

Nitrocelulosa en explosivos: propiedades y caracterización química

Rubén Rasines Ladero, María López López, Mercedes Torre Roldán, Carmen García Ruiz

Resumen: La nitrocelulosa, descubierta por Schönbein en 1846, tiene diferentes aplicaciones dependiendo principalmente de su proceso de fabricación y de su grado de nitración. Es la nitrocelulosa con un elevado grado de nitración (> 12 %) la que se utiliza en pólvoras sin humo y dinamitas. Hasta la fecha, son pocos los estudios de caracterización y determinación analítica de nitrocelulosa en explosivos. En estos trabajos se han empleado técnicas espectrométricas, de separación y análisis térmico, principalmente. Sin embargo, la enorme heterogeneidad química y estructural de la nitrocelulosa hace que su análisis suponga en la actualidad un reto a alcanzar.

Palabras clave: Nitrocelulosa, explosivos, caracterización, determinación analítica.

Abstract: Nitrocellulose, discovered by Schönbein in 1846, has different applications depending mainly on its manufacturing process and its degree of nitration. The nitrocellulose with a high degree of nitration (> 12 %) is used in smokeless powder and dynamites. To date, few studies on characterization and analytical determination of nitrocellulose in explosives have been performed. With this objective, spectrometric and separation techniques, as well as thermal analysis, are very often employed. Nevertheless, the enormous chemical and structural heterogeneity of the nitrocellulose makes its analysis a current challenging task.

Keywords: Nitrocellulose, explosives, characterization, analytical determination.

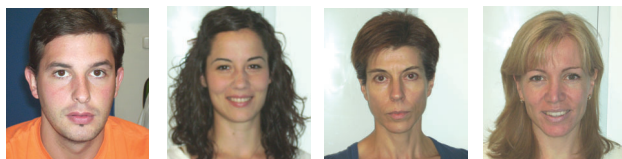
Introducción

Antecedentes históricos

La primera síntesis de la nitrocelulosa la realizó Henri Braconnot en 1832 y consistió en tratar la celulosa con ácido nítrico concentrado, dando lugar a un producto inestable y altamente inflamable, conocido como xiloidina, que fue el precursor de la nitrocelulosa.^[1] Sin embargo, el descubrimiento de la nitrocelulosa se atribuye a Christian Friedrich Schönbein quien, en 1846, sintetizó una nitrocelulosa más estable añadiendo a la celulosa una mezcla de ácido nítrico y sulfúrico. De hecho, en la actualidad la nitrocelulosa se fabrica utilizando variaciones de éste método.^[2,3,4]

Otros hitos, históricamente hablando, con respecto a la nitrocelulosa son los que a continuación se presentan:

- 1838: T.-J. Pelouze, mentor de A. Nobel, preparó nitrocelulosa saturando un papel con ácido nítrico.^[5]
- 1855: G. Audemars obtuvo un filamento de nitrocelulosa a partir de una disolución de éter/alcohol.^[6]
- 1868: J.W. Hyatt produjo el primer plástico artificial, combinando nitrocelulosa con alcanfor a elevada presión y temperatura.^[6]
- 1875: A. Nobel, diseñó y desarrolló las dinamitas y los primeros propulsores sólidos de doble base.^[7]
- 1883: J. Swan patentó un proceso para obtener filamentos de nitrocelulosa.^[6]
- 1884: P. Vieille fabricó la primera pólvora sin humo, disolviendo nitrocelulosa en una mezcla de alcohol y éter.^[8]



R. Rasines M. López-López M. Torre C. García-Ruiz

Laboratorio Químico del Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Policiales (IUICP). Universidad de Alcalá. Ctra. Madrid-Barcelona, Km. 33.600. 28871 Alcalá de Henares (Madrid).

C-e: carmen.gruiz@uah.es

Recibido: 27/04/2009. Aceptado: 05/08/2009.

Propiedades químico-físicas de la nitrocelulosa

Químicamente hablando, la nitrocelulosa o "algodón pólvora" es un ester nitrado de la celulosa, que se une formando un polímero a través de enlaces β -1,4 de las unidades de anhidroglucosa.^[2,3] Su estructura química se muestra en la Figura 1 y se representa químicamente a través de la fórmula $[C_{24}H_{28}O_8(ONO_2)_{12}]_n$. Una molécula de celulosa se estima que contiene entre 100 y 200 unidades de anhidroglucosa.^[6] La nitrocelulosa (Figura 2) es un sólido parecido al algodón o un líquido gelatinoso ligeramente amarillo o incoloro.

