

**MASTER EN QUÍMICA SOSTENIBLE**

**PROYECTO FINAL DE MASTER:**

**“INVESTIGACIÓN DE LA DEGRADACIÓN TÉRMICA DE MEZCLAS PIROTÉCNICAS.  
ESTUDIO DE LA CINÉTICA DE ENVEJECIMIENTO”**

**Septiembre 2011  
Beatriz Collado Aguilar**

**Director de Tesis: Ángel López Buendía  
CoDirector: Francisco Melo Faus**

## INDICE

<b>1. Objeto y alcance .....</b>	<b>4</b>
<b>2. Metodología.....</b>	<b>8</b>
2.1. Selección y preparación de muestras.....	8
2.2. Fase I: Caracterización termodinámica, cinética y física de los materiales pirotécnicos objeto de estudio.....	10
2.2.1. Caracterización termodinámica.....	10
2.2.2. Caracterización cinética .....	10
2.2.3. Caracterización física .....	12
2.3. Fase II: Parametrización cinética, termodinámica y física frente al envejecimiento.....	13
2.4. Técnicas analíticas.....	15
2.5. Caracterización termodinámica.....	15
2.6. Caracterización cinética .....	15
2.7. Sensibilidad a la fricción.....	16
2.8. Sensibilidad al impacto.....	16
2.9. Equipamiento .....	17
2.10. Calorímetro diferencial de barrido (DSC).....	17
2.11. Equipo para la determinación de sensibilidad a la fricción .....	17
2.12. Equipo BAM para la determinación de la sensibilidad al impacto de explosivos .....	18
<b>3. Resultados .....</b>	<b>19</b>
3.1. Fase I .....	19
3.2. Caracterización termodinámica.....	19
3.3. Caracterización cinética .....	20
<b>3.3.1.1.</b> Cálculo de energías de activación.....	20
3.4. Fase II .....	25
3.5. Caracterización termodinámica.....	26
3.6. Pólvora negra .....	26
3.7. Flash Muestra 1 .....	28

3.8. Flash Muestra 2.....	29
3.9. Perla Blanca .....	31
3.10. Caracterización cinética .....	33
3.11. Sensibilidad a la fricción.....	36
3.12. Sensibilidad al impacto.....	38
<b>4. Conclusiones .....</b>	<b>42</b>
4.1. Termodinámica de envejecimiento .....	42
4.2. Cinética de envejecimiento .....	42
4.3. Sensibilidad vs envejecimiento .....	45
<b>5. BIBLIOGRAFÍA.....</b>	<b>47</b>
<b>6. ANEXO DATOS EXPERIMENTALES .....</b>	<b>48</b>
6.1. Resumen de datos experimentales. Calorimetría diferencial de barrido .....	48
6.2. Caracterización cinética. Cálculo de energías de activación. Pólvora negra. ....	73
6.3. Caracterización cinética. Cálculo de energías de activación. Flash 1.....	78
6.4. Caracterización cinética. Cálculo de energías de activación. Flash 2.....	84
6.5. Caracterización cinética. Cálculo de energías de activación. Perla blanca.....	89

## 1. Objeto y alcance

Las técnicas de análisis térmico resultan interesantes a la hora de determinar los parámetros cinéticos que rigen los procesos de envejecimiento de composiciones pirotécnicas. La cinética de las reacciones exotérmicas como es el caso de las reacciones de mezclas pirotécnicas, resulta, a su vez, determinante a la hora de evaluar el potencial de materiales y sistemas ante una posible iniciación accidental.

Son escasos los estudios sobre la caducidad de los sistemas pirotécnicos, la mayoría de los cuales han sido realizados durante los últimos años y han sido enfocados a aspectos de la pirotecnia militar o explosivos, pero no a la pirotecnia recreativa.

Actualmente, en España, se ha establecido, de forma arbitraria, una caducidad para los artificios pirotécnicos, de cinco años. Dado que no se dispone de estudios fiables y contrastados sobre la vida útil de este tipo de artículos, existe un interés manifiesto por el estudio de los parámetros de influencia sobre el envejecimiento y, por ende, sobre su caducidad.

Esto responde a la necesidad de aumentar, manteniendo las condiciones de seguridad y fiabilidad en el uso, la vida en servicio de artificios pirotécnicos y, consecuentemente, reducir las cargas y riesgos asociadas a la acumulación de stocks en los procesos de almacenamiento o destrucción de producto fuera de especificaciones (método costoso y de elevado riesgo).

En respuesta a esta necesidad, se ha planteado una línea de investigación que contempla el estudio del comportamiento de los materiales pirotécnicos con el paso del tiempo. Para ello se ha diseñado un programa de ensayos basados en la caracterización y estudio de del comportamiento de algunos de los sistemas energéticos de uso común en pirotecnia recreativa y el empleo de técnicas calorimétricas, tales como la calorimetría diferencial de barrido (DSC).

El objetivo final de esta investigación es el estudio del comportamiento frente al envejecimiento de materiales pirotécnicos. Se tratará asimismo de establecer una correlación entre los tiempos de envejecimiento acelerado y el tiempo de envejecimiento natural que permita predecir la vida útil de los artificios pirotécnicos con una cierta fiabilidad.

Según diversos estudios [1] la base técnica para asignar una determinada vida en servicio de componentes explosivos o pirotécnicos consiste en asumir la hipótesis de que la degradación a temperatura ambiente de estos componentes puede ser

acelerada mediante exposición a elevadas temperaturas. Se asume que el calentamiento de los componentes a elevadas temperaturas, por períodos relativamente cortos de tiempo, es equivalente a un almacenamiento a menor temperatura durante períodos de tiempo muy superiores.

La ecuación de velocidad de Arrhenius describe numerosos procesos químicos y tiene la forma:

eq. 1. Arrhenius

$$K = A \cdot e^{(-E/RT)}$$

Donde A es el factor pre-exponencial, E la energía de activación de la reacción, R la constante de gases ideales y T la temperatura absoluta.

Para la estimación de la vida en servicio equivalente de un determinado material, una primera hipótesis aproximativa, válida para la mayoría de reacciones químicas, y en caso de no disponer de información sobre la cinética del proceso, consistiría en asumir que la velocidad de reacción se incrementa en un factor de 2 por cada 10°C de incremento en la temperatura [2]. Una aproximación razonable, para el caso de mezclas explosivas, podría ser la asunción de que el tiempo de reacción se incrementa en un factor entre 3 y 3.25 veces por cada 10°C de aumento en la temperatura. Esta hipótesis resulta conservadora si se compara con datos conocidos para otros materiales explosivos (nitrocelulosa aumenta su tasa de descomposición en un factor de 3.7 por cada 10°C de incremento).

Podría asimilarse esta hipótesis para materiales pirotécnicos, por analogía a los materiales explosivos, aunque físicamente, los procesos de ignición no son exactamente los mismos (detonación vs deflagración).

De esta forma, podría calcularse la equivalencia entre el tiempo de envejecimiento acelerado y el tiempo equivalente de envejecimiento natural, dada una temperatura y duración del ciclo, según la

eq. 2, simulando así en condiciones de laboratorio y tras períodos de tiempo razonables, la vida en servicio de estos materiales.

eq. 2. Moses

$$H_L = H_T \cdot 3 \cdot (T_1 - T_2) / 20$$

$$H_U = H_T \cdot 3,25 \cdot (T_1 - T_2) / 20$$

Donde:

$H_L$  y  $H_U$  = son los límites superiores de vida en servicio equivalente (h)

$H_T$  = tiempo de ensayo (h)

$T_1$  = temperatura de ensayo (°F)

$T_2$  = temperatura media de almacenamiento (°F)

Si se dispone de datos cinéticos del sistema objeto de estudio, es posible calcular [3] el tiempo de envejecimiento requerido para alcanzar una determinada conversión ( $\alpha$ ), a una determinada temperatura  $T_{\text{ageing}}$ , según la

eq. 3.

eq. 3

$$\text{time} = \frac{\int_{T_0}^{T_\alpha} \exp\left(-\frac{E}{Rz}\right) dz}{\beta \exp\left(-\frac{E}{RT_{\text{ageing}}}\right)} \frac{1}{60} \frac{1}{24} \frac{1}{365}$$

donde  $\beta$  representa la tasa de calentamiento (K/min),  $E$  la energía de activación (J/mol),  $R$  la constante de los gases ideales (8,31 J/K·mol),  $T_{\text{ageing}}$  es la temperatura de envejecimiento (K),  $T_\alpha$  es la temperatura correspondiente a la conversión determinada,  $T_0$  es la temperatura de la isoterma del análisis térmico para una tasa de calentamiento  $\beta$ , y  $z$  la variable de integración.

Se obtendría, de esta forma, el tiempo de envejecimiento acelerado necesario, en años, para una temperatura de envejecimiento acelerado y conversión determinadas.

Esta fórmula es válida para conversiones inferiores al 5% [3], dado que no considera la influencia de la función de conversión.

El proyecto se dividió en dos fases:

Una primera fase, cuyo objeto es la caracterización inicial, cinética, termodinámica y física de las muestras, mediante determinación de calores de reacción y temperaturas de autoignición, energías de activación y sensibilidad a la fricción e impacto de los sistemas estudiados.

Una segunda fase cuyo objeto es el estudio del comportamiento de estos materiales frente al envejecimiento, mediante el análisis de la evolución de los parámetros característicos de las muestras sometidas a ciclos de envejecimiento acelerado, analizando la existencia de patrones de comportamiento.

El estudio plantea el diseño y ejecución de ciclos y programas de envejecimiento acelerado para cada uno de los materiales estudiados, con objeto de reproducir los fenómenos que exhiben los artificios envejecidos en condiciones naturales.

La caracterización cinética (cálculo de energías de activación) resulta clave para establecer una correlación entre la duración de los ciclos de envejecimiento acelerado y su equivalencia con el envejecimiento natural, y constituye el objetivo central del estudio.

## 2. Metodología

### 2.1. Selección y preparación de muestras

Dada la enorme variabilidad de materiales empleadas en la fabricación de artificios de pirotecnia recreativa se realizó una selección de mezclas tipo representativas, de uso frecuente:

- Pólvora de elevación: componente crítico en artificios aéreos.
- Composición flash: mezcla generadora de luz y sonido extremadamente sensible al impacto y rozamiento. Causa de muchos accidentes durante su manipulación en proceso. Se seleccionaron dos tipos de mezclas de composición flash: con y sin aditivos de tipo orgánico.
- Mezcla de efecto color perla blanca: mayor potencia explosiva y sensibilidad al impacto y rozamiento.

El tamaño de las muestras fue de aproximadamente de 10 g.

Para garantizar la representatividad de la submuestras, y dado el pequeño volumen de muestra requerido por las diversas técnicas analíticas, fueron sometidas a homogenización previa. En el caso de la muestra de pólvora negra, este proceso se llevó a cabo en molino de bolas. Para el resto de casos, dada la sensibilidad al impacto de dichos materiales, no fue posible someterlas a pretratamiento mecánico, aunque se procedió a homogenización manual previa.

Para el análisis térmico y espectroscópico se obtuvieron submuestras de 0,7 mg de masa, mediante la técnica de cuarteo.

Para los ensayos de caracterización de sensibilidad a la fricción e impacto se obtuvieron muestras de 10 mm<sup>3</sup> y 40 mm<sup>3</sup> respectivamente, mediante toma-muestras volumétrico.

En las Fig. 1 a Fig. 4 se muestra el detalle de la composición química de las muestras estudiadas.



**Fig. 1. Composición de la muestra Perla Blanca**

Compuesto	Porcentaje
KClO <sub>4</sub>	46.70%
Aluminio	23.40%
Magnalium*	14.00%
Goma acroides	9.30%
K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	1.40%
dextrina	5.10%

**Fig. 2. Composición de la muestra Flash 1**

Compuesto	Porcentaje
KClO <sub>4</sub>	70.90%
Aluminio	28.4%
SiO <sub>2</sub>	0.7%

**Fig. 3. Composición de la muestra Flash 2**

Compuesto	Porcentaje
KClO <sub>4</sub>	6.5%
Aerosil	0.7%
Aluminio	27.4%
Serrín	3.4%

**Fig. 4. Composición de la muestra Pólvora**

Compuesto	Porcentaje
KNO <sub>3</sub>	56-79%
S	5-18%
Carbón vegetal	13-36%
C grafito	0-1%

---

\* aleación de Al con un 35-65% de magnesio y pequeñas cantidades de Cu, Ni y Sn

## 2.2. Fase I: Caracterización termodinámica, cinética y física de los materiales pirotécnicos objeto de estudio.

El objetivo de la fase inicial del estudio fue la determinación de parámetros termodinámicos (calor de reacción y temperatura de ignición), cinéticos (energías de activación) y físicos (sensibilidad a la fricción e impacto) de los materiales objeto de estudio, para su caracterización inicial, de forma que se puedan contrastar posibles variaciones y tendencia tras los ciclos de envejecimiento durante la fase II.

La caracterización cinética plantea un doble objetivo:

- Posibilitar análisis evolutivo de energías de activación con la edad de las muestras.
- Predecir la vida útil en servicio de estos materiales.

### 2.2.1. *Caracterización termodinámica*

Se empleó la calorimetría diferencial de barrido para el cálculo de los parámetros termodinámicos de las reacciones (de carácter exotérmico) en estos materiales.

Para ello, se sometió a las muestras a rampas de calentamiento DSC con tasa constante, de 10°C/min. empleando como gas inerte N<sub>2</sub>, registrándose los picos de temperatura a los cuales se producía la ignición de las mezclas estudiadas (Temperaturas de autoignición). La integración del área comprendida bajo esos picos proporcionó la energía cedida durante la reacción química (energía de autoignición).

### 2.2.2. *Caracterización cinética*

El objeto de la caracterización cinética es el cálculo de energías de activación, que permitirá realizar simulación de los fenómenos sufridos a consecuencia del envejecimiento natural de las muestras, mediante ciclos de envejecimiento acelerado.

La metodología de ensayo está basada en la hipótesis de que la velocidad de la reacción sigue una ecuación tipo Arrhenius, en la que, al representar el logaritmo del recíproco de la temperatura absoluta frente a la velocidad de reacción, se obtiene una línea recta (véase eq. 1). La pendiente de esa línea recta nos permite calcular la energía de activación.

Las reacciones de consideración en este estudio son exotérmicas por naturaleza.

Adicionalmente, la velocidad de evolución del calor desprendido es proporcional a la velocidad de reacción. El empleo de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) para las medidas del flujo de calor desprendido, proporcionará la evolución de la velocidad de reacción como una función del tiempo y la temperatura.

Mediante la combinación de las ecuaciones de velocidad y la ecuación de Arrhenius se obtiene la eq. 4, que puede ser resuelta, en condiciones de conversión constante, y en el caso de que únicamente sea de interés el cálculo de energías de activación, llegando a la forma de la eq. 5, donde E es la energía de activación (J/mol), R la constante de los gases ideales (8,31 J/K·mol) y  $\Delta t$  es el intervalo de tiempo transcurrido hasta el pico de máxima energía obtenido por DSC isoterma, en min.

eq. 4.

$$\ln[d\alpha/dt] = \ln[Z] - E/RT + m \ln[\alpha] + n \ln[1 - \alpha]$$

eq. 5.

$$\ln [\Delta t] = E/RT + c$$

La técnica analítica y método de cálculo empleados se describen en el apartado 2.6 de la presente memoria.

Los resultados obtenidos y su discusión se exponen en el apartado 3 de la presente memoria.

La energía de activación, una vez calculada, servirá como punto de partida para estimación de la vida útil de estos materiales.

### 2.2.3. Caracterización física

Se define sensibilidad de un material pirotécnico como la capacidad de iniciación ante un estímulo de origen externo. Puede ser caracterizada mediante los siguientes indicadores, los cuales dan una idea de la peligrosidad de un material pirotécnico:

- Reactividad al agua. Probabilidad de reacción exotérmica ante la adición de agua. Algunas composiciones sospechosas podrían ser Magnesio (con nitrato de plata), Magnalium, Aluminio (con yodo), Zinc (con nitrato amónico). Además del incremento de temperatura, la producción de olores o gas ante la adición de agua podrían ser indicativos de reacciones no deseables.
- Temperatura de autoignición: Temperatura a la cual debe ser calentada la muestra para que sufra ignición espontánea. Aquellas composiciones que contienen cloratos, combustibles de bajo punto de fusión o ambos, son susceptibles de autoignición a bajas temperaturas.
- Sensibilidad al impacto: tendencia a la autoignición frente al aporte de energía por impacto.
- Sensibilidad a la fricción: tendencia a la autoignición frente al aporte de energía por fricción. Se mide como la fuerza que es necesario aplicar para iniciar la reacción, en un porcentaje específico de intentos. La presencia de lubricantes en las composiciones tiende a minimizar este efecto.
- Sensibilidad electrostática: tendencia a la autoignición frente al aporte de energía por chispa eléctrica. Este parámetro es casi imposible de predecir, por lo que debe ser siempre determinada. Dependerá de determinadas características físicas de la mezcla, como son:
  - Tamaño de partícula
  - Temperatura.
  - Impurezas.
  - Forma cristalina.
  - Humedad.

Se caracterizaron las muestras, dada su especial relevancia e influencia sobre la seguridad durante la manipulación en la industria pirotécnica, según su:

- sensibilidad a la fricción
- sensibilidad al impacto

La metodología de ensayo se describe en el apartado 2.7 y 2.8 de la presente memoria.

Los resultados obtenidos y su discusión se exponen en el apartado 3 de la presente memoria.

### 2.3. Fase II: Parametrización cinética, termodinámica y física frente al envejecimiento

Respecto al diseño de ciclos de envejecimiento acelerado, es necesario tener en cuenta una serie de consideraciones previas:

- La velocidad de reacción, proporcional a la tasa de liberación de calor, debe ser medida a una temperatura que posibilite el aumento de la reactividad de las moléculas sin suponer cambios de estado de los materiales involucrados. Preferiblemente, la temperatura de ensayo debe ser inferior a la de cualquier tipo de reacción, exotérmica o endotérmica, que se suceda en el sistema. De ahí la necesidad de la caracterización previa termodinámica las muestras (fase I).
- Para el diseño de los ciclos de envejecimiento es necesario tomar en consideración una serie de factores inherentes al tipo de industria en el que se enmarcan este tipo de materiales, tales como la concentración geográfica y características climáticas de la zona, por lo que, dado que gran parte de la producción se concentra en la Comunidad valenciana, el factor humedad relativa sí fue tenido en consideración como parámetro de envejecimiento

De estudios anteriores [1],[3], se obtiene que la mayoría de los ciclos de envejecimiento se diseñan a temperaturas alrededor de los 70<sup>a</sup>C y duración aproximada 28 días. Se pretendió extender el estudio y extremar las condiciones de los ciclos, por lo que, teniendo en cuenta los resultados de la caracterización termodinámica de la fase I, los parámetros de los diferentes ciclos fueron los siguientes:

- ciclo temperatura (70°C) - tiempo
- ciclo humedad relativa (85%)- tiempo
- ciclo temperatura (70°C) - tiempo - humedad relativa (85%)
- Duración de los ciclos: 12 meses

La Fig. 5 muestra el detalle de la disposición de muestras en los diferentes ciclos.



Fig. 5. Disposición de muestras en el ciclo de envejecimiento humedad –tiempo (izquierda) y temperatura – humedad - tiempo (derecha)

Mensualmente, las muestras se caracterizaron termodinámicamente (temperatura de autoignición y calor de reacción). La técnica analítica empleada se describe en el apartado 2.5.

De forma cuatrimestral, se las sometió a caracterización cinética [1]. La técnica analítica empleada se describe en el apartado 2.6.

De forma trimestral, se las sometió a caracterización física. La técnica analítica empleada se describe en el apartado 2.7 y 2.8.

#### 2.4. Técnicas analíticas

#### 2.5. Caracterización termodinámica

Para la determinación de la temperatura de autoignición y calores de reacción se empleó calorimetría diferencial de barrido empleando crisoles de alta presión, de 40  $\mu$ l chapados en oro capaces de soportar presiones de hasta 15 MPa, de dimensiones: 7 mm de diámetro por 5,9 mm de alto.

La masa de muestra ensayada fue de 0,70 mg.

Se trabajó en atmósfera inerte con un flujo de 50 ml/min de nitrógeno gas,

Las condiciones de trabajo para el barrido cinético fueron las siguientes:

- Intervalo de temperatura: temperatura ambiente a 600°C
- Tasa de calentamiento 10°C/min.

#### 2.6. Caracterización cinética

Se siguió el método B, según procedimiento descrito en la norma ASTM Kinetic Parameters by Differential Scanning Calorimetry Using Isothermal Methods [1].

Se mantiene la muestra de ensayo a temperatura constante, a través de la evolución de la reacción exotérmica. El estudio se basa en el hecho de que la velocidad de evolución del calor desprendido por la reacción es proporcional a la velocidad de reacción.

Se realizaron barridos isotérmicos en 4 puntos alrededor de la temperatura de autoignición obtenida en la fase I (ver Fig. 9), en los que las condiciones fueron las siguientes:

- Rampa de calentamiento desde temperatura ambiente hasta la temperatura de la isoterma, con una tasa de calentamiento de 20°C/min.
- Isotherma a la temperatura designada durante 45 min.

Para esos 4 puntos se determinó el intervalo de tiempo transcurrido desde el inicio del experimento hasta el pico exotérmico (tiempo requerido para alcanzar conversión constante).

La representación gráfica de los valores  $\Delta t$  vs  $1/T_{\text{isot}}$  proporciona una recta cuya pendiente equivale a  $-E_{\text{activación}}/R$ .

