

# ARTÍCULOS



## BOLETÍN CIENTÍFICO TECNOLÓGICO

ACADEMIA POLITÉCNICA MILITAR

**EVALUACIÓN DE UN NUEVO PROPELENTE DERIVADO  
DEL PERCLORATO DE AMONIO, MODIFICADO CON  
DERIVADOS DE FERROCENO, Y SU POTENCIAL  
APLICACIÓN EN COHETERÍA EN EL EJÉRCITO**

**MAY. ÁNGEL NORAMBUENA PINTO**





# EVALUACIÓN DE UN NUEVO PROPELENTE DERIVADO DEL PERCLORATO DE AMONIO, MODIFICADO CON DERIVADOS DE FERROCENO, Y SU POTENCIAL APLICACIÓN EN COHETERÍA EN EL EJÉRCITO

MAY. Ángel Norambuena Pinto<sup>1</sup>

**Resumen:** en el presente trabajo se describe el efecto de catalizadores derivados de ferroceno sobre propelentes de tipo composita, utilizados como combustibles en motores de cohetes. Además, se describen las pruebas realizadas en el laboratorio químico del Instituto de Investigaciones y Control del Ejército (IDIC), donde se obtuvieron resultados de la actividad catalítica de derivados de ferroceno sobre la descomposición térmica del perclorato de amonio (PA) a diferentes concentraciones en peso. Posteriormente se seleccionó el aditivo que presentó la menor temperatura de descomposición con PA en una mezcla de concentración 4% en peso y se realizaron pruebas de nivel industrial, en la Planta de Cohetes y Misiles de las Fábricas y Maestranzas del Ejército (FAMAE), para determinar la efectividad del catalizador derivado de ferroceno frente a la velocidad de quemado del propelente tipo composita, que se comparó con óxido férrico como catalizador. Las pruebas fueron desarrolladas en el banco de quemado estático en dependencias de FAMAE. **Palabras clave:** catalizadores, aditivos, compositas, propelentes, ferroceno.

**Abstract:** the present paper describes the effect of ferrocene-derived catalysts on solid composite propellants, such as fuels in rocket engines. Also, the tests are described in the Institute of Investigations and Control of the Army's (IDIC) chemical laboratory, where the results of the catalytic activity of ferrocenes on the thermal decomposition of

---

<sup>1</sup> Ingeniero Politécnico Militar en Sistemas de Armas, con mención en Municiones, Propelentes y Explosivos.



*ammonium perchlorate (AP) to different percentages in weight were obtained. Subsequently, the product that was presented in the 4% by weight concentration mixture was selected and the industrial level tests were carried out in the Rocket and Missile Plant of the Army Factory and Arsenals (FAMAE), to determine the effectiveness of the ferrocene-derived catalyst against the burning rate of the composite solid propellant and compared with ferric oxide as a catalyst. The tests were developed in the static fire bank in FAMAE offices.*

**Keywords:** *catalysts, additives, composites, propellants, ferrocene.*

## 1. INTRODUCCIÓN

Los materiales energéticos son clasificados, entre otras propiedades, sobre la base de su energía y velocidad de descomposición. Es así que todo material químico, cuya energía liberada durante la combustión sea superior a 500 J/g, es considerado un material energético. Por otra parte, si la velocidad de combustión ocurre a kilómetros por segundo, es considerado un explosivo. En el caso de los propelentes y pirotécnicos, su velocidad de combustión ocurre alrededor de los 40 milímetros por segundo y esta energía liberada es utilizada para realizar trabajo útil como impulsar proyectiles, cohetes o fuegos artificiales.

Los bajos explosivos o propelentes también son clasificados sobre la base de su naturaleza, como se indica en la Figura N° 1:

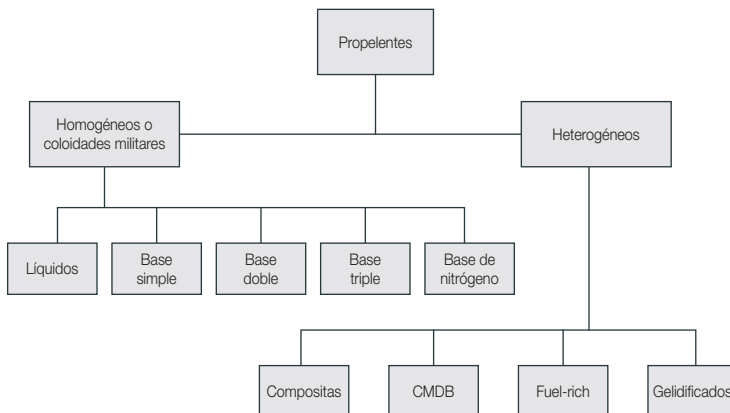


Figura N° 1: "Clasificación de propelentes en base a su naturaleza química".

Fuente: Orbovic, 2011.

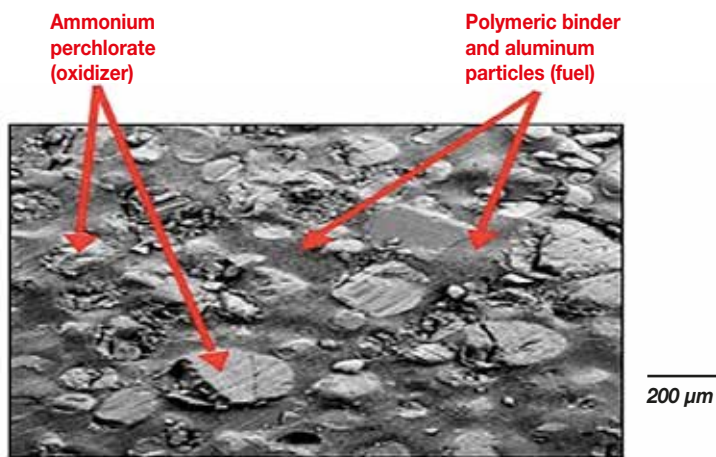
Como se aprecia en la Figura N° 1, los materiales energéticos son variados y han ayudado enormemente al desarrollo de la civilización en tiempos de paz o guerra.



Los propelentes sólidos son preferidos a los líquidos por presentar un mayor tiempo de estabilidad durante el almacenamiento y operativamente son más simples en diseño, por lo que el costo de su mantenimiento es menor. Sin embargo, no están carentes de inconvenientes, tales como autoinflamación, cambios en el régimen de quemado, aumento de presión durante el vuelo.

En el caso particular de este estudio, los propelentes heterogéneos de tipo sólidos compuestos, más conocidos como composita, son de gran interés, porque son los que principalmente se utilizan como motores de cohetes de uso civil y militar. Basándose en su naturaleza, están compuestos de una matriz polimérica, un agente curante, combustible, oxidante y modificadores de la combustión entre otros aditivos. En estos propelentes, el oxidante y el combustible son mezclados físicamente entre ellos, pero no se crean enlaces químicos. La mezcla, generalmente, consta de cristales de oxidante (sales derivadas de perclorato) y un combustible en polvo (usualmente aluminio), los que se mantienen unidos en una matriz de un caucho sintético (o de plástico) que funciona como aglutinante, tal como el polibutadieno. Para fabricar un propelente sólido heterogéneo, se vierten los componentes sólidos (cristales de perclorato de amonio, polvo de aluminio), con un líquido de polibutadieno, se acelera el endurecimiento agregando una pequeña cantidad de agente de curado al polímero aglutinante líquido y se introduce la mezcla en un horno para controlar la temperatura de endurecimiento.

