

Desarrollo de un propelente sólido-compuesto basado en Nitrato de Amonio usando Magnesio como combustible

Sebastián López Valencia^a, Mateo Moncada Corrales^a,

Luisa Fernanda Posada Uribe^b,

Juan Sebastián Rodríguez Cuartas^c

^a *Estudiante de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín Colombia*

^b *Profesora, Co - asesora del Proyecto de Grado, Departamento de Ingeniería de Procesos, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia*

^c *Profesor, Asesor del Proyecto de Grado, Grupo de Investigación Mecánica Aplicada, Semillero de Cohetería y Propulsión, Universidad EAFIT, Medellín, Colombia*

Resumen

Un propelente sólido es un compuesto que reacciona en la cámara de combustión de un cohete generando el empuje necesario para elevarse. Componentes como perclorato de amonio (AP) y aluminio (Al) han sido ampliamente utilizados dentro de la cohetería de mediano y largo alcance como oxidante y combustible respectivamente, lo que se traduce a su vez en altas tasas de combustión (r) y baja higroscopicidad [1]. Sin embargo, uno de los principales problemas de los propelentes con AP son los productos de combustión que incluyen ácido clorhídrico (HCl), cloro, óxidos de cloro y óxidos de aluminio, presentando efectos negativos en el medio ambiente [2].

Para dar solución a la problemática planteada, se diseñó un protocolo de seguridad para la elaboración de probetas de propelente y se realizó una caracterización previa de los componentes adquiridos para el desarrollo de la fase experimental, la cual consistió en un diseño factorial y un diseño de mezclas con vértices extremos con el fin de desarrollar un propelente sólido basado en NA utilizando Mg como combustible y polibutadieno terminado en hidroxilo (HTPB) como agente aglutinante para su caracterización termoquímica.

El diseño factorial realizado indica que los resultados del sistema son gobernados por los efectos principales, siendo la interacción entre factores no significativa. Se determinó que los tamaños de partícula de 63 μm y 125 μm logran la mayor tasa de combustión (r) sin diferencia significativa entre ellos. Al evaluar el efecto de la resina HTPB, se determinó que la resina tipo III permite alcanzar la mayor tasa de combustión (r), con diferencias significativas con la resina tipo I. Se determinó que la composición que mejora la tasa de combustión del propelente es 0.1:0.3:0.6 de HTPB/Mg/NA, alcanzando una tasa de combustión de 2.406 mm/s, lo cual se validó experimentalmente alcanzando una tasa de 2.287 mm/s, lo que representa un error entre el modelo cuadrático obtenido y los datos experimentales inferior a 9.947 % con un error típico de ± 3.748 %.

Introducción

El sector aeroespacial en Colombia está rezagado respecto a otros países latinoamericanos [3], [4]. Sin embargo, en la última década se han llevado a cabo iniciativas, principalmente desde la academia, para apalancar proyectos e investigaciones relacionadas con los sistemas de propulsión aeroespacial. Si bien en materia de cohería experimental y aficionada durante el año 2011 se realizaron un poco más de 2700 lanzamientos de cohetes de esta clase, solo el 4% utilizaron propelentes de tipo sólido [5]; la mayoría de los cuales estaban basados en sorbitol ($C_6H_{14}O_6$) y nitrato de potasio (KNO_3). Este tipo de propelente de baja potencia, conocido como *Rocket Candy*, es usado para cohetes de corto alcance, dado que presentan problemas de higroscopicidad y baja tasa de combustión [6].

Un propelente sólido es un compuesto que reacciona en la cámara de combustión de un cohete generando el empuje necesario para elevarse. Existen dos tipos, los cuales son clasificados según la forma en que se mezclan. Los primeros, llamados doble base u homogéneos, ya que el combustible y el oxidante se enlazan en una misma molécula, la cual se descompone durante la combustión [7]. Se componen principalmente de nitrocelulosa y nitroglicerina, por lo que son explosivos y de manipulación peligrosa. El segundo tipo se denomina compuesto o heterogéneo debido a que sus componentes son mezclados físicamente sin crear enlaces químicos. Este último se compone de un combustible en polvo, un agente oxidante, un aglutinante y aditivos que mejoran las propiedades mecánicas y combustión del propelente.

La tasa de combustión se define como la rapidez con la que se consume el propelente y es directamente proporcional a la cantidad de gases calientes generados en la cámara de combustión para la generación de empuje. Por lo anterior se requiere de la exploración de otros tipos de propelente que permitan el desarrollo de sistemas de propulsión de mediano y largo alcance en el contexto colombiano [7].

Compuestos como el AP y Al son utilizados con mayor frecuencia como agentes oxidantes y combustibles en el sector comercial de los propelentes compuestos [8]. Sin embargo, uno de los principales problemas de los basados en AP es que, si bien presentan una buena estabilidad química e impulso específico [1], los productos de combustión que incluyen ácido clorhídrico (HCl), cloro, óxidos de cloro y óxidos de aluminio tienen efectos negativos en la atmósfera [2].

El aluminio, por su parte, es ampliamente utilizado como combustible en los propelentes sólidos compuestos; no obstante, al entrar en contacto con agentes oxidantes como el nitrato de amonio (NA), presenta problemas durante la reacción de combustión registrando menores tasas en este aspecto, ignición menos eficiente y aglomeraciones de aluminio.

El NA es uno de los compuestos más importantes de la industria química que se aplica en la agricultura [9], en el contexto colombiano esto lo hace un componente más accesible que el AP. Existen propuestas alternativas, entre ellas el uso de NA como agente oxidante; pero estas propuestas son energéticamente insuficientes debido a que el NA presenta problemas de higroscopicidad, pobre ignición, baja tasa de combustión y dificultades en los cambios de fase rápidos; puesto que con el aumento de la temperatura se forman grietas y vacíos en la ausencia de un aglomerante eficiente [10], [11]. Pese a lo anterior, su uso como oxidante presenta beneficios tanto económicos como ambientales debido a su bajo costo relativo y a la ausencia de compuestos no clorados en los productos de su combustión, lo que se traduce en bajo riesgo de toxicidad y corrosión.

Para los problemas anteriormente mencionados, se han evaluado la combustión y balística interna de propelentes sólidos heterogéneos, utilizando nitrato de potasio (NP) como oxidante [7]. Sin embargo, este tipo de oxidantes poseen problemas debido a su alta higroscopicidad, baja tasa de combustión y de empuje. Adicionalmente, diferentes investigaciones han planteado soluciones como la adición de materiales hidrofóbicos, dicromato de amonio, metales combustibles y aglutinantes eficientes obteniendo mejores tasas de combustión [11]–[13].

Para esto, se plantearon dos tipos de HTPB, tipos I y III, aglomerantes que son altamente usados debido a la alta fracción de sólidos que permiten, entre un 88% y 90% [12], y cuya principal diferencia es su viscosidad (4710 cP y 9130 cP respectivamente). El HTPB aporta energía, ayudando a solucionar el problema de la baja tasa de combustión ocasionado por el uso de NA. Por lo tanto, es necesaria la presencia de metales para una compensación. Considerando lo anterior, el polvo de magnesio (Mg) se convierte en una alternativa viable para compensar la baja tasa de combustión del NA debido a su estabilidad y a la cantidad de energía que libera en la reacción con este [13]–[15].