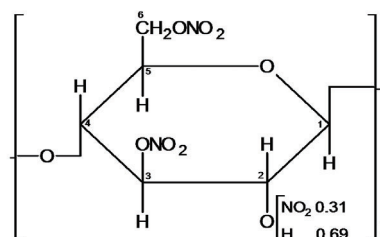


Figura 1. Estructura química de una nitrocelulosa con un grado de sustitución de 2,3 y un contenido en nitrógeno del 12% (adaptada de la referencia [3]).



Figura 2. Aspecto físico de la nitrocelulosa.

La mayor parte de la nitrocelulosa de interés comercial posee una masa molar comprendida entre 20 y 250 kDa.^[9-11] El número de grupos nitro por anillo (grado de sustitución, D.S.) varía entre 1 y 3 y se corresponde con el contenido de nitrógeno, expresado en porcentaje, mostrado en la Tabla 1. De los carbonos reactivos que posee la macromolécula de nitrocelulosa, que son aquellos a los que se pueden unir gru-

pos nitro (véase la Figura 1 para identificarlos), es el C6 el de mayor reactividad.^[11,12]

Tabla 1. Relación entre el grado de sustitución y el contenido de nitrógeno, en porcentaje, de diferentes tipos de nitrocelulosa.^[a]

Tipo de nitrocelulosa	Grado de sustitución (D.S.)	Contenido de nitrógeno (%)
Nitrocelulosa mononitrada	1	6,76
Nitrocelulosa dinitrada	2	11,11
Nitrocelulosa trinitrada	3	14,15

^[a] Adaptada de la referencia [6].

El grado de sustitución de la nitrocelulosa define algunas propiedades de esta molécula como, por ejemplo, su solubilidad. Así, la nitrocelulosa con un grado de sustitución bajo es soluble en alcoholes, mientras que la nitrocelulosa con mayor contenido en nitrógeno es prácticamente insoluble en este tipo de disolventes. Por otra parte, es también relevante indicar cómo el grado de nitración afecta a las aplicaciones de esta macromolécula. Así, el nitrato de celulosa con un porcentaje de nitrógeno del 11 % se emplea habitualmente como termoplástico para la fabricación de cristales de seguridad, barnices, pieles, etc. Sin embargo, es necesario un contenido elevado en nitrógeno, superior al 12 %, para que pueda utilizarse como explosivo.^[9,13-15]

Otra importante característica de la nitrocelulosa es su inestabilidad. Esta macromolécula puede descomponerse térmicamente, por su exposición a la luz (descomposición fotoquímica), por medio de ciertos reactivos químicos (degradación química), o por acción del agua (descomposición hidrolítica).^[3]

La Tabla 2 muestra de forma resumida las principales propiedades químico-físicas de la nitrocelulosa.

Métodos de preparación de la nitrocelulosa

Existen diferentes métodos de preparación de la nitrocelulosa o de nitración de la celulosa. El primero de ellos consiste en añadir a la celulosa ácido nítrico concentrado al 85 %, logrando alcanzar grados de nitración de hasta el 8 %. Sin embargo, con este método no se obtiene un producto homogéneo. Con el empleo de ácido nítrico al 98 %, se pueden alcanzar grados de nitración de hasta el 13,8 %. Con ácido nítrico en estado de vapor, se mejora sensiblemente la posibilidad de estabilizar la molécula y se evita su gelatinización, consiguiéndose un producto más homogéneo.^[2,11]

La utilización de mezclas de ácido nítrico y ácido sulfúrico en proporciones comprendidas entre 1:1 y 1:3 permite obtener una molécula de nitrocelulosa mucho más estable. El principal inconveniente de este método es que, además de formarse ésteres nitrados, se forman ésteres sulfúricos de celulosa.^[2]

La nitración de la celulosa con ácido nítrico y ácido fosfórico hace posible alcanzar nitraciones de hasta el 13,7 %, siendo la proporción óptima de estos ácidos de 3:1 a 1:1. El problema de utilizar ácido fosfórico es que puede reaccionar con hierro o acero, corroyéndolo.^[2]

Con el fin de alcanzar nitraciones por encima del 14 % es aconsejable utilizar mezclas de ácido nítrico y ácido acético. Sin embargo, esta mezcla nitrante posibilita la formación de nitrato de acetilo, que tiene carácter explosivo a elevadas temperaturas.^[2,11]

Tabla 2. Resumen de las propiedades químico-físicas más relevantes de la nitrocelulosa^[a].