La Figura N° 2 muestra una microfotografía de propelentes de tipo composita, donde se aprecia cómo el oxidante y combustible están insertos en la matriz polimérica de polibutadieno.



**Micrograph of solid propellant**

Figura N° 2: "Microfotografía de un propelente de tipo composita".

Fuente: Prakash, 2010.



La siguiente tabla muestra los ingredientes más utilizados en la fabricación de propelentes para motores de cohetes:

TIPO DE INGREDIENTE	SIGLA	EJEMPLOS
Oxidante	AP	Perclorato de amonio
	AN	Nitrato de amonio
	NP	Perclorato de nitronio
	KP	Perclorato de potasio
	RDX	Octogeno
	HMX	Hexógeno
Aglutinante	PBAN	Acrlonitrilo polibutadieno
	CTPB	Polibutadieno terminado el carbonilo
	HTPB	Polibutadieno terminado en hidroxilo
Agentes de curado o reticulantes	PQD	Dioxina paraquinona
	TDI	Tolueno 2,4 diisocianato
	MAPO	Tris (1(2 metil) aziridinilo) óxido de fosfina
	IPDI	Diisocianato de isoforona
Plastificante	DOA	Adipato de dioctilo
	IDP	Isodecil pelargonato
	DOP	Ftalato de diocilo
Catalizador	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido férrico
	FeO(OH)	Óxido férrico hidrato
	nBF	n-butilferroceno
Metal combustible	Al	Aluminio
Supresor de inestabilidad en la combustión	Al	Aluminio
	Zr	Circonio
	ZrC	Carburo de circonio

Tabla N° 1: "Ingredientes utilizados en la fabricación de compositas".

Fuente: Prakash, 2010.

## 1.1. Variables importantes a considerar para los motores cohetes

Las características de los propelentes son muy importantes en el diseño de un motor cohete y, a la vez, evidencian los puntos críticos a mejorar:

- Alto rendimiento o alto impulso específico; esto significa alta temperatura de los gases de combustión y baja masa molecular.
- Velocidad de combustión predecible, reproducible y capaz de ajustarse al diseño del grano y al requisito de tiempo de empuje, que detiene una mínima variación del empuje o de la presión en la cámara, el cambio en el índice de presión, la velocidad de combustión o que el coeficiente de temperatura sea pequeña.



- Propiedades físicas adecuadas (incluyendo grandes fuerzas de adhesión) en el rango de temperatura de funcionamiento previsto.
- Alta densidad (permite un motor pequeño).
- Características de ignición reproducibles y predecibles (tal como fácil encendido cuando hay altas presiones).
- Buenas características de envejecimiento y larga vida útil.
- Baja adsorción de humedad, lo que, a menudo, causa deterioro químico del propelente.
- Fabricación simple, reproducible, segura, de bajo costo y de bajo riesgo.
- Disponibilidad garantizada de todas las materias primas y componentes necesarios para la producción del propelente y un control fácil de impurezas indeseables.
- Bajo riesgo técnico y un historial favorable en aplicaciones anteriores.
- Gases de escape no tóxicos.
- Combustión estable.

Del listado de características, es relevante la propiedad que se refiere a la velocidad de combustión predecible y estable en el tiempo de almacenamiento, la cual tiene directa relación con el modificador de la combustión.

La velocidad de combustión es directamente proporcional a la cantidad de gases calientes generados en la cámara de combustión y a la fuerza de empuje que eleva el cohete. El empuje es muy sensible a esta velocidad de combustión del propelente. Una variación en la velocidad de combustión del propelente de  $\pm 1\%$ , por ejemplo, dará lugar a una variación de empuje de 1,5 a 2%.

La velocidad de combustión depende de los componentes que hacen parte del propelente sólido. La variación de cualquiera de estos componentes afecta directamente la tasa de combustión. Los factores que pueden cambiar la velocidad de combustión de un propelente sólido son los siguientes:

- Adición de materiales catalizadores o incremento del porcentaje del catalizador existente (de 0,1 a 3 % del propelente).
- Disminución del tamaño de partícula del oxidante.
- Incremento del porcentaje del oxidante.
- Incremento de la cantidad de aglutinante.
- Adición de fibras metálicas dentro del propelente.

Además de los factores que tienen que ver con la composición del propelente sólido, las condiciones internas de presión y temperatura, dentro de la cámara de combustión,



tienen una gran influencia en la tasa de combustión. Para el presente estudio, el efecto del catalizador fue relevante.

El óxido de hierro es ampliamente usado como un catalizador para incrementar la tasa de combustión de propelentes heterogéneos. El cromito de cobre (mezcla de óxido cúprico y óxido de cromo) también es ampliamente usado, sin embargo es incompatible con algunos aglutinantes basados en polibutadieno y con aglutinantes doble base. Un número de catalizadores orgánicos de hierro ha sido usado en propelentes sólidos heterogéneos, pero el más notable ha sido el ferroceno, un componente orgánico de hierro.

La efectividad de varios catalizadores basados en hierro se muestra en la Figura N° 3.

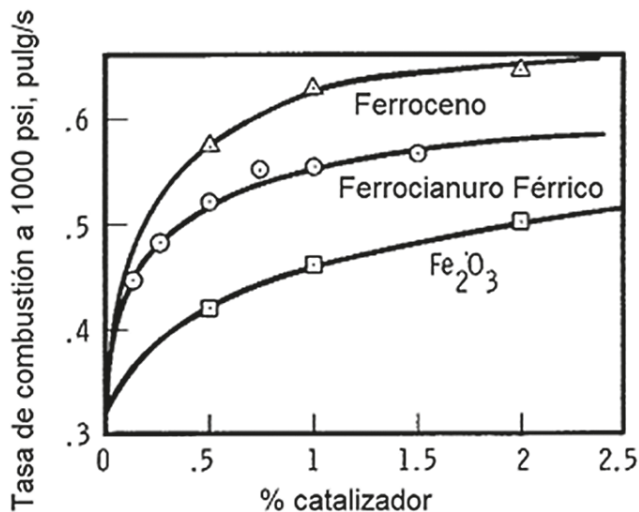


Figura N° 3: "Efecto de catalizador sobre la tasa de combustión".

Fuente: Graciano, 2016.

Según la figura anterior, el  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es el menos efectivo de los tres, el ferrocianuro férrico está en una posición intermedia y el más efectivo es el ferroceno, pero, debido a su volatilidad, este componente muchas veces se pierde en el proceso de curado y almacenamiento del propelente sólido. Estos catalizadores aumentan la tasa de combustión del propelente, pero solo cuando su porcentaje en la composición total del propelente está cercano al 3%, porque porcentajes más altos ya no tienen un efecto significativo en la tasa de combustión o, inclusive, pueden hacer que disminuya.