Con el fin de darle una respuesta satisfactoria a los problemas presentados con los propelentes sólidos compuestos, basados en nitratos como agentes oxidantes, se planteó el desarrollo de un propelente sólido compuesto, basado en NA, utilizando magnesio como combustible y HTPB como agente aglutinante para su caracterización termoquímica.

La presente investigación busca encontrar la composición del propelente sólido compuesto con la cual se obtenga la mayor tasa de combustión, debido a que para el diseño de un motor cohete es importante conocer esta propiedad termoquímica, la cual es directamente proporcional a la cantidad de gases de combustión generados en la cámara y a la fuerza de empuje que eleva el cohete. Con lo anterior se logra dar un paso importante en el sector aeroespacial local, obteniendo un combustible más asequible, accesible, estable y sostenible con el medio ambiente.

Materiales y métodos

Materiales y reactivos

En este proyecto se empleó NA 99% de pureza PanReac, CAS 6484-52-2; Mg en polvo con una pureza de 99% Merck, CAS 7439-95-4; la resina HTPB, tipo I y tipo III, de Yingkou Tanyun Chemicals Research Institute Co., Ltd., CAS 69102-90-5, y el agente curante MDI para el HTPB fue suministrado por Poliuretanos y Químicos S.A.S, CAS 101-68-8.

Caracterización de reactivos

Inicialmente se realizó una caracterización de cada uno de los componentes utilizados para la elaboración del propelente sólido compuesto. Lo anterior se llevó a cabo con el fin de corroborar que las propiedades previamente establecidas por los fabricantes, reportadas en las fichas técnicas de los productos (Anexo 1), fueran consistentes con las obtenidas experimentalmente. La Tabla I muestra los valores obtenidos durante la caracterización para las propiedades de viscosidad de los tipos, I y III, de HTPB utilizados, el porcentaje de higroscopicidad del NA y el tamaño de partícula del oxidante y del combustible.

La determinación del tamaño de partícula del oxidante y del combustible se llevó a cabo mediante un análisis granulométrico utilizando una muestra de 50 g de cada componente, los cuales se vertieron en una serie de tamices con mallas de aberturas 5, 10, 35, 60, 120 y 230 por pulgada cuadrada respectivamente, y que a su vez fueron agitados en un Rotap Humboldt durante 15 minutos.

Para la estimación de la viscosidad de ambos tipos de HTPB, se utilizó una muestra de 50 mL del tipo I y III respectivamente con un viscosímetro rotacional (Ivdve-115 Brookfield). Para la determinación de la higroscopicidad del NA se pesó una muestra de 10 g de este componente en seco y en húmedo, obteniendo así su porcentaje de higroscopicidad.

TABLA I

CARACTERIZACIÓN INICIAL DE PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS COMPONENTES DEL PROPELENTE SÓLIDO COMPUESTO

Propiedad \ Componente	NA	Mg	HTPB I	HTPB III
Tamaño partícula [μm]	250	74	-	-
Higroscopicidad [%]	85	-	-	-
Viscosidad [cP]	-	-	4710	9130

Desarrollo del protocolo de seguridad para la elaboración de las probetas de propelente sólido.

Se realizó un trabajo de vigilancia tecnológica sobre los diferentes tipos de propelentes usados en los sistemas de propulsión sólida dentro de la cohería experimental con el fin de establecer y aplicar un protocolo de seguridad detallado para la elaboración y posterior ignición de las probetas utilizadas durante la experimentación para la determinación de la tasa de combustión.

Dicho protocolo tiene el objetivo de garantizar la seguridad en el trabajo, dado que los propelentes sólidos pueden presentar riesgos de explosión o ignición, si no se siguen estrictos procedimientos de seguridad y de

manejo de sustancias químicas. La Fig 1.a. muestra el esquema de una probeta de propelente sólido compuesto durante la fase de ignición de esta [16]. Por su parte, la Fig 1.b. corresponde a una vista original de una de las probetas realizadas para la fase experimental.

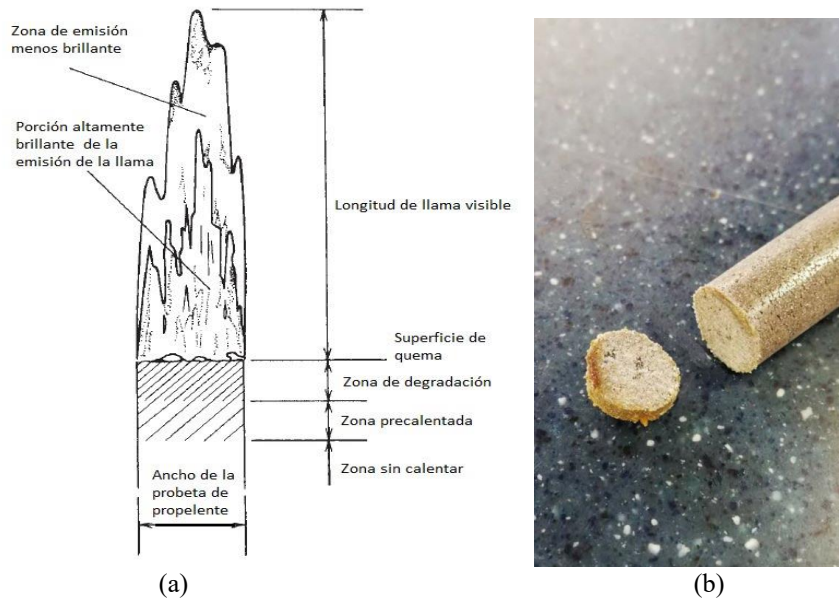


Fig 1. Esquema de una probeta de propelente sólido compuesto durante su ignición y probeta implementada durante la fase experimental

Se llevaron a cabo dos etapas experimentales: la primera, un diseño factorial y la segunda, un diseño de mezclas. Si bien se pudo realizar un único diseño de mezclas más robusto, esto suponía más de 24 puntos de experimentación. Por lo cual se tomó la decisión de dividir el diseño en dos etapas experimentales, para reducir el número de ensayos y, con los recursos adquiridos, poder realizar dos repeticiones en cada diseño.

Los diseños factoriales son ampliamente utilizados en experimentos en los que intervienen varios factores para estudiar el efecto conjunto de estos sobre una variable de interés. Por su parte, los diseños de mezclas son utilizados comúnmente en experimentos en los que se tiene presencia de varios componentes para estudiar el efecto que tienen las composiciones de cada uno de ellos en la variable de respuesta.

Evaluación del efecto del tamaño de partícula y tipo de aglutinante en la tasa de combustión del propelente

Se realizó un diseño factorial con el fin de estudiar el efecto del tamaño de partícula del oxidante, NA, en la tasa de combustión del propelente y en segunda instancia, evaluar también qué tipo de agente aglutinante, HTPB tipo I o tipo III, incrementó dicha variable de respuesta. Los factores evaluados fueron el tamaño de partícula del oxidante NA y el tipo de aglutinante en tres y dos niveles respectivamente. El primer factor en 250 μm , 125 μm y 63 μm correspondientes a mallas de tamices de abertura 60, 120 y 230 por pulgada cuadrada. Los dos niveles correspondientes al factor tipo de aglutinante fueron las mismas referencias de HTPB, tipo I y III.