## 2.7. Sensibilidad a la fricción

El objeto de este ensayo es determinar la tendencia a la autoignición frente al aporte de energía por fricción. Se mide como la fuerza que es necesario aplicar para iniciar la reacción, en un porcentaje específico de intentos.

La muestra se coloca entre dos superficies de fricción y, mientras se aplica una fuerza sobre una de las superficies, la otra se desplaza tangencialmente generando fricción dinámica entre la superficie y la muestra.

El ensayo se realiza sobre una pequeña muestra de material (aproximadamente  $10 \text{ mm}^3$ ), determinando la menor carga, expresada en N, que es necesario aplicar para provocar una reacción de descomposición, caracterizada por la aparición de coloración, olor, inflamación, crepitación o explosión.

El equipamiento empleado para la realización de los ensayos es el recomendado en el manual de pruebas y criterios del libro naranja de la ONU sobre recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas por carretera (ver Fig. 7).

## 2.8. Sensibilidad al impacto

El objeto de este ensayo es determinar la tendencia a la autoignición frente al aporte de energía por impacto.

El ensayo realizado se basa en la prueba 3 a) ii) Prueba del martinete BAM, del manual de Pruebas y criterios para el transporte de mercancías peligrosas por carretera de la ONU, "Procedimientos de clasificación, métodos de prueba y criterios relativos a los explosivos de la clase 1".

El ensayo consiste en dejar caer, desde alturas variables, una masa de acero (martillo) sobre una muestra del material a ensayar, encerrada en un dispositivo de impacto constituido por dos cilindros coaxiales de acero. Se define la sensibilidad al impacto de la muestra como la energía de choque más baja a la que se produce explosión de la muestra, al menos una vez en seis ensayos.

El ensayo se realiza sobre una pequeña muestra de material de aproximadamente  $40 \text{ mm}^3$ .



## 2.9. Equipamiento

### 2.10. Calorímetro diferencial de barrido (DSC)

Para el análisis térmico se ha utilizado el equipo STARe DSC822e de Mettler Toledo (ver Fig. 6).

**Fig. 6. Equipo de caracterización mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**



### 2.11. Equipo para la determinación de sensibilidad a la fricción

El equipamiento empleado para la realización de los ensayos es el recomendado en el manual de pruebas y criterios del libro naranja de la ONU sobre recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas por carretera (ver Fig. 7).

**Fig. 7. Equipo para determinación de la sensibilidad a la fricción de mezclas pirotécnicas**



#### 2.12. Equipo BAM para la determinación de la sensibilidad al impacto de explosivos

El equipamiento empleado para la realización de los ensayos es el recomendado en el manual de pruebas y criterios del libro naranja de la ONU sobre recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas por carretera (ver Fig. 8).

**Fig. 8. Equipo BAM para determinación de la sensibilidad al impacto de mezclas pirotécnicas**



### 3. Resultados

#### 3.1. Fase I

#### 3.2. Caracterización termodinámica

Se realizó una caracterización inicial de las muestras mediante DSC

Los resultados de la caracterización se muestran en la Fig. 9.

El resumen de datos experimentales se presenta en el apartado 6.1 del anexo a la presente memoria.

Fig. 9. Resultados DSC. Caracterización inicial.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
<b>Pólvora</b>	133	129-143	-18,62
	268 (T <sub>autoignición</sub> )	242-416	2119,79
<b>Flash 1</b>	306	299-315	-47,76
	588 (T <sub>autoignición</sub> )	555-562	743,76
<b>Flash 2</b>	307	302-322	-46,52
	517	500-535	156,69
	561 (T <sub>autoignición</sub> )	535-586	553,36
<b>Perla Blanca</b>	309	305-317	-30,31
	516 (T <sub>autoignición</sub> )	432-570	3377,11
	667	661-676	-47,91

Para la muestra de pólvora se observa un pico endotérmico a 133°C. A esa temperatura tiene lugar la transición de fase del nitrato potásico de rómbico a trigonal. El calor de reacción (endotérmica) es de aproximadamente 27 J/g.

Mientras que el pico entre 268 y 338°C explica la reacción de oxidación del azufre por nitrato potásico (reacción de preignición, que genera el calor necesario para activar la reacción entre el carbón y el nitrato potásico), seguida de la oxidación del carbón por nitrato potásico.

En la muestra de Flash 1 se aprecia un primer pico a la temperatura de 306°C, se trata de un pico endotérmico que indica un cambio de fase en estado sólido del perclorato potásico. El pico que aparece a la temperatura de 588°C corresponde con la autoignición de la muestra (reacción de combustión del perclorato con el aluminio).

En el caso de la muestra Flash 2 también aparece el pico endotérmico a la temperatura de 307°C correspondiente a un cambio de fase en estado sólido del

perclorato potásico [4]. Al igual que ocurre con la muestra Flash 1, aparece una zona exotérmica correspondiente a la autoignición de la muestra (reacción de combustión del perclorato potásico y el Al), pero en esta ocasión la reacción se produce en dos etapas, apareciendo dos picos en lugar de uno. Esto puede ser debido a la presencia de modificadores texturales (compuesto orgánico), pues la oxidación del mismo tiene lugar a menor temperatura y por ello se observa un pico a 517°C.

Para la muestra perla blanca se aprecia un pico endotérmico a 309°C característico de las muestras que contienen perclorato potásico, como se ha comentado anteriormente. A continuación se presenta una gran zona con un pico predominante a la temperatura de 516°C compuesto por otros de menor intensidad, zona que corresponde con el calor de reacción del sistema (autoignición). Dado que se trata de un sistema multicomponente, es complicado determinar la correspondencia de los picos de temperatura que aparecen con las diversas fases o mecanismos de reacción intervinientes. A 667°C aparece un pequeño pico endotérmico.

La temperatura seleccionada para la ejecución de los ciclos de envejecimiento acelerado será de 70°C, dado que no se produce ningún tipo de proceso o reacción por debajo de los 130°C (se recomienda que la temperatura del ciclo sea como máximo 50 grados inferior a la mínima temperatura a la que se registren picos endotérmicos o exotérmicos [2]).

### 3.3. Caracterización cinética

#### 3.3.1. *Cálculo de energías de activación*

El detalle de los datos experimentales se recoge en Anexo de la presente memoria (apartados 6.1 a 6.5).

De la morfología de las curvas isothermas obtenidas (ver Fig. 10 a Fig. 13), se deduce lo siguiente:

- Se confirma la aplicabilidad del método de cálculo empleado, dado que las curvas de evolución de flujo térmico no presentan múltiples picos ni discontinuidades.
- Para la reacción de autoignición de la pólvora negra, el mecanismo de reacción se corresponde con el de una reacción autocatalítica, dado que

se produce un máximo de forma progresiva en el flujo de calor que posteriormente decae también de forma progresiva [1].

- Para el resto de materiales, flash y perla blanca, el mecanismo de reacción parece asimilarse a una reacción de orden  $n$ , dado que se produce un máximo en el flujo de calor durante los primeros segundos, que posteriormente decae lentamente [1].

Fig. 10. Isotherma Pólvora negra mes 0.

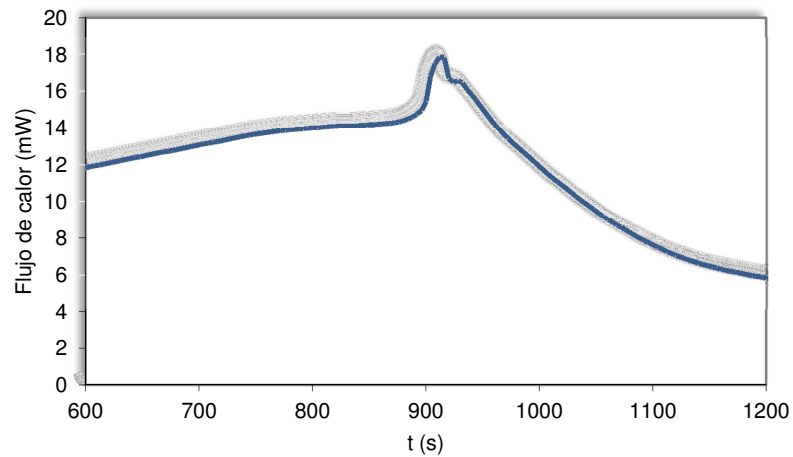


Fig. 11. Isotherma Flash 1 mes 0.

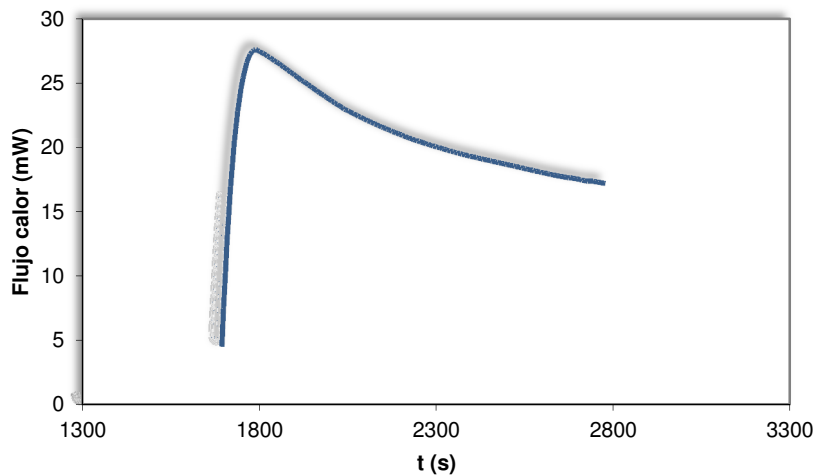


Fig. 12. Isotherma Flash 1 mes 0.

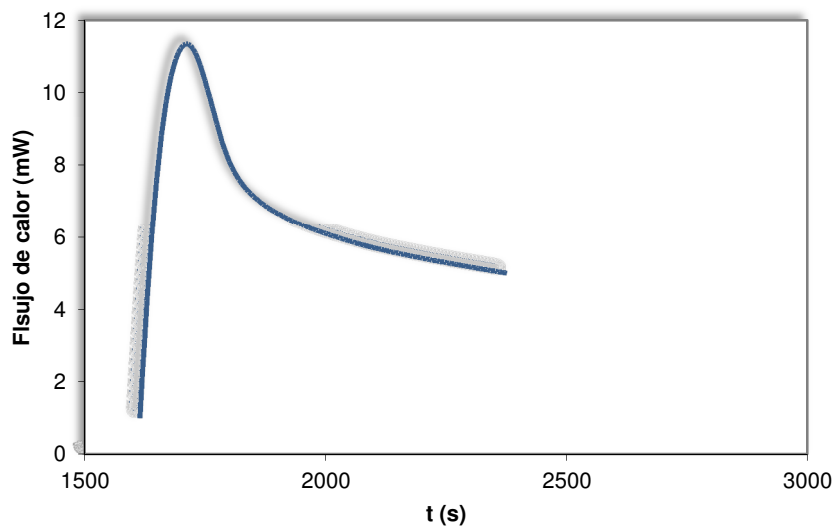
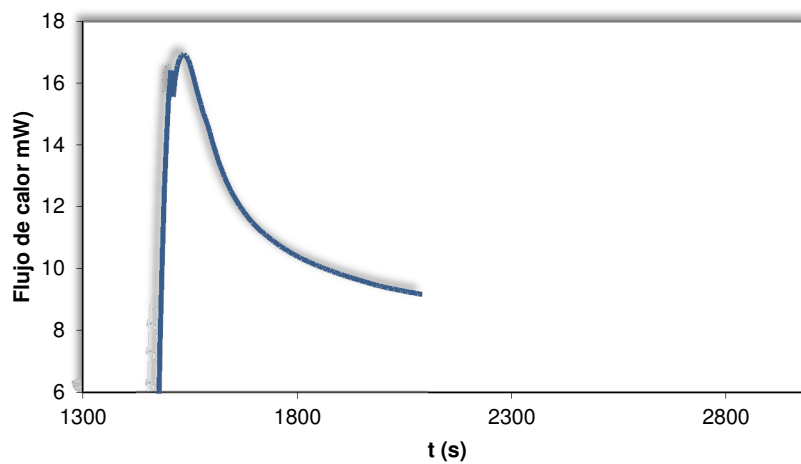


Fig. 13. Isotherma Perla Blanca mes 0.



Siguiendo el método descrito en [1] para el cálculo de energías de activación, la Fig. 14 muestra los resultados de la caracterización cinética. El ajuste de datos experimentales de  $\delta t$  (min) vs  $1000/T$ (kK), se presenta en las figuras Fig. 15 a Fig. 18.

Fig. 14. Energías de activación de las muestras sin envejecer.

MUESTRA	$E_{\text{activación}}$ (J/mol)	Desviación típica ( $S_E$ ) J/mol
Pólvora	9.692,5	4,16
Flash 1	17.170,15	74,59
Flash 2	52.500,42	23,46
Perla Blanca	17.586,68	25,50

En el caso de la pólvora negra y flash muestra 2, fue necesario despreciar uno de los puntos experimentales, dado que empeoraba sustancialmente la calidad del ajuste.

Fig. 15. Cálculo de  $E_a$ . Pólvora negra.

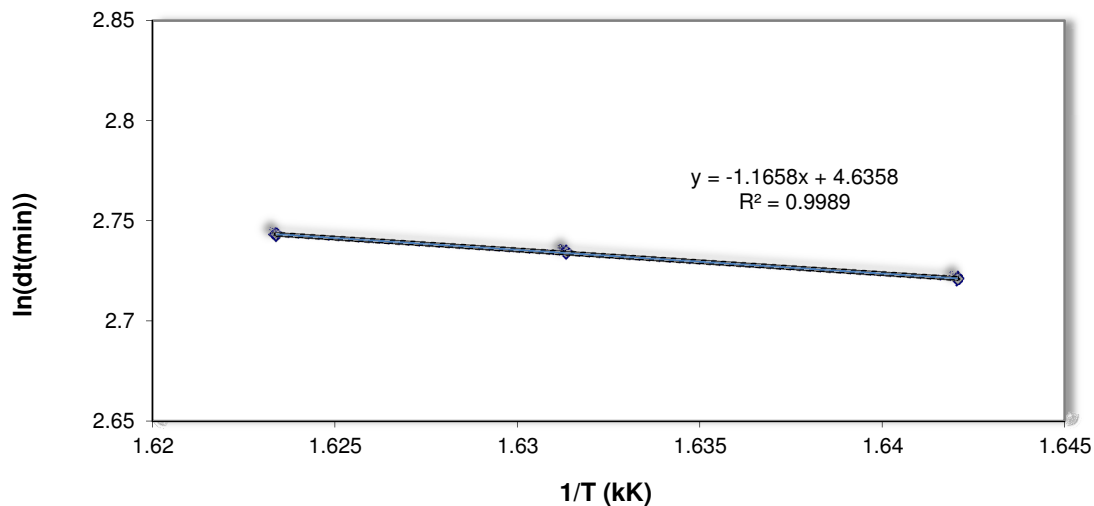


Fig. 16. Cálculo de Ea. Flash 1.

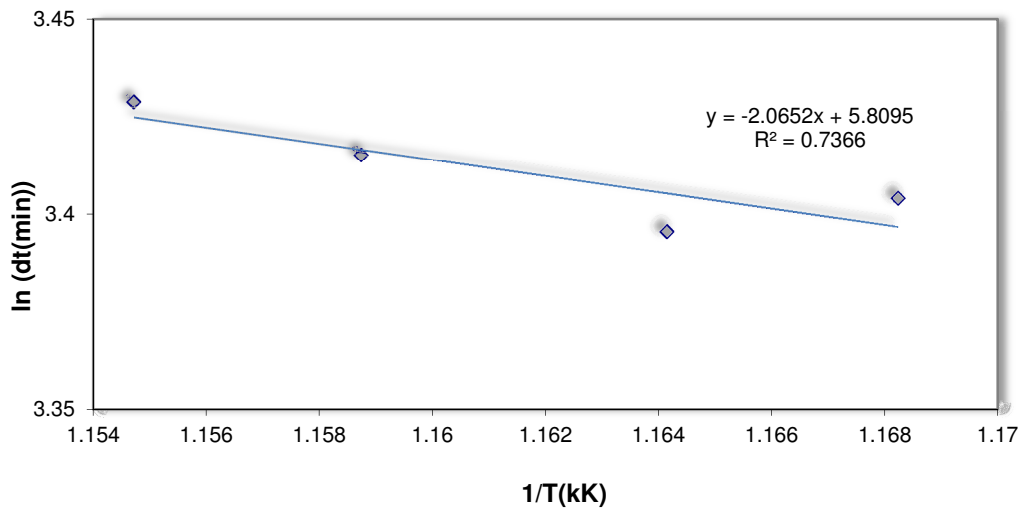


Fig. 17. Cálculo de Ea. Flash 2.

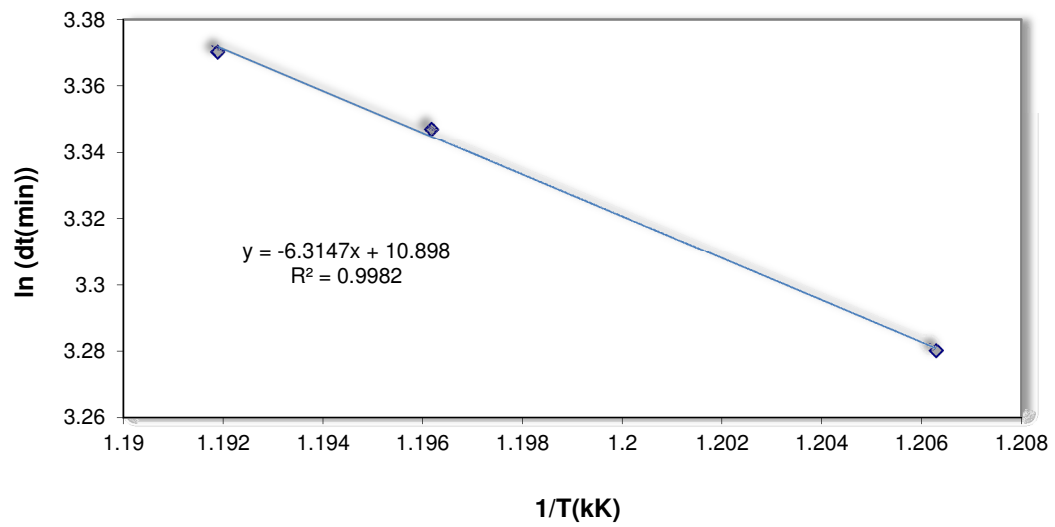
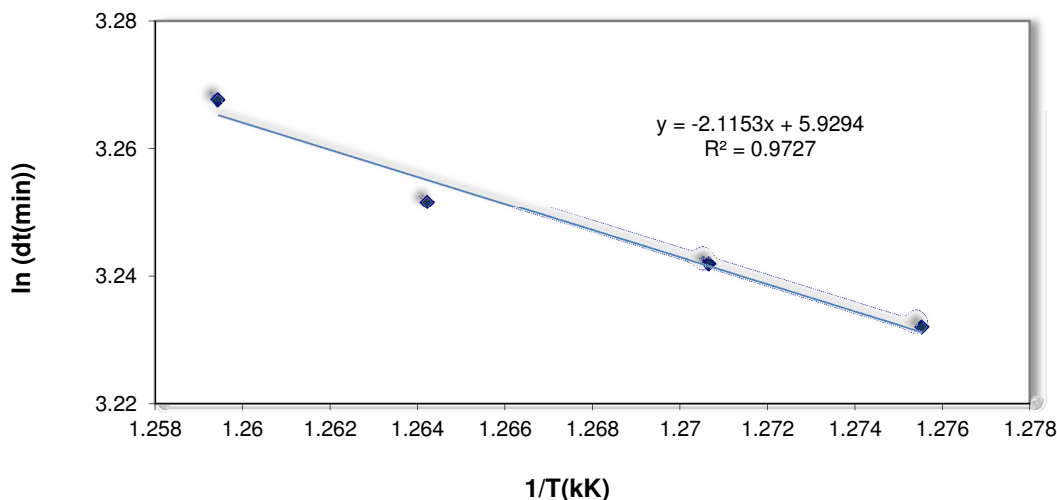




Fig. 18. Cálculo de Ea. Perla Blanca.



### 3.4. Fase II

Los parámetros de operativos en los ciclos de envejecimiento fueron los siguientes:

Ciclo 1. Temperatura (70°C) – tiempo (12 meses)

Las muestras fueron sometidas a almacenamiento en atmósfera controlada a 70°C durante 12 meses. Cuatrimestralmente se extrajo una de las alícuotas, y se caracterizó mediante DSC.

Ciclo 2. Temperatura (70°C) – tiempo (12 meses) - humedad relativa (90%)

Las muestras fueron sometidas a almacenamiento en atmósfera controlada a 70°C y HR alrededor de 90% durante 12 meses. Cuatrimestralmente se extrajo una de las alícuotas, y se caracterizó mediante DSC.

Ciclo 3. Tiempo (12 meses) – humedad relativa (94-95%)

Las muestras fueron sometidas a almacenamiento en atmósfera controlada a HR entre 94 – 95% durante 12 meses a temperatura ambiente (25°C). Cuatrimestralmente se extrajo una alícuota y se caracterizó mediante DSC.

### 3.5. Caracterización termodinámica

El resumen de los datos experimentales obtenidos se presenta en el apartado 6.1 del anexo.

### 3.6. Pólvora negra

La muestra se deteriora notablemente y pierde su consistencia sólida a medida que envejece, especialmente en los ciclos 2 y 3. Probablemente es debido a la elevada higroscopicidad del nitrato potásico, que se ve potenciada por efecto de la dureza de las condiciones del ciclo (

Fig. 19).