Propiedades generales	
Color	blanco-acuoso
Índice de refracción	1,51
Transmisión de luz, límite inferior en nm	313
Permeabilidad al vapor de agua a 21°C, g/cm ² /cm/h x 10 ⁻⁶	2,8
Efecto de la luz solar en la decoloración	Moderado
Efecto del envejecimiento	Ligero
Propiedades eléctricas	
Constante dieléctrica a 25-30°C, 60 ciclos	7-7,5
Propiedades mecánicas	
Resistencia a la tensión a 23°C, 50% rh, lb/in ²	9 000-16 000
Elongación a 23°C y 50% rh, %	13-14
Dureza Sward, % de vidrio	90
Temperatura de reblandecimiento (Parr), °C	155-220
Características de solubilidad y compatibilidad	
Principales tipos de disolventes	ésteres, cetonas, mezclas ester-alcohol
Tipos compatibles de resinas	casi todas
Tipos compatibles de plastificantes	casi todos, incluyendo muchos aceites vegetales
Tipos compatibles de ceras y alquitranes	ninguno
Derivados de celulosa compatibles	etilcelulosa, acetato de celulosa, etilhidroxietilcelulosa
Resistencia a diversas sustancias	
Agua fría	excelente
Agua caliente	excelente
Ácidos débiles	suficiente
Ácidos fuertes	escasa
Bases débiles	escasa
Bases fuertes	escasa
Alcoholes	parcialmente soluble
Cetonas	soluble
Ésteres	soluble
Hidrocarburos aromáticos	buena
Hidrocarburos alifáticos	excelente
Aceites minerales	excelente
Aceites animales	buena
Aceites vegetales	de suficiente a buena

^[a] Adaptada de la referencia [6].

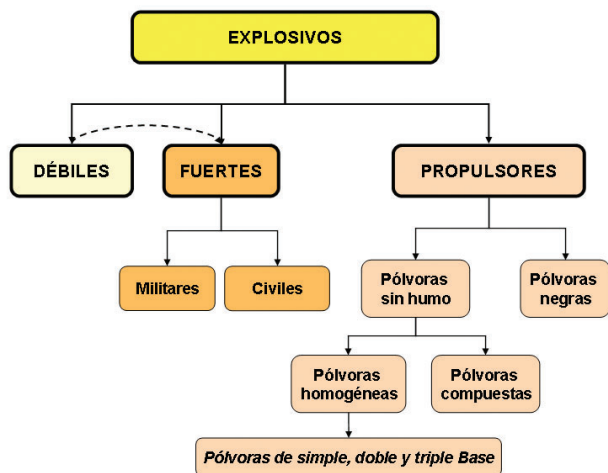
También se ha llevado a cabo la nitración de la celulosa con una mezcla de ácido nítrico y disolventes orgánicos. Este método, que se utilizó por primera vez en 1930, permitió

obtener un alto grado de nitración utilizando como disolventes orgánicos tetracloruro de carbono, nitrometano o cloroformo. Al aumentar la proporción de nítrico en presencia de cloruro de metileno puede obtenerse una nitrocelulosa con un contenido en nitrógeno del 13,4 %.^[2,16]

Una vez nitrada la celulosa, es necesaria la estabilización de dicho producto. Para ello, se eliminan los restos de ácido utilizados en su síntesis mediante lavados que se realizan con grandes cantidades de agua, a un pH neutro.^[3] Una vez limpia, la nitrocelulosa se parte para obtener fibras más cortas y se lleva a ebullición con carbonato de sodio, que elimina completamente los restos ácidos y baja la viscosidad. Así, se obtiene un producto homogéneo suspendido en agua (20–30% de agua para su transporte y/o conservación). Para utilizar la nitrocelulosa se elimina el agua por decantación.^[4]

La nitrocelulosa como componente de explosivos

Un explosivo puede definirse como un material que, bajo la influencia de una presión mecánica o térmica, se descompone rápida y espontáneamente, formando grandes cantidades de gas y desprendiendo calor. En el Esquema 1, se muestra una clasificación de los explosivos adaptada de los libros de M.E. Johll,^[17] A.R.W. Jackson y col.^[18] y S. Bell.^[19] De acuerdo con estas fuentes bibliográficas, los explosivos se pueden clasificar en tres tipos: débiles, fuertes y propulsores.



Esquema 1. Clasificación de los explosivos (adaptado de las referencias [17–19]).