En cuanto a los tamaños de partícula de los oxidantes, estos se clasifican en los siguientes rangos: el rango I (Grueso), correspondiente a un margen de 400 a 600 μm ; rango II (Medio), de 50 a 200 μm ; rango III (Fino), de 5 a 15 μm , y rango IV (Ultrafino), equivalente a un tamaño de grano inferior a 5 μm [3]. Vale la pena mencionar que los rangos III y IV se consideran altamente explosivos, es decir, propelentes que pueden experimentar una transición de la deflagración a la detonación mucho más rápida [17]. Por lo tanto, los tamaños de partícula del oxidante evaluados en el proyecto se encuentran dentro del rango II debido a que, en este se puede obtener la mayor área superficial de partícula sin representar riesgos de manipulación. La Tabla II muestra de manera más detallada el esquema estructural del diseño factorial, donde se observan los factores, los niveles y los componentes utilizados.

TABLA II
ESQUEMA DEL DISEÑO FACTORIAL REALIZADO.

Diseño Factorial		
Factores	Tamaño de partícula NA	Tipo de aglutinante
Niveles	63 μm	HTPB tipo I HTPB tipo III
	125 μm	
	250 μm	
Variable de respuesta	Tasa de combustión (r) – (mm/s)	

Este diseño factorial, generado en el software estadístico R (anexo 2), cuenta con 6 puntos de experimentación que corresponden al total de los niveles de los dos factores. Se realizaron dos repeticiones, para un total de 12 ensayos (probetas). Con relación a lo anterior, la variable de respuesta fue la tasa de combustión, la cual fue calculada como el cociente entre la longitud de la probeta y el tiempo que tardó la reacción de combustión, reportada en mm/s. Finalmente, utilizando dicho software, se realizó un análisis estadístico de la varianza ANOVA (Analysis Of Variance) para verificar el grado de incidencia de estos factores en la variable de respuesta. Se realizaron pruebas estadísticas de Tukey y LSD (Least Significance Difference) con las que se determinó el tamaño de partícula del oxidante y el tipo de HTPB con los que se obtuvo la mayor tasa de combustión.

Determinación de la composición del propelente por medio de diseño de mezclas

Considerando los resultados de la primera etapa experimental, en una segunda instancia, se realizó un diseño de mezclas de vértices extremos con dos repeticiones. Los factores evaluados en dicho diseño fueron las composiciones del oxidante NA, el combustible Mg y el aglutinante (el HTPB con el cual se obtuvo el mejor resultado en el diseño factorial previo). En la Tabla III se observan los límites de los factores en los cuales este se realizó.

TABLA III
RANGOS DE LOS FACTORES DEL DISEÑO DE MEZCLAS

Diseño de mezclas ternario		
Componente	Rango [%]	Referencias
Combustible	15- 30	[6, 13, 16–18]
Oxidante	60 – 80	
Aglutinante	10 – 20	

Por otra parte, la Fig 2 muestra el diagrama ternario obtenido utilizando el software estadístico R (Anexo 3), en el cual se pueden observar las 9 composiciones o puntos que fueron evaluados y caracterizados (18 probetas correspondientes a 2 repeticiones).

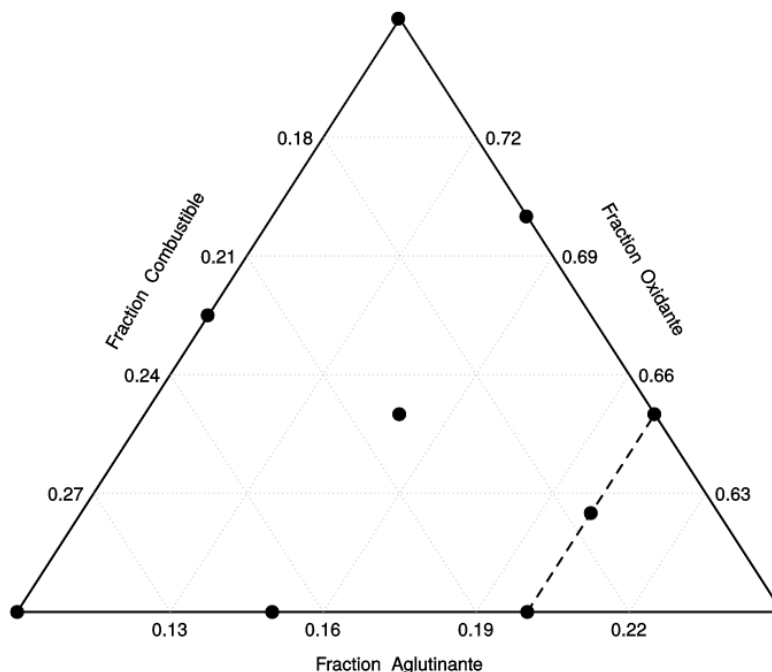


Fig 2. Diagrama del diseño de mezclas ternario NA/Mg/HTPB (Oxidante, Combustible y Aglutinante).

Para una mejor comprensión de la figura anterior, en la Tabla IV se muestra de manera detallada la cantidad de ensayos realizados correspondientes a una repetición y a las composiciones de NA/Mg/HTPB en cada uno.

TABLA IV
NÚMERO DE ENSAYOS CORRESPONDIENTES A LAS COMPOSICIONES DE CADA COMPONENTE DEL PROPELENTE (OXIDANTE, COMBUSTIBLE, AGLUTINANTE).

# Ensayo	Oxidante (NA)	Combustible (Mg)	Aglutinante (HTPB)
1	0.60	0.30	0.10
2	0.75	0.15	0.10
3	0.60	0.20	0.20
4	0.65	0.15	0.20
5	0.60	0.25	0.15
6	0.70	0.15	0.15
7	0.68	0.23	0.10
8	0.63	0.17	0.20
9	0.65	0.20	0.15

Los datos obtenidos fueron ajustados a un modelo de predicción, utilizando el software estadístico R. Cuatro modelos fueron considerados: lineal (Ecuación 1), cuadrático (Ecuación 2), cúbico (Ecuación 3) y cúbico especial (Ecuación 4) [18], [19]. En estas ecuaciones y es la tasa de combustión, β_0 es el intercepto y β_i son los coeficientes de los factores X_i que son los componentes del propelente.

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \epsilon \quad (1)$$

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \beta_{ij} x_i x_j + \epsilon \quad (2)$$

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \delta_{ij} x_i x_j (x_i - x_j) + \sum_{i=1}^{q-2} \sum_{j=i+1}^{q-1} \sum_{k=j+1}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \epsilon \quad (3)$$

$$y = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{q-1} \sum_{j=i+1}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^{q-2} \sum_{j=i+1}^{q-1} \sum_{k=j+1}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k + \epsilon \quad (4)$$

Debido a que se realizó una regresión lineal y se ajustaron datos a un modelo, fue necesario verificar los supuestos de la regresión. Para lo anterior, se calcularon los residuales; los cuales son una diferencia entre los valores observados y los valores predichos por el modelo [20]. Estos fueron estandarizados dividiéndolos entre una estimación de su desviación estándar para así eliminar datos atípicos con residuales estandarizados mayores a 2 y menores a -2.