**Fig. 19. Muestra de pólvora después del mes 4 bajo las condiciones del ciclo T-HR-t**



Las figuras 20 y 21 muestran la evolución de la temperatura de autoignición y energía de reacción obtenidos por Calorimetría Diferencial de Barrido de las muestras de pólvora sometidas a los distintos ciclos de envejecimiento acelerado.

Se observa una tendencia a la reducción en el calor de reacción que resulta tanto más acusada cuanto mayor es la dureza del ciclo (desviación máxima alrededor de los 500 J/g).

Respecto a las temperaturas de autoignición, no se observa una tendencia claramente marcada, aunque las muestras procedentes del ciclo temperatura - humedad parecen presentar valores superiores (desviación máxima de 40°C).

No parece que la duración de los ciclos afecte significativamente a los valores obtenidos en ambos casos.

Fig. 20. Evolución del calor de reacción. Pólvora negra

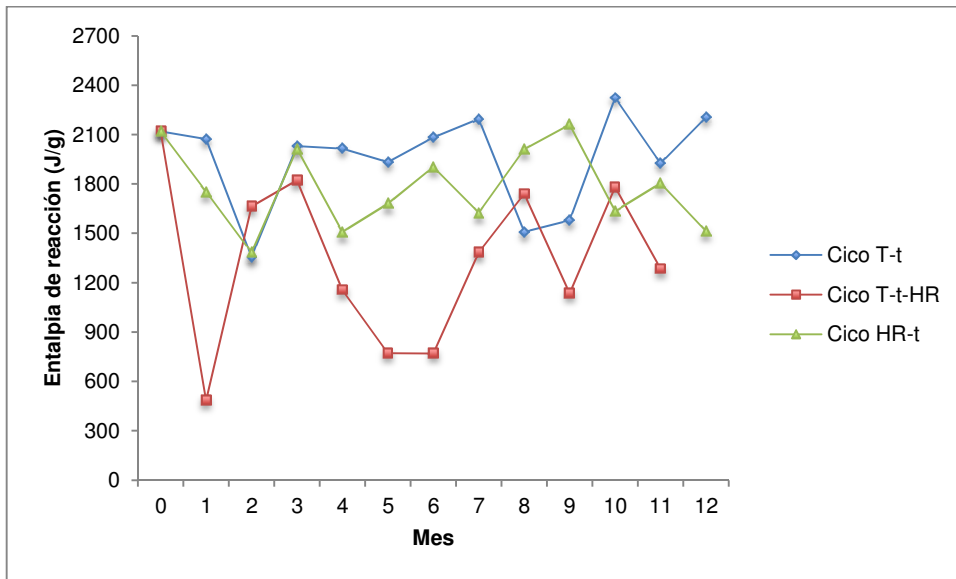
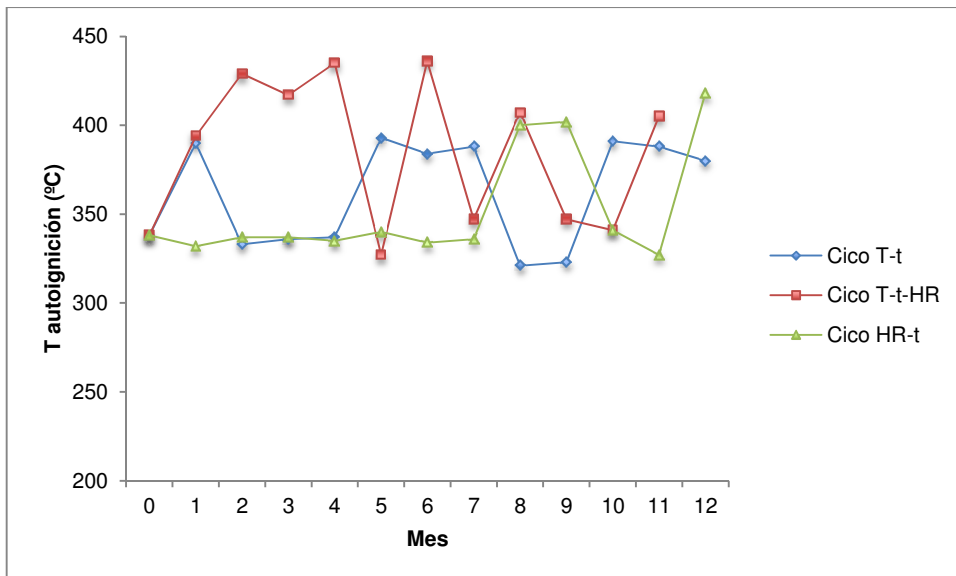


Fig. 21. Evolución de la temperatura de autoignición. Pólvora negra



### 3.7. Flash Muestra 1

La Fig. 22 y Fig. 23 presentan la evolución temporal de la temperatura de autoignición y energía de reacción de las muestras procedentes de los diferentes ciclos de envejecimiento acelerado.

En relación a los calores de reacción, se observa que las muestras presentan marcada irregularidad en su comportamiento para los ciclos con humedad, lo cual no sucede con las muestras sometidas al ciclo de T-t. Se observa que el calor desprendido aumenta con la dureza de los ciclos (desviación máxima alrededor de los 600 J/g).

Se observa una tendencia a la reducción las temperaturas de autoignición con el envejecimiento de las muestras, que resulta muy marcada en el caso de las sometidas a condiciones extremas. Asimismo, se produce una reducción conforme aumenta la dureza de los ciclos (desviación máxima de 14°C).

Fig. 22. Evolución del calor de reacción. Flash 1

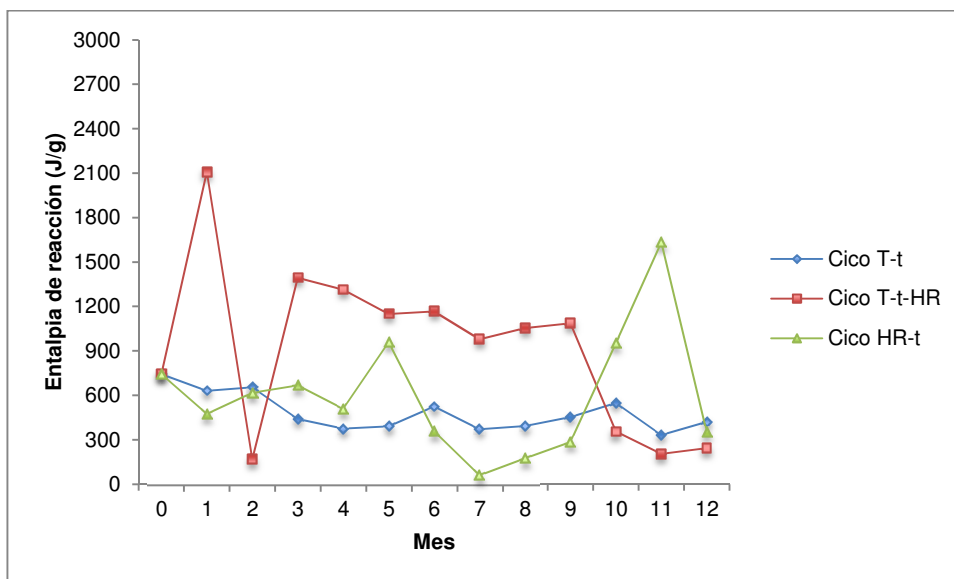
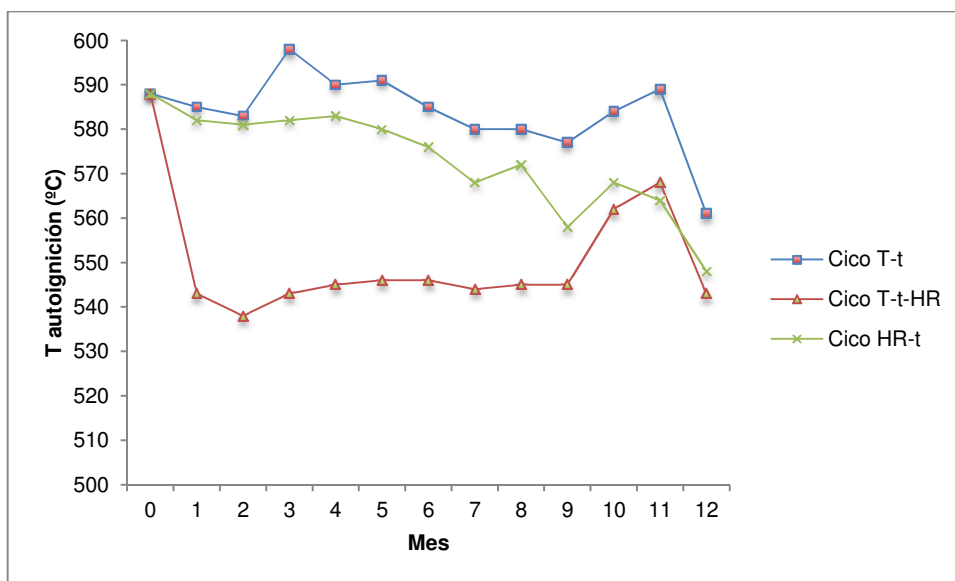


Fig. 23. Evolución de la temperatura de autoignición. Flash 1



### 3.8. Flash Muestra 2

La Fig. 24 y Fig. 25 presentan la evolución temporal de la temperatura de autoignición y energía de reacción.

La evolución temporal de los calores de reacción, parece seguir una tendencia ligeramente descendente. Los valores registrados son superiores para los ciclos con humedad, lo cual no sucede con las muestras sometidas al ciclo T-t. Se registran calores de reacción ligeramente superiores para los ciclos más duros (desviación máxima alrededor de los 300 J/g).

Respecto a las temperaturas de autoignición, se registran valores inferiores para los ciclos más duros, siendo superiores en el caso de ciclos de T-t. Su evolución temporal presenta una tendencia al aumento, aunque no se aprecian diferencias significativas (desviación máxima de 10°C).

Fig. 24. Evolución del calor de reacción. Flash 2

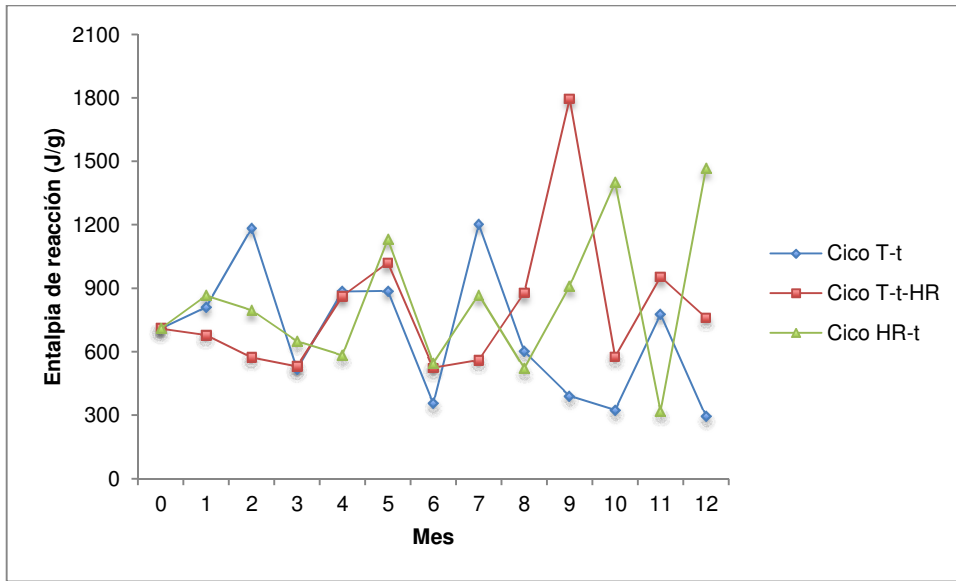
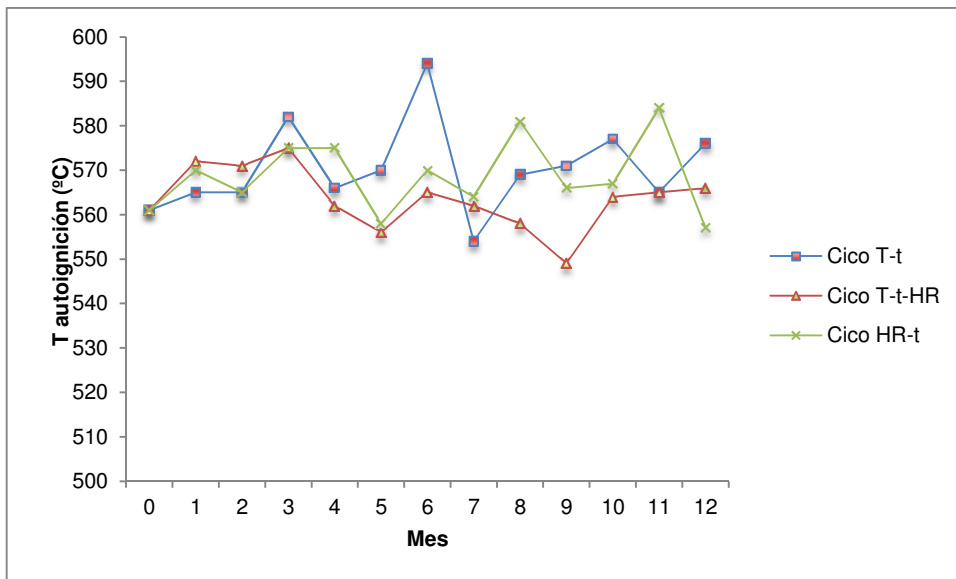


Fig. 25. Evolución de la temperatura de autoignición. Flash 2



### 3.9. Perla Blanca

La Fig. 26 y

Fig. 27 presentan la evolución temporal de la temperatura de autoignición y energía de reacción de las muestras sometidas a ciclos de envejecimiento acelerado.

En este caso sí se observa clara tendencia a la reducción en los calores de reacción conforme se extreman las condiciones de los ciclos. Existe asimismo un aclara tendencia a la reducción con el envejecimiento de las muestras, tanto más marcada cuanto más extremas son las condiciones (desviación máxima alrededor de los 700 J/g).

Respecto a las temperaturas de autoignición, no se aprecia influencia ni con respecto a la dureza de los ciclos, ni con respecto a edad de las muestras (desviación máxima de 2°C).

Fig. 26. Evolución del calor de reacción. Perla blanca

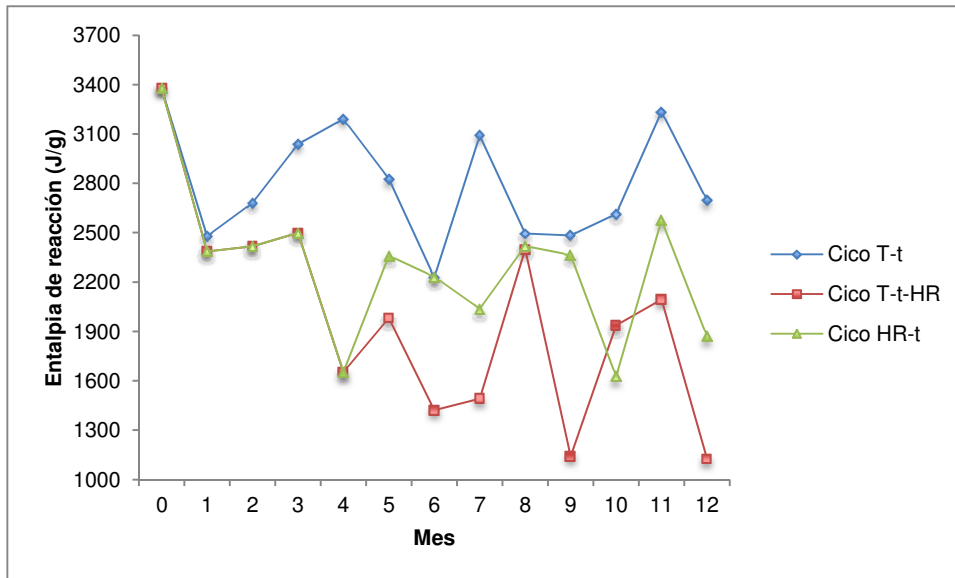
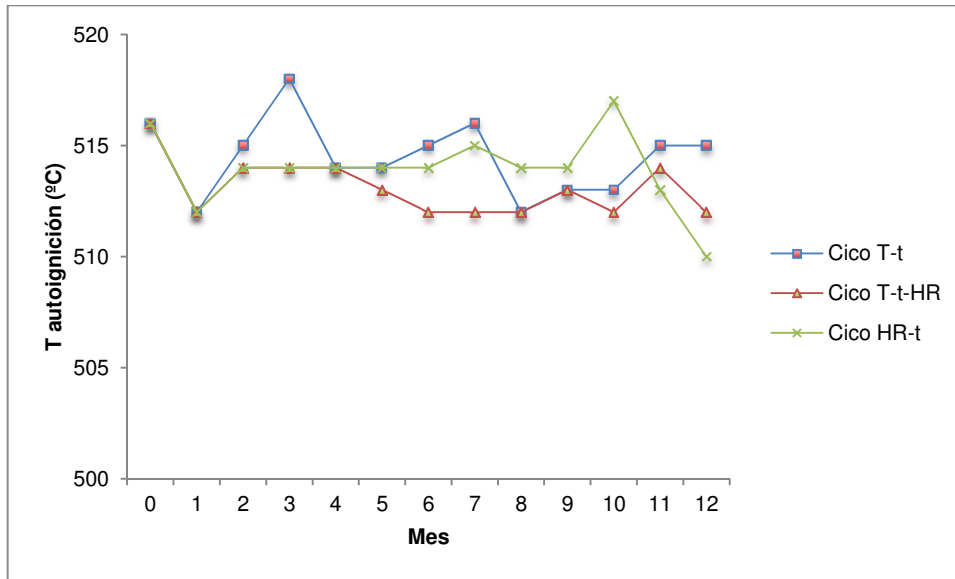




Fig. 27. Evolución de la temperatura de autoignición. Perla blanca



### 3.10. Caracterización cinética

Se sometió a las muestras a barridos isotermos en 4 puntos alrededor de la temperatura de autoignición de la muestra obtenida por DSC inicial (ver Fig. 9).

A partir de estos datos, y siguiendo el procedimiento de cálculo descrito en el método de la referida norma ASTM, realizando regresión lineal de los resultados obtenidos, se representaron gráficamente los resultados de intervalo de tiempo hasta el pico máximo  $\delta t$  (sec) frente a  $1/T$  (kK) que, según Arrhenius, nos proporciona el valor de la energía de activación de la pendiente de la recta obtenida, según la ecuación siguiente:

eq. 6

$$\ln(\delta t) = E_a/RT + c$$

Siendo:

$\delta t$  = intervalo de tiempo a la temperatura isoterma T

c = constante

Los gráficos obtenidos del ajuste sobre las isotermas de cada uno de los ciclos se presentan en el apartado 6 (Anexo) de la presente memoria.

Las figuras Fig. 28 a Fig. 31 presentan el resumen de los resultados del cálculo de energías de activación a partir del análisis calorimétrico isoterma de las muestras.

**Fig. 28. Cálculo de Energías de activación. Pólvora negra**

Mes	Ciclo	Ea (J/mol)
0	–	9.692,5
4	HR-t	ND
4	T-HR-t	21.846,7
4	T-t	5.563,5
8	HR-t	9.221,8
8	T-HR-t	ND
8	T-t	34.392,7
12	HR-t	ND
12	T-HR-t	ND
12	T-t	18.935,2

**Fig. 29. Cálculo de Energías de activación. Flash 1**

Mes	Ciclo	Ea (J/mol)
0	–	17.170,2
4	HR-t	17.095,3
4	T-HR-t	22.471,4
4	T-t	21.114,2
8	HR-t	ND
8	T-HR-t	40.829,5
8	T-t	6.691,4
12	HR-t	20.653,8
12	T-HR-t	22.339,8
12	T-t	22.339,8

Fig. 30. Cálculo de Energías de activación. Flash 2

Mes	Ciclo	Ea (J/mol)
0	—	52.500,4
4	HR-t	7.138,5
4	T-HR-t	8.117,8
4	T-t	8.117,8
8	HR-t	7.423,4
8	T-HR-t	ND
8	T-t	39.340,2
12	HR-t	ND
12	T-HR-t	ND
12	T-t	16.451,3

Fig. 31. Cálculo de Energías de activación. Perla blanca

Mes	Ciclo	Ea (J/mol)
0	—	17.586,7
4	HR-t	13.472,8
4	T-HR-t	20.938,4
4	T-t	44.561,6
8	HR-t	2.263.196,0
8	T-HR-t	3.839.340,7
8	T-t	ND
12	HR-t	13.721,6
12	T-HR-t	11.999,4

Como se puede apreciar en los resultados obtenidos, la calidad del ajuste de los datos experimentales resulta aceptable. En determinados casos ha sido necesario despreciar algún punto experimental. Como criterio general, dado que se disponía de pocos puntos experimentales, se ha procurado conservar la totalidad de datos a favor de la representatividad del ajuste.

### 3.11. Sensibilidad a la fricción

La Fig. 32 muestra el resumen de los resultados del análisis trimestral de cada una de las muestras.

Fig. 32. Tabla resumen de la caracterización física. Sensibilidad a la fricción

Energía límite de fricción (N)					
Mes	Ciclo	Pólvora de Tiro	Perla Blanca	Flash 2	Flash 1
0	_	360	42	144	252
3	HR - T	360	60	216	252
	T - HR - t	líquida	80	192	360
	T - t	360	60	168	240
6	HR - T	360	60	216	240
	T - HR - t	líquida	96	144	360
	T - t	360	60	168	288
9	HR - T	pegada, 360	108	192	324
	T - HR - t	líquida	144	144	360
	T - t	324	72	192	288
12	HR - T	pegada	72	192	324
	T - HR - t	360	128	128	360
	T - t	360	64	180	360

La representación gráfica de la evolución de la sensibilidad a la fricción de las muestras envejecidas se recoge en las Fig. 33 a Fig. 35.