Dentro del grupo de modificadores de la velocidad de combustión, se ha incorporado el ferroceno y sus derivados, porque son efectivos en acelerar la reacción de descomposición del PA unido al polibutadieno. Además, químicamente las mezclas de los ingre-





dientes se ven favorecidas. Sin embargo, se han presentado problemas de migración a la superficie del propelente y son susceptibles a la oxidación del grupo ferrocenil.

Otra estrategia ha sido unir químicamente el ferrocenil al HTPB, también denominado Butaceno 800, lo cual mejora la anti-migración y se evita la oxidación por no presentar hidrógeno en el carbono alfa del ferroceno. Esta estrategia está representada en la Figura N° 4:

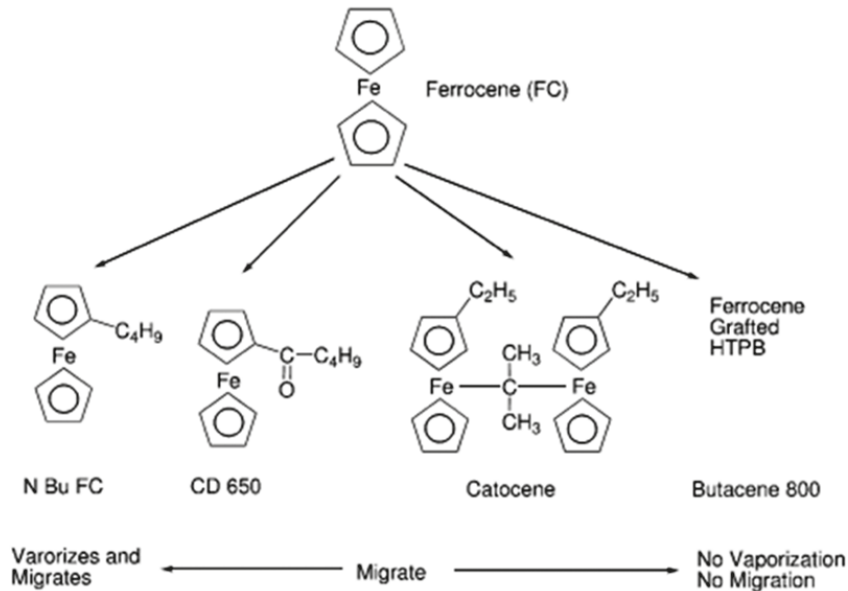


Figura N° 4: “Derivados de ferroceno y efecto en la migración”.

Fuente: Cheng, 2014.

En este esquema se representa el ferroceno y algunos derivados de este que existen actualmente en uso en distintos propelentes de cohetes a nivel mundial. Ejemplo de ello es que los tres primeros son aditivos patentados por el Ejército de Estados Unidos y el butaceno 800 por el Ejército francés.

Cuando comparamos resultados que utilizan diferentes fuentes de hierro, se obtiene lo siguiente:

CATALIZADOR	VELOCIDAD DE COMBUSTIÓN (MM/S)
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Fe 0,8%)	28,0
Butaceno 800 (Fe 0,5)	40,8

Tabla N° 2: “Efecto del catalizador sobre la velocidad de combustión”.

Fuente: Ghosh, 2014.



La Tabla N° 2 muestra la eficiencia de hierro contenido en propelentes del tipo compuesta con aditivos butaceno 800. La velocidad de combustión es mayor que cuando se usa directamente óxido de hierro.

Por otro lado, pese a presentar excelentes propiedades frente a la velocidad de quemado, los derivados de ferroceno poseen el inconveniente del fenómeno de migración, el cual se encuentra en los procesos de cura y almacenaje del propelente sólido compuesto. La migración debe ser entendida como el fenómeno físico gobernado por el potencial eléctrico, a diferencia del fenómeno de difusión, donde ocurre un desplazamiento de partículas de mayor concentración de energía potencial a otra de menor. Variadas modalidades para disminuir la migración han sido consideradas en los últimos años, en especial, por grupos de investigación asiáticos, quienes han desarrollado una importante industria de lanzamientos espaciales, satélites orbitales, sondas de exploración espacial y, por último, un proyecto de realizar una misión lunar en los próximos años.

Uno de ellos considera la evaluación de compuestos iónicos basados en alquilmetilamonio de nitrato y pricato de diferentes largos de cadena. Estos fueron caracterizados y se obtuvieron resultados respecto a migración, de lo que se concluyó que los compuestos de cadena larga e iones nitrato y pricato tienen el mejor comportamiento antimigratorio comparados con modificadores tradicionales neutros, tales como el catoceno y el *n*-butilferroceno.

Otro caso ha sido la síntesis de adicionar derivados sulfonil y grupos dinucleares de piranzol de ferroceno, que han disminuido la temperatura de descomposición del perclorato de amonio y, a la vez, al presentar una mayor interacción estérica, han provocado una menor evaporación y, por lo tanto, menor migración desde el interior del motor de cohete.

Se evidencia así el fenómeno de migración en este tipo de compuestos, por lo cual toma relevancia, debido a que, a medida que pasa el tiempo, a los propelentes se les deben realizar pruebas de estabilidad. La inestabilidad en propelentes puede provocar efectos catastróficos en los motores cohetes.

Por las razones expuestas anteriormente es que la presente investigación sintetizó y estudió el efecto catalítico de nuevos derivados de ferroceno sobre la descomposición térmica del PA y la velocidad de quemado en propelentes tipo compuesta, debido a que este tipo de compuestos poseen un alto peso molecular, importante solución para el efecto antimigratorio y, además, poseen mayor número de átomos de hierro por molécula, lo que nos otorgará una estrategia novedosa en la fabricación de una nueva formulación en propelentes tipo compuesta (Figura N° 5).

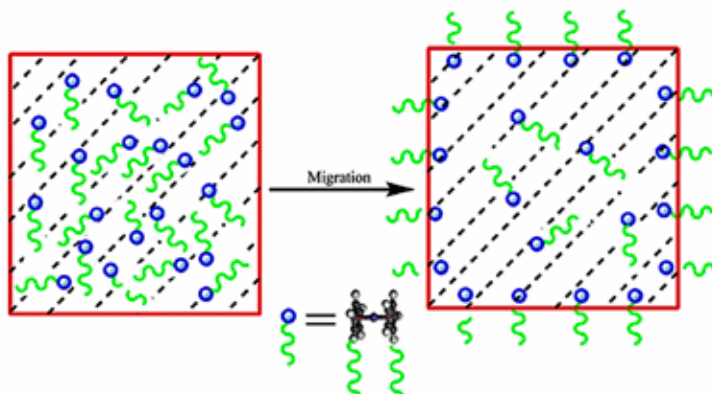


Figura N° 5: “Modelo de migración de derivados de ferroceno basados en la teoría de absorción”

Fuente: Liu, 2014.

La Figura N° 6 explica la reacción general de la preparación de los compuestos organometálicos derivados de ferroceno, los que se estudiaron como catalizadores. Es un esquema general de una ecuación química donde se describe lo que se hizo en el laboratorio de forma general para los 4 compuestos preparados.