Una vez eliminados los datos atípicos, se comprobaron los siguientes supuestos con los residuales: varianza constante, con la prueba de Breusch-Pagan; distribución normal, con la de Shapiro-Wilk e independencia con la de Durbin-Watson. Los modelos que no cumplieron con alguno de los supuestos anteriormente mencionados, se les aplicó la transformación de Box-Cox, que arroja un parámetro Lambda (λ), el cual le da la posibilidad a un modelo de cumplir con los supuestos de regresión lineal. En los modelos transformados, la variable de respuesta fue elevada a este valor λ . Sin embargo, cuando este fue 0, se calculó el logaritmo de la variable de respuesta con el fin de cumplir los supuestos.

Una vez los modelos fueron verificados se procedió a elegir uno con base en el ajuste de los modelos con el coeficiente de determinación ajustado (R_a^2) y con el criterio de información de Akaike (AIC) que compara el ajuste de un modelo con la complejidad de este.

Luego de que se obtuvo el modelo, se realizó un ANOVA para descartar factores o interacciones que no tuvieran significancia y posteriormente, se compararon nuevamente con el R_a^2 y el AIC. Al modelo final obtenido, le fue asociada una ecuación y se realizó una gráfica de contorno para ver el comportamiento de la tasa de combustión. Posteriormente, mediante una gráfica de efectos se observó si la presencia de los componentes en el propelente influye de manera negativa o positiva.

Para finalizar, se determinaron las composiciones con las cuales se obtuvo la mayor tasa de combustión para, en última instancia, validarlas con tres nuevas probetas con dichas composiciones; comparando la tasa de combustión real de estas con la esperada o teórica, según el modelo del diseño de mezclas seleccionado.

Resultados y análisis

De acuerdo con el objetivo planteado en el presente proyecto, a continuación, se muestran los resultados obtenidos para su desarrollo. Los primeros corresponden al protocolo de seguridad y caracterización del propelente y sus componentes. Luego, se muestran los resultados obtenidos del diseño factorial y finalmente se logra establecer la mayor composición obtenida en el diseño de mezclas y un modelo de predicción de la tasa de combustión.

Estandarización de un protocolo de seguridad para el desarrollo e ignición de probetas

Para la elaboración de las probetas en ambas etapas experimentales fue necesario reducir el tamaño de partícula del NA, ya que el tamaño inicial era de 250 μm . Esta reducción se llevó a cabo en un molino de bolas cerámicas para evitar su ignición. Se utilizaron 3 bolas de 23.6 mm de diámetro, 6 de 30.3 mm y 11 de 32.6 mm respectivamente. Si bien lo más común es llenar el cilindro con mínimo el 45% de su capacidad en volumen, en este caso no se contó con el número necesario de bolas para lograrlo; por lo que es recomendable que el molino tenga una capacidad de mínimo el 45% de volumen ocupado.

El tiempo de molienda fue de 7 minutos y luego de este se pasó a tamizar en las mallas de aberturas 35, 60, 120 y 230 por pulgada, dando por terminado un ciclo de reducción de tamaño de partícula. Para obtener los tamaños de 125 μm y 63 μm se realizaron 2 y 4 ciclos respectivamente. Es importante considerar que en cada ciclo realizado se obtuvo un 90% del material con el que este se inició debido a pérdidas durante el montaje, considerando que para este caso el primer ciclo inició con 100 g de material virgen. El tamaño de partícula del Mg permaneció constante durante todas las fases experimentales. En la Tabla I se observan los resultados obtenidos experimentalmente para las propiedades evaluadas. De estos datos se obtuvo que un 80% del Mg tiene un tamaño de 74 μm , el cual se empleó para la elaboración del propelente.

Las probetas para los ensayos se construyeron como cilindros de 10 mm de diámetro y un rango longitudinal que osciló entre 20 mm hasta 40 mm y fueron realizadas de la siguiente manera: en primer lugar, se pesaron los componentes de acuerdo con la composición de estos en el propelente y la cantidad de probetas que se necesitaban. Por su parte, el 100% del HTPB corresponde a 80% HTPB y 20 % MDI. Para obtener 3 probetas de 40 mm de longitud aproximadamente basta con realizar 20 g de propelente. Es importante considerar que las proporciones de MDI no fueron objeto de estudio en el presente proyecto, lo anterior debido a que el Isocianato es utilizado como agente curante en conjunto con el HTPB con el fin de acelerar el curado de las probetas.

Acto seguido, en un recipiente se agregó el HTPB y el MDI y se agitó la mezcla durante 60 segundos. Luego se añadió el Mg a una velocidad constante al mismo tiempo que se agitaba la mezcla. Se siguió agitando hasta lograr la dispersión completa del Mg en el aglutinante. A continuación, se añadió NA paulatinamente mientras se seguía agitando la mezcla. Por último, se siguió agitando hasta lograr una dispersión homogénea del NA en la misma. Cabe mencionar que el procedimiento fue realizado de forma empírica debido a la disponibilidad de equipos para la reducción de tamaño y el mezclado del propelente.

Una vez se obtuvo la mezcla de manera manual se dio forma a la probeta. Como guía se emplearon moldes cilíndricos con las dimensiones descritas anteriormente. A medida que se agregaba la mezcla al molde, con un tubo de vidrio se ejercía presión sobre la mezcla para evitar espacios de aire en el propelente, los cuales permiten que se incrusten moléculas de agua dentro de este, afectando su combustión. Luego se realizó un proceso de curado de las probetas, el cual fue llevado a cabo en hornos secadores a una temperatura promedio de 35°C durante 3 días, con el fin de retirar la humedad adquirida en el propelente durante su elaboración.

La combustión de las probetas se llevó a cabo en una zona delimitada al aire libre por cuestiones de seguridad. Con ayuda de un mechero se dio ignición a las probetas, las cuales fueron monitoreadas durante su combustión utilizando sensores ópticos, registrando el tiempo que tardó la reacción de combustión. La Fig 3 corresponde al montaje realizado para los ensayos experimentales.



Fig 3. Montaje para la ignición de las probetas de propelente sólido compuesto.

Evaluación del efecto del tamaño de partícula del oxidante y el tipo de aglutinante en la generación de la tasa de combustión en un propelente sólido compuesto

Para analizar los datos obtenidos de la tasa de combustión y determinar si los factores, tipo de HTPB y tamaño de partícula tenían alguna influencia sobre ella, ya sea de manera individual o interactuando entre ellos, se realizó un ANOVA para todos los datos obtenidos experimentalmente en el software estadístico R. En el Anexo 4 se muestran los resultados obtenidos para dicho análisis.

La tabla ANOVA descompone la variabilidad de la tasa de combustión en los efectos debido a varios factores. Los valores P indicaron estadísticamente la influencia de cada uno de los factores. En este caso, los dos primeros valores P obtenidos, 0.002 y 0.003, para los factores tamaño de partícula y tipo de HTPB, son inferiores a 0.05 (valor de significancia determinado para estos experimentos) y, por lo tanto, estos factores tienen un efecto estadísticamente significativo sobre la tasa de combustión (r).