Fig. 33. Evolución de la sensibilidad a la fricción. Flash 1

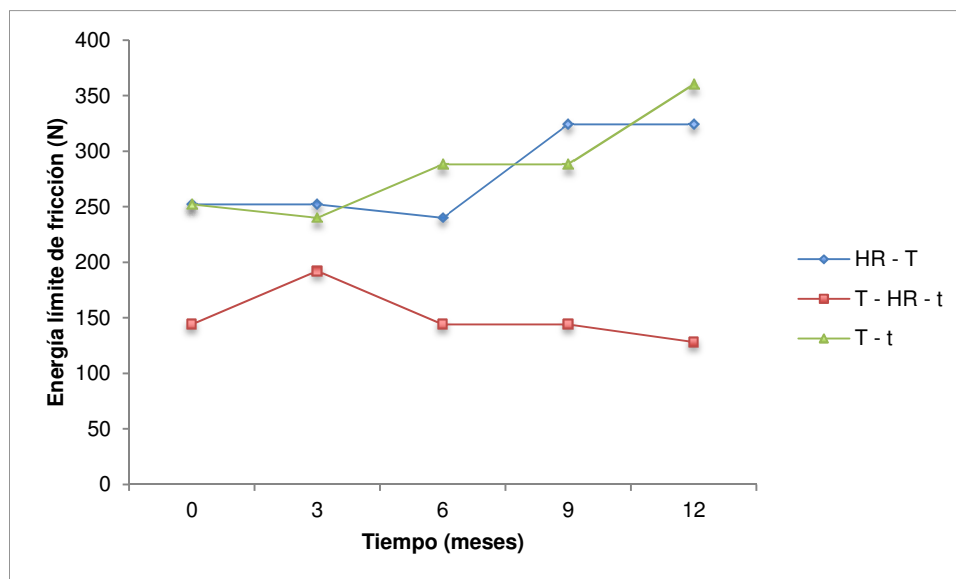


Fig. 34. Evolución de la sensibilidad a la fricción. Flash 2

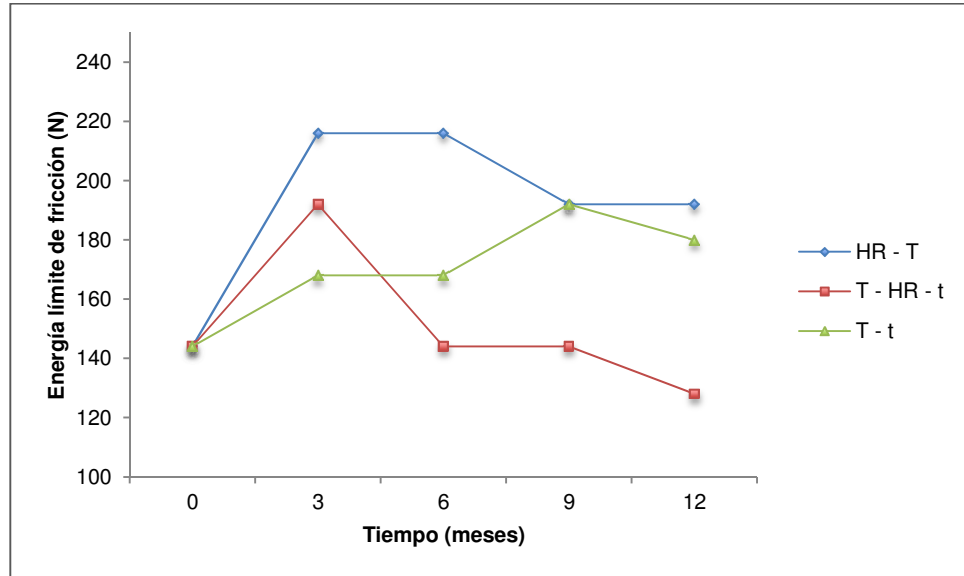
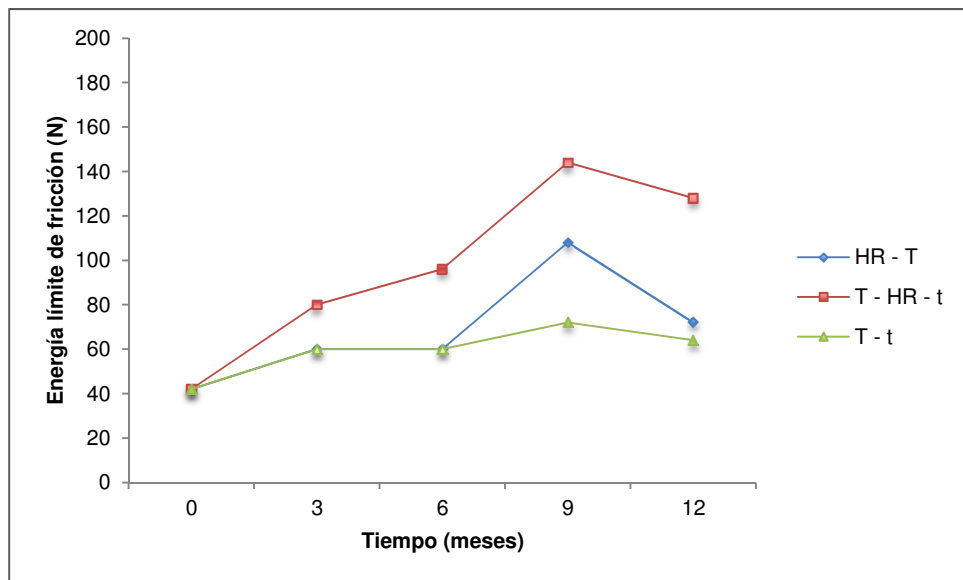


Fig. 35. Evolución de la sensibilidad a la fricción. Perla blanca



La muestra de pólvora negra no parece verse afectada por el envejecimiento, ni siquiera en condiciones extremas. Es necesario destacar que el método de ensayo permite determinar sensibilidades inferiores a 360 N, por lo que, por encima de este nivel (se considera que la muestra es sumamente insensible) no es posible determinar con exactitud la energía límite de fricción y, por

tanto, extraer conclusiones sobre su evolución frente al envejecimiento de la muestra.

La muestra flash 1 presenta tendencia significativa a la reducción de la sensibilidad conforme aumenta su edad. A excepción del ciclo más duro, en el que se registrar ligero aumento de la sensibilidad con el envejecimiento.

La muestra flash 2 presenta evolución decreciente de la sensibilidad conforme aumenta su edad, tanto más marcado cuanto mayor es la dureza del ciclo. Por el contrario, se observa comportamiento inverso en el caso del ciclo T-t-HR.

La muestra Perla blanca presenta un comportamiento más regular y coherente con los resultados esperados: su sensibilidad disminuye con la edad en los tres casos y dicha disminución resulta más marcada conforme aumenta la agresividad del ciclo.

### 3.12. Sensibilidad al impacto

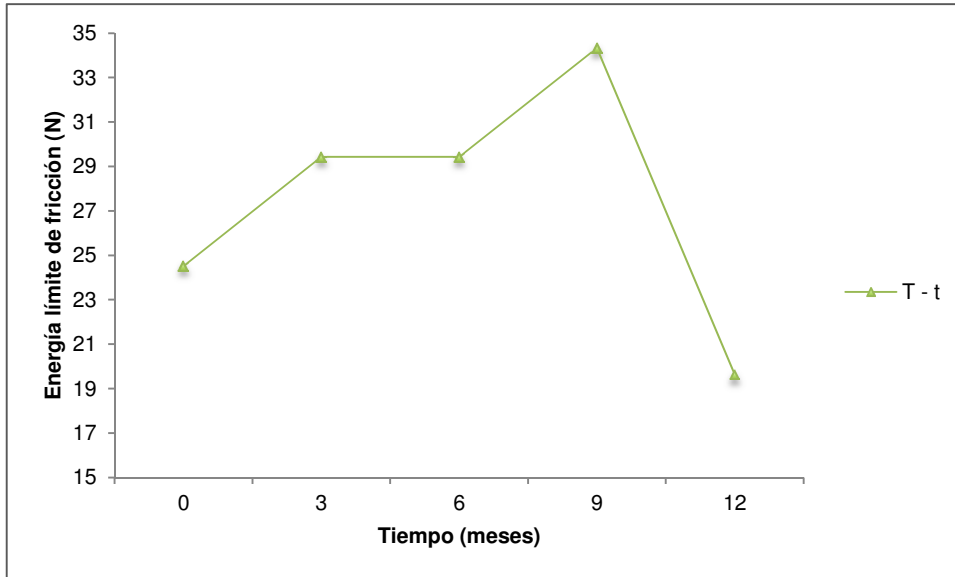
La Fig. 36 muestra el resumen de los resultados del análisis trimestral de cada una de las muestras.

Fig. 36. Tabla resumen de la caracterización física. Sensibilidad al impacto

Energía límite de choque (J)					
Mes	Ciclo	Pólvora de Tiro	Perla Blanca	Flash 2	Flash 1
0	—	24,525	19,62	34,335	44,145
3	HR - T	29,43	24,525	29,43	44,145
	T - HR - t	líquida	24,525	34,335	44,145
	T - t	29,43	12,2625	19,62	44,145
6	HR - T	19,62	22,0725	39,24	44,145
	T - HR - t	líquida	22,0725	44,145	44,145
	T - t	29,43	12,2625	39,24	44,145
9	HR - T	pegada, 4,5	19,62	44,145	44,145
	T - HR - t	líquida	17,1675	44,145	44,145
	T - t	34,335	12,2625	34,335	44,145
12	HR - T	pegada	22,0725	44,145	44,145
	T - HR - t	29,43	17,1675	44,145	44,145
	T - t	19,62	19,62	44,145	44,145

La representación gráfica de la evolución de la sensibilidad a la fricción de las muestras envejecidas se recoge en las Fig. 37 a Fig. 40.

**Fig. 37. Evolución de la sensibilidad al impacto. Pólvora negra**



**Fig. 38. Evolución de la sensibilidad al impacto. Flash 1**

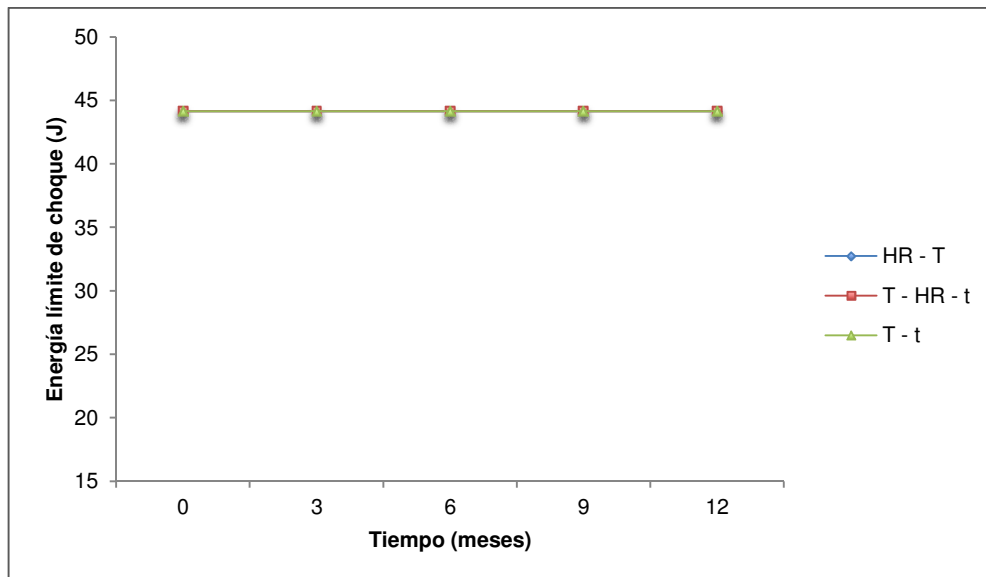


Fig. 39. Evolución de la sensibilidad al impacto. Flash 2

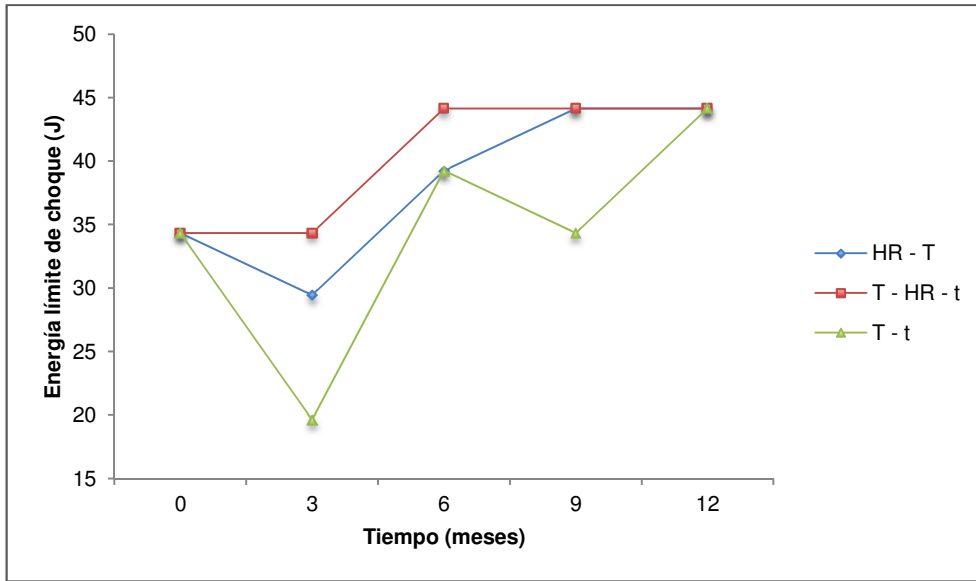
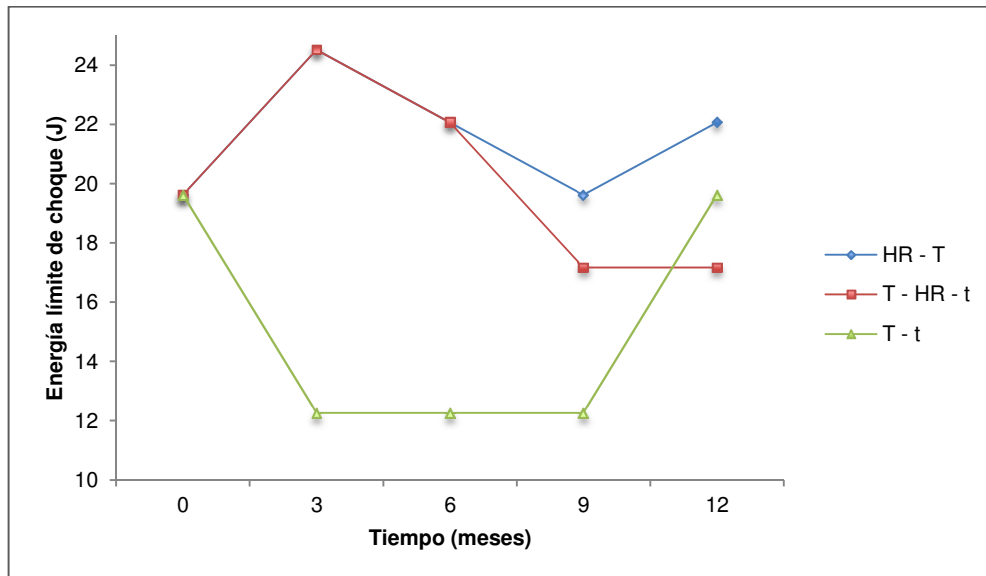


Fig. 40. Evolución de la sensibilidad al impacto. Perla blanca



Las muestras de pólvora negra sometidas a ciclos con humedad presentan una textura de tipo pastoso que imposibilita su procesado con este tipo de técnica, por lo que no es posible obtener mediciones de su sensibilidad al impacto.

Respecto a la muestra sometida al ciclo de temperatura, se observa una clara tendencia a la disminución de la sensibilidad al impacto conforme



aumenta su edad, exceptuando el valor obtenido para el mes 12 que se considera anómalo y no representativo.

La muestra flash 1 no presenta diferencias significativas conforme aumenta su edad, lo cual confirma el hecho de que los valores de energías de activación no sufren considerable variación con el envejecimiento.

La muestra flash 2 muestra tendencia a la disminución de la sensibilidad al impacto conforme aumenta su edad. De forma general, la sensibilidad de las muestras disminuye con la dureza de los ciclos.

No es posible extraer conclusiones claras respecto al comportamiento de la muestra Perla blanca ya que el comportamiento es completamente aleatorio y, en todo caso, presenta tendencia inversa a la esperada, que sería una disminución de su sensibilidad con el envejecimiento.

## 4. Conclusiones

### 4.1. Termodinámica de envejecimiento

De los datos obtenidos del análisis calorimétrico, se observa tendencia al desdoblamiento de las etapas de reacción en con el envejecimiento, lo cual aumenta la barrera energética e implica discontinuidad en la propagación de las reacciones, lo que se traduce finalmente en un menor rendimiento energético.

Por otro lado, se observa tendencia a la reducción en la exotermicidad de las muestras con el envejecimiento.

Se observa tendencia al incremento en los tiempos de ignición con el envejecimiento. Este hecho es indicativo del aumento de la insensibilidad de las muestras con el tiempo.

### 4.2. Cinética de envejecimiento

De la morfología de las isothermas, para la reacción de autoignición de la pólvora negra, el mecanismo de reacción se ajusta al de una reacción autocatalítica, dado que se produce un máximo de forma progresiva en el flujo de calor que posteriormente decae también de forma progresiva [1].

Para el resto de materiales, flash y perla blanca, el mecanismo de reacción parece asimilarse a una reacción de orden  $n$ , dado que se produce un máximo en el flujo de calor durante los primeros segundos, que posteriormente decae lentamente [1].

No existen demasiadas referencias bibliográficas que recopilen datos sobre energías de activación para la reacción de autoignición de la pólvora negra. Se han localizado un par referencias. No obstante, existe una enorme variabilidad respecto a los datos que, a su vez, dependen de las condiciones de los ensayos (atmósfera o tasa de calentamiento) y de las características físicas y químicas de las muestras (tamaño de grano o proporciones de los componentes de la mezcla ternaria). La fig. 41 resume los valores encontrados en la bibliografía y el resultado obtenido del presente estudio.

El dato que se considera comparable por el tipo de pólvora es el de Turcotte et Al [7], que proporciona un valor de energía de activación de la pólvora negra de 57 KJ/mol. Se considera que las condiciones de ensayo sí han influido sobre el resultado, dado que bajo atmósfera de aire se ve alterado el proceso de autoignición y, por tanto, los resultados obtenidos.

**Fig. 41. Datos de Energía de activación para la combustión de pólvora negra obtenidos de la bibliografía**

Energía de activación (kJ/mol)	Tipo de pólvora	Técnica de ensayo	Condiciones
56,85 <sup>†</sup>	KNO <sub>3</sub> 74%, S 10,4%, carbón 15,6%	DTA, 15 <sup>o</sup> /min	Atmósfera aire
252	Pólvoras comerciales de origen diverso USA	ARC	Atmósfera Argon
601 <sup>‡</sup>		ARC	Atmósfera aire
9,69 <sup>§</sup>	Ver <b>Fig. 4</b>	DSC	Atmósfera Argon

Respecto al resto de muestras, no se dispone de datos bibliográficos que permitan efectuar comparativa con los resultados experimentales obtenidos.

De forma general se esperaba registrar una tendencia clara hacia el incremento de las energías de activación con el envejecimiento de las muestras, pero los resultados obtenidos no han confirmado este hecho, aunque sí parece haber una ligera tendencia hacia el incremento.

La muestra de pólvora negra es la que presenta un comportamiento más irregular, especialmente cuando es sometida a los ciclos de humedad. Dos son los factores que se considera pueden estar influenciando en este sentido: por un lado, es la muestra que mayor porcentaje de compuestos orgánicos incorpora (alrededor del 30%) y, por otro lado, la elevada higroscopicidad del nitrato potásico también parece ser un factor a tener en cuenta, especialmente para las muestras sometidas a ciclos de humedad. Los datos experimentales obtenidos no permiten realizar una estimación de la energía de activación en muchos de los casos.

<sup>†</sup> C. Campbell and G. Weingarten [6]

<sup>‡</sup> Turcotte et Al.

<sup>§</sup> Resultados obtenidos del estudio en AIDICO

Para la muestra flash 1, se observa que existe una tendencia al incremento de las energías de activación con el envejecimiento, aunque las variaciones sufridas resultan poco significativas, lo cual indica elevada estabilidad de la muestra frente al envejecimiento. Se trata de la muestra con menor proporción de componentes de origen orgánico en su composición.

La muestra flash 2 presenta un comportamiento menos regular, que se cree debido a la presencia de aditivos orgánicos en su formulación (serrín), más inestable térmicamente y, por tanto, más susceptible de degradación con el envejecimiento. Este hecho es mucho más acusado en las muestras sometidas a ciclos de envejecimiento en condiciones extremas de humedad relativa.

La muestra Perla Blanca presenta un comportamiento bastante irregular. No se observa una tendencia clara, a pesar de que el ajuste de los datos experimentales es bueno. Comparando los valores iniciales con los valores obtenidos para las energías de activación al final del ciclo, se observa que se produce una reducción con el envejecimiento de la muestra, de forma inversa a la tendencia del resto de muestras.