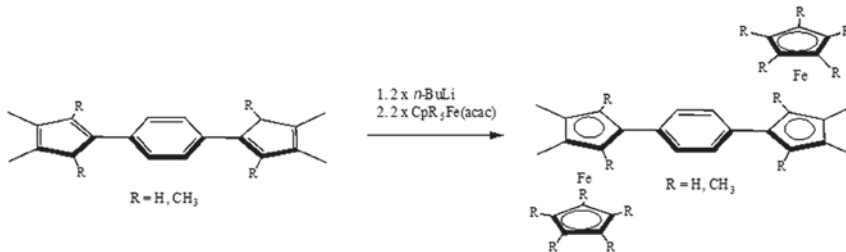


Figura N° 6: “Reacción de preparación de compuestos derivados de ferrocenos utilizados como catalizador de combustión del PA”

Fuente: Zhou, 2016.

## 2. DESARROLLO Y SELECCIÓN DE ADITIVOS DERIVADOS DE FERROCENO

### 2.2. Selección de los datos de la descomposición térmica del perclorato de amonio (PA) con catalizadores de óxido férrico y derivados de ferroceno a diferentes concentraciones

#### 2.2.1. Procedimiento general

Todas las manipulaciones se llevaron a cabo bajo una atmósfera de nitrógeno puro utilizando una caja seca de atmósfera Labconco Modelo Fiberglass LABC5080035 y con el uso de una línea de vacío usando técnicas estándar de tubo de Schlenk.



### 2.2.2. Síntesis orgánica

La síntesis del ligando orgánico *p*-fenileno *p*-Bis(3,4-dimetilciclopentadienil)benceno y *p*-Bis(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)benceno, que se representa en la Figura N° 7, fueron realizados de acuerdo con métodos descritos por Bunel y colaboradores (Bunel E. *et al.*, 1988).

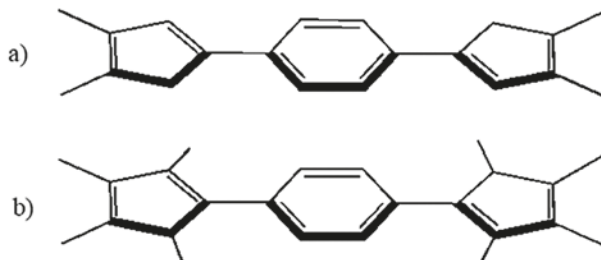


Figura N° 7: "a) *p*-Bis(3,4-dimetilciclopentadienil)benceno y b) *p*-Bis(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)benceno".

Fuente: Bunel E. *et al.*, 1988.

### 2.2.3. Síntesis organometálica

La síntesis y caracterización de los compuestos organometálicos derivados del *p*-fenileno, [CpFe-*p*-Ph-FeCp] (1), [Cp\*Fe-*p*-Ph-FeCp\*] (2), [CpFe-*p*-Ph'-FeCp] (3) y [Cp\*Fe-*p*-Ph'-FeCp\*] (4), con *p*-Ph: *p*-Bis(3,4-dimetilciclopentadienil)benceno; *p*-Ph': *p*-Bis(2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)benceno, se representan en el compilado de la Figura N° 8, por Bunel y colaboradores, y fueron realizadas de acuerdo con métodos publicados.

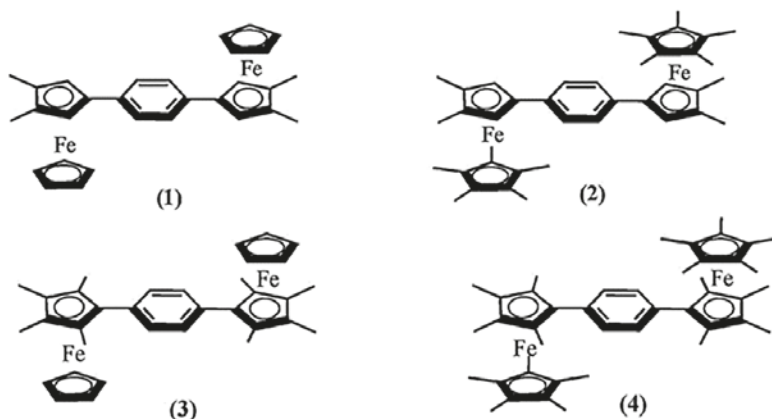


Figura N° 8: "Catalizadores derivados de *p*-fenileno [CpFe-*p*-Ph-FeCp] (1), [Cp\*Fe-*p*-Ph-FeCp\*] (2), [CpFe-*p*-Ph'-FeCp] (3) y [Cp\*Fe-*p*-Ph'-FeCp\*] (4).

Fuente: Bunel E. *et al.*, 1988.



## 2.3. Evaluación catalítica de los compuestos derivados de *p*-fenileno sobre la descomposición térmica del perclorato de amonio (PA).<sup>2</sup>

### 2.3.1. Introducción

Habiendo desarrollado los 4 catalizadores derivados de ferroceno explicados anteriormente, se efectuaron pruebas de laboratorio, con el propósito de seleccionar el catalizador que presente el mejor comportamiento relacionado a la temperatura de descomposición. Al analizar los resultados obtenidos en laboratorio, se estudiaron los cambios en las temperaturas de combustión que se produjeron y las concentraciones que estos presentaron.

### 2.3.2. Procedimiento general

El perclorato amónico (PA) es el más usado por sus buenas propiedades, compatibilidad con otros materiales, buen desempeño, disponibilidad, calidad y uniformidad. Presenta un alto potencial oxidante, por lo que el impulso específico es elevado y es ligeramente soluble en agua. Para nuestra investigación, se usó PA de 200 micras, tamaño necesario para cubrir los espacios que se generan en la mezcla del propelente.

En esta investigación se utilizaron los equipos METTLER TOLEDO y TGA/SDTA 851e METTLER TOLEDO 822e, con el programa STARe 8.1, respectivamente, pertenecientes al Laboratorio de Materiales Energéticos del IDIC, para los análisis de DSC,<sup>3</sup> a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min, bajo una atmósfera de nitrógeno puro de 50 mL/min, en el intervalo de 140-450 °C (DSC) y de 80-500 °C, termogravimetría (TG), para investigar el comportamiento catalítico de los compuestos derivados de *p*-fenileno en la descomposición térmica de PA.

Cantidades específicas de los compuestos sintetizados y PA se mezclaron y homogenizaron en un mortero de ágata hasta lograr una uniformidad visual de las partículas finamente molidas. Las mezclas se prepararon de igual forma a concentración de 2,4 y 6%, respectivamente.

Las muestras ya preparadas a la concentración requerida se introdujeron en crisoles de aluminio de 40 µL con pin y tapa sellada mediante prensa; en el caso de los análisis de TG, se utilizaron crisoles de alúmina con tapa perforada sobrepuesta de 70 µL.

### 2.3.3. Procedimiento general de ejecución de pruebas

Los compuestos bimetálicos derivados del *p*-fenileno se exploraron como promotores de la descomposición térmica del perclorato de amonio (PA), el componente clave de los

---

2 Trabajo desarrollado en el Laboratorio Químico del Instituto de Investigaciones y Control del Ejército.

3 Del inglés: *Differential Scanning Calorimetry* (Calorimetría Diferencial de Barrido).



propulsores sólidos compuestos. El rendimiento de los compuestos en la descomposición térmica de PA se determinó a través de mediciones DSC y TG con una velocidad de calentamiento de 5 °C / min en atmósfera de N<sub>2</sub> en el rango de 140-450 °C. Las Figuras N° 9, 10, 11 y 12 muestran las curvas de DSC obtenidas con diferentes porcentajes de concentración de la mezcla de PA con los compuestos bimetálicos investigados.

