

NTP 302: Reactividad e inestabilidad química: análisis termodinámico preliminar



Chemical reactivity and instability: preliminary thermodynamic analysis
 Réactivité et instabilité chimique: analyse thermodynamique

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

Redactor:

Manuel Bestratén Belloví
 Ingeniero Industrial

CENTRO NACIONAL DE CONDICIONES DE TRABAJO

Introducción. Objetivos

Conocer la peligrosidad de las sustancias químicas, tanto si intervienen en un proceso o simplemente son transportadas o almacenadas, es fundamental para adoptar las debidas medidas preventivas. Los parámetros determinantes de la peligrosidad de las sustancias inflamables, corrosivas o tóxicas están recogidos en los anuarios. En cambio, la estimación de la peligrosidad de una sustancia por su reactividad es más compleja, ya que influyen tanto las propias características de ésta como las condiciones en las que puede reaccionar con otras, entre las que hay que incluir el propio oxígeno del aire y el agua. Se recomienda consultar la NTP 237.89: "Reacciones químicas peligrosas con el agua", dado lo contraproducente que puede resultar el uso de la misma como sustancia extintora de un incendio en determinadas situaciones. Compuestos que reaccionan violentamente con el aire o el oxígeno (inflamación espontánea) son: alquilmetales y metaloides, arsinas, boranos, hidruros, carbonilos metálicos, metales divididos, nitruros alcalinos, fosfinas, fósforo blanco, fósforos, silanos y siliciuros.

Los fenómenos derivados de una reactividad peligrosa son diversos: calentamiento brusco de la masa, ebullición incontrolada, proyecciones, explosiones de reactores por sobrepresiones asociadas a rápidos desprendimientos de gases, descomposiciones explosivas, inflamaciones espontáneas, etc.

Estos fenómenos normalmente son debidos a reacciones muy exotérmicas, con liberaciones energéticas que pueden llegar a ser incontroladas y provocar accidentes. Esta energía es designada con varios nombres: **entalpía de reacción** como denominación más general, entalpía de combustión, entalpía de descomposición o entalpía de detonación, dependiendo del tipo de reacción involucrada. La potencial explosión o ignición de una sustancia puede ser estimada a partir de algunos datos termodinámicos, excepto de su calor de reacción.

El **calor de reacción** puede ser determinado experimentalmente mediante calorímetro, aunque esta medición no es tan fácil de realizar como en principio pudiera parecer, incluso la extrapolación de resultados del ensayo a las condiciones reales puede ser compleja.

En la figura 1 se muestra gráficamente el desarrollo en el tiempo de una reacción exotérmica, cuya peligrosidad suele venir determinada por la cantidad de calor deliberada y su velocidad de generación, del que una parte importante se invierte en iniciar y acelerar nuevas reacciones, ya que precisamente cuanto menor sea la energía inicial de reacción (por ejemplo, un simple choque, fricción o chispa) más fácilmente ésta va a desencadenarse.

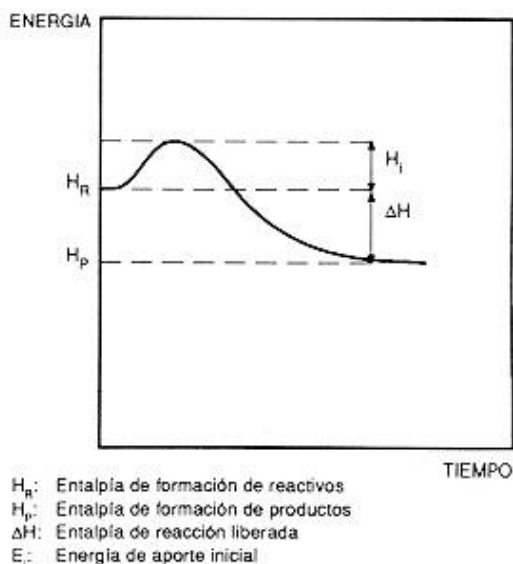


Fig. 1: Desarrollo de una reacción exotérmica peligrosa - E_i (muy pequeña), δH (elevada)

Atención especial merecen aquellas sustancias termodinámicamente inestables por ser muy endotérmicas, generando posibles descomposiciones explosivas, en varias circunstancias iniciales.

Una variedad de ensayos estandarizados permite determinar tal tipo de peligrosidad, y a ellos es imprescindible recurrir cuando simplemente existen sospechas de su existencia. A pesar de ello, es necesario disponer de criterios básicos que, a nivel de análisis, faciliten, a partir del simple conocimiento de la sustancia, su estructura química y de los datos fundamentalmente termodinámicos recogidos en manuales de consulta, la estimación del posible riesgo intrínseco existente.

