez de la nitroglicerina correspondiente, como se demuestra a continuación, partiendo de las Tablas (11)(12)(13)(14) y (15) en especial si se tiene en cuenta que provienen

Table (16)

Date de	% NO <sub>2</sub> H	Abel 80°C.
Table (11)	0,003	19
	0,002	19
	0,002	18
	0,002	18
	0,002	18
	0,002	18
	0,002	18
Table (12)	0,003	19
	0,002	19
	0,003	19
	0,003	18
	0,003	18
	0,003	18
	0,003	18
Table (13)	0,002	18
	0,000	19
	0,001	18
	0,002	18
	0,001	18
Table (14)	0,002	18
	0,001	18
	0,001	18
	0,002	18



de diversas muestras, tratadas y no tratadas con sulfite, preparadas a partir de nítrico sintético algunas y otras en planta con ácidos industriales.

La coincidencia es mayor si se hace un gráfico utilizando los valores de la acidez, en función de los tiempos de Abel respectivos, de las muestras donde no había interferencia de nitrometano o donde había sido completamente eliminada.

Este gráfico (6) toma forma de recta, para las condiciones de trabajo expresadas, completado con los siguientes valores tomados de las tablas mencionadas.

Tabla (17)

Date de	% NO <sub>2</sub> H	Abel a 80°C.
Tabla (13)	0,016	8 minutos
	0,015	8 "
	0,007	15 "
	0,011	12 "
Tabla (14)	0,017	8 "

Las pequeñas diferencias se deben a la forma de tomar los resultados, puesto que de los tres tubos de cada determinación, se toma el tiempo del que corresponde a la primera aparición de color, sin hacer promedios y lo mismo sucede con la acidez siempre que los resultados no se diferencien mucho, en cuyo caso de tres resultados próximos se toma el mayor. Simples razones de seguridad o mejor dicho de buen margen de

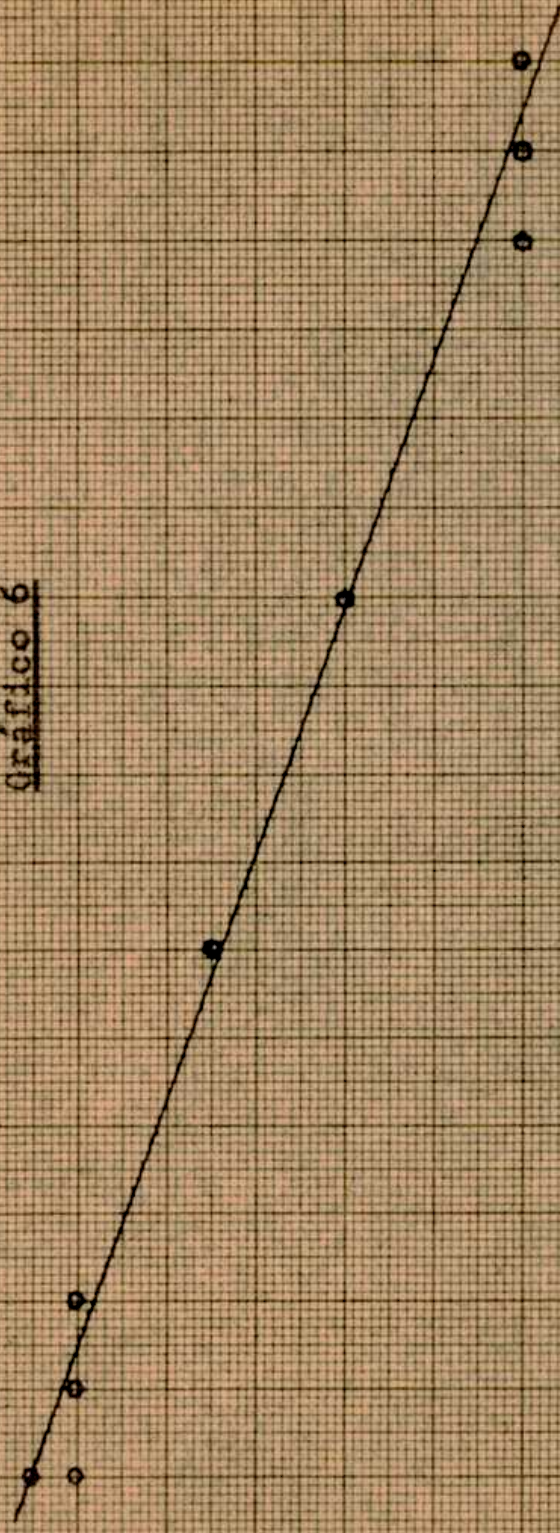
tiempo Abel Test

Gráfico 6

mgr de NO<sub>3</sub>H

19  
18  
17  
16  
15  
14  
13  
12  
11  
10  
9  
8  
7  
6  
5  
4  
3  
2  
1