En general, la actividad catalítica de un catalizador de velocidad de quemado en un prope-lente sólido puede evaluarse mediante el estudio de su efecto sobre la degradación térmica de PA por instrumentos o equipos de TG y DSC. El porcentaje en peso de catalizadores de velocidad de quemado basado en ferroceno utilizados en PA fue de 2,4 y 6% en peso.

#### Compuesto 1

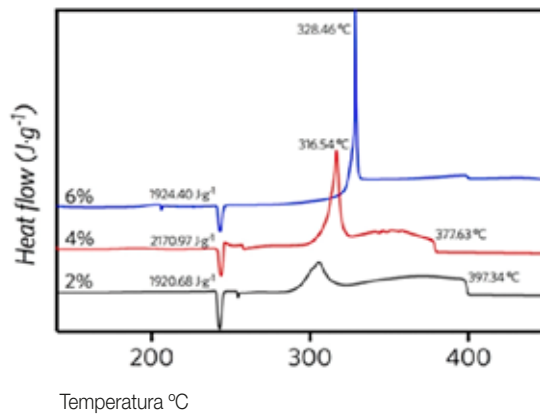


Figura N° 9: "Curvas DSC de AP con diferentes porcentajes (% en peso) del compuesto (1) [CpFe-p-Ph-FeCp]".

Fuente: Povea *et al.*, 2018.

#### Compuesto 2

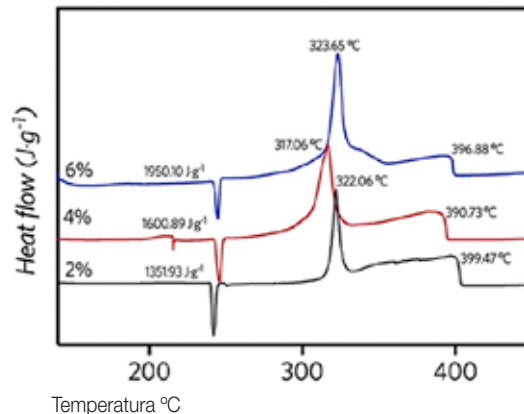


Figura N° 10: "Curvas DSC de AP con diferentes porcentajes (% en peso) del compuesto (2) [Cp\*Fe-p-Ph-FeCp\*]".

Fuente: Povea *et al.*, 2018.



### Compuesto 3

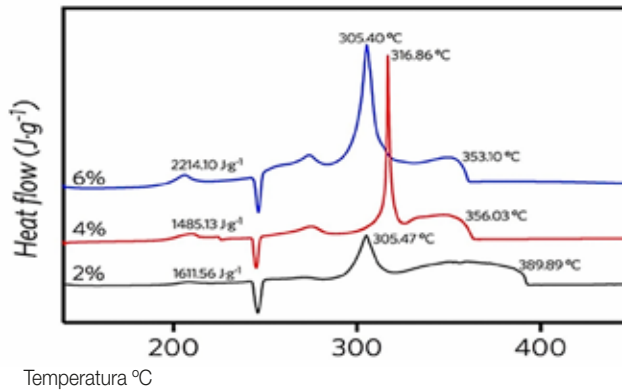


Figura N° 11: "Curvas DSC de AP con diferentes porcentajes (% en peso) del compuesto (3) [CpFe-p-Ph'-FeCp]".

Fuente: Povea *et al.*, 2018.

### Compuesto 4

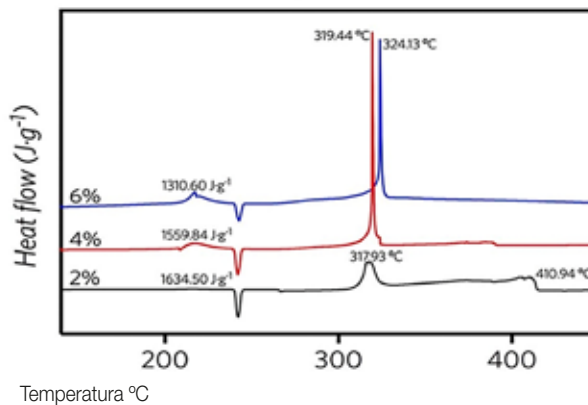


Figura N° 12: "Curvas DSC de PA con diferentes porcentajes (% en peso) del compuesto (4) [Cp\*Fe-p-Ph'-FeCp\*]".

Fuente: Povea *et al.*, 2018.

Se observó que el proceso endotérmico de transición de fase de PA alcanzó su punto máximo a 249 °C, lo que es un desplazamiento despreciable (aproximadamente 4 °C), y exhibió una forma similar a diferentes concentraciones 2-6 % en peso de (1), (2), (3) y (4) como catalizador, lo cual indica que los catalizadores ejercen poco efecto sobre la temperatura de transición cristalográfica del PA. Sin embargo, tanto la etapa de descomposición a baja temperatura (LTD) (temperatura máxima a 320 °C, observado en las curvas de DSC) como la etapa de descomposición a alta temperatura (HTD) (temperatura máxima a 418 °C, observado en las curvas de DSC) del PA se ven significativamente afectadas por la adición de los catalizadores derivados de *p*-fenileno.



El amplio rango de temperatura de descomposición de PA se redujo considerablemente y el calor liberado de PA aumentó. Las curvas DSC de PA y PA puro con 2% en peso de los catalizadores derivados de p-fenileno son muy similares.

El proceso exotérmico sugiere que la descomposición a alta temperatura (HTD) de PA con los aditivos ocurre, predominantemente, a través de la descomposición térmica. Esto implica que los aditivos tienen un mayor efecto catalítico sobre el HTD de PA que en la etapa inicial. Sin embargo, cuando el porcentaje en peso de compuestos neutros se incrementó adicionalmente, del 2% al 6%, el efecto catalítico no mejoró, con la excepción del compuesto (3), obteniendo los mejores efectos catalíticos a 4% en peso.

Se escogió 4% en peso como la cantidad óptima de cada compuesto, para la evaluación de sus efectos catalíticos. Luego de agregar 4% en peso de los compuestos (1), (2), (3) y (4) (Figuras N° 9, 10, 11 y 12), las temperaturas de descomposición térmica más altas fueron 377,6 °C; 390,7 °C; 356,0 °C y 319,4 °C, respectivamente, las que disminuyeron en 40,4 °C; 26,3 °C; 62,0 °C y 98,6 °C comparado con PA puro, lo que indicó que los aditivos tienen un notorio efecto catalítico sobre la descomposición térmica de PA.

Se observó que todas las curvas DSC, excepto la del compuesto (4), mostraban una forma similar con dos picos en cada curva DSC, lo que sugirió que debería esperarse un mecanismo de descomposición idéntico en todas las mezclas.

Con respecto al compuesto (4), solo un pico exotérmico se volvió más nítido, lo que indicó que el proceso de descomposición de PA ocurrió más rápidamente.