En este documento se recogen aquellos criterios, basados en su mayoría en cálculos termodinámicos, que, por su sencillez y su validación contrastada con ensayos normalizados, son aceptados por organizaciones especializadas en el tema. Existen incluso métodos informatizados en el mercado como el CHETAH de la ASTM (Chemical Thermodynamics and Energy Hazard Evaluation Program of the American Society of Testing and Materials), que integran algunos de los criterios que a continuación se exponen.

Hay que destacar que, en el estudio de la reactividad química, es fundamental tanto el análisis termodinámico como cinético de las posibles reacciones químicas que la o las sustancias en cuestión puedan generar. En esta Nota Técnica no se aborda el estudio cinético, en el que, como es bien sabido, influyen muchos condicionantes, además de las diferentes entalpías implicadas (entalpías de formación, de combustión, de descomposición, etc.), tales como las masas de reactivos y productos, calor inicial de reacción, presiones y temperaturas, etc., cuestiones todas ellas que deberán ser investigadas antes de la puesta en marcha de cualquier proceso químico por inocuo que parezca.

Estimación de las entalpías de combustión, descomposición y reacción

La entalpía de reacción es la diferencia entre la entalpía de formación de los reactivos y la de los productos. Si puede predecirse la identidad y cantidad de las sustancias, la estimación de tales valores energéticos es simple.

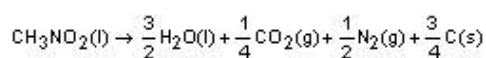
La entalpía de reacción puede ser fácilmente estimada en el caso de sustancias ardiendo a altas temperaturas en un ambiente en el que hay suficiente oxígeno para que la combustión sea completa.

Para descomposiciones térmicas que se produzcan a bajas temperaturas (100 - 400 °C) es imprescindible recurrir, para determinar la entalpía de reacción, a un análisis calorimétrico.

La reacción también será completa si la sustancia contiene suficiente oxígeno en su estructura molecular (balance de oxígeno positivo).

Ejemplos de cálculo de entalpías de reacción

Entalpía de detonación del nitrometano



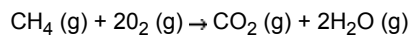
Siendo las entalpías de formación respectivas:

- $\delta H_o^f (\text{CH}_3\text{NO}_2) = 27,0 \text{ Kcal/mol}$
- $\delta H_o^f (\text{H}_2\text{O}) = 68,4 \text{ Kcal/mol}$
- $\delta H_o^f (\text{CO}_2) = 94,1 \text{ Kcal/mol}$

Tendremos:

$$\Delta H_{DET} = \frac{3}{2} 68,4 + \frac{1}{4} 94,1 - 27,0 = 99,1 \text{ Kcal/mol} = 1,62 \text{ Kcal/g}$$

Entalpía de combustión del metano



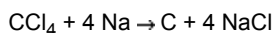
Siendo las entalpías de formación respectivas:

- $\delta H_o^f (\text{CH}_4) = 17,9 \text{ Kcal/mol}$
- $\delta H_o^f (\text{CO}_2) = 94,1 \text{ Kcal/mol}$
- $\delta H_o^f (\text{H}_2\text{O}) = 57,8 \text{ Kcal/mol}$

Tendremos:

$$\delta H_c = 94,1 + 2 \times 57,8 - 17,9 = 191,8 \text{ Kcal/mol} = 12,0 \text{ Kcal/g}$$

Entalpía de reacción entre tetracloruro de carbono y sodio



Siendo las entalpías de formación respectivas:

- $\delta H_o^f (\text{CCl}_4) = 33,0 \text{ Kcal/mol}$
- $\delta H_o^f (\text{NaCl}) = 97,7 \text{ Kcal/mol}$

Tendremos:

$$\delta H_R = 4 \times 97,7 - 33,0 = 357,8 \text{ Kcal/mol} = 1,45 \text{ Kcal/g}$$

En estudios comparativos, los cálculos estimativos de entalpías de descomposición son entre 1 y 2,5 veces superiores a los resultados obtenidos en análisis calorimétricos, siendo mayores las diferencias, como se ha dicho, cuando el proceso se realiza a temperaturas relativamente bajas.

Como vemos, la clave para calcular las entalpías de reacción es conocer las entalpías de formación de las sustancias. Benson demostró estadísticamente que para componentes en fase gas pueden aquéllas determinarse con bastante precisión a partir de la adición de las energías de los diferentes grupos de enlaces interátomos. También la determinación es más precisa cuando los enlaces son covalentes.

El error asumido con este sistema es del orden de $\pm 2 \text{ Kcal/mol}$, salvo para estructuras muy ramificadas o que contienen elementos muy electronegativos (halógenos), en las que el error es más importante.

La principal limitación del método es que la lista de energías de grupos de enlace publicada en la bibliografía no es completa y para algunos grupos de enlaces inestables es desconocida. En la figura 2 se indican las entalpías de algunos grupos de enlaces.