Lo anterior no ocurre con la interacción entre ambos factores, la cual obtuvo un valor P igual a 0.709 y al ser superior a 0.05, se confirmó que la interacción no tiene un efecto significativo en la variable de respuesta y, por ende, ambos factores pueden analizarse por separado, indicando que cada uno de ellos afecta de forma individual la variable de respuesta al cambiar de un nivel a otro.

Para confirmar la validez de los resultados obtenidos en la tabla ANOVA, se verificaron los supuestos de normalidad, homocedasticidad e independencia de los residuales. Para el primer supuesto se realizó la prueba de Shapiro-Wilk con la cual se obtuvo un valor P igual a 0.623. En este caso, como $P > 0.05$ no se rechaza ni se acepta la hipótesis nula, es decir, con un 95% de confianza, los datos se distribuyen normalmente; verificando de esta manera el primer supuesto.

El segundo supuesto correspondiente a la igualdad de varianzas en los residuales se comprobó por medio de la prueba de Levene para cada factor, obteniendo valores P iguales a 0.508 y 0.788 para el tamaño de partícula y el tipo de HTPB respectivamente. En ambos casos $P > 0.05$ y por lo tanto no hay suficiente evidencia para aceptar la hipótesis nula de que las varianzas poblacionales son iguales; lo que confirma que con un 95% de confianza, la igualdad de varianzas de los residuales se distribuye de forma homocedástica.

Finalmente, para el tercer supuesto se aplicó la prueba de Durbin-Watson con el fin de detectar la presencia de autocorrelación en los errores de predicción del análisis de regresión realizado. De la prueba se obtuvo un valor P de 0.102. Así, al ser $P > 0.05$ se confirma que no hay una autocorrelación entre los errores, es decir, estos son independientes. Una vez validados los tres supuestos, se confirma que la ANOVA es válida para el diseño factorial evaluado.

Con el fin de establecer cuál nivel fue el mejor para cada factor, se realizó una comparación estadística de grupos homogéneos mediante las pruebas de Tukey y LSD para ambos factores, tamaño de partícula y tipo de HTPB. Los datos de tasa de combustión reportados en las Fig 4 y 6 corresponden al promedio de los datos obtenidos experimentalmente que fueron evaluados en cada nivel.

Por una parte, la Fig 4 muestra las pruebas realizadas para el factor *tamaño de partícula* en los niveles evaluados. Las letras iguales corresponden al mismo grupo estadístico. Los grupos *a* corresponden a los niveles que afectan con mayor significancia la variable de respuesta. En este caso particular, los tamaños 63 y 125 μm hacen parte del mismo grupo estadístico *a*; es decir que no hay una diferencia sustancial entre estos dos niveles.

Sin embargo, usar cualquiera de estos dos tamaños de partícula aumenta de manera significativa la tasa de combustión.

En este punto es importante considerar que a nivel industrial es más costoso obtener un tamaño de NA igual a 63 μm debido a que el tiempo de molienda del material debe ser mayor con respecto al tiempo de molienda requerido para obtener un tamaño de 125 μm .

Lo anterior se debe en gran parte a que al disminuir el tamaño del NA, aumenta el área superficial del oxidante favoreciendo la reacción de combustión. Adicionalmente, este tamaño de partícula permite que aumente la cohesión entre las moléculas del oxidante y el combustible, disminuyendo la porosidad del propelente tal y como se muestra en la figura 5.a, la cual es una vista transversal de una probeta que utilizó un tamaño de grano de NA de 63 μm . Por su parte, la figura 5.b permite observar la sección transversal de una probeta que utilizó un tamaño de grano de NA de 250 μm ; donde se puede apreciar que existe una mayor distancia entre una molécula y otra favoreciendo la porosidad, la cual es una propiedad indeseable en los propelentes sólidos compuestos, debido a que permite con mayor facilidad que moléculas de agua se incrusten entre una molécula y otra, lo cual hace que aumente el tiempo de curado e incluso que el propelente no logre curarse completamente y, por lo tanto, se obtengan menores tasas de combustión.

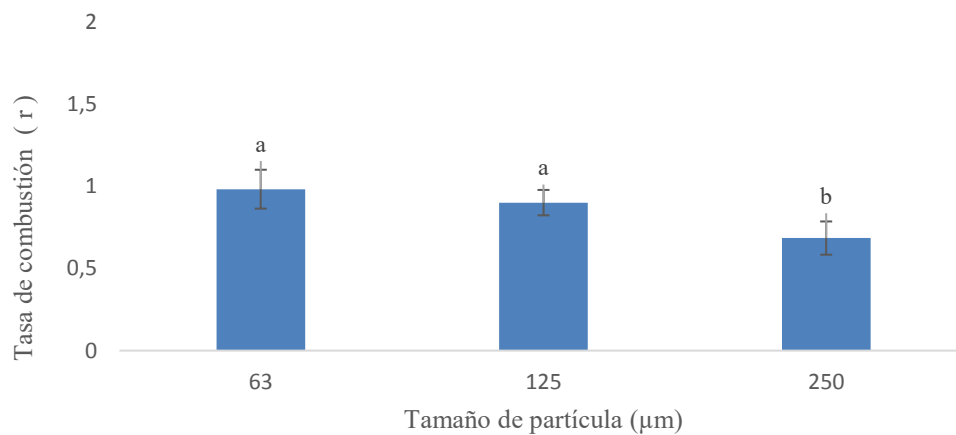


Fig 4. Comparación estadística de grupos homogéneos para el factor *Tamaño de partícula* del oxidante.

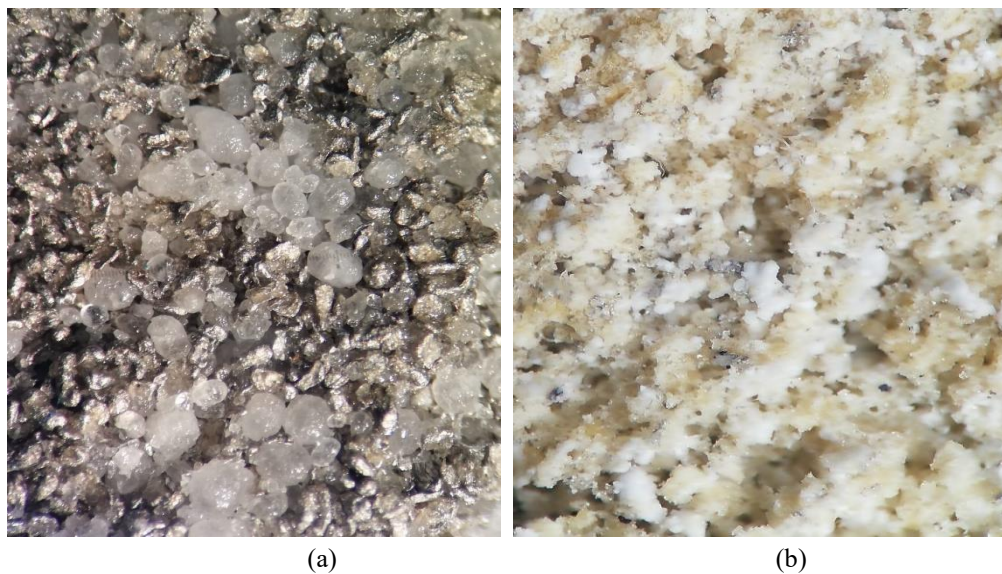


Fig 5. Vista transversal del área superficial (área de quemado) de un propelente sólido heterogéneo.