Al comparar el compuesto monometálico ferroceno con todos los compuestos bi-metálicos, las etapas exotérmicas de PA se vieron más influenciadas. El calor liberado del compuesto (4) fue mayor que el del compuesto de ferroceno (1559.8 J/g).

A continuación se presenta en la Tabla N° 3 un resumen del efecto catalítico (4% en peso) sobre la descomposición térmica de PA y de los derivados de ferroceno.

COMPUESTO	HTD DE AP/°C	CALOR LIBERADO /JG <sup>-1</sup>
NH <sub>4</sub> ClO <sub>4</sub> (AP)	418,0	943,4
(Fc)	359,9	1312,9
(1)	377,6	2171,0
(2)	390,7	1600,9





COMPUESTO	HTD DE AP/°C	CALOR LIBERADO /JG <sup>-1</sup>
(3)	356,0	1485,1
(4)	319,4	1559,8
(Cat)	345,9	2471,5

Tabla N° 3: "Resumen del efecto catalítico (4% en peso) sobre la descomposición térmica de PA y de los derivados de ferroceno".

Fuente: Povea *et al.*, 2018.

Todos los compuestos redujeron la temperatura de descomposición térmica de PA, lo que fue probado, adicionalmente, por los experimentos de TG o Termogravimetría.

### 2.3.4. Las curvas TGA (análisis de termogravimetría) de PA puro y PA con los diferentes catalizadores de derivados de p-fenileno

El análisis de termogravimetría se desarrolló para ver el efecto catalítico del PA. A partir de este, se observa cómo una muestra sólida inicial va perdiendo peso hasta descomponerse completamente (Figura N° 13).

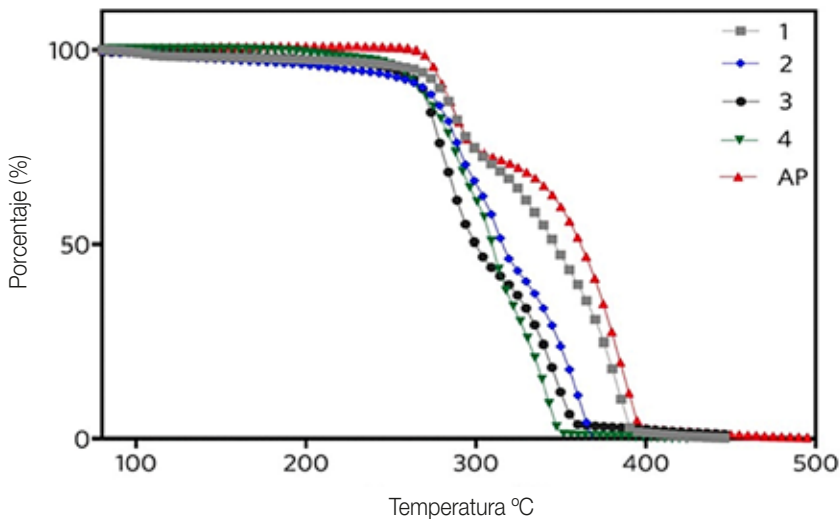


Figura N° 13: "Curvas TGA de PA puro y PA con los diferentes catalizadores de derivados de p-fenileno".

Fuente: Povea, *et al.*, 2018.

Como se muestra en la Figura N° 13, después de agregar la concentración al 4% de los compuestos, las curvas TGA exhibieron un proceso de descomposición aproximadamente a 280 °C y cesaron su pérdida de peso entre los 350-390 °C, desplazando la temperatura de descomposición final del PA puro dramáticamente. Además, la curva TG de PA puro presentó dos pasos notorios de pérdida de peso.



Del resultado del termograma, se pudo observar que para PA-(1), PA-(2) y PA-(3) las pérdidas de peso se dividieron en dos etapas principales. La primera ocurrió en el rango de 280-320 °C, mostrando un proceso de pérdida de peso lento con una pérdida de masa de aproximadamente un 50%.

Las etapas adicionales de pérdida de peso sucedieron en el rango de 310-390 °C. En sus respectivas curvas DSC, se observó que existen dos procesos de descomposición exotérmica, con picos ubicados en el rango de 320-399 °C. Los calores exotérmicos estaban en el rango de 1485-2460 J/g.

Por otro lado, las curvas TG de PA en presencia del compuesto (4) solo mostraron un paso de pérdida de peso, de acuerdo con la tendencia de descomposición de la curva DSC, con calores exotérmicos de 1559.8 J/g.

Todos estos compuestos presentaron un efecto catalítico en la descomposición térmica del PA, desplazando las menores temperaturas.

También se pudo observar que las temperaturas finales de descomposición de PA con el compuesto (4) como aditivo son menores (efecto positivo) que los otros compuestos. Sin embargo, el efecto de los catalizadores de velocidad de quemado no solo puede centrarse en la influencia sobre la descomposición térmica de PA. Los resultados confirmaron que los compuestos bimetálicos derivados de p-fenileno, podrían tener aplicaciones potenciales como catalizadores de velocidad de combustión en propelentes sólidos compuestos en motores de cohetes.

Consecuente con lo expuesto, el investigador puede afirmar que el compuesto que obtuvo el mejor comportamiento en las prueba de laboratorio fue el compuesto (4) de los derivados de ferroceno, el cual se denominará "Ferroceno F". Esto permitirá emplearlo en las pruebas que se realizaron con posterioridad a nivel industrial en FAMA E.

#### **2.4. Medición de datos de velocidad de quemado del propelente a base de perclorato de amonio (PA), con catalizador de óxido férrico y el catalizador seleccionado de derivado de ferroceno**

A continuación, se indica el procedimiento elaborado para la producción conforme al plan y protocolo de pruebas para propelentes tipo composita, integrando aditivos o catalizadores de óxido férrico de uso permanente en propelentes para cohetes en la Planta de Cohetes y Misiles de FAMA E y el catalizador seleccionado, en las pruebas de laboratorio desarrolladas en IDIC.



Evaluación de un nuevo propelente derivado del perclorato de amonio, modificado con derivados de ferroceno, y...



Figura N° 14: "Esquema de fabricación de propelente tipo composita"

Fuente: elaboración propia.

### 2.4.1. Procedimiento general de secado del perclorato de amonio

El secado del PA se desarrolla, principalmente, por su condición de higroscopía (absorción de humedad del medio) en un horno de secado. Este procedimiento se desarrolló con operarios de la Planta de Cohetes de FAMAE.



Figura N° 15: "Horno Eurotherm tipo termocupla"

Fuente: archivo del autor.



#### 2.4.2. Procedimiento general de molienda del perclorato de amonio

El perclorato de amonio es introducido al molino para disminuir la magnitud del PA de 200 micras a 8 micras, después de haber sido secado. Esto con el fin de ocupar los espacios que se pudiesen producir en la mezcla que se realizó, de manera posterior, con otros ingredientes a utilizar para la producción de composita.



Figura N° 16: "Molino Eurotherm tipo dispersión".

Fuente: archivo del autor.

#### 2.4.3. Procedimiento general de fabricación y curado del propelente

Se materializa mediante mezclas de diferentes componentes para propelentes de tipo composita que fueron señalados en la Tabla N° 1, "Ingredientes utilizados en la fabricación de compositas", donde se individualizan todos aquellos que fueron considerados en el proceso de mezclado en el edificio de fabricación del propelente.