Es posible que la energía de activación no resulte un parámetro tan significativo en sistemas en fase sólida, como en sistemas fase líquida o gas. Las moléculas en fase líquida o gas reaccionan de forma individual o en pequeños grupos, por lo que la interpretación física de la energía de activación en esos casos puede considerarse como la energía necesaria para provocar las colisiones entre dos moléculas individuales. No obstante, una composición pirotécnica típica está compuesta de partículas sólidas de oxidante y comburente que, a su vez, están compuestas por millones de átomos o moléculas. Las reacciones se producen entre esas partículas, por lo que, en este caso, la energía de activación tiene sentido a nivel macroscópico y, por tanto, un significado menos preciso. Se considera que es la principal causa de la dispersión en los resultados experimentales obtenidos.

De forma general el incremento en la energía de activación se traduce en un aumento de la energía necesaria para la iniciación de las composiciones y, por tanto, una reducción en el rendimiento de la combustión.

#### 4.3. Sensibilidad vs envejecimiento

Todas las muestras presentan tendencia a la reducción de la sensibilidad a la fricción con el envejecimiento, a excepción de la pólvora negra. Como ya se ha expuesto anteriormente, la pólvora negra probablemente también presente este tipo de comportamiento pero los valores se encuentran por debajo del límite de detección del método por lo que no es posible determinarlo.

El comportamiento esperado respecto a la sensibilidad al impacto es análogo al de la sensibilidad a la fricción, puesto que normalmente la relación entre estas dos magnitudes suele ser directamente proporcional.

La sensibilidad al impacto, sin embargo, no presenta patrones tan claros, salvo en el caso de la muestra de pólvora negra y flash 2.

Las variaciones, en todos los casos, siempre son más acusadas conforme aumenta la dureza de los ciclos.

Como reflexión final, si efectuamos los cálculos según Moses [2], de equivalencia de vida en servicio para las condiciones de envejecimiento acelerado considerando el ciclo temperatura-tiempo, para una temperatura promedio de almacenamiento de 25°C, obtenemos las cifras de la fig. 42.

Si observamos, para las condiciones del ciclo propuestas en el presente estudio, el envejecimiento a 70°C durante 12 meses podría aproximarse a una vida en servicio entre 85 y 118 años. Para una duración del ciclo de 4 meses, estaríamos hablando de una equivalencia de entre 28 y 39 años.

Estas cifras pueden justificar el comportamiento extremadamente irregular de las muestras a partir del octavo mes de envejecimiento acelerado, equivalente a 57 años de vida en servicio.

Por otro lado, durante la combustión de materiales pirotécnicos, algunos componentes permanecen en estado sólido, otros pueden fundir, vaporizarse o descomponerse para dar lugar a productos de reacción gaseosos, por lo que el estudio de la cinética abarca

el amplio campo de las reacciones sólido-sólido, sólido-líquido, sólido-gas e incluso gas-líquido y líquido-líquido, lo cual dificulta en gran medida su estudio [9].

Fig. 42. Cálculo de los límites máximo y mínimo de vida útil para ciclos de envejecimiento T-t

Equivalencia envejecimiento-natural. Moses				
t envejecimiento (meses) 12				
T <sub>almacenamiento</sub> (F)	t <sub>envejecimiento</sub> (h)	T <sub>envejecimiento</sub> (F)	Min. Vida útil (años)	Máx. vida útil (años)
77	8640	158	85,57	118,34
90	8640	158	41.90	55.01
95	8640	158	31.84	40.97
104	8640	158	19.42	24.10

Esta hipótesis de cálculo supone que la velocidad de reacción se dobla por cada 10°C de incremento en la temperatura, pero no tiene en cuenta la cinética específica del proceso estudiado (energía de activación). No obstante, resulta una hipótesis conservadora si se compara con los resultados obtenidos teniendo en cuenta la cinética del proceso [8], [2].

Considerando esta información, por cada día de envejecimiento acelerado se estaría simulando una vida en servicio de 85 días. De esta forma, sería posible garantizar una determinada vida en servicio para artificios pirotécnicos que contuviera este tipo de composiciones sometiendo las muestras a envejecimiento acelerado durante un determinado periodo de tiempo, efectuando verificaciones posteriores de funcionamiento correcto sobre las muestras envejecidas.

## 5. BIBLIOGRAFÍA

- [1] Technical paper 3650. NASA. Age Life Evaluation of Space Shuttle Crew. Escape System Pyrotechnic Components Loaded With Hexanitrostilbene (HNS). William C. Hoffman III. September 1996.
- [2] Accelerated life test for aerospace explosive components. Sidney A. Moses. Seventh symposium on Explosives and Pyrotechnics, Philadelphia, Pennsylvania, September 1971.
- [3] Thermal studies to determine the accelerated ageing of flares. W. P. C. de Klerk , E. L. M. Krabbendam-LaHaye , B. Berger , H. Brechbuhl and C. Popescu. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 80 (2005).
- [4] Fireworks. The art, science and technique. Takeo Shimizu. Pyrotechnica publications. 1981.
- [5] ASTM E 2070 Standard test method for kinetic parameters by Differential Scanning Calorimetry using isothermal methods
- [6] A thermoanalytical study of the ignition and combustion reactions of black powder by Clement Campbell and Barry Weingarten. Pyrotechnics Laboratory, Picatinny Arsenal, Dover, New Jersey. 1959.
- [7] Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, Vol. 73 (2003) 105-118. THERMAL ANALYSIS OF BLACK POWDER. Turcotte\*, R. C. Fouchard, A.-M. Turcotte and D. E. G. Jones. 2003.
- [8] HNS-IV Explosive Properties and Characterization Tests. *Proceedings of 39<sup>th</sup> Joint Propulsion Conference, Huntsville, AL, July 2003*. Barry T. Neyer, Associate Fellow AIAA, Lloyd Cox, Terry Stoutenborough, Robert Tomasko
- [9] Some thermal studies on pyrotechnic compositions. M. E. Brown. Journal of thermal analysis and calorimetry, vol. 65 (2001) 323-334.

## 6. ANEXO DATOS EXPERIMENTALES

### 6.1. Resumen de datos experimentales. Calorimetría diferencial de barrido

#### MES 0

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 0	133	129-143	-18,62	268, 338	242-416	2119,79			
Flash Ricasa mes 0	306	299-315	-47,76	588	555-662	743,76			
Flash Ricasa mes 0	307	302-322	-46,52	517	500-535	156,69	561	535-586	553,36
Perla Blanca mes 0	309	305-317	-30,31	516	432-570	3377,11	667	661-676	-47,91



**MES 1**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 1, T-t	132	128-139	-19,12	266	256-291	35,7	324, 390	295-418	1576,08
Pólvora mes 1, HR-t	133	127-144	-20,1	270	238-304	126,42	332, 382	309-421	1627,04
Pólvora mes 1, T-HR-t	132	127-141	-5,13		309-391	213,47		394-476	271,76

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 1, T-t	306	298-319	-67,04	585	554-642	631,52			
Flash Ricasa mes 1, HR-t	305	299-317	-44,74	582	554-612	474,35			
Flash Ricasa mes 1, T-HR-t	307	296-324	-56,75	543	507-580	2108,31			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 1, T-t	306	300-317	-31,61	519	506-536	243,6	565	536-588	568,56
Flash Rausell mes 1, HR-t	306	300-320	-43,9	532	509-543	93,82	570	543-614	772,98
Flash Rausell mes 1, T-HR-t	305	300-317	-37,54				572	550-614	678,33

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 1, T-t	307	302-316	-27,35	512	448-556	2480,66	664	658-676	-61,34
Perla Blanca mes 1, HR-t	308	300-322	-47,44	516	449-582	2816,6	663	659-670	-42,65
Perla Blanca mes 1, T-HR-t	308	303-314	-18,14	512	460-555	2387,41	663	657-668	-39,99

**MES 2**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 2, T-t	132	126-147	-27,44	258	213-284	107	333	308-378	1248,47
Pólvora mes 2, HR-t	133	127-143	-20,81	261	245-284	143,13	337	304-389	1240,66
Pólvora mes 2, T-HR-t	132	127-146	-26,75	284, 315	245-372	483,64	429	374-531	1180,76

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 2, T-t	307	294-325	-65,94	583	557-628	654,07			
Flash Ricasa mes 2, HR-t	306	295-323	-61,93	581	543-602	617,56			
Flash Ricasa mes 2, T-HR-t	306	297-323	-55,6	538	524-559	168,68			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 2, T-t	307	300-318	-42,65				519, 561	506-588	1183,98
Flash Rausell mes 2, HR-t	306	301-317	-40,49	523	487-540	228,55	565	540-585	569,28
Flash Rausell mes 2, T-HR-t	307	302-320	-51,76				571	543-597	573,7

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 2, T-t	308	304-316	-27,23	515	454-574	2681,83	666	663-681	-90,85
Perla Blanca mes 2, HR-t	308	306-323	-18,32	516	452-576	2931,6	665	661-676	-66,44
Perla Blanca mes 2, T-HR-t	310	304-326	-33,61	514	458-568	2417,43	665	661-673	-48,09

### MES 3

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 3, T-t	133	127-145	-22,39	258	231-299	52,25	336, 388	304-417	1979,38
Pólvora mes 3, HR-t	134	129-148	-18,08	265	233-303	79	337, 387	310-433	1935,13
Pólvora mes 3, T-HR-t	134	127-149	-27,36	331, 348	323-384	971,39	417, 461	387-490	850,66

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 3, T-t	307	297-323	-62,3	548	545-606	441,16			
Flash Ricasa mes 3, HR-t	306	288-328	-80,33	582	543-611	666,25			
Flash Ricasa mes 3, T-HR-t	305	296-318	-52,81	543	511-603	1393,68			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 3, T-t	307	299-322	-49,11	528	505-546	51,94	582	548-601	468,46
Flash Rausell mes 3, HR-t	309	303-320	-37,59	520	505-546	102,7	571	548-603	548,81
Flash Rausell mes 3, T-HR-t	308	303-321	-38,18				575	549-605	531,27

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 3, T-t	309	299-323	-36,5	518	430-605	3037,86	666	662-672	-35,45
Perla Blanca mes 3, HR-t	309	296-324	-43,13	517	440-569	2938,45	666	661-672	-39,23
Perla Blanca mes 3, T-HR-t	309	303-322	-29,17	514	453-572	2499,26	664	659-670	-40,68

**MES 4**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 4, T-t	132	127-146	-26,74	258	217-284	95,9	337	289-447	1920,29
Pólvora mes 4, HR-t	134	128-149	-24,43	257	222-290	98,23	335	293-429	1410,7
Pólvora mes 4, T-HR-t	135	128-146	-27,41	343	319-383	663,58	435	387-473	492,33

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 4, T-t	306	299-316	-53,81	590	560-607	375,41			
Flash Ricasa mes 4, HR-t	306	301-322	-63,05	583	541-612	509,57			
Flash Ricasa mes 4, T-HR-t	306	301-320	-48,06	545	521-606	1313,45			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 4, T-t	306	299-318	-51,7	520	473-535	218,59	566	536-593	667,52
Flash Rausell mes 4, HR-t	307	301-322	-44,4	522	511-544	44,44	575	545-605	540,17
Flash Rausell mes 4, T-HR-t	307	301-322	-32,65	524	509-537	167,07	562	537-600	696,1

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 4, T-t	307	300-318	-34,9	514	444-578	3192,31	663	658-672	-52,86
Perla Blanca mes 4, HR-t	307	304-318	-27,57	517	438-572	2033,74	663	660-668	-36,3
Perla Blanca mes 4, T-HR-t	309	305-317	-16,73	514	486-575	1652,6	662	655-669	-42,89



**MES 5**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 5, T-t	132	128-140	-15,38				322 y 393	312-423	1932,09
Pólvora mes 5, HR-t	135	129-147	-20,01				340	312-426	1680,34
Pólvora mes 5, T-HR-t	135	131-143	-7,72				327	294-376	772,25

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 5, T-t	307	300-317	-47,33	591	556-609	390,35			
Flash Ricasa mes 5, HR-t	307	301-322	-73,12	580	534-627	958,95			
Flash Ricasa mes 5, T-HR-t	307	298-317	-35,43	546	517-590	1149,88			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 5, T-t	307	303-322	-54,78	518	464-537	220,64	570	538-600	688,39
Flash Rausell mes 5, HR-t	307	302-322	-45,82	516	508-531	254,05	558	532-579	877,26
Flash Rausell mes 5, T-HR-t	309	304-327	-23,76	518	497-535	420,3	556	535-578	600,93

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 5, T-t	307	303-315	-16,73	514	440-576	2827,27	663	657-674	-57,06
Perla Blanca mes 5, HR-t	307	301-317	-22,69	514	439-562	2360,32	664	662-669	-37,39
Perla Blanca mes 5, T-HR-t	310	303-326	-33,14	513	453-569	1982,2	665	659-675	-45,22

**MES 6**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 6, T-t	132	128-140	-22				334 y 384	279-427	2083
Pólvora mes 6, HR-t	133	128-145	-22	257	217-288	90	334	289-436	1814
Pólvora mes 6, T-HR-t	136	127-151	-33	329	313-373	101	436 y 480	375-518	669

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 6, T-t	307	298-321	-66	585	558-610	524			
Flash Ricasa mes 6, HR-t	305	298-319	-62	576	537-593	357			
Flash Ricasa mes 6, T-HR-t	305	297-314	-33	546	520-587	1168			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 6, T-t	306	298-318	-42	594	546-616	355			
Flash Rausell mes 6, HR-t	306	299-317	-39	570	545-593	547			
Flash Rausell mes 6, T-HR-t	306	301-321	-38	565	537-595	524			

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 6, T-t	308	303-316	-25	515	448-566	2229	661	658-670	-64
Perla Blanca mes 6, HR-t	308	304-318	-18	514	441-573	2233	662	657-667	-31
Perla Blanca mes 6, T-HR-t	307			512	451-556	1423	661	658-669	-44

**MES 7**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 7, T-t	132	126-139	-19				334 y 388	296-425	2196
Pólvora mes 7, HR-t	135	128-147	-25				336	304-400	1625
Pólvora mes 7, T-HR-t	135	127-148	-16				347	309-406	1386

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 7, T-t	306	292-321	-56	580	551-597	371			
Flash Ricasa mes 7, HR-t	305	300-319	-49	568	533-596	591			
Flash Ricasa mes 7, T-HR-t	305	297-315	-39	544	519-592	978			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 7, T-t	305	299-316	-46	516 y 554	503-576	1202			
Flash Rausell mes 7, HR-t	306	301-319	-65	519 y 564	503-593	870			
Flash Rausell mes 7, T-HR-t	309	303-322	-45	562	538-591	560			

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 7, T-t	308	301-325	-47	516	438-576	3091	664	659-672	-47
Perla Blanca mes 7, HR-t	308	305-314	-20	515	454-576	2037	661	656-672	-61
Perla Blanca mes 7, T-HR-t	309	302-319	-27	512	451-579	1492	661	652-672	-55

**MES 8**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 8, T-t	132	125-143	-23,77				321	283-426	1508,36
Pólvora mes 8, HR-t	133	127-144	-16,7				335, 400	314-432	2010,67
Pólvora mes 8, T-HR-t									

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 8, T-t	307	298-320	-50,12	580	556-616	392,33			
Flash Ricasa mes 8, HR-t	305	299-316	-45,72	572	550-601	173,83			
Flash Ricasa mes 8, T-HR-t	305	298-316	-43,08	545	521-599	1053,99			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 8, T-t	305	300-316	-49,21				569	538-611	602,94
Flash Rausell mes 8, HR-t	307	299-327	-52,79	507	478-537	209,15	581	538-615	312,17
Flash Rausell mes 8, T-HR-t	309	302-327	-41,49	516	504-532	262,55	558	533-583	616,06

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 8, T-t	306	299-321	-40,54	512	444-579	2495,51	661	655-669	-43,04
Perla Blanca mes 8, HR-t	309	305-321	-33,51	514	451-568	2420,46	664	660-671	-44,72
Perla Blanca mes 8, T-HR-t	311	303-328	-52,11	512	451-570	2400,34	665	661-675	-49,75



**MES 9**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 9, T-t	132	127-140	-22				323	286-416	1579
Pólvora mes 9, HR-t	137	131-147	-21				330 y 402	314-439	2162
Pólvora mes 9, T-HR-t	134	126-149	-29				350 y 407	320-463	1741

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 9, T-t	306	299-316	-59	577	554-604	453			
Flash Ricasa mes 9, HR-t	305	298-317	-53	558 y 592	530-609	285			
Flash Ricasa mes 9, T-HR-t	306	297-317	-47	545	521-601	1087			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 9, T-t	306	299-317	-52	571	532-606	392			
Flash Rausell mes 9, HR-t	306	299-322	-60	503 y 566	460-591	912			
Flash Rausell mes 9, T-HR-t	308	303-323	-41	517 y 549	501-581	1706			

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 9, T-t	306	302-316	-30	513	445-577	2484	661	655-675	-56
Perla Blanca mes 9, HR-t	310	305-320	-32	514	451-575	2366	661	655-677	-66
Perla Blanca mes 9, T-HR-t	309	302-318	-26	513	458-555	1143	661	654-671	-55

**MES 10**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 10, T-t	133	128-145	-28				329 y 391	281-455	2325
Pólvora mes 10, HR-t	137	129-155	-30				341 y 410	312-452	1636
Pólvora mes 10, T-HR-t	136	129-157	-28				347 y 412	317-453	1136

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 10, T-t	306	301-322	-79	584	558-604	550			
Flash Ricasa mes 10, HR-t	305	301-315	-41	568	534-606	952			
Flash Ricasa mes 10, T-HR-t	305	299-320	-61	562	538-582	355			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 10, T-t	305	301-315	-50	577	545-598	325			
Flash Rausell mes 10, HR-t	306	303-317	-50	518 y 567	463-600	1399			
Flash Rausell mes 10, T-HR-t	308	303-320	-43	519 y 564	508-586	576			

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 10, T-t	306	302-321	-40	513	436-580	2614	663	655-678	-70
Perla Blanca mes 10, HR-t	309	306-319	-33	517	438-583	1626	663	659-672	-51
Perla Blanca mes 10, T-HR-t	310	305-319	-30	512	442-584	1936	664	660-679	-53

**MES 11**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 11, T-t	132	129-139	-20	259	215-286	120	322 y 388	289-443	1805
Pólvora mes 11, HR-t	134	130-144	-25				327 y 418	293-467	1805
Pólvora mes 11, T-HR-t	133	129-142	-28				341 y 407	320-473	1781

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 11, T-t	306	301-318	-59	589	561-606	333			
Flash Ricasa mes 11, HR-t	306	301-319	-65	564	488-600	1633			
Flash Ricasa mes 11, T-HR-t	306	300-315	-47	568	551-595	204			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 11, T-t	307	303-315	-38	516 y 565	478-598	778			
Flash Rausell mes 11, HR-t	305	302-317	-51	523 y 584	510-609	319			
Flash Rausell mes 11, T-HR-t	308	302-323	-48	518 y 565	475-590	954			

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 11, T-t	306	302-315	-37	515	437-588	3237	663	653-679	-72
Perla Blanca mes 11, HR-t	309	306-317	-24	513	449-598	2576	663	656-675	-56
Perla Blanca mes 11, T-HR-t	309	303-321	-33	514	431-591	2095	665	662-668	-25

**MES 12**

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Pólvora mes 12, T-t	134	130-145	-22,54				322	227-447	2206,54
Pólvora mes 12, HR-t	135	130-150	-28,01				336, 418	317-449	1513,09
Pólvora mes 12, T-HR-t									

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Ricasa mes 12, T-t	307	301-324	-65,05	561	539-588	420,82			
Flash Ricasa mes 12, HR-t	307	299-319	-58,7	548	517-590	350,5			
Flash Ricasa mes 12, T-HR-t	306	297-320	-59,01	543	526-616	243,25			

Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Flash Rausell mes 12, T-t	308	304-322	-56,11				576	540-593	293,77
Flash Rausell mes 12, HR-t	306	299-329	-73,69				516, 557	504-588	1467,97
Flash Rausell mes 12, T-HR-t	308	303-321	-42,27	489, 524	458-538	204,59	566	538-588	556,8

MUESTRA	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)	Pico (°C)	Límites (°C)	Integral normalizada (J/g)
Perla Blanca mes 12, T-t	306	302-318	-40,26	515	435-590	2696,05	661	657-671	-54,29
Perla Blanca mes 12, HR-t	309	304-320	-32,38	510	461-550	1869,69	662	657-675	-62,83
Perla Blanca mes 12, T-HR-t	308	302-318	-25,36	512	463-549	1127,15	661	656-670	-55,59

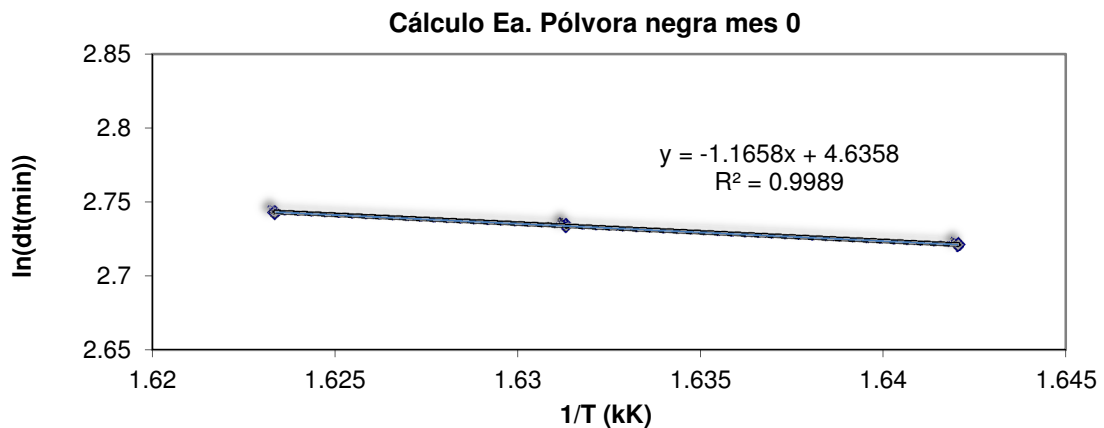


6.2. Caracterización cinética. Cálculo de energías de activación. Pólvora negra.

**MES 0**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
333	2372,17	4335,27274	1,650165017	2,801338136
336	3412,95	10651,06264	1,642036125	2,721295428
340	3271,38	8701,04928	1,63132137	2,734367509
343	1052,44	5336,00672	1,623376623	2,742988252