Por otra parte, la Fig 6 muestra que existen diferencias significativas entre un nivel y otro del factor *tipo de aglutinante*. El HTPB tipo III corresponde al grupo estadístico *a*, es decir, el aglutinante tipo III tiene un efecto positivo y más significativo en la tasa de combustión con respecto al HTPB tipo I.

Lo anterior se puede explicar en el sentido de que las microestructuras de HTPB tienen un efecto importante sobre las propiedades mecánicas del material compuesto curado; esto porque la viscosidad se ve afectada por la cantidad de grupos vinilo que contiene la matriz polimérica del aglutinante, ya que la presencia de este grupo actúa como un ancla y evita el deslizamiento molecular [21].

De acuerdo con lo anterior, el HTPB tipo III presenta mayor cantidad de grupos vinilo en su estructura, lo que se ve reflejado en su viscosidad con respecto al HTPB tipo I, y esto a su vez representa un mejor endurecimiento del propelente durante su curado y posterior almacenamiento, ya que puede producirse una posible reticulación entre los grupos vinilos y el doble enlace que esté cercano a éstos.

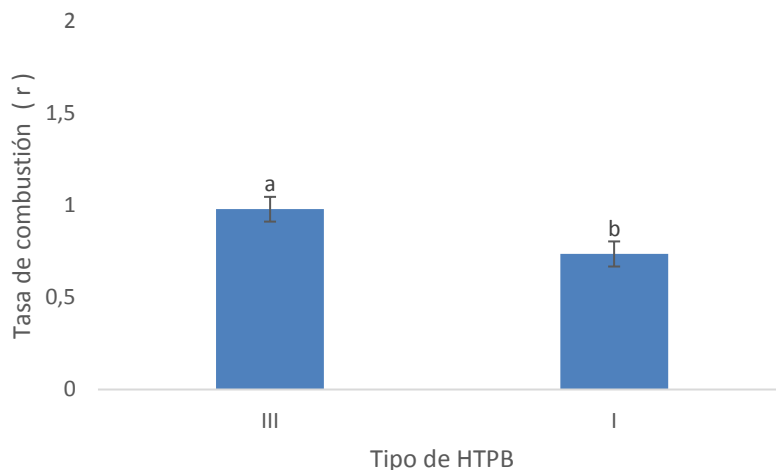


Fig 6. Comparación estadística de grupos homogéneos para el factor “Tipo de HTPB”.

A su vez, el Anexo 5 muestra los resultados obtenidos para los niveles de tamaño de partícula de NA evaluados con dos repeticiones. Al observar la tabla que allí se presenta, se logran confirmar los resultados obtenidos en el análisis estadístico previo: las mejores tasas de combustión en cada tipo de aglutinante se obtuvieron con un tamaño de partícula del oxidante de 63 μm (correspondiente al retenido de un tamiz malla 230) y al tomar las dos mayores tasas de combustión en cada tipo de HTPB, 0,964 mm/s para tipo I y 1,193 mm/s para tipo III, se evidencia que efectivamente la mayor tasa de combustión se obtuvo utilizando el aglutinante tipo III.

En investigaciones previas evaluaron el efecto del tamaño de partícula del oxidante en la tasa de combustión del propelente. Se utilizó nitrato de potasio y perclorato de amonio como oxidante, con ambos se obtuvo un incremento en la tasa de combustión a medida que se reducía el tamaño de partícula de estos [7], [22]. Lo anterior confirma la tendencia de un efecto positivo en la tasa de combustión al disminuir el tamaño de partícula del oxidante.

Evaluación del efecto de las composiciones de oxidante (NA), combustible (Mg) y aglutinante (HTPB) en la tasa de combustión de un propelente sólido compuesto

Aunque en la base teórica existen modelos que pueden predecir el comportamiento de propelentes sólidos, estos se refieren a los de tipo homogéneos o doble base [23], [24]. Los componentes de este tipo de propelente se enlazan en una misma molécula, lo que facilita la elaboración del modelo. El presente, al ser heterogéneo o compuesto, hace que teóricamente sea complejo modelarlo. Por lo tanto, fue necesario ajustar datos experimentales de nuestro propelente a un modelo empírico. Al igual que en el diseño factorial, la variable de respuesta del diseño de mezclas fue la tasa de combustión de las probetas, medida con sensores ópticos en el tiempo.

Sin embargo, es esencial eliminar datos de experimentación atípicos y verificar los supuestos principales de una regresión lineal, tal como en el diseño factorial (Anexo 6). Con base en las pruebas realizadas para verificar

los supuestos; se encontró que no hubo datos de experimentación atípicos, pues los residuales estandarizados no fueron mayores a dos. Los modelos cuadrático y cúbico especial cumplieron con los supuestos.

Por su parte, el modelo cúbico no cumplió con el supuesto de homocedasticidad; mientras que el lineal no cumplió con el de normalidad. A estos dos últimos modelos se les hizo una transformación de Box-Cox para así poder cumplir con los supuestos. El valor de Lambda para el modelo lineal fue de 0.4, por lo que se hizo una transformación logarítmica. Por otro lado, la Lambda para el modelo cúbico fue de 1.98 y se le hizo una transformación cuadrática. Después de la transformación, el modelo lineal cumplió con los tres supuestos; mientras que el modelo cúbico no pudo cumplir el supuesto de homocedasticidad, por lo que fue descartado.

Una vez realizada la validación de los modelos, se procedió a elegir uno de estos. El R_a^2 de los modelos fue de 0.9513, 0.997 y 0.9973 para el modelo lineal, cuadrático y cúbico especial respectivamente. El ajuste del modelo lineal es inferior al del cuadrático con una diferencia del 5%, sin embargo, el ajuste del modelo cuadrático varía respecto al modelo cúbico especial en un 0.03%. Finalmente, los resultados del AIC son de -30.75 para el modelo lineal, -35.62 para el cuadrático y -36.85 para el cúbico especial. Hay que tener en cuenta que entre más negativo sea el valor del criterio, la relación calidad/complejidad del modelo es mayor. El análisis con este criterio es similar que con el R_a^2 , el modelo cuadrático y cúbico especial se ajustan más a los datos de este proyecto en la misma medida. Por último, se opta por el modelo cuadrático, correspondiente a la Ecuación 2, debido a que es menos complejo que el modelo cúbico especial que corresponde a la Ecuación 4.

