

NTP 479: Prevención del riesgo en el laboratorio químico: reactividad de los productos químicos (II)



Prévention du risque au laboratoire: Réactivité des produits chimiques (II)
Risk prevention in the chemical laboratory: Reactivity of chemicals (II)

Vigencia	Actualizada por NTP	Observaciones	
Válida			
ANÁLISIS			
Criterios legales		Criterios técnicos	
Derogados:	Vigentes:	Desfasados:	Operativos: SI

Redactor:

Xavier Guardino Solá
Doctor en Ciencias Químicas

CENTRO NACIONAL DE CONDICIONES DE TRABAJO

En la presente NTP, continuación de la 478, se resumen diferentes aspectos relacionados con la inestabilidad y la reactividad de los productos químicos desde el punto de vista de su utilización y almacenamiento en los laboratorios; se exponen ejemplos de cada uno de ellos y se efectúan unas recomendaciones generales, desde el punto de vista preventivo, para la preparación y el desarrollo en el laboratorio de aquellas reacciones consideradas como peligrosas.

Introducción

La reactividad de los productos químicos es un concepto relacionado tanto con sus características intrínsecas de peligrosidad como con las de sus condiciones de manipulación.

En este sentido, se relacionan una serie de características de peligrosidad de los productos químicos y se comentan desde el punto de vista de su manipulación y almacenamiento. La reactividad se contempla desde las siguientes perspectivas:

- Compuestos que reaccionan violentamente con el agua
- Compuestos que reaccionan violentamente con el aire
- Incompatibilidad
- Reacciones peligrosas con los ácidos
- Formación de peróxidos
- Reacciones de polimerización
- Reacciones de descomposición

Compuestos que reaccionan violentamente con el agua

Debe procederse con especial cuidado con las sustancias que presentan reacciones violentas con el agua, tanto por aumento de temperatura como por desprendimiento de gases o vapores inflamables o tóxicos, ya que ello implica una manipulación, almacenamiento y eliminación diferenciada. En la NTP-237 se estudian detalladamente este tipo de reacciones peligrosas. Ejemplos de sustancias que reaccionan violentamente con el agua se dan en la tabla 1.

Tabla 1. Compuestos que reaccionan fuertemente con el agua

Ácidos fuertes anhídros	Halogenuros inorgánicos anhídros (excepto alcalinos)
Alquilmetales y metaloides	Hidróxidos alcalinos
Amiduros	Hidruros
Anhídros	Imiduros
Carburos	Metales alcalinos
Flúor	Óxidos alcalinos
Fosfuros	Peróxidos inorgánicos
Halogenuros de ácido	Siliciuros
Halogenuros de acilo	

Compuestos que reaccionan violentamente con el aire

Se trata de sustancias cuyo mero contacto con el oxígeno del aire genera o puede generar al cabo del tiempo su inflamación espontánea. En algunos casos puede influir también el nivel de la humedad del aire. En la tabla 2 se dan algunos ejemplos.

Tabla 2. Compuestos que reaccionan violentamente con el aire o el oxígeno (inflamación espontánea)

Alquilmetales y metaloides	Hidruros
Arsinas	Metales carbonilados
Boranos	Metales finamente divididos
Fosfinas	Nitruros alcalinos
Fósforo blanco	Silenos
Fosfuros	Siliciuros

Incompatibilidad

Otro aspecto a señalar es el de aquellas sustancias de elevada afinidad cuya mezcla provoca reacciones violentas, tanto por calentamiento, como por emisión de gases inflamables o tóxicos. Este aspecto es especialmente importante considerarlo en su almacenamiento, que se ha de realizar separadamente (ver NTP-432). En la tabla 3 se dan casos generales y en la tabla 4 se presentan ejemplos específicos.