Los explosivos débiles son compuestos que deben confinarse dentro de un contenedor para producir una explosión, que puede desencadenarse por una llama que enciende el compuesto explosivo. La reacción de combustión se produce en milisegundos y, como consecuencia de la misma, se origina un gran volumen de productos gaseosos. La velocidad de descomposición se denomina "velocidad de deflagración".^[17,19]

Los explosivos fuertes, por el contrario, son compuestos que producen un efecto violento, devastador, sin que tengan que estar confinados como los explosivos débiles. La detonación se inicia por calor o por ondas de choque, a menudo provocadas por explosivos débiles. La explosión ocurre en microsegundos y produce un enorme cambio en la presión, que rompe cualquier material cercano al explosivo. La velocidad de descomposición se denomina "velocidad de detonación". Estos explosivos deben ser relativamente estables para asegurar su manipulación. Sin embargo, si el material explo-

sivo es demasiado estable el inicio de la reacción será difícil. Por ello, es habitual usar varios tipos de explosivos con diferentes grados de estabilidad. Este tipo de explosivos tiene principalmente usos civiles y militares, aunque lamentablemente también se utilicen en atentados terroristas.^[17,19] Un ejemplo son las dinamitas (Figura 3a), un tipo de explosivos comerciales de cuya composición forma parte la nitrocelulosa.

Por otro lado, los propulsores se emplean principalmente para acelerar proyectiles a elevada velocidad, siendo el volumen de gas producido la variable clave. Éstos, pueden clasificarse en dos tipos: pólvoras negras y pólvoras sin humo.^[19]

Las pólvoras negras están constituidas por mezclas de sustancias de carácter inorgánico, como azufre, carbón y nitrato de potasio, en proporciones variables.

Las pólvoras sin humo se pueden clasificar, a su vez, en pólvoras homogéneas (Figura 3b) y pólvoras compuestas.

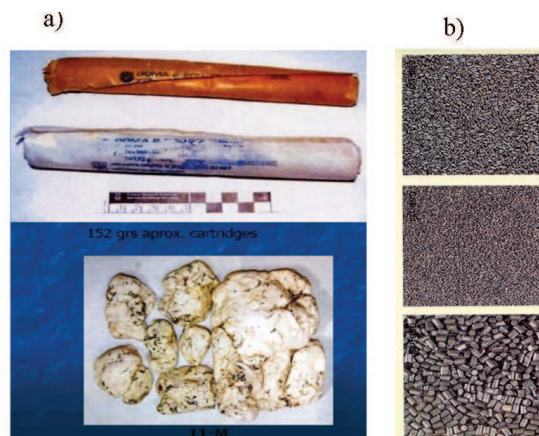


Figura 3. a) Dinamitas comerciales (Goma 2 ECO); b) Pólvoras homogéneas, coloidales o de base nitrocelulósica (de simple base).

Las pólvoras homogéneas, coloidales o de base nitrocelulósica, se diferencian en pólvoras de simple base, de doble base y de triple base. Las pólvoras de simple base son pólvoras cuyo componente explosivo principal es la nitrocelulosa. Las pólvoras de doble base son pólvoras compuestas por dos sustancias explosivas, una de ellas es la nitrocelulosa, y la otra puede ser nitroglicerina o nitrotolueno. Las pólvoras de triple base son pólvoras compuestas por tres sustancias explosivas: nitrocelulosa, nitroglicerina y nitroguanidina. Finalmente, las pólvoras compuestas o compositas son pólvoras sin humo, constituidas por una matriz de tipo plástico y un oxidante inorgánico, pero que no contienen nitrocelulosa en su composición.

Por lo tanto, de los diferentes explosivos mencionados, la nitrocelulosa forma parte de algunos de ellos, como es el caso de las dinamitas y las pólvoras homogéneas, coloidales o de base nitrocelulósica. Así pues, su detección permitiría acotar el tipo de explosivo utilizado, lo cual tiene un gran interés en química forense.

Caracterización y determinación de nitrocelulosa

Es importante destacar que, mientras que se pueden encontrar en la bibliografía numerosas publicaciones sobre el análisis de otros componentes de los explosivos (nitroglicerina, trinitrotolueno, pentrita, etc.), son escasos los trabajos científicos realizados sobre la caracterización y determinación de nitro-

celulosa en explosivos. Esto puede deberse a varios factores: (i) la gran complejidad química y estructural de esta macromolécula, (ii) su elevada masa molar, (iii) la falta de estándares comerciales de nitrocelulosa de grado de nitración comparable y (iv) la complejidad inherente del explosivo, que además de nitrocelulosa puede contener aditivos y otros componentes explosivos de naturaleza muy diferente.

Desde un punto de vista forense, la determinación de nitrocelulosa en explosivos presenta un gran interés. Por una parte, permitiría tener información sobre qué tipo de explosivo se utiliza, ya que la nitrocelulosa forma parte de las dinamitas y pólvoras homogéneas. Además, facilitaría la labor de identificación única de los explosivos, en cumplimiento con el "sistema de identificación y trazabilidad de explosivos con fines civiles" que ha propuesto en 2008 la Unión Europea.^[20] Sin embargo, esta normativa no se ha aplicado a explosivos antiguos.