<b>Ea (J/mol)</b>	<b>9.692,48</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>4,16</b>

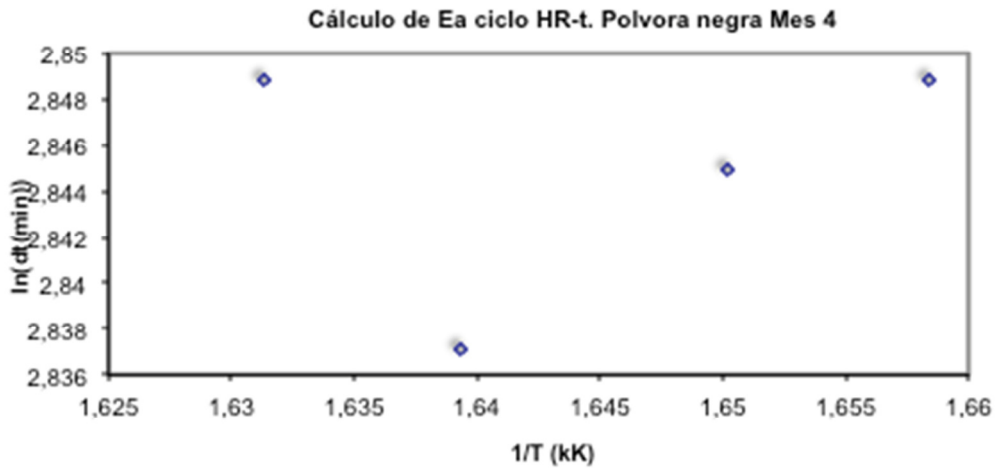


**MES 4**

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
330	2417,08	2389,177	1,658374793	2,848777861
333	1979,33	1778,684328	1,650165017	2,844909384
337	1449,27	2668,80984	1,639344262	2,837127243
340	1447,69	1833,94104	1,63132137	2,848777861

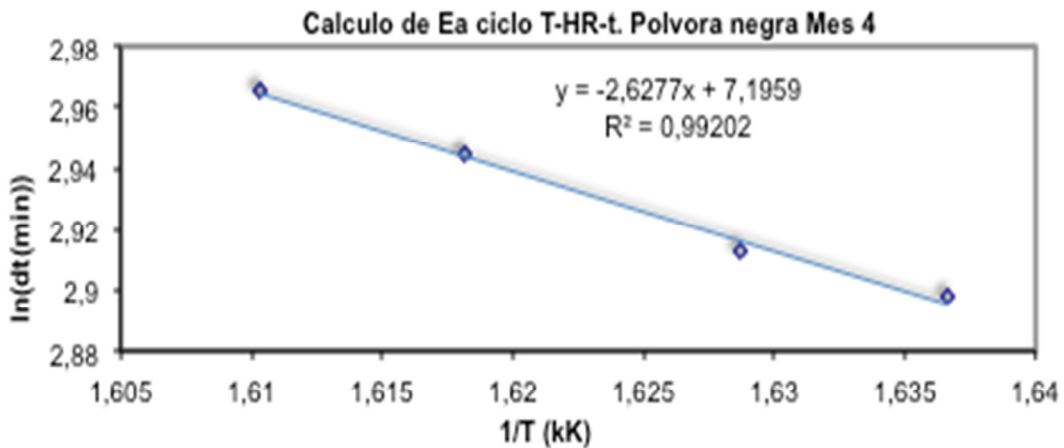
<b>Ea (J/mol)</b>	<b>ND</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>ND</b>



**Ciclo T-HR-t**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	In dt (min)
338	1132,36	1593,874836	1,636661211	2,897751865
341	1336,59	2494,6024	1,628664495	2,912350665
345	848,66	1462,827	1,618122977	2,944438979
348	963,82	1137,29532	1,610305958	2,965273066

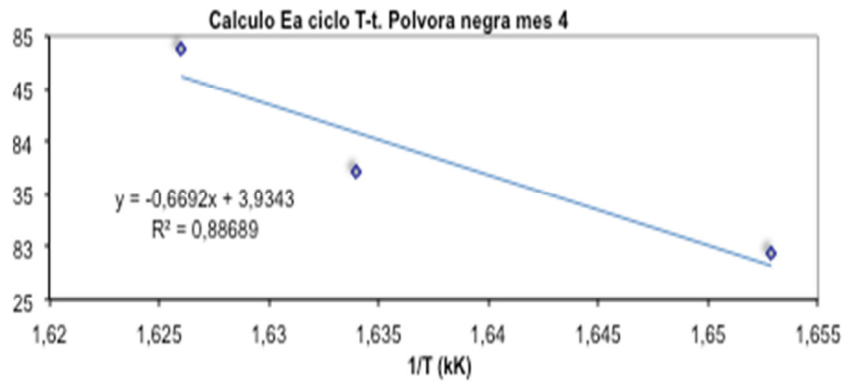
<b>Ea (J/mol)</b>	<b>21.846,67</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>27,81</b>



**Ciclo T-t**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	In dt (min)
332	1804,85	2735,7684	1,652892562	2,829284066
335	2016,66	2894,699669	1,644736842	2,844909384
339	1571,17	2091,44082	1,633986928	2,837127243
342	1573,81	2013,099256	1,62601626	2,848777861

<b>Ea (J/mol)</b>	<b>5.563,55</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>38,79</b>

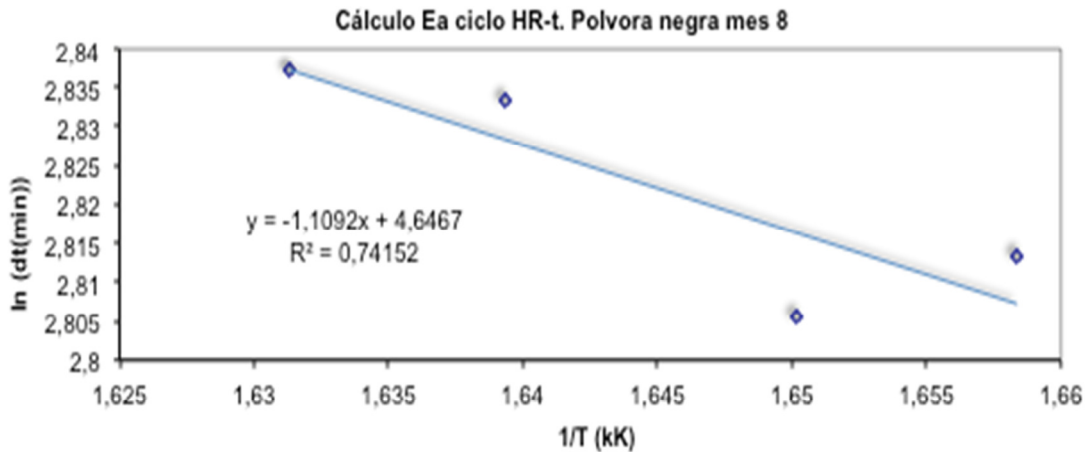


MES 8

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	In dt (min)
330	802,2	1242,15264	1,658374793	2,813410717
333	1640,61	4797,2074	1,650165017	2,805378545
337	744,84	1627,2663	1,639344262	2,833213344
340	1032,49	2222,33506	1,63132137	2,837127243

<b>Ea (J/mol)</b>	<b>9.221,76</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>79,32</b>



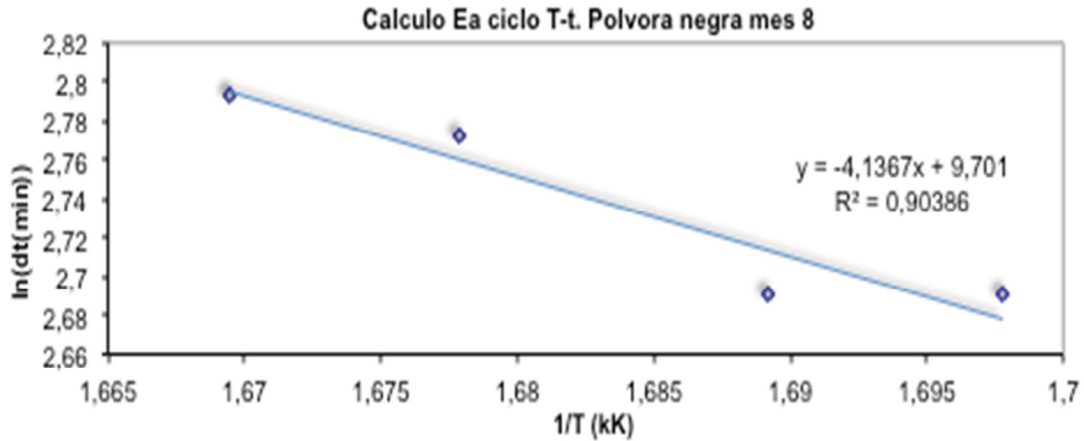
Ciclo T-HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	In dt (min)
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—
—	—	—	—	—

Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
316	1749,1	1487,8552	1,697792869	0,529329095
319	1366,69	3337,8722	1,689189189	0,524248644
323	586,5	1501,0344	1,677852349	0,517514612
326	992,62	4257,38784	1,669449082	0,512493681

<b>Ea (J/mol)</b>	<b>34.392,71</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>171,21</b>

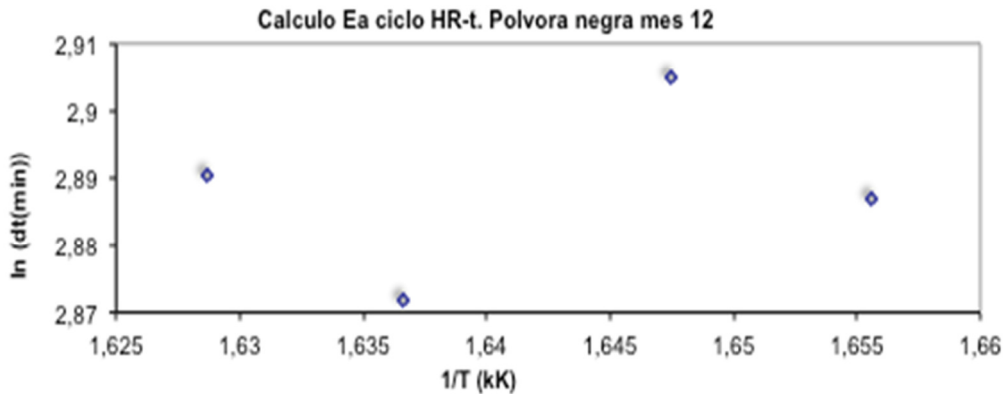


MES 12

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
331	5419,9	2843,40352	1,655629139	2,886661178
334	4423,65	2295,83848	1,647446458	2,905077905
338	3890,16	2580,32632	1,636661211	2,871679625
341	4710,37	3687,20996	1,628664495	2,890371758

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>ND</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>ND</b>



Ciclo T-HR-t

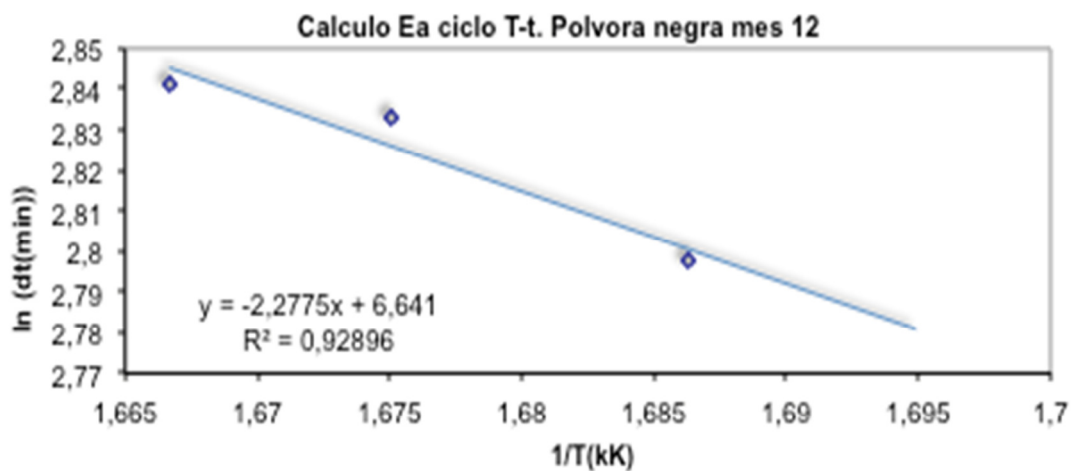
T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	In dt (min)
338	—	—	—	—
341	—	—	—	—
345	—	—	—	—
348	—	—	—	—

Ea (J/mol)=	ND
Se (J/mol)	ND

Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	In dt (min)
317	6461,63	2279,70002	1,694915254	
320	5574,98	1049,151216	1,686340641	0,52256088
324	3401,42	2622,47027	1,675041876	0,515838166
327	4441,44	1816,795872	1,666666667	0,510825624

Ea (J/mol)	18.935,18
Se (J/mol)	73,11

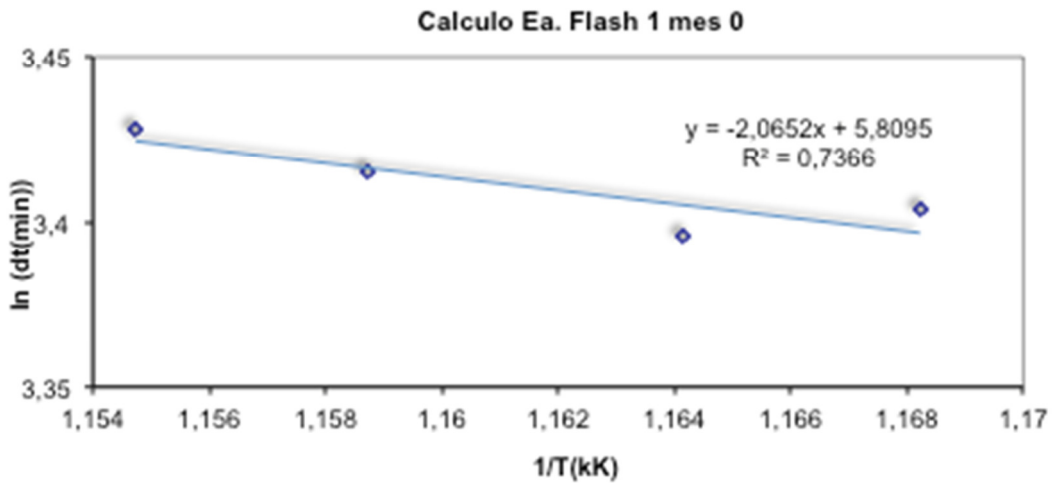


6.3. Caracterización cinética. Cálculo de energías de activación. Flash 1.

**MES 0**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
583	3491,57	5683,93	1,168224299	3,403971309
586	12730	21570,219	1,164144354	3,395626337
590	10010	12241,3	1,158748552	3,414990704
593	6872,88	6644,2786	1,154734411	3,428596356

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>17.170,15</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>74,59</b>



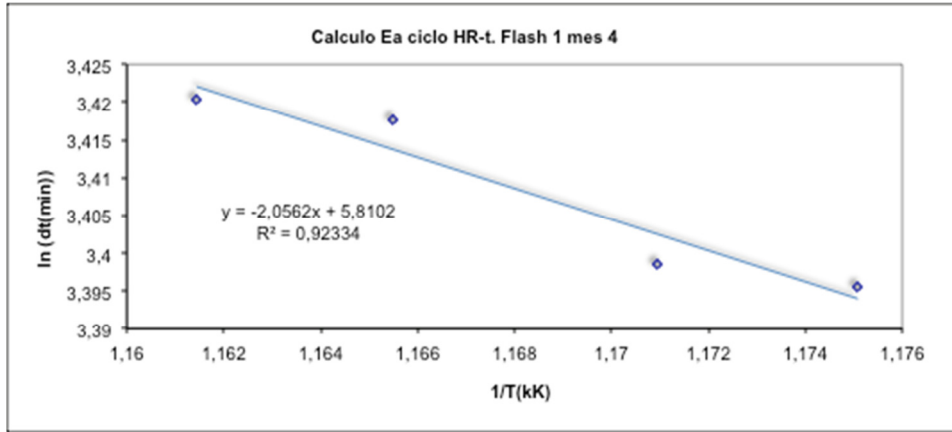
**MES 4**

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
578	3225,8	6701,4546	1,175088132	3,395626337
581	3107,69	5890,5975	1,170960187	3,398415739
585	2656,78	6115,0332	1,165501166	3,417726684
<b>588</b>	<b>2566,87</b>	<b>5432,70235</b>	<b>1,161440186</b>	<b>3,420455198</b>

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>17.095,31</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>36,20</b>

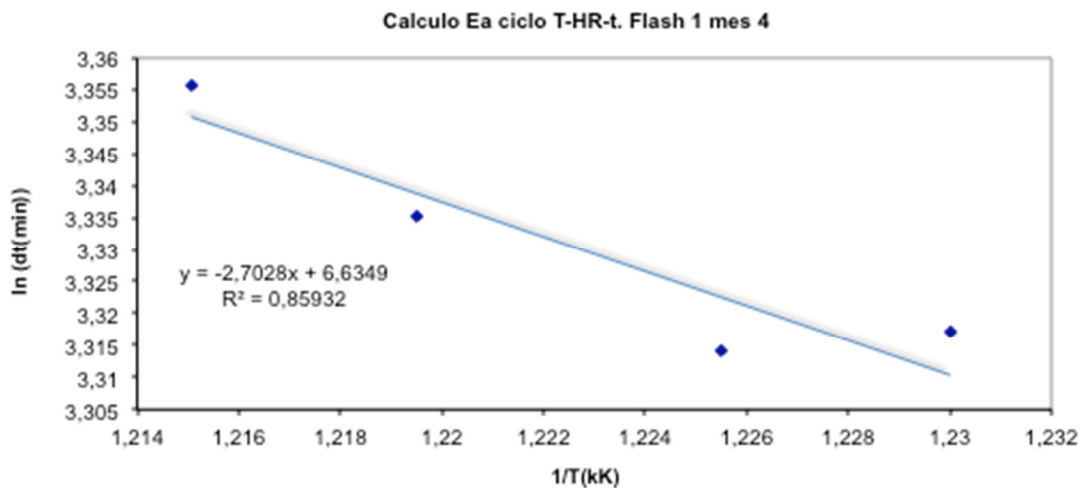
Proyecto final de Master: Investigación de la degradación térmica de mezclas pirotécnicas. Estudio de la cinética de envejecimiento.