Tabla 3. Grupos de sustancias incompatibles

Oxidantes con:	Materias inflamables, carburos, nitruros, hidruros, sulfuros, alquilmetales, aluminio, magnesio y circonio en polvo.
Reductores con:	Nitratos, halogenatos, óxidos, peróxidos, flúor.
Ácidos fuertes con:	Bases fuertes.
Ácido sulfúrico con:	Azúcar, celulosa, ácido perclórico, permanganato potásico, cloratos, sulfocianuros.

Tabla 4. Relación de sustancias químicas y sus correspondientes incompatibilidades

SUBSTANCIA QUÍMICA	INCOMPATIBILIDADES
Acetileno	Cloro, bromo, cobre, flúor, plata y mercurio.
Acetona	Ácido nítrico concentrado y mezclas con ácido sulfúrico.
Ácido acético	Ácido crómico, ácido nítrico, compuestos hidroxilo, etilenglicol, ácido perclórico, peróxidos y permanganatos.
Ácido cianhídrico	Ácido nítrico y álcalis.
Ácido crómico y cromo	Ácido acético, naftaleno, alcanfor, glicerina, alcoholes y líquidos inflamables en general.
Ácido fluorhídrico anhidrido	Amoníaco, acuoso o anhidro.
Ácido nítrico concentrado	Ácido acético, anilina, ácido crómico, ácido hidrocianico, sulfuro de hidrógeno, líquidos y gases inflamables, cobre, latón y algunos metales pesados.
Ácido oxálico	Plata y mercurio.
Ácido perclórico	Anhidrido acético, bismuto y sus aleaciones, alcohol, papel, madera, grasas y aceites.
Ácido sulfúrico	Clorato potásico, perclorato potásico, permanganato potásico (compuestos similares de metales ligeros, como sodio y litio).
Amoníaco anhidro	Mercurio (por ejemplo en manómetros), cloro, hipoclorito cálcico, yodo, bromo, ácido fluorhídrico anhidro.
Anilina	Ácido nítrico, peróxido de hidrógeno.
Azidas	Ácidos.
Bromo	Véase cloro.
Carbón activado	Hipoclorito cálcico y todos los agentes oxidantes.
Cianuros	Ácidos.
Clorato potásico	Ácido sulfúrico y otros ácidos.
Cloratos	Sales de amonio, ácidos, metales en polvo, azufre, materiales combustibles u orgánicos finamente divididos.
Cloro	Amoníaco, acetileno, butadieno, butano, metano, propano, y otros gases del petróleo, hidrógeno, carburo sódico, benceno, metales finamente divididos y agurrás.
Cobre	Acetileno y peróxido de hidrógeno.
Dióxido de cloro	Amoníaco, metano, fósforo y sulfuro de hidrógeno.
Fósforo (blanco)	Aire, oxígeno, álcalis y agentes reductores.
Flúor	Todas las otras sustancias químicas.
Hidrocarburos	Flúor, cloro, bromo, ácido crómico, peróxido sódico.
Hidroperóxido de cumeno	Ácidos orgánicos e inorgánicos.
Hipocloritos	Ácidos, carbón activado.
Líquidos inflamables	Nitrato amónico, ácido crómico, peróxido de hidrógeno, ácido nítrico, peróxido sódico, halógenos.
Materiales de arsénico	Algunos agentes reductores.
Mercurio	Acetileno, ácido fulminico y amoníaco.
Metales alcalinos y alcalinotérreos	Agua, tetracloruro de carbono, hidrocarburos clorados, dióxido de carbono y halógenos.
Nitrato amónico	Ácidos, polvo de metales, líquidos inflamables, compuestos de cloro, nitritos, azufre, materiales orgánicos combustibles finamente divididos.
Nitratos	Ácido sulfúrico Nitrato amónico y otras sales de amonio.
Nitrito sódico	Ácidos.