El estudio de determinación y caracterización química de la nitrocelulosa también interesa desde un punto de vista medioambiental porque se ha comprobado que la fabricación de explosivos con base nitrocelulósica, su uso y eliminación, lleva asociado un serio problema de contaminación, especialmente, de suelos y aguas.^[21,22]

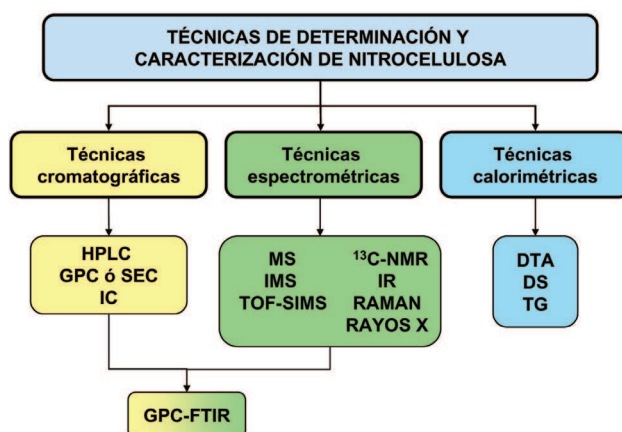
Por los motivos expuestos, en este trabajo se remarcan los principales estudios que aparecen en la bibliografía sobre caracterización y determinación de nitrocelulosa como componente de explosivos. Estos trabajos se han agrupado según los distintos tipos de técnicas analíticas empleadas (Esquema 2) y que son: técnicas cromatográficas, espectrométricas y calorimétricas.

Técnicas cromatográficas

Dentro de las técnicas cromatográficas aparecen varias técnicas muy útiles para los estudios de caracterización y determinación de la nitrocelulosa, destacando la Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC). Esta técnica se ha utilizado en el análisis de propulsores, con distintos fines: determinar distintos componentes de los mismos (la nitrocelulosa, la nitroglicerina y la difenilamina) en restos de explosión-disparo,^[23] realizar el control de calidad del proceso de fabricación de propulsores de triple base, determinando las proporciones de nitrocelulosa y de nitroglicerina en éstos^[24] y evaluar la pérdida de estabilidad de la nitrocelulosa en propulsores sólidos, determinando la variación en la concentración de los aditivos estabilizantes.^[25]

La Cromatografía de Exclusión por Tamaños (SEC), también conocida como Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), es una técnica muy utilizada para la estimación de masas molares de polímeros que se ha utilizado recientemente, para proponer un método de trabajo estandarizado que permita el control de calidad de los materiales que contienen nitrocelulosa, de manera que se garantice la reproducibilidad de los mismos y sea posible conocer su distribución en masa molar.^[26,27]

Finalmente, la Cromatografía Iónica (IC) se ha empleado para determinar el contenido de nitrocelulosa en suelos en las proximidades de las zonas de disparo de armamento militar. En este caso, el contenido de nitrocelulosa se calculó como la suma total de nitritos y nitratos obtenidos a partir de la hidrólisis básica de la nitrocelulosa.^[28]



Esquema 2. Principales técnicas analíticas utilizadas para la caracterización y determinación de nitrocelulosa.

Técnicas espectrométricas

Existe un amplio abanico de técnicas espectrométricas utilizadas a lo largo del tiempo en el estudio de nitrocelulosa y sustancias explosivas.

La Resonancia Magnética Nuclear de Carbono 13 (¹³NMR), habitualmente utilizada para la elucidación de estructuras moleculares, se ha empleado para determinar el grado de sustitución de la nitrocelulosa (valores comprendidos entre 0,4 y 3,0),^[6] examinar la reactividad de los grupos hidroxilo en los que se produce la nitración,^[29,30] conocer el orden de reactividad de los carbonos C2, C3 y C6,^[12] determinar las posiciones de los grupos nitro en nitrocelulosas de distintos grados de nitración^[31] y evaluar la estabilidad térmica de los grupos nitro en los carbonos C2, C3 y C6 de la unidad de anhidroglucosa.^[32]

La espectroscopia Infrarroja (IR) sin y con transformada de Fourier se ha aplicado ampliamente al estudio de la nitrocelulosa. La espectroscopia IR se ha aplicado en el campo forense para estudiar los componentes utilizados en explosivos y propulsores como control de calidad de la fabricación de los mismos.^[33] La espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR) se ha utilizado para registrar el proceso de eliminación de los grupos nitro de nitrocelulosa residual sometida a tratamiento biológico para convertirla en un producto no explosivo^[34] y para desarrollar procedimientos cuantitativos, a escala macro y semi-micro, que permitieran determinar el porcentaje de nitrógeno en la nitrocelulosa contenida en propulsores.^[35]