Sin embargo, cuando se profundiza en el modelo escogido con un ANOVA, se observa que solo los factores Mg y HTPB junto con la interacción HTPB*NA son significativos. Por esto, se comparó el modelo cuadrático y el modelo simplificado solo con las factores e interacciones significativas. El R_a^2 del modelo cuadrático simplificado fue 0.9814 y el AIC fue -37.73. Así pues, el modelo cuadrático simplificado es el escogido debido a que en ambas comparaciones fue superior y su ecuación es la siguiente (Ecuación 5):

$$r = -2.273 - 33.759 * X_{HTPB} + 15.403 * X_{Mg} + 57.234 * X_{HTPB} * X_{NA} \quad (5)$$

A continuación, la Fig 7 es una representación gráfica del modelo presentado. En esta se observa el comportamiento de la tasa de combustión dentro de la región trabajada durante la etapa de experimentación. La mayor tasa de combustión se obtuvo con la mínima composición evaluada de HTPB y NA, y con la máxima de Mg.

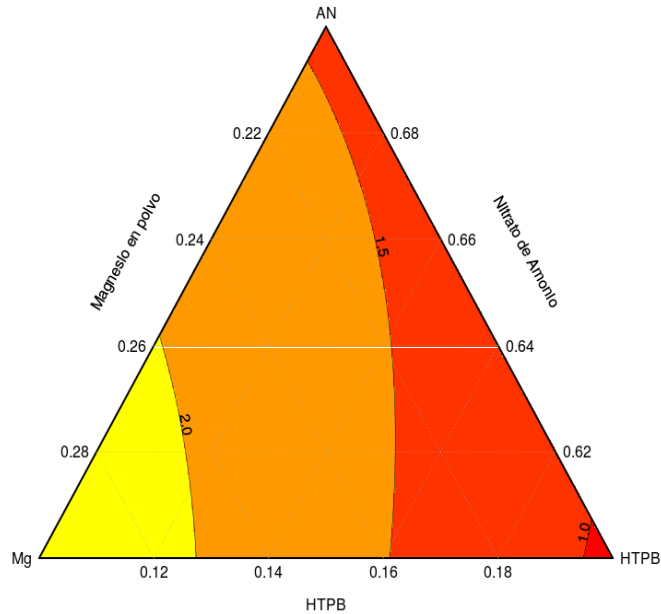


Fig 7. Gráfica de contorno de mezcla para la tasa de combustión [mm/s]

El efecto visto en el diagrama de contorno se puede ver de una manera más clara y específica en la Fig 8, donde se observa que la variable de respuesta (tasa de combustión) se ve afectada de manera positiva por la composición de Mg en el propelente.

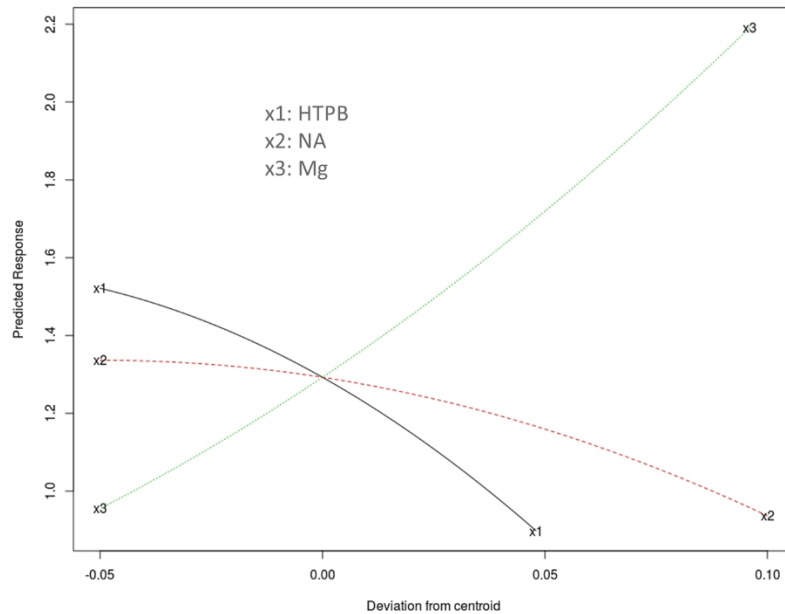


Fig 8. Gráfico de efectos del modelo en la dirección Piepel.

Para validar el modelo cuadrático simplificado, se realizaron tres probetas adicionales con la composición a la que se obtuvo mayor tasa de combustión. Esta composición corresponde a 10% aglutinante (HTPB tipo III), 60% oxidante (NA) y 30% combustible (Mg). El resultado obtenido utilizando la ecuación de predicción fue de 2,406 mm/s; los resultados experimentales para las tres probetas de validación realizadas fueron de 1.974, 2.287 y 2.239 mm/s.

Mediante la Ecuación 6 fue posible calcular el error absoluto entre la predicción calculada por el modelo y los resultados en la validación experimental obteniendo errores del 17.955%, 4.946% y 6.941 % respectivamente.

$$\%Ea = \left| \frac{r_{teórica} - r_{exp}}{r_{teórica}} \right| \quad (6)$$

La caracterización de un propelente usualmente se realiza bajo diferentes presiones y se suelen analizar las más altas, entre 1000 psi y 1500 psi, puesto que con estas se logra simular de manera más adecuada la cámara de combustión de un cohete [12], [13], [25], [26]. Sin embargo, el alcance del proyecto se limitó a una caracterización a presión atmosférica local (Medellín @ 12.35 psi). Propelentes en la literatura basados en NA presentan una tasa de combustión entre 0.2 mm/s y 1.2 mm/s a 14,7 psia. [15], [25], [27], [28]. Propelentes basados en PA tienen una tasa de combustión entre 2 mm/s y 4 mm/s bajo la misma presión evaluada (14,7 psia) [26], [29].

El propelente de este proyecto alcanzó una tasa de combustión máxima en la primera etapa experimental de 1.190 mm/s, la cual aumentó notablemente en la segunda etapa gracias al diseño de mezclas, alcanzando una tasa de combustión de 2.460 mm/s, como se puede observar en el Anexo 5. El propelente de este proyecto supera la tasa de combustión de otros propelentes basados en NA y es competente con propelentes basados en AP.

En síntesis, el propelente sólido compuesto desarrollado en este proyecto presentó mayores tasas de combustión con respecto a los propelentes realizados en investigaciones previas, lo cual permitió obtener un combustible

más asequible y con mejores propiedades fisicoquímicas, que pueden ser aprovechadas en la cohería de mediano y largo alcance a nivel local y de uso general dentro de la cohería experimental.

Conclusiones

En definitiva, se logró establecer y estandarizar un protocolo de seguridad para la elaboración de las probetas y su posterior ignición, con el cual se reduce el riesgo de una posible combustión espontánea durante la fabricación de los propelentes; estableciendo cantidades, procedimientos y tiempos de mezclado, como también temperatura y tiempo de curado.

Se halló la tasa de combustión de un propelente sólido compuesto basado en NA, utilizando HTPB como agente aglutinante y Mg en polvo como combustible. Se determinó que, en el caso del tamaño de partícula del componente oxidante, una reducción de este afecta de manera significativa la tasa de combustión del propelente sólido compuesto, lo cual produce un aumento en la misma. Con respecto al aglutinante, se concluye que el HTPB tipo III mejora la tasa de combustión respecto al tipo I con diferencias estadísticamente significativas.