Nitritos	Bases inorgánicas y aminas.
Nitroparafinas	Agua.
Óxido cálcico	Aceites, grasas e hidrógeno; líquidos, sólidos o gases inflamables.
Oxígeno	Ácido sulfúrico y otros ácidos. Ver también cloratos.
Perclorato potásico	Glicerina, etilenglicol, benzaldehído, ácido sulfúrico.
Permanganato potásico	Cobre, cromo, hierro, la mayoría de los metales o sus sales, alcoholes, acetona, materiales orgánicos, anilina, nitrometano y materiales combustibles.
Peróxido de hidrógeno	Alcohol etílico y metílico, ácido acético glacial, anhídridoacético, benzaldehído, disulfuro de carbono, glicerina, etilenglicol, acetato de etilo y de metilo, furfural.
Peróxido sódico	Ácidos orgánicos e inorgánicos.
Peróxidos orgánicos	Acetileno, ácido oxálico, ácido tartárico, compuestos amónicos, ácido fulmínico.
Plata	Tetracloruro de carbono, dióxido de carbono y agua.
Potasio	Agentes reductores.
Seleniuros	Tetracloruro de carbono, dióxido de carbono, agua.
Sodio	Ácido nítrico fumante y gases oxidantes.
Sulfuro de hidrógeno	Ácidos.
Sulfurosos	Agentes reductores.
Teliuros	Sodio.
Tetracloruro de carbono	Acetileno, amoníaco (acuoso o anhidro), hidrógeno.

Reacciones peligrosas con los ácidos

La adición de ácidos a efectos de reducir el pH de un medio o simplemente para limpieza, debe realizarse conociendo previamente si existe incompatibilidad entre los componentes del medio y el ácido adicionado. En la tabla 5 se relacionan una serie de ejemplos de reacciones peligrosas de los ácidos.

Tabla 5. Reacciones peligrosas de los ácidos

REACTIVO	REACTIVO	SE DESPRENDE
Ácido clorhídrico	Sulfuros	Sulfuro de hidrógeno
	Hipocloritos	Cloro
	Cianuros	Cianuro de hidrógeno
Ácido nítrico	Algunos metales	Dióxido de nitrógeno
Ácido sulfúrico	Ácido fórmico	Monóxido de carbono
	Ácido oxálico	Monóxido de carbono
	Alcohol etílico	Etano
	Bromuro sódico	Bromo y dióxido de azufre
	Cianuro sódico	Monóxido de carbono
	Sulfocianuro sódico	Sulfuro de carbonilo
	Yoduro de hidrógeno	Sulfuro de hidrógeno
	Algunos metales	Dióxido de azufre

Formación de peróxidos

Dentro del grupo de sustancias que pueden sufrir una evolución, es un ejemplo la formación de peróxidos, que en ciertos casos pueden explosionar violentamente. Su presencia se puede detectar de una manera muy sencilla mediante la aplicación del test de detección de peróxidos: a 10 ml de la muestra, añadir 1 ml de una solución acuosa al 10% de KI recientemente preparada. Si aparece una coloración amarilla estable, debida a la liberación de yodo, se puede dar por confirmada la presencia de peróxidos. La adición de algunas gotas de ácido favorece la reacción. En caso de resultado positivo, es necesario eliminar los peróxidos columnando el producto a través de alúmina activada, tratándolo con solución acuosa ácida de sulfato ferroso o con hidruro de litio y aluminio. En la tabla 6 se presenta una lista de grupos de sustancias que forman fácilmente peróxidos. Aunque la mayoría suelen comercializarse con estabilizantes, debe tenerse en cuenta que si han sido manipuladas (destilación, extracción) puede haberse eliminado el estabilizante.

Tabla 6. Sustancias fácilmente peroxidables

Compuestos alílicos
Compuestos diénicos
Compuestos isopropílicos
Compuestos vinilacetilénicos
Compuestos vinílicos
Cumeno, estireno, tetrahidronaftalenos
Éteres
Haloalquenos
N-alquilamidas, ureas, lactamas

Reacciones de polimerización

Algunos monómeros pueden polimerizarse rápidamente provocando una explosión o rotura de los frascos: acetato de vinilo, acroleína, acrilonitrilo, 1,3-butadieno, óxido de etileno, estireno, etc. La polimerización puede tener lugar por calentamiento, exposición a la luz, impurezas ácidas o metálicas, choques, etc. El almacenamiento de monómeros debe realizarse en pequeñas cantidades, conteniendo estabilizadores o inhibidores de polimerización y lejos de productos susceptibles de liberar trazas de ácidos y bases.