Las técnicas espectroscópicas de FTIR y Raman se han aplicado a polímeros energéticos como una nitrocelulosa con un elevado grado de nitración. Los espectros IR y Raman de la nitrocelulosa se han comparado (Figura 4), destacando la dificultad en su interpretación.^[36]

La espectroscopia Raman también se ha empleado para discriminar diferentes tipos de explosivos, como la nitrocelulosa, el ciclotrimetilentrinitramina o hexógeno (RDX), el ciclometilentrinitramina u octógeno (HMX) y el pentaeritrol tetranitrato o pentrita (PETN).^[37]

La espectroscopia de Rayos X se ha utilizado para estudiar la distribución de los grupos nitro a lo largo de la cadena de celulosas, permitiendo observar que los materiales desnitrificados tienen una configuración más regular y que las interacciones intermoleculares que se establecen están dominadas por los residuos sustituidos.^[38]

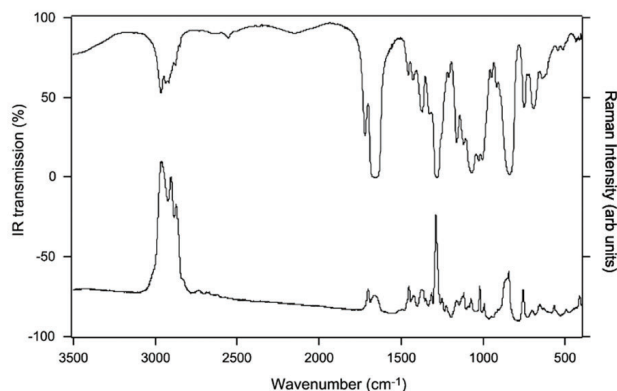


Figura 4. Comparación de los espectros IR y Raman de la nitrocelulosa con un contenido de nitrógeno del 13,4 %.^[47]

Entre las técnicas espectrométricas más utilizadas para el análisis de explosivos, cabe destacar la Espectrometría de Masas (MS) y la Espectrometría de Movilidad Iónica (IMS). La Espectrometría de Masas de Iones Secundarios con analizador de Tiempo de Vuelo (TOF-SIMS) se ha aplicado a la diferenciación entre pólvoras sin humo y pólvoras negras^[39] mediante el estudio e identificación de los principales aditivos de las mismas. La IMS presenta una gran aplicación en los dispositivos de seguridad utilizados en aeropuertos y otros edificios públicos, por ello, la IMS se ha utilizado en estudios de identificación de nitrocelulosa en explosivos^[40] incluso a niveles traza.^[41] Los espectros IMS correspondientes a la nitrocelulosa disuelta en isopropanol presentan, además de los picos de los iones nitrito y nitrato, un pico característico, que aparece tanto en patrones de nitrocelulosa como en distintos tipos de pólvoras.

Técnicas de análisis térmico

Con respecto a la aplicación de técnicas de análisis térmico en los estudios de caracterización y determinación de la nitrocelulosa, cabe mencionar, por su importancia, el Análisis Térmico Diferencial (DTA) y la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC). Ambas técnicas se han utilizado para el estudio de la degradación de la nitrocelulosa, permitiendo paralelamente el conocimiento de las posibilidades de almacenamiento de la misma.

Se ha utilizado el DTA y la DSC para evaluar la descomposición térmica de una nitrocelulosa de bajo contenido en nitrógeno (11,71%). A través del cálculo de la energía de activación para la descomposición de la misma se ha podido profundizar en la forma de manipular y almacenar la nitrocelulosa.^[42]

Se ha aplicado, de manera simultánea, la termogravimetría, el DTA y la DSC al estudio de estabilidad térmica de muestras de nitrocelulosa con distintos contenidos de nitrógeno (12,5, 12,9, 13,5 y 13,9 %),^[43,44] observando que la temperatura de descomposición de la nitrocelulosa disminuye al aumentar el porcentaje en nitrógeno de la misma y al disminuir la velocidad de calentamiento de la macromolécula.

Además del conjunto de técnicas anteriormente comentadas, es necesario decir que pueden realizarse, y de hecho aparecen descritos en la bibliografía, algunos acoplamiento entre las distintas técnicas analíticas utilizadas para la caracterización y determinación de nitrocelulosa. Un ejemplo claro

de técnicas acopladas utilizadas en el estudio de la nitrocelulosa es el acoplamiento entre la GPC y la espectroscopia FTIR, dando lugar a la hibridación GPC-FTIR, que se aplicó con la finalidad de determinar el contenido de nitrógeno de la nitrocelulosa gracias al conocimiento de la distribución de la masa molar de la misma.^[45]

Conclusiones

La nitrocelulosa es un compuesto que se caracteriza por tener una gran cantidad de aplicaciones, destacando entre ellas, su utilización en el sector armamentístico-militar, ya que es un componente importante tanto en propulsores (pólvoras sin humo de base nitrocelulósica), como en explosivos (por ejemplo las dinamitas). No obstante, esta aplicación depende de algunas propiedades físico-químicas de la nitrocelulosa, principalmente de su proceso de fabricación y de su contenido en nitrógeno.