Ciclo T-HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
540	7407,55	5810,449365	1,2300123	3,317211726
543	6980,65	6300,785138	1,225490196	3,314186005
547	7890,3	9638,4695	1,219512195	3,335176281
550	5371,41	8084,58175	1,215066829	3,355735008

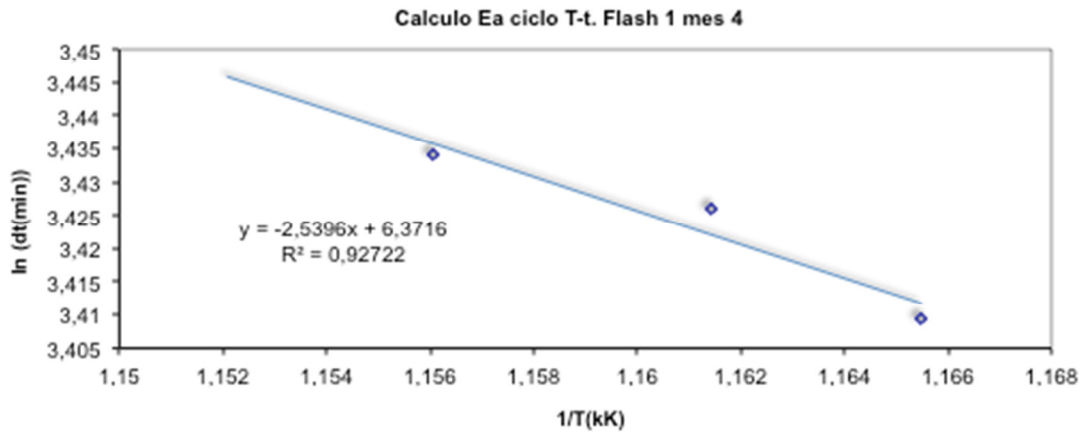
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>22.471,41</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>73,18</b>



Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
585	3241,26	3616,0296	1,165501166	3,409496184
588	3637,86	5074,6356	1,161440186	3,425889994
592	3336,7	5913,25515	1,156069364	3,433987204
595	3339,73	6091,1619	1,152073733	

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>21.114,20</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>39,58</b>

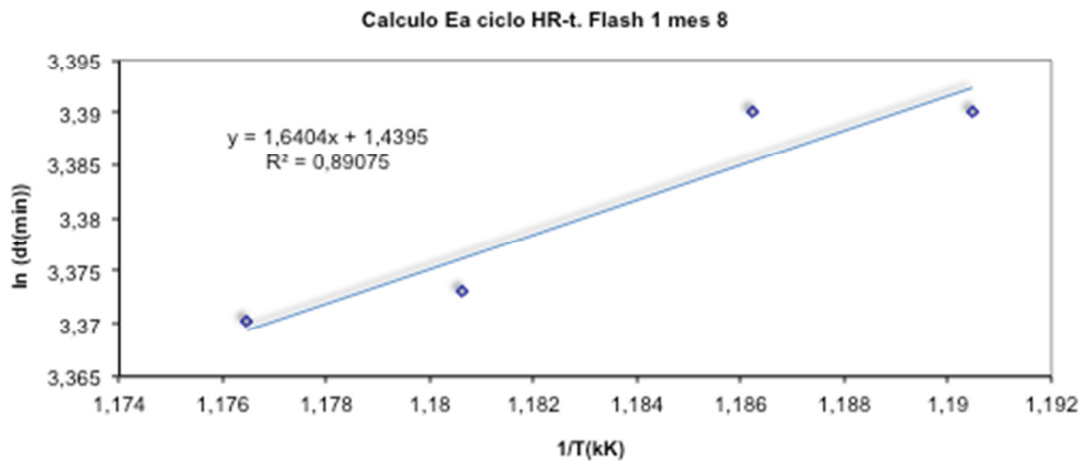


## MES 8

### Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
567	5819,28	5498,8635	1,19047619	3,390024081
570	4104,04	2919,807205	1,18623962	3,390024081
574	5588,08	4241,95875	1,180637544	3,373026505
577	6372,86	5404,6389	1,176470588	3,370165272

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>-13.638,13</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>36,02</b>

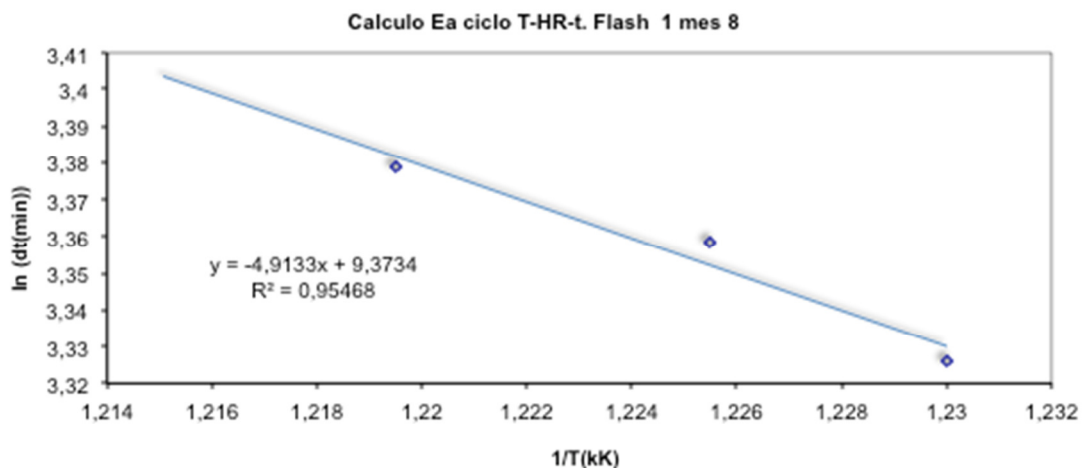


### Ciclo T-HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
540	5796,75	4145,1379	1,2300123	3,326234343
543	4189,09	3879,30075	1,225490196	3,358637767
547	5063,85	4286,0105	1,219512195	3,378724526
550	4908,19	4506,0534	1,215066829	3,349904087

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>40.829,52</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>66,30</b>

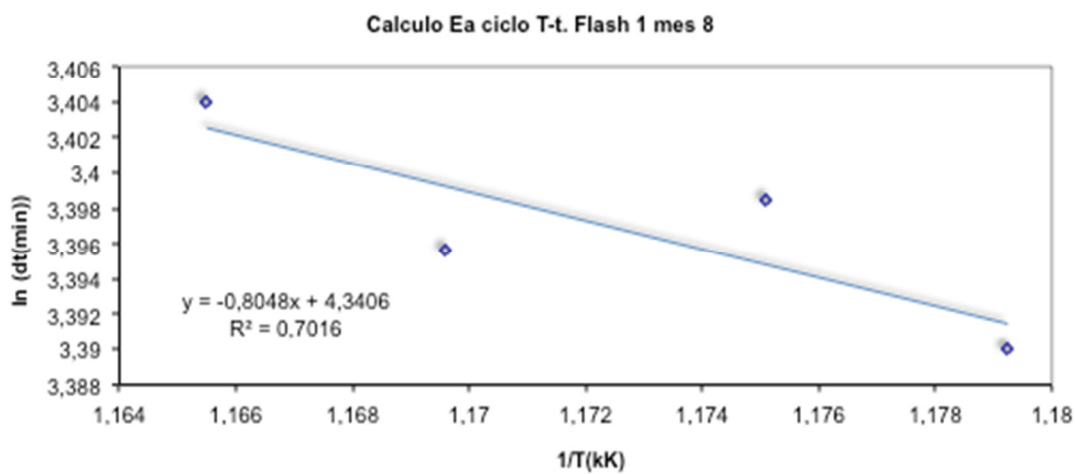




Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
575	3639,73	4117,086925	1,179245283	3,390024081
578	3553,58	4591,952475	1,175088132	3,398415739
582	4051,27	6656,6126	1,169590643	3,395626337
585	3863,63	5406,67	1,165501166	3,403971309

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>6.691,38</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>32,30</b>

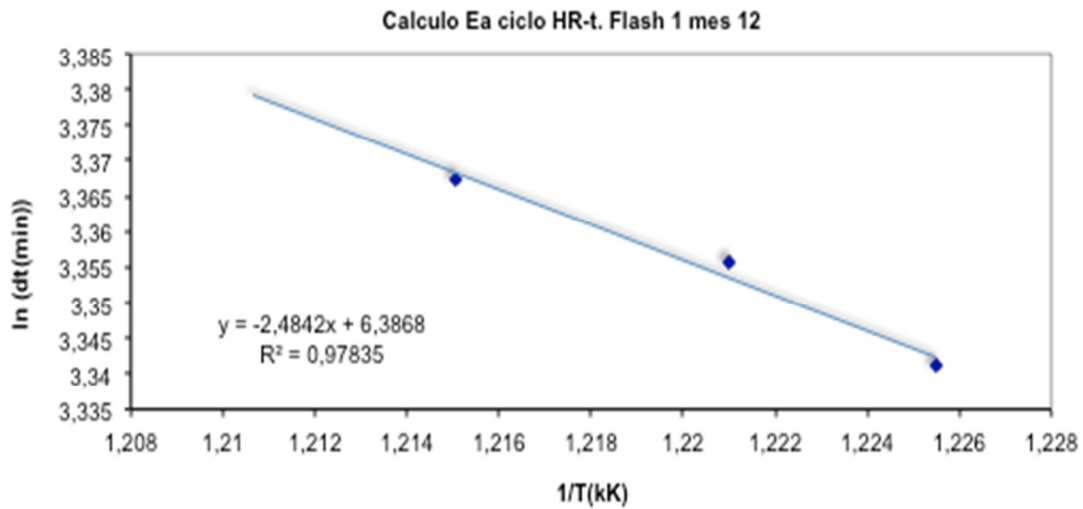


**MES 12**

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
543	5341,76	4264,70775	1,225490196	3,341093458
546	4833,63	6456,65375	1,221001221	3,355735008
550	6560,01	1880,5725	1,215066829	3,36729583
553	6595,39	3205,01525	1,210653753	3,355735008

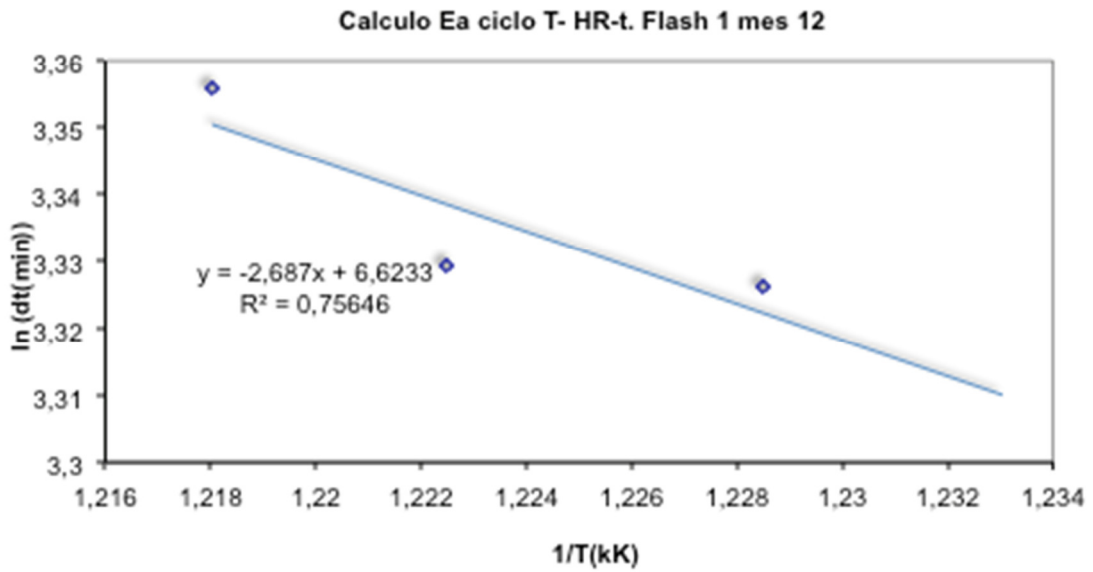
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>20.653,85</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>22,72</b>



Ciclo T-HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
538	10050	4170,546575	1,233045623	3,344038968
541	8903,09	6349,4002	1,228501229	3,326234343
545	7933,13	5631,996975	1,222493888	3,329223882
548	7345,89	3754,4507	1,218026797	3,355735008

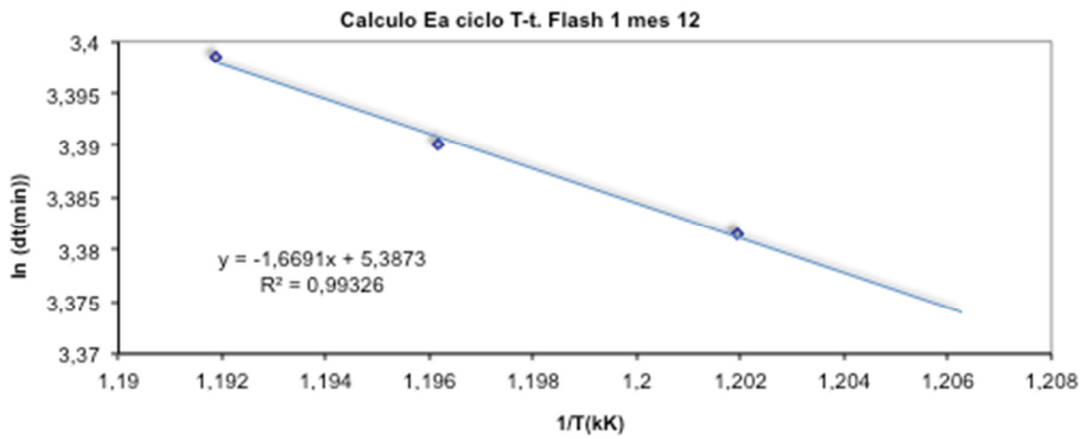
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>22.339,77</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>94,22</b>



Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
556	9866,92	3355,2192	1,206272618	7,5416831
559	7083,09	1860,2334	1,201923077	3,381561407
563	6138,12	3133,09062	1,196172249	3,390024081
566	7345,89	7084,53	1,191895113	3,398415739

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>13.876,60</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>8,14</b>

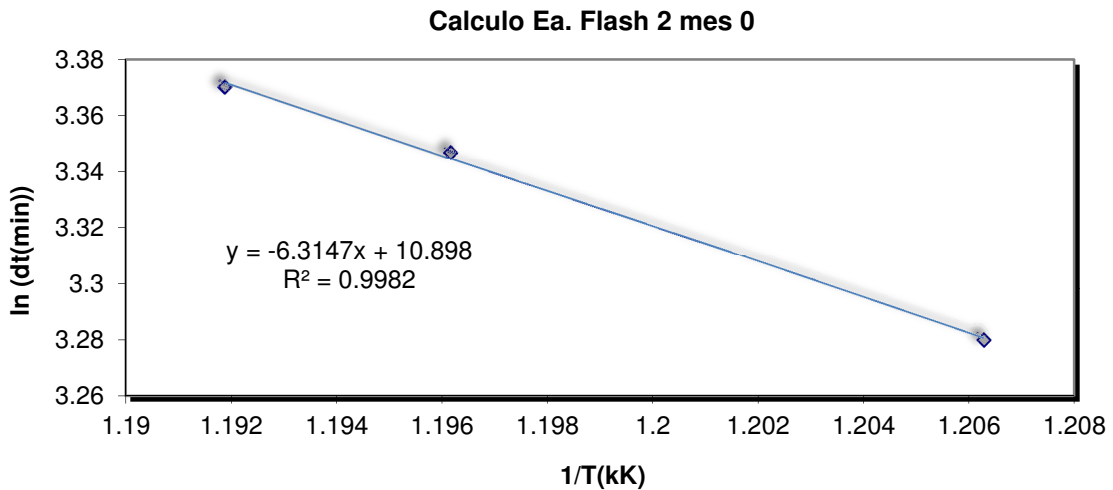


6.4. Caracterización cinética. Cálculo de energías de activación. Flash 2.

MES 0

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
556	921,95	462,3952	1,206272618	3,280284453
559	3380,6	4938,895875	1,201923077	3,349904087
563	4373,96	10645,51665	1,196172249	3,346975827
566	4817,95	3653,86315	1,191895113	3,370165272

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>52.500,42</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>23,46</b>

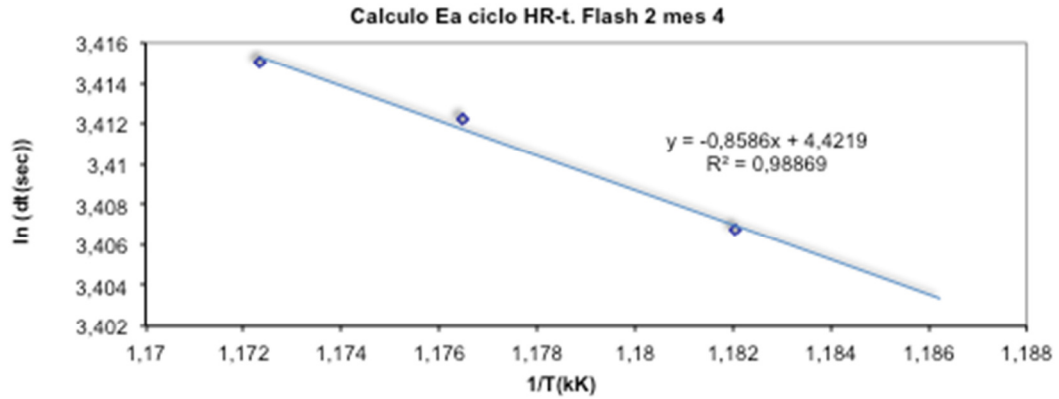


MES 4

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
570	7983	8972,76965	1,18623962	3,417726684
573	7913,85	12513,5595	1,182033097	3,406737562
577	7899,51	6646,802175	1,176470588	3,412247218
580	8755,06	5677,780875	1,172332943	3,414990704

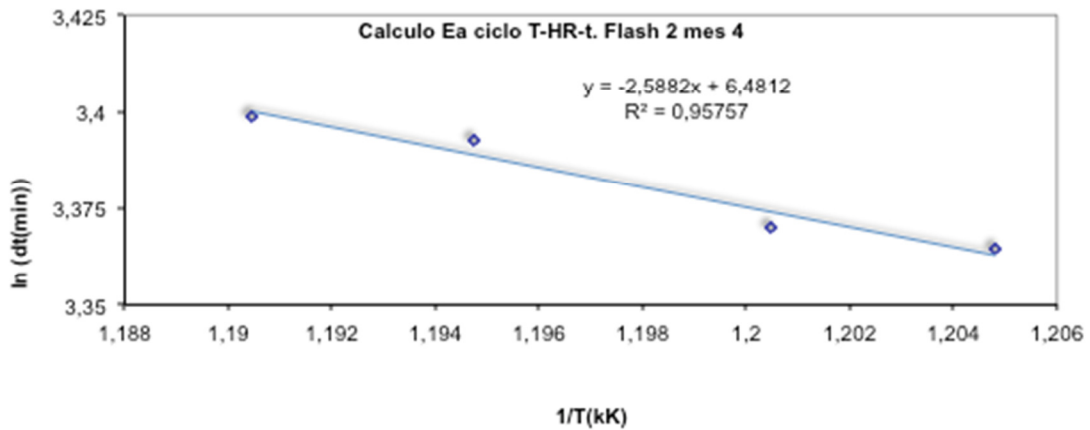
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>7.138,51</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>5,26</b>



Ciclo T-HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
557	5681,3	6072,63402	1,204819277	3,36441813
560	5483,68	2354,347208	1,200480192	3,370165272
564	4946,62	3380,1915	1,19474313	3,392829132
567	3123,6	5203,7032	1,19047619	3,398415739

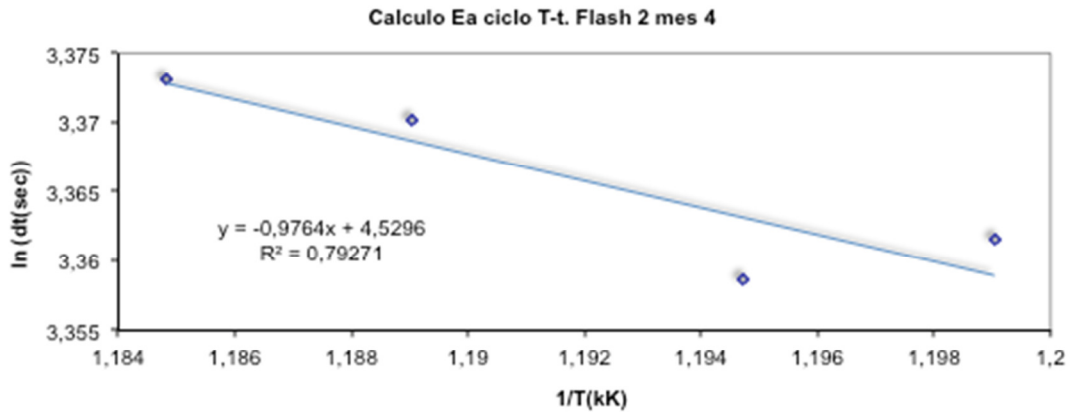
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>21.588,55</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>34,99</b>



Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
561	4683,29	6800,7716	1,199040767	3,361532125
564	4470,42	5453,20095	1,19474313	3,358637767
568	3763,1	7008,155	1,189060642	3,370165272
571	5357,53	8379,618	1,184834123	3,373026505

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>8.117,79</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>31,76</b>

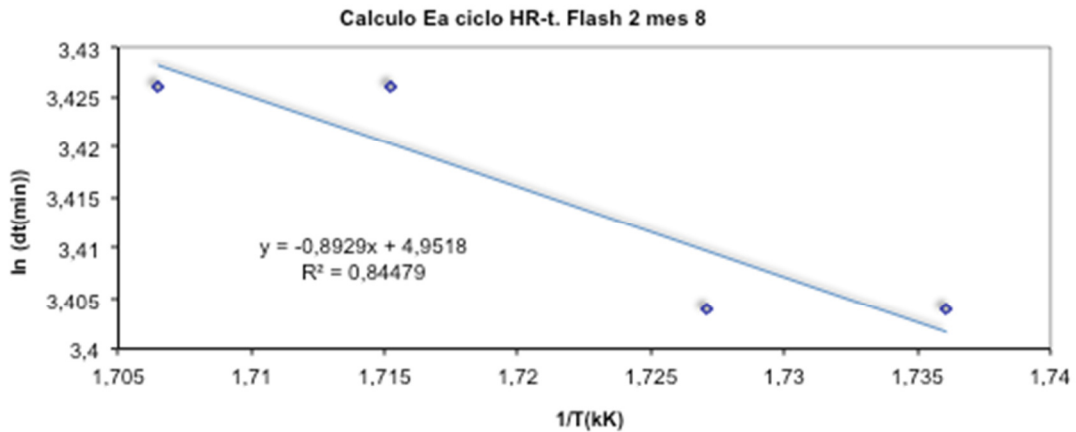


**MES 8**

**Ciclo HR-t**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
576	5097,22	5498,6406	1,736111111	3,403971309
579	6004,45	4370,428275	1,727115717	3,403971309
583	6077,46	3663,8766	1,715265866	3,425889994
586	7182,14	3112,488925	1,706484642	3,425889994

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>7.423,43</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>50,77</b>