Reacciones de descomposición

El almacenamiento prolongado de productos inestables entraña la posibilidad de su descomposición que, en ciertas circunstancias, como choque, calentamiento o desplazamiento simple, puede generar una explosión. Los amiduros alcalinos y ciertas sales de diazonio se pueden incluir dentro de este grupo de productos. El cloruro de aluminio, por otra parte, acumula el ácido formado por descomposición a causa de la humedad absorbida a lo largo del tiempo. Cuando se abre el recipiente, puede ocurrir la rotura del mismo y la proyección de su contenido.

La apertura de un recipiente que ha permanecido largo tiempo cerrado sin usarse es una operación que debe realizarse con precauciones, especialmente, la apertura de frascos esmerilados cuyo tapón haya quedado trabado. Los productos líquidos inestables es recomendable guardarlos en ampollas selladas.

Medidas preventivas para llevar a cabo reacciones químicas peligrosas

Si la reacción que se va a llevar a cabo reviste características de peligrosidad, se trata de una reacción no descrita previamente, existe la posibilidad de la aparición de reacciones secundarias peligrosas o los parámetros para su control deben ser fijados de manera muy precisa, debe procederse de manera cuidadosa con la preparación y desarrollo de la misma, tomando las medidas preventivas adecuadas entre las que cabe citar:

- No realizarla nunca sin autorización del responsable del laboratorio o del proyecto y sin recabar información al técnico de prevención del laboratorio sobre las medidas preventivas a aplicar.
- Emplear las mínimas cantidades posibles de reactivos.
- Los procedimientos a escala micro o semimicro están hoy en día disponibles y la sensibilidad de los métodos analíticos de separación y confirmación suele ser elevada.
- Recoger toda la información disponible sobre la reactividad y características de peligrosidad de los reactivos y productos esperados de la misma.

- Disponer del material adecuado y suficiente para su realización, que cumpla los requisitos técnicos necesarios.
- Llevar a cabo la reacción en una vitrina o instalación específica adecuada a los riesgos esperables de aquella.
- Disponer de ropa de trabajo y equipos de protección personal adecuados al riesgo y de los elementos de actuación suficientes (extintores adecuados, mantas ignífugas, neutralizadores, adsorbentes, equipos de ventilación y respiración de emergencia, duchas y lavaojos) en relación a los posibles incidentes y accidentes.
- Avisar al resto del personal del laboratorio de la realización de la reacción y organizar el trabajo de tal manera que el número de personas expuestas a los riesgos ocasionados por el desarrollo de la reacción sea el mínimo posible.

Bibliografía

(1) BESTRATÉN, M.

El manejo de productos químicos en el laboratorio. DT nº 23

INSHT, Barcelona, 1984

(2) BESTRATÉN, M.

Reacciones químicas peligrosas con el agua. NTP-237

INSHT, Madrid, 1989

(3) GUARDINO, X. et al.

Seguridad y condiciones de trabajo en el laboratorio

INSHT, Barcelona, 1992

(4) LAFOREST, J.C. Y LELEU, M.

Les réactions chimiques. Essai de prévision des risques.

Cahiers de notes documentaires, 1343-105-81, 481-491 (1981)

(5) LELEU, M.

Les réactions chimiques. Analyse des mécanismes et essai de prévision des risques.

Cahiers de notes documentaires, 1130-92-78, 403-411 (1978)

(6) PICOT, A. Y GRENOUILLET, P.

La Sécurité en laboratoire de Chimie et Biochimie. 2ª Ed.

Technique et Documentation Lavoisier. Paris, 1992

(7) REGIDOR, L., ALONSO, R.M. Y HUICI, A.

Guía para la elaboración, interpretación y utilización de las fichas de seguridad química

INSHT, Madrid,