Desde la primera síntesis de la nitrocelulosa hasta la fecha, se ha estudiado esta macromolécula utilizando diferentes técnicas analíticas como son las técnicas cromatográficas, espectrométricas y calorimétricas. También se han utilizado técnicas instrumentales híbridas que al combinar la información de las técnicas acopladas ofrecen un mayor potencial para caracterizar y determinar la nitrocelulosa. Pese al avance en el conocimiento de la nitrocelulosa, al que estas técnicas han contribuido, lo cierto es que se trata de una molécula de gran complejidad química y estructural que es difícilmente determinable, especialmente tras ser explosionada. Por ello, hoy en día, sigue siendo un reto su caracterización y determinación sobre todo en los escasos restos de explosivo que se encuentran después de una explosión.

Agradecimientos

Los autores agradecen al Instituto Universitario de Investigación en Ciencias Policiales (IUICP) los proyectos de investigación IUICP/PI2007/005 y IUICP/PI2007/002 y al Ministerio de Ciencia e Innovación (MICCIN) por el proyecto CTQ2008-00633-E. María López López agradece también a este Ministerio el contrato asociado al proyecto CTQ2008-00633-E y Rubén Rasines Ladero agradece a la Universidad de Alcalá su beca.

Los autores también agradecen la información y colaboración del Servicio de Criminalística de la Guardia Civil y de la Policía Científica del Cuerpo Nacional de Policía.

Bibliografía

- [1] Henri Braconnot. En Cyberlipid. Consultada en Julio de 2009 en Cyberlipid Online: <http://www.cyberlipid.org/chevreul/braconnot.htm>.
- [2] T. Urbanski en *Chemistry and Technology of Explosives, Capítulo 1, Vol. 2*, Pergamon Press, Nueva York, **1965**, pp. 216–345.
- [3] C. Selwitz en *Cellulose Nitrate in Conservation, Capítulos 2–3*, (Ed.: The Getty Conservation Institute), USA, **1998**, pp. 9-25.
- [4] D. Grasso, J. C. Carrington, P. Chheda, B. Kim, *Water Res.* **1995**, *29*, 49–59.
- [5] Nitrocellulose (2009). En *Encyclopedia Britannica*. Consultada en Julio de 2009 en Encyclopedia Britannica On-