Se determinó que con una composición igual al 10% de agente aglutinante (HTPB tipo III), 30% de combustible (Mg) y 60% de oxidante (NA) se obtiene la mayor tasa de combustión en la región de estudio y bajo las condiciones evaluadas. Con ayuda de los datos obtenidos en las pruebas realizadas en condiciones estándar y un análisis estadístico de los resultados se logró hallar una ecuación que describe el comportamiento de la tasa de combustión de un propelente sólido compuesto (Ecuación 5), en función de las composiciones de cada uno de los componentes evaluados. Finalmente, la validación realizada al modelo cuadrático simple escogido permite concluir que es posible predecir la tasa de combustión de un propelente sólido compuesto bajo las condiciones evaluadas, obteniendo errores de predicción inferiores al 9.947 % con un error típico de ± 3.748 %.

Tabla de Anexos o Apéndices

TABLA V
Documentos adicionales incluidos con el proyecto de grado.

Nombr e	Desarrollo (propio/terceros)	Tipo de Archivo	Enlace google drive (https://goo.gl/)
Anexos	Propio y terceros	Carpeta compartida	https://drive.google.com/drive/folders/1MOm1R2h7-gtGluFhQ3TZoOZwdotqxNTb?usp=sharing

Referencias

- [1] V. Fernandes, F. G. Lobo, V. F. Nascimento, y V. Mota, “Analysis of the Combustion , Burn Rate , and Grain Structure of Ammonium Nitrate and Badge Based Propellant”, vol. 2, núm. 3, pp. 21–26, 2017.
- [2] M. Kohga, T. Naya, y K. Okamoto, “Burning characteristics of ammonium-nitrate-based composite propellants with a hydroxyl-terminated polybutadiene/polytetrahydrofuran blend binder”, *Int. J. Aerosp. Eng.*, vol. 2012, pp. 1–10, 2012.
- [3] Agencia Boliviana Espacial, “La Agencia Boliviana Espacial recibe premio a la excelencia en

- comunicaciones vía satélite - Agencia Boliviana Espacial”, *Agencia Boliviana espacial*, 2016. [En línea]. Disponible en: <https://www.abe.bo/la-agencia-boliviana-espacial-recibe-premio-la-excelencia-comunicaciones-via-satelite/>. [Consultado: 10-ene-2019].
- [4] S. Hernandez, “Hispanoamérica se lanza al espacio”, 2017. [En línea]. Disponible en: <https://www.aboutspanol.com/las-agencias-espaciales-latinas-3294572>. [Consultado: 15-ene-2019].
- [5] A. E. Pirateque Bolívar, Marco A, Sabogal, “Más que un sueño, una realidad: Historia preliminar de la cohetaría en Colombia”, *Asoc. Astronáutica Colomb. Astcol*, pp. 1–28, 2011.
- [6] J. A. Urrego P. y F. A. Rojas M., “Misiones De Cohetería Experimental Con Propelente Sólido: Misión Séneca, Cohete Ainkaa 1 / Experimental Rocketry Missions: the Seneca Mission, Ainkaa 1 Rocket”, *Cienc. e Ing. Neogranadina VO - 20*, vol. 20, núm. 2, p. 53, 2010.
- [7] D. A. Graciano Pérez, “Caracterización de la combustión y balística interna de propelentes sólidos heterogéneos basados en resina epóxica y nitrato de potasio para aplicaciones en motores cohete”, Universidad de Antioquia, 2016.
- [8] A. Davenas, *Solid Rocket Propulsion Technology*. Pergamon, 1992.
- [9] S. Chaturvedi y P. N. Dave, “Review on Thermal Decomposition of Ammonium Nitrate”, *J. Energ. Mater.*, vol. 31, núm. 1, pp. 1–26, 2013.
- [10] G. Lengellé, J. Duterque, y J. F. Trubert, “Combustion of Solid Propellants”, *Nato-Rto*, vol. 16, núm. May, pp. 1–62, 2002.
- [11] S. Ganesan y B. Sridhar, “Thermal Decomposition Characteristics of Ammonium Nitrate-Based Energetic Materials.”, *Int. J. Mech. Mechatronics ...*, núm. 04, pp. 110–115, 2014.
- [12] S. Chaturvedi y P. N. Dave, “Solid propellants: AP/HTPB composite propellants”, *Arab. J. Chem.*, 2015.
- [13] M. Q. Brewster, T. A. Sheridan, y A. Ishihara, “Ammonium nitrate-magnesium propellant combustion and heat transfer mechanisms”, *J. Propul. Power*, vol. 8, núm. 4, pp. 760–769, 1992.
- [14] N. Ogden, K. Gary, y L. Ronald, “United States Patent (19)”, 1991.
- [15] R. Nakka, “Experiments with Ammonium Nitrate / Aluminum based propellant Formulations”, 2008. [En línea]. Disponible en: <http://www.nakka-rocketry.net/anexp.html>. [Consultado: 10-dic-2018].
- [16] G. Sutton y O. Biblarz, *Rocket Propulsion Elements 9th Edition*. 2016.
- [17] J. H. Wickman, *How to make amateur rockets*, 2a ed. CP Technologies, 2006.
- [18] H. Scheffe, “Experiments with Mixtures”, *J. R. Stat. Soc. Ser. B*, pp. 344–360, 1958.
- [19] J. A. Cornell, *Experiments with Mixtures: Designs, Models, and the Analysis of Mixture Data*. 2002.
- [20] H. Gutiérrez Pulido y R. De la Vara Salazar, *Análisis y diseño de experimentos*. 2008.
- [21] A. Dey, A. K. Sikder, y J. Athar, “Micro-structural Effect on Hydroxy Terminated Poly Butadiene (HTPB) Prepolymer and HTPB Based Composite Propellant”, *J. Mol. Nanotechnol. Nanomedicine*, 2017.
- [22] V. S. Bozic y M. V. Milos, “Effects of oxidizer particle size on propellants based on modified polyvinyl chloride”, *J. Propuls. Power*, 2001.
- [23] N. Kubota, *Propellants and Explosives: Thermochemical Aspects of Combustion: Second Edition*. 2007.

- [24] T. Kamsuwan y B. Jongsomjit, "A Comparative Study of Different Al-Based Solid Acid Catalysts for Catalytic Dehydration of Ethanol", vol. 20, núm. 3, pp. 63–75.
- [25] T. Naya y M. Kohga, "Burning characteristics of ammonium nitrate-based composite propellants supplemented with Fe₂O₃", *Propellants, Explos. Pyrotech.*, vol. 38, núm. 4, pp. 547–554, 2013.
- [26] R. Carro, "High Pressure Testing of Composite Solid Rocket Propellant", University of Central Florida, 2007.
- [27] M. Boiocchi, L. Merotto, L. Galfetti, G. Colombo, y L. T. De Luca, "Effects of metal oxides on the burning rate of ammonium nitrate based solid rocket propellants", en *XX AIDAA Congress*, 2009.
- [28] M. Pandey, S. Jha, R. Kumar, S. Mishra, y R. R. Jha, "The pressure effect study on the burning rate of ammonium nitrate-HTPB-based propellant with the influence catalysts", en *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012.
- [29] B. T. Chorpening, G. M. Knott, y M. Q. Brewster, "Flame structure and burning rate of ammonium perchlorate/hydroxyl-terminated polybutadiene propellant sandwiches", *Proc. Combust. Inst.*, 2000.