Posterior al logro de la mezcla de los componentes del propelente, se desarrolló el llenado de K-Round (cohetes de menor magnitud) y el proceso de curado del propelente.

El curado del propelente hace referencia al tiempo que demora la mezcla realizada en endurecer, este proceso duró 7 días.

En los K-Round fueron considerados la adición de los aditivos o catalizadores de óxido férrico y el nuevo aditivo derivado de ferroceno (ferroceno F).



Figura N° 17: "Instrumento de mezclado para la producción del propelente".

Fuente: archivo del autor.

#### 2.4.4. Procedimiento general de quemado estático de K-Round

La intención del quemado de K-Round fue validar el uso de un catalizador o aditivo derivado de ferroceno (ferroceno F) en propelentes tipo composita aluminizada en base HTPB, buscando obtener respuestas favorables para posibles aplicaciones en el desarrollo de motores para cohetes del Ejército. Se efectuó en una plataforma rígida de cemento donde se quemaron los propelentes para cohetes. Se consideró la conexión de instrumentos de medición de variables como presiones y velocidades de quemado.



Figura N° 18: "Quemado de K-Round en un banco estático de pruebas".

Fuente: archivo del autor.



### 3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

#### 3.1. Curvas de presiones y velocidades de quemado

Las velocidades de combustión se determinaron en el rango de presión de 7.00–30.00 MPa.

La composición base (sin modificador) exhibió velocidades de combustión del orden de 10.49-16.24 mm/s en gráficos y análisis de K-Round.

Como se observa en la Figura N° 19, el exponente de presión ( $n$ ) obtenido fue de 0.301.

La adición del modificador o catalizador en la formulación de la composita por ferroceno F (0.27% en peso) lleva a un aumento en la velocidad de combustión de 12.80–18.42 mm/s, lo que significa un incremento en un 20% en comparación con la muestra base. El exponente de presión ( $n$ ) obtenido fue de 0.250.

La adición del modificador o catalizador en la formulación de la composita por óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (0.4%) lleva a un aumento en la velocidad de combustión de 15.17–24.77 mm/s, lo que significa un incremento en un 45% del BR<sup>4</sup>. El exponente de presión ( $n$ ) obtenido fue de 0.337.

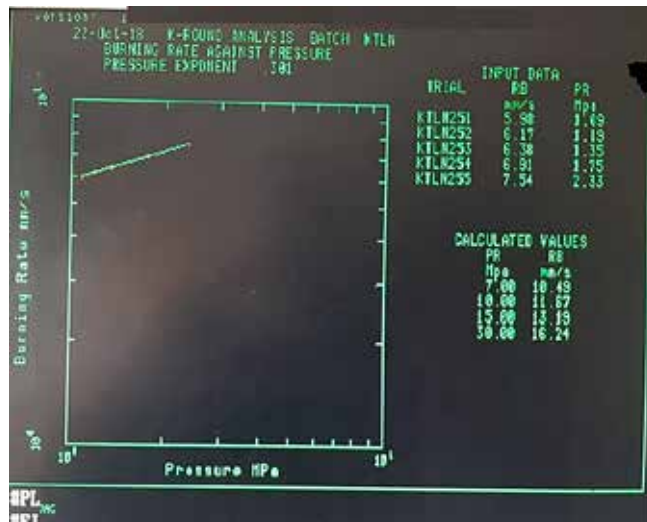


Figura N° 19: "Análisis de K-Round composita sin aditivos".

Fuente: archivo del autor.

4 Del inglés Burning Rate, que se refiere a la velocidad de combustión.



### 3.2. Curvas de quemado

Los especialistas en cohetes eligen un propelente para una cierta misión determinada en función de los requisitos. También eligen el propelente para quemar en un patrón definido, teniendo en cuenta los requisitos funcionales generales del objetivo.

Este patrón definido de combustión se logra aplicando materiales poliméricos (que no se queman fácilmente) sobre la superficie del propelente. Estos materiales poliméricos se llaman “materiales inhibidores” o “inhibidores” y el proceso de su aplicación se conoce como “inhibición”. El rendimiento de un cohete o misil depende no solo del propelente, sino también, en gran medida, del sistema de inhibición. Hay tres tipos principales de perfiles de presión-tiempo (P-t): (i) neutro, (ii) regresivo y (iii) progresivo. Por lo tanto, el modo de inhibición se rige, principalmente, por el tipo de perfil de P-t que desean los especialistas de propelentes para cohetes.

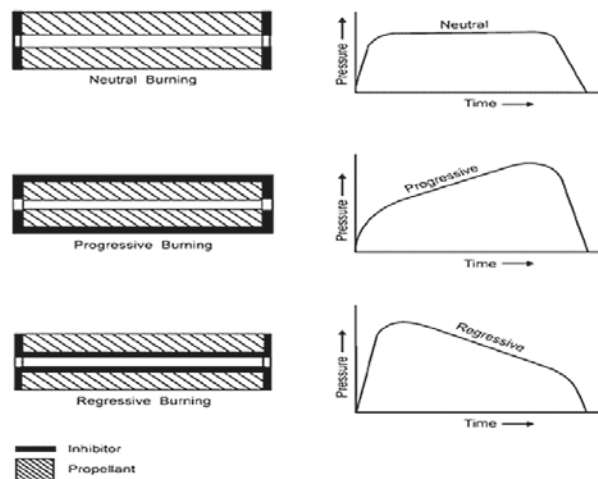


Figura N° 20: “Modos de inhibición con el perfil de presión-tiempo”.

Fuente: Kulkarni, 2005.

De acuerdo con los datos obtenidos en el banco de quemado estático de la planta de cohetes y misiles de FAMA E, se obtuvieron las velocidades de combustión en el rango de presión de 7.00–30.00 MPa, con perfiles de presión-tiempo correspondientes a un perfil neutro.

### 3.3. Velocidades de quemado

Las velocidades de quemado determinadas en el rango de presión de 7.0–30.0 MPa, indican que, al incorporar el modificador de ferroceno F (0.27% en peso) a la formulación de la composita, aumentó la velocidad de combustión en el rango de 12.80–18.42 mm/s, lo que significa un incremento en un 22% en comparación con la muestra base.



La adición del modificador o catalizador en la formulación de la composita por óxido férrico ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) (0.4% en peso) lleva a un aumento en la velocidad de combustión de 15.17–24.77 mm/s, lo que significa un incremento en un 45% de la velocidad de quemado en relación con la muestra base.

FORMULACIÓN COMPOSITA	VELOCIDAD DE QUEMADO (BURNING RATE) (MM/S)				EXPONENTE DE PRESIÓN (N) (7-30 MPA)
	7.0 MPA	10.0 MPA	15.0 MPA	30.0 MPA	
Base	10.49	11.67	13.19	16.24	0.301
Con óxido férrico	15.17	17.10	19.61	24.77	0.337
Con ferroceno F	12.80	13.99	15.49	18.42	0.250

Tabla N° 4: "Propiedades balísticas de la composita con y sin modificador".

Fuente: elaboración propia.

### 3.4. Exponente de presión

Los modificadores de velocidad de quemado se utilizaron para modificar la velocidad de combustión del propelente y para ajustar el exponente de presión ( $n$ ) de la curva de presión de velocidad de combustión en la zona de presión donde operó el grano del propelente.