- line: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/416152/nitrocellulose>.
- [6] C. W. Saunders, L. T. Taylor, *J. Energ. Mater.* **1990**, *8*, 149–203.
- [7] The Nobel Prizes (2009). En *Encyclopedia Britannica*. Consultada en Julio de 2009 en Encyclopedia Britannica Online: <http://britannica.com/nobelprize/article-9056007>.
- [8] Paul Vieille (2009). En *Encyclopedia Britannica*. Consultado en Julio de 2009 en Encyclopedia Britannica Online: <http://www.britannica.com/EBchecked/topic/628037/Paul-Vieille>.
- [9] *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering* 2ª ed., Vol. 3 (Eds.: H. F. Mark, N. Bikales, C. G. Overberger, G. Menges, J. I. Kroschwitz), Wiley-Interscience, **1985**, p.139.
- [10] Kirk-Othmer en *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3ª ed., Vol. 3, John Wiley & Sons, Nueva York, **1979**, p. 129.
- [11] H. M. Spurlin en *Cellulose and Cellulose Derivatives (High Polymers)*, 2ª ed., Vol. V, Parte II (Eds.: E. Ott, H. Spurlin y M. Grafflin), Nueva York-Londres, **1954**, pp. 675–729.
- [12] T. Y. Toshpulatov, D. T. Usmanova, Sh. M. Mirkamilov, *O'zbekiston Respublikasi Fanlar Akademiyasining Ma'ruzalari*, **2007**, 39–41.
- [13] T. Urbanski en *Chemistry and Technology of Explosives*, Vol. 3, Parte III, Pergamon Press, Nueva York, **1967**, p. 528.
- [14] Kirk-Othmer en *Encyclopedia of chemical Technology*, 3ª ed., Vol. 9, John Wiley & Sons, Nueva York, **1979**, p. 577.
- [15] C. Christodoulatos, T. L. Su, *Water Environ. Res.* **2001**, *73*, 185–191.
- [16] E. V. Turngren, Y. P. Carignan, *JANNAF Propulsion Meeting*, CPIA, Pub #370, vol.2, **1983**, p.175.
- [17] M. E. Johl en *Química e Investigación Criminal: una Perspectiva de la Ciencia Forense*, Capítulo 10, Reverté, Barcelona, **2008**, pp. 301–303.
- [18] A. R. W. Jackson, J. M. Jackson en *Forensic Science*, 2ª ed., Capítulo 11, Pearson-Prentice Hall, Harlow, **2008**, pp. 326–342.
- [19] S. Bell en *Forensic Chemistry*, Pearson-Prentice Hall, Nueva Jersey, **2006**, pp. 422–430.
- [20] *Sistema de identificación y trazabilidad de explosivos con fines civiles*, Diario Oficial de la Unión Europea, 5 de abril de **2008**, L 94, pp. 8–12.
- [21] J. I. Chang, C. H. Chen, G. S. Y. Liu, *Resour. Conser. Recycl.* **2000**, *30*, 333–351.
- [22] G. El-Diwani, N. N. El-Ibiari, S. I. Hawash, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *167*, 830–834.
- [23] J. B. F. Lloyd, *J. Energ. Mater.* **1986**, *4*, 239–271.
- [24] B. Hassett, *Internationale Jahrestagung-Fraunhofer-Institut fuer Treib-und Explosivstoffe*, **1986**, *17*, 1/1–1/14.
- [25] F. Volk, G. Wunsch, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2004**, *10*, 181–186.
- [26] M. A. Bohn, M. Doerich, H. Pontius, *International Annual Conference of ICT*, **2008**, *39*, 70/1-70/22.
- [27] H. Pontius, M. Doerich, M. A. Bohn, *International Annual Conference of ICT*, **2008**, *39*, 69/1-69/15.
- [28] D. K. MacMillan, C. R. Majerus, R. D. Laubscher, J. P. Shannon, *Talanta*, **2008**, *74*, 1026–1031.
- [29] T. K. Wu, *Macromolecules*, **1980**, *13*, 74–79.
- [30] D. T. Clark, P. J. Stephenson, F. Heatley, *Polymer* **1981**, *22*, 1112–1118.
- [31] N. M. Azancheev, E. N. Sergeev, V. F. Sonin, V. I. Kovalenko, E. M. Belova, G. N. Marchenko, *Vysokomol. Soedin., Ser. A*, **1987**, *29*, 1001–1006
- [32] H. R. Leider, A. J. Pane, *Proceeding of the ADPA Symposium on Compatibility of Plastics and other Materials with Explosives, Propellants, Pyrotechnics and Processing of Explosives, Propellants and Ingredients*, **1986**.
- [33] J. J. Jutier, Y. Harrison, S. Premont, R. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.* **1987**, *33*, 1359–1375.
- [34] G. Norwitz, D. E. Chasan, *Talanta* **1973**, *20*, 73–79.
- [35] D. L. Freedman, J. M. Cashwell, B. J. Kim, *Waste Management*, **2002**, *22*, 283–292.
- [36] D. S. Moore, S. D. McGrane, *J. Mol. Struct.* **2003**, *661–662*, 561–566.
- [37] C. W. Gardner, R. Wentworth, P. J. Treado, P. Batavia, G. Gilbert, *Proc. SPIE*, **2008**, *6962*, 69620T.
- [38] D. T. Clark, P. J. Stephenson, *Polymer* **1982**, *23*, 1295–1299.
- [39] C. M. Mahoney, G. Guillen, A. J. Fahey, *Forensic Sci. Int.* **2006**, *158*, 39–51.
- [40] C. J. Miller, R. G. Ewing, *IJIMS*, **2001**, *2*, 140–143. Disponible on-line en: <http://ijims.ansci.de/>
- [41] C. Miller, *Abstract of the 62nd Northwest Regional Meeting of the American Chemical Society*, **2007**, NW-009.
- [42] C. -P. Lin, Y. -M. Chang, J. P. Gupta, C. -M. Shu, *Proceedings of the 36th NATAS Annual Conference on Thermal Analysis Applications*, **2008**, *36*, 48/1-48/14.
- [43] S. M. Pourmortazavi, S. G. Hosseini, M. Rahimi-Nasrabad, S. S. Hajimirsadeghi, H. Momenian, *J. Hazard. Mater.* **2009**, *162*, 1141–1144.
- [44] C. P. Lin, C. M. Shu, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *95*, 547–552.
- [45] C. W. Saunders, L. T. Taylor, *Appl. Spectrosc.* **1991**, *45*, 900–905.