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17



seguridad son las que han hecho adeptar este procedimiento en las normas para explosivos

### CONCLUSIONES:

Estudiadas las características principales de la estabilidad de los explosivos en general, y la influencia que tienen algunos factores en la expresión de los resultados y sus diferentes alternativas de control, se analizaron en particular las del ensayo térmico de Abel aplicado a la nitroglicerina, determinándose que:

- 1.-La eliminación de la interferencia de ciertos derivados nitrados y cloronitrados del metano, encontrados por Crawford en el ácido nítrico obtenido a partir de nitrato de Chile o recuperado en las fábricas de explosivos por denitración de residuales de tetryl, que impiden la utilización de la Prueba de Abel para la nitroglicerina, puede hacerse efectiva agregando a la solución de carbonato de sodio usada en la estabilización de la misma, concentraciones adecuadas de sulfite de sodio.
- 2.-El sulfite de sodio al 0,2% no perjudica e ensucya la obtención de reacciones positivas con nitroglicerina poco estabilizadas o ácidas en el Abel Test.
- 3.-La eliminación de dichas interferencias permite la utilización de la prueba de Abel en el control de la fabricación de nitroglicerina, nitroglicol e sus mezclas, y dinamitas, aunque en la fabricación de



los mismos se usa ácido nítrico producido en nitrato de Chile o recuperado de los ácidos residuales de la fabricación de nitroderivados aromáticos.

- 4.-Las concentraciones definidas son tales, que responden a la exigencia fundamental de que los errores en la conducción industrial del proceso, que producen nitroglicerinas ácidas o mal estabilizadas, se ponen de manifiesto por bajos valores en la estabilidad, controlada por la prueba de Abel, independientemente de la presencia de nitroderivados del metano en la mezcla ácida de nitración.
- 5.-La incorporación del lavado con sulfite de sodio en la forma estudiada no obliga a modificar las instalaciones originales y económicamente no tiene casi influencia en el costo final del explosivo.-

**Bibliografía:**

- F.A.Crawford. J.S.C.I. 41 N°18, 321-324 (1922).
- M.H.Nourour. Bull. Soc. Chim. N°41.367-379 (1944).
- P.Nacou, "Nitroglycerin and Nitroglycerin Explosives".  
N.Y. 1928.
- Hantsch, Rinchenberger, Ber. T. 32, 636 (1899).
- G.D.Clift, E.T.Fedoreff. "A. Manual for Explosives Laboratories". N.Y. 1948.
- M.Tonogutti. Giorn. di Chim. Ind. N° 8 (1935).
- Haid, Decker, Dittmar. Z.Ges.Sch, und Spreng N°3-4  
(1935).
- Grotanelli. Mem.della Classe di Sc.F.E. e N.della R.A.  
Ital. Vol II. (1932).
- Piantanida. "Chimica degli Esplosivi" RAN 53 (1940).
- Kirk,Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology". Vol.  
VI (1951).
- Guttman, Industrie der Explosivstoffe, 651 (1926).
- Guttman. Sprengtechnik. Abril (1952).
- JAN-N-246 Joint Army Navy Specification, julio 1945.
- JAN-N-387 Joint Army Navy Specification, agosto.1946.
- Biaszi-Corini. Informe sobre investigaciones efectuadas en la S.P.E.A. Narni. Agosto 1941. Comunicación privada.
- G.Carta Satta. Investigación sobre las causas que influyen sobre la estabilidad de la pentrita. Società Italiana Prodotti Esplosivi. Spilamberto, 1942, Comunicación privada.
- Walter Ohman. Ingeniörs Vetenskaps Akademien, Handlingar, N°120 (1938).
- Wallerius. Ingeniörs Vetenskaps Akademien, Handlingar, N° 113 (1937).
- H.Biaszi. Ensayo del lavado con sulfato en plantas sistema Biaszi. Vevey, 1954. Comunicación privada.
- Klaseen, Humphrys. Chem. Ing. Progress. Vol 49, N°12. 641-646 (1953).

CONFIDENTIAL

Stettbacher, Neue Zürcher Zeitung, Technik, Octobre  
19 (1955).

Bresser, The Ind.Chemist, 92-98. Febrero 1949.