La ley de velocidad de combustión (BR) versus presión se expresa, generalmente, por la fórmula dada por "San Roberto y Vielle" en la siguiente ecuación:

$$\text{Ecuación: } BR = a * P^n$$

donde, ( $n$ ) es el exponente de presión, ( $a$ ) es la velocidad de combustión constante y ( $P$ ) es la presión de la cámara expresado en MPa. Para un propelente, generalmente, los valores de ( $n$ ) oscilan entre 0.2 y 0.7 a una presión que varía de 3-30 MPa.

De acuerdo con las velocidades de quemado obtenidas en el rango de presión descrito anteriormente, el exponente de presión ( $n$ ) se determinó para la composita con óxido férrico como modificador con un valor de 0.337.

En relación con las velocidades de quemado obtenidas para la composita con Ferroceno F como modificador, el exponente de presión ( $n$ ) determinado fue de 0.250.

Debido a que cuanto menor sea el valor del exponente de presión ( $n$ ), más rápidamente regresará la presión al equilibrio, un valor bajo de ( $n$ ) permitirá el diseño de motores de cohetes ligeros. La constante ( $n$ ) es una medida de la dependencia de velocidad de quemado (BR) sobre la presión de la cámara ( $P$ ). Un valor de ( $n$ ) de 0.80 indica una fuerte dependencia de BR sobre  $P$ , mientras que la de 0.20 indica una dependencia relativamente baja. Esto es muy importante porque si por alguna razón  $P$  aumenta y ( $n$ )





es grande, la BR aumenta y P aumenta aún más. El efecto acumulativo de tales variaciones conduce fácilmente a la explosión o falla del motor de cohete.

De acuerdo con Kulkarni y colaboradores (2015), el mejor efecto catalítico se observa en términos de la combinación de altas velocidades de combustión y menores valores de exponente de presión ( $n$ ). Las tendencias obtenidas durante este trabajo establecen el potencial del ferroceno F como modificador balístico efectivo para propelentes compuestos, debido a su velocidad de quemado ( $BR = 12.80$  a  $7\text{MPa}$ ) y el exponente de presión bajo ( $n = 0.25$ ), lo que sugiere una mayor flexibilidad para el diseño de cohetes a base de perclorato de amonio.

#### 4. CONCLUSIONES

Tal como fue descrito en esta contribución, el ferroceno y sus derivados han sido ampliamente estudiados y reportados como efectivos catalizadores en la velocidad de quemado de propelentes tipo composita a base de perclorato de amonio y son superiores candidatos para la aplicación en motores de cohetes con un alto empuje y poder de aceleración. Estos compuestos son químicamente compatibles con los otros ingredientes del propelente, particularmente con el agente aglutinante HTPB, sin afectar la vida útil ni sus propiedades mecánicas. Además, muestran una menor influencia sobre la sensibilidad y estabilidad del envejecimiento.

Sin embargo, las desventajas inherentes de estos sistemas catalíticos se ven reflejadas en el fenómeno de migración y sublimación durante el proceso de curado del propelente, el cual produce un deterioro del motor de cohete. Para subsanar estas desventajas se prepararon cuatro derivados de ferroceno bimetálicos de alto peso molecular de modo de prevenir el fenómeno de la migración, donde, a partir de las pruebas a nivel de laboratorio utilizando la técnica de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y observando el efecto catalítico sobre la descomposición térmica del perclorato de amonio, fue elegido el derivado ferroceno F como el mejor de su clase, con el cual no se observó el fenómeno de migración durante la preparación de los K-Round. De este modo, hemos obtenido resultados balísticos reproducibles y confiables.

De los resultados obtenidos, el mejor efecto catalítico se observó con el aditivo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , en términos de velocidad de quemado. Sin embargo, en términos de la combinación del aumento en la velocidad de quemado, menor valor del exponente de presión ( $n$ ) y menor concentración (% en peso) en la formulación de la composita, el modificador de Ferroceno F fue el que presentó mejor efecto catalítico. Por tanto, se puede afirmar que el aditivo desarrollado derivado del ferroceno tiene un efecto por sobre los propelentes tipo composita. Además, al obtener un bajo exponente de presión ( $n$ ), entrega mayor flexibilidad a la fabricación de nuevos prototipos para motores de cohetes, permitiendo, con esto, adquirir una nueva herramienta tecnológica y de conocimiento para la Institución y para el desarrollo de una futura investigación de estas características, las cuales son importantes para el desarrollo de la defensa y la tecnología aeroespacial.



## BIBLIOGRAFÍA

- Bunel, E. *et al.* (1988). "Syntheses of p-Phenylene- and p-Biphenylene-Bridged Methylated Binuclear Ferrocenes". *Organometallics*, vol.7, pp. 474-476.
- Cheng, Z. (2014). "Synthesis, characterization, migration and catalytic effects of energetic ferrocene compounds on thermal decomposition of main components of solid propellants". *Inorganica Chimica Acta* 421, pp. 191-199.
- Ghosh, K. (2014). "Studies on Aluminized, High Burning Rate, Butacene® Based, Composite Propellants". *Central European Journal of Energetic Materials*, pp. 11(3), 323-333.
- Graciano, D. (2016). *Caracterización de la combustión y balística interna de propelentes sólidos heterogéneos basados en resina epóxica y nitrato de potasio para aplicaciones en motores cohete*. Antioquía, Colombia: Universidad de Antioquía.
- Kulkarni, P. (2005). "Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): Potential energetic ballistic modifiers". *Journal of Hazardous Materials A*, 123, pp. 54-60.
- Liu, X. (2014). "Synthesis, characterization, migration studies and combustion catalytic performances of energetic ionic binuclear ferrocene compounds". *Journal of Organometallic Chemistry* 762, pp. 1-8.
- Morales-Verdejo, C. (2017). "Effect of the homo- and heterobimetallic compounds derived from s-indacene on the thermal decomposition of ammonium perchlorate". *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, pp. 1-11.
- Orbovic, N. (2011). *Explosivos, propelentes y pirotecnia, estado del arte*. Santiago, Chile: Instituto Geográfico Militar.
- Povea, P. *et al.* (2018). "Catalytic effects of p-Phenylene-bridged methylated binuclear ferrocenes on thermal decomposition of the main component of composite solid propellants". *Thermochimica Acta* 666, pp. 181-189.
- Prakash, J. (2010). *High Energy Materials*. Psdtow, Gran Bretaña: Wiley.
- Zhou, W. (2016). "Progress on the synthesis and catalytic and anti-migration properties of ferrocene-based burning rate catalysts". *Applied Organometallic Chemistry*, pp. 1-10.
- Zhuo, J. (2014). "Ferrocene-based sulfonyl dihydropyrazole derivatives: Synthesis, structure, electrochemistry and effect on thermal decomposition of NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>". *Journal of Molecular Structure* 1067, pp. 112-119.
- Zhuo, J. (2015). "Synthesis of two nickel (II) complexes bearing pyrrolide-imine ligand and their catalytic effects on thermal decomposition of ammonium perchlorate". *Journal of Molecular Structure* 1085, pp. 13-20.