**Ciclo T-HR-t**

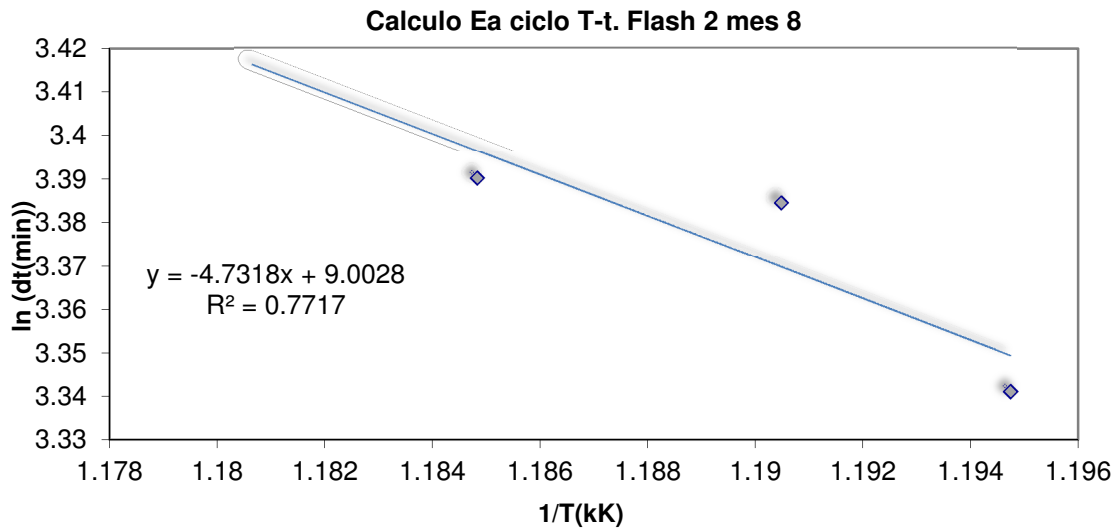
T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
553	5239,46	6839,60925	1,210653753	3,392829132
556	3828,31	6415,90695	1,206272618	3,373026505
560	5502,23	6708,312875	1,200480192	3,375879574
563	5569,47	6447,3894	1,196172249	3,373026505

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>ND</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>ND</b>

Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
564	4688,54	4807,09515	1,19474313	3,341093458
567	6542,94	6061,2687	1,19047619	3,384390263
571	3776,7	9631,29	1,184834123	3,390024081
574	4974,1	7654,7121	1,180637544	3,38721114

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>39.340,19</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>150,40</b>



**MES 12**

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
552	9562,46	2924,0992	1,212121212	3,378724526
555	8290,25	3534,819	1,207729469	3,370165272
559	9775,35	4163,18772	1,201923077	3,384390263
562	6829,79	3430,522575	1,19760479	3,370165272

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>ND</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>ND</b>

Ciclo T-HR-t

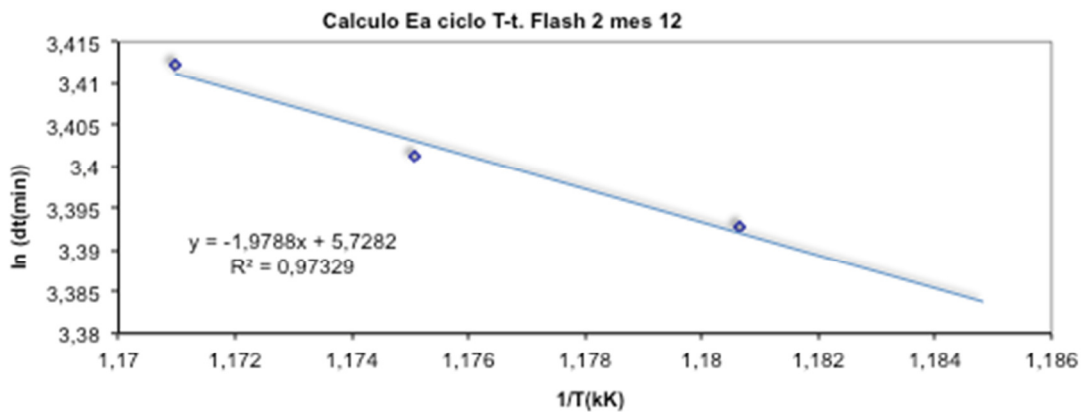
T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
561	8896,99	4518,7179	1,199040767	3,381561407
564	8358,06	4354,1211	1,19474313	3,352823797
568	9320,27	5892,8364	1,189060642	3,384390263
571	7481,51	2721,886	1,184834123	3,373026505

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>ND</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>ND</b>

Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
571	55997,63	6779,14775	1,184834123	3,409496184
574	9392,26	5828,577625	1,180637544	3,392829132
578	8271,5	5239,7634	1,175088132	3,401197382
581	9396,79	3234,64968	1,170960187	3,412247218

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>16.451,33</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>18,72</b>



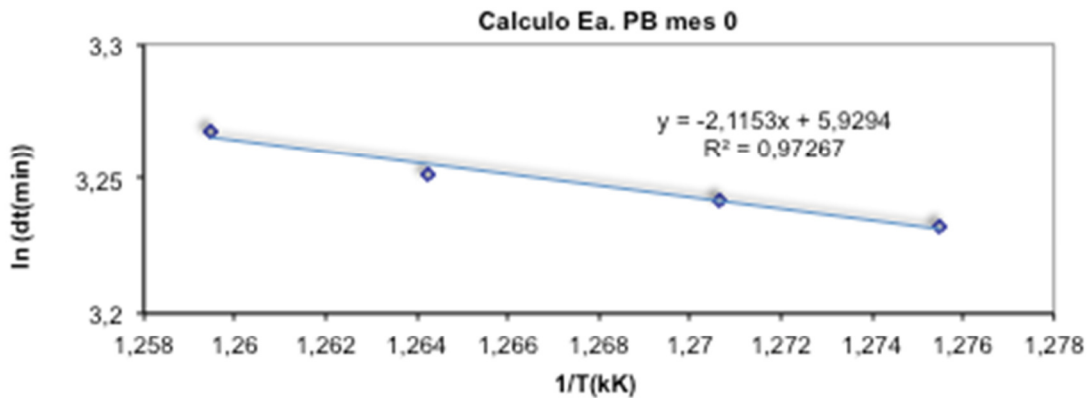


6.5. Caracterización cinética. Cálculo de energías de activación. Perla blanca.

**MES 0**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
511	4862,86	5124,463025	1,275510204	3,232121052
514	5603,87	6539,8164	1,27064803	3,241941098
518	6020,97	8360,8395	1,264222503	3,251665648
521	4632,38	7631,98975	1,259445844	3,267665989

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>17.586,68</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>25,50</b>

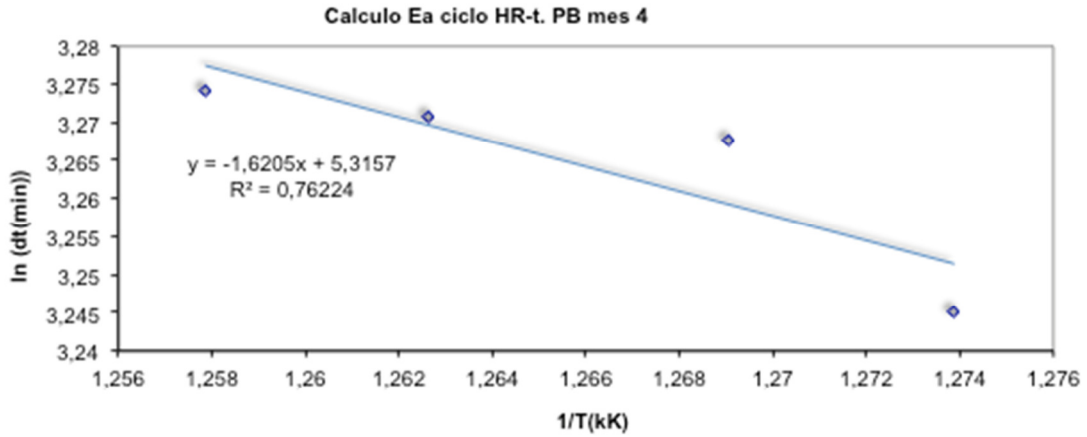


**MES 4**

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
512	5731,43	3135,00195	1,27388535	3,245193133
515	6288,04	3930,973425	1,269035533	3,267665989
519	4970,32	3432,5685	1,262626263	3,270835564
522	3936,52	3847,61085	1,257861635	3,273995124

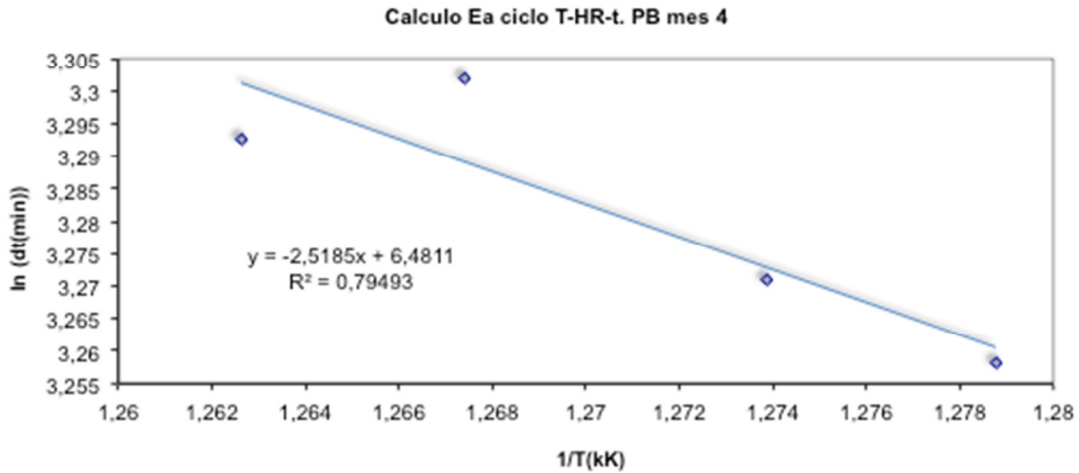
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>13.472,82</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>64,93</b>



**Ciclo T-HR-t**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
509	5928,78	5487,47525	1,278772379	3,258096538
512	5131,83	3411,18075	1,27388535	3,270835564
516	4734,82	4254,348	1,267427123	3,301990732
519	4695,59	6598,62675	1,262626263	3,292745673

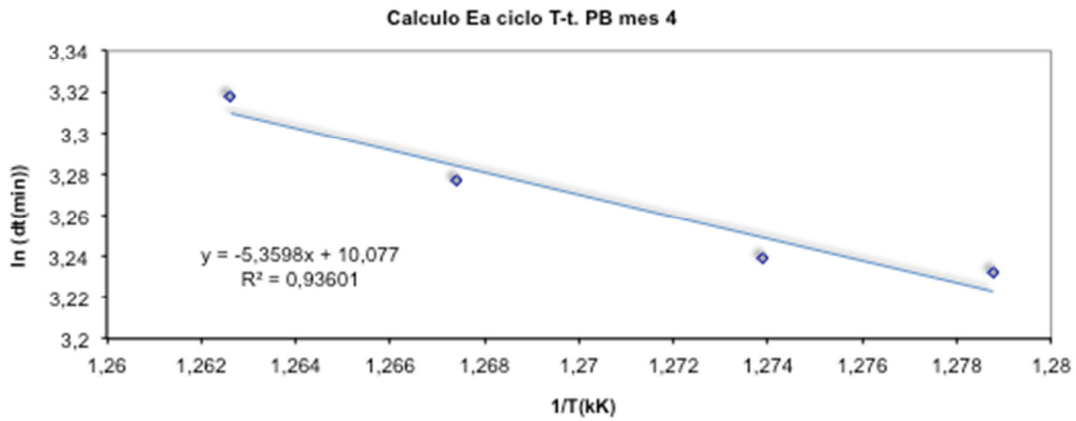
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>20.938,40</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>92,47</b>



**Ciclo T-t**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
509	7295,06	8242,04825	1,278772379	3,232121052
512	6308,78	10526,095	1,27388535	3,238678452
516	5213,46	5885,27775	1,267427123	3,277144733
519	3424,65	3439,6495	1,262626263	3,317211726

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>44.561,65</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>101,31</b>

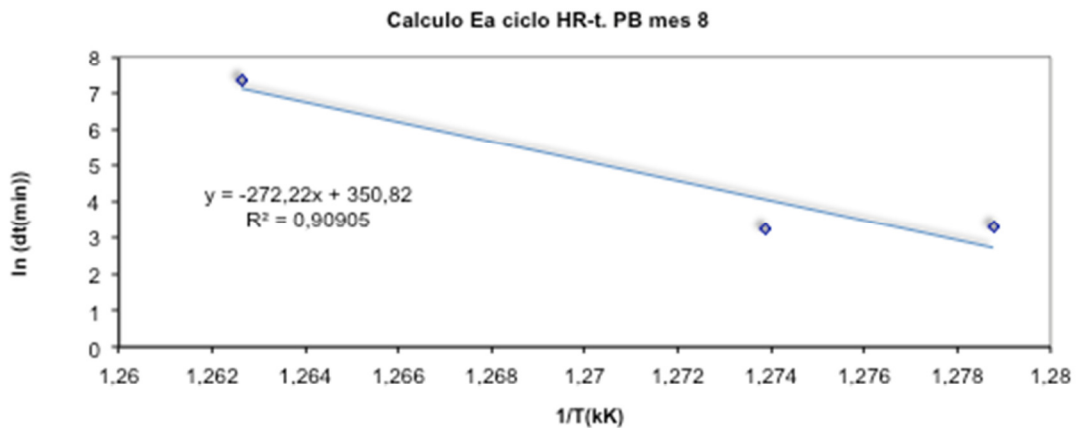


**MES 8**

Ciclo HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
509	5690,93	11464,6935	1,278772379	3,273995124
512	6925,92	6440,1038	1,27388535	3,241941098
516	6094,51	11078,951	1,267427123	3,241941098
519	6637,66	3061,6902	1,262626263	7,3524411

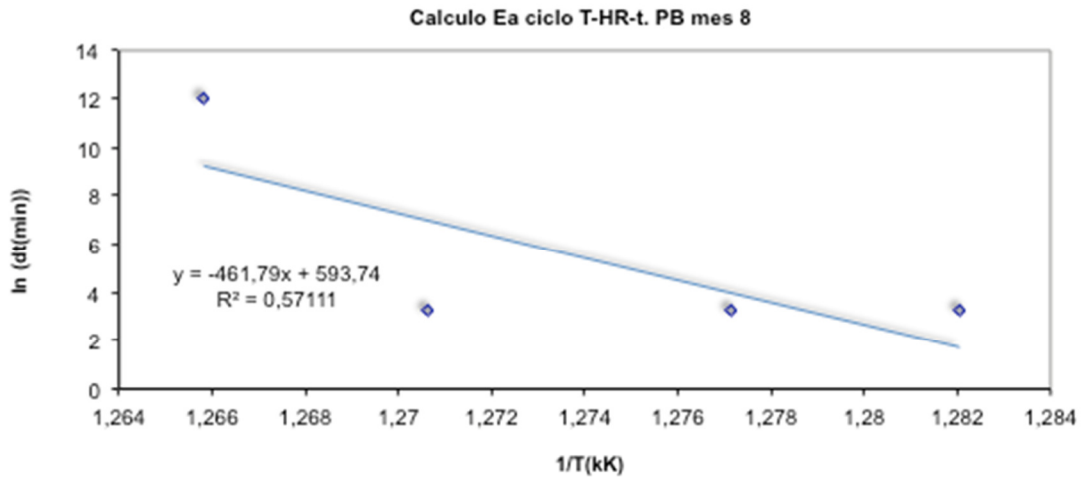
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>2.263.196,03</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>8.382,59</b>



Ciclo T-HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
507	5662,08	3018,3765	1,282051282	3,283414346
510	6234,29	4484,29195	1,277139208	3,273995124
514	6371,25	3820,38975	1,27064803	3,277144733
517	4874,97	3992,453375	1,265822785	11,99880244

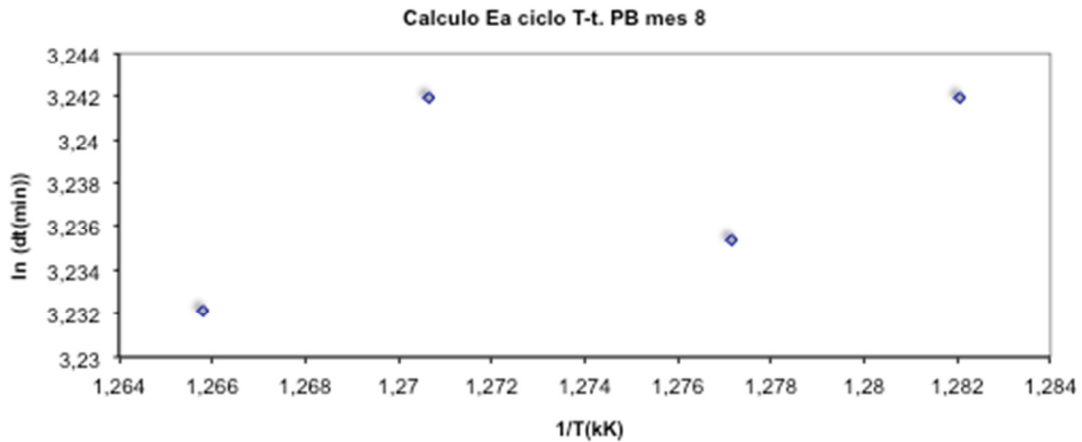
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>3.839.340,70</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>29.076,62</b>



**Ciclo T-t**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
507	3073,36	6299,82225	1,282051282	3,241941098
510	4332,47	6399,2725	1,277139208	3,235405127
514	5449,72	3922,69425	1,27064803	3,241941098
517	4484,69	7143,03425	1,265822785	3,232121052

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>ND</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>ND</b>

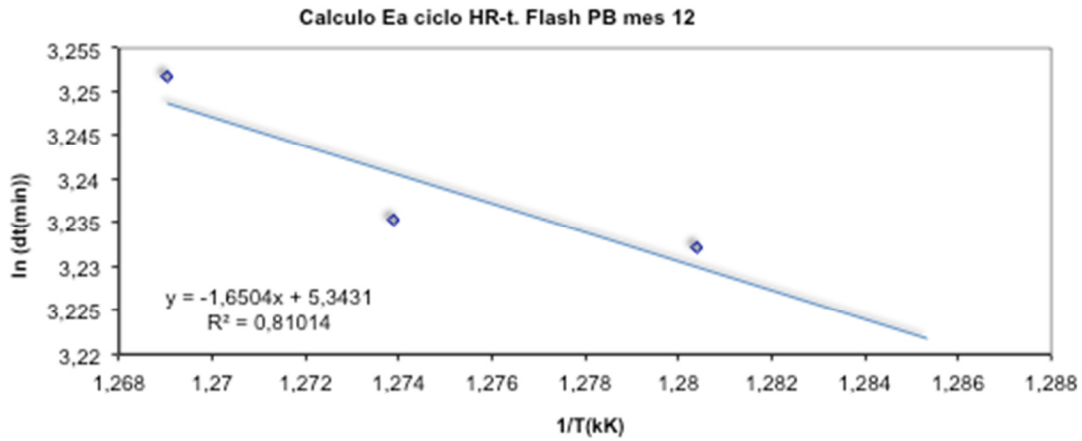


**MES 12**

**Ciclo HR-t**

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
505	7434,3	2684,24675	1,285347044	3,261296541
508	8748,36	3308,999525	1,280409731	3,232121052
512	8555,93	3744,1209	1,27388535	3,235405127
515	10200	2866,64775	1,269035533	3,251665648

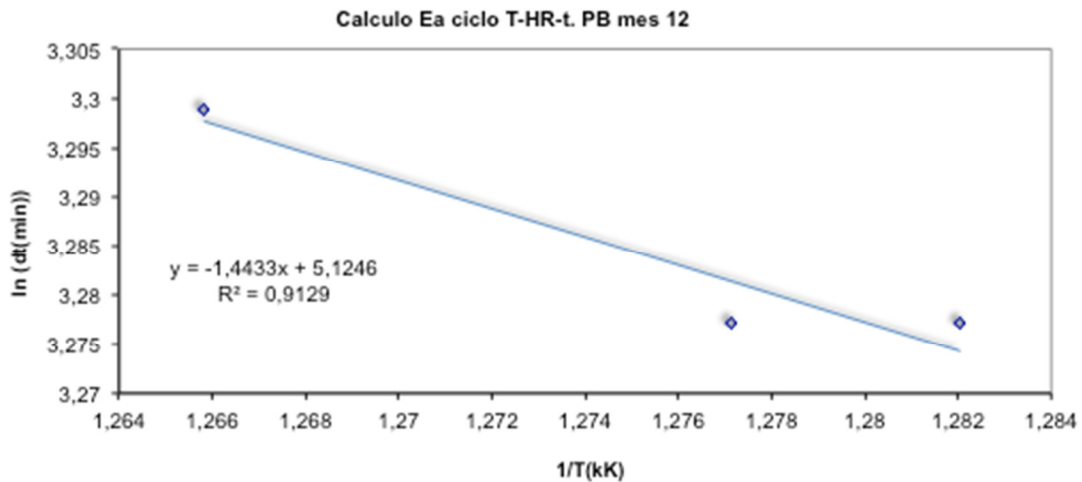
<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>13.721,55</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>53,62</b>



Ciclo T-HR-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
507	8339,54	3201,9792	1,282051282	3,277144733
510	8069,04	2469,216373	1,277139208	3,277144733
514	9992,26	2026,9438	1,27064803	3,267665989
517	7276,99	1718,728275	1,265822785	3,298918533

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>11.999,37</b>
<b>Se (J/mol)</b>	<b>43,62</b>



Ciclo T-t

T isoterma (°C)	Integral (mJ)	Área	1000/T (K)	ln dt (min)
510	7321,41	7501,7475	1,277139208	3,241941098
513	7257,02	7847,051875	1,272264631	7,329749689
517	8712,29	2159,9835	1,265822785	3,261296541
520	9198,38	966,72354	1,261034048	3,267665989

<b>Ea (J/mol)=</b>	<b>13.449,24</b>
<b>Se(J/mol)</b>	<b>8,46</b>