GRUPOS DE ENLACES	ΔH_f^* (Kcal/mol)
C - (C) (H) ₃	- 10,20
C - (C) ₂ (H) ₂	- 4,93
C - (C) ₃ H	- 1,90
C - (C) ₄	+ 0,50
O - (NO ₂)	- 3,00
C - (O) H ₃	- 10,08
O - (C) (NO ₂)	- 19,4
O - (C) ₂	- 23,20
C - (C) (H) ₂ (O)	- 8,10

Fig. 2: Entalpías de algunos grupos de enlaces (Benson)

Ejemplos de aplicación

Entalpía de formación del metil nítrato, butano y tetrahidro furano

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{ONO}_2) = [\text{C}-(\text{O})(\text{H})_3] + [\text{O}-(\text{C})(\text{NO}_2)] = -29,48 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{experimental}) = -29,11 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3) = 2[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_3] + 2[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] =$$

$$= -2 \times 10,20 - 2 \times 4,93 = -30,26 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{experimental}) = -29,81 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ \left(\begin{array}{c} \text{H}_2-\text{C}-\text{C}-\text{H}_2 \\ | \quad | \\ \text{H}_2-\text{C} \quad \text{C}-\text{H}_2 \\ | \quad | \\ \quad \quad \text{O} \end{array} \right) = 2[\text{C}-(\text{C})_2(\text{H})_2] + 2[\text{C}-(\text{C})(\text{H})_2(\text{O})] + [\text{O}-(\text{C})_2] +$$

$$+ 5,90 (\text{factor de corrección de ciclo no plano}) = -43,36 \text{ Kcal/mol}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{experimental}) = -44,02 \text{ Kcal/mol}$$

Si se trata de sustancias líquidas o sólidas es preciso efectuar unas estimaciones más precisas o introducir algunas correcciones. En realidad, para obtener la entalpía de formación de un gas se necesita saber el calor de vaporización, el calor de fusión, el calor de la fase de transición y los diferentes calores específicos.

A excepción del calor de vaporización, todos los otros son fácilmente medibles en un análisis calorimétrico diferencial; en cambio, no es fácil medir el primero, dado que, para sustancias inestables, éstas se descomponen en las condiciones de medida. Uno de los métodos recomendados de estimación se basa en obtener para sustancias inestables la curva temperatura-presión de vapor, con el análisis térmico diferencial a presiones reducidas y mediante la aplicación de la ecuación de Clausius-Clapeyron determinar el correspondiente calor de vaporización.

En el gráfico de la figura 3 se muestra la relación existente para sustancias explosivas (no gaseosas) entre la entalpía de formación estimada según el método Benson y el sistema de cálculo que se acaba de citar. Se puede observar que los valores de Benson son ligeramente superiores. Ello es debido precisamente a la no consideración obligada del calor de vaporización en líquidos o sólidos muy inestables. Usando este gráfico podrían efectuarse orientativamente las correcciones pertinentes a los valores obtenidos a partir de los grupos de enlace de Benson.

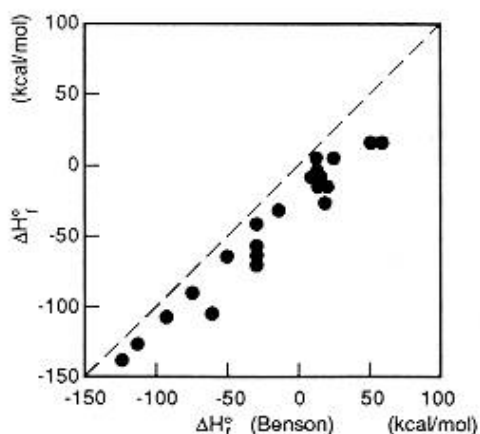


Fig. 3: Relación obtenida entre las entalpías de formación según el método Benson y según el cálculo de los diferentes calores de formación

Criterios termodinámicos de evaluación del riesgo intrínseco

Criterio de la entalpía de descomposición (δH_d)

Las sustancias inestables se descomponen con facilidad en otras más estables. El estadio último de descomposición de sustancias orgánicas genera algunas de las siguientes: CO_2 , H_2O , N_2 , C , CH_4 , H_2 y O_2 .

Según lo expuesto anteriormente estimaremos dicha entalpía.

Una estrecha correlación ha sido encontrada entre la entalpía de descomposición y las propiedades de 120 productos, siendo la mitad sensibles al choque y la otra mitad, no. Este resultado ha permitido determinar tres zonas de riesgo:

ENTALPÍA DE DESCOMPOSICIÓN	RIESGO
$\Delta H_d > -0,3$ Kcal/g	BAJO
$-0,7 < \Delta H_d < -0,3$ Kcal/g	MEDIO
$\Delta H_d < -0,7$ Kcal/g	ALTO

Criterio de la diferencia de la entalpía de combustión y descomposición ($\delta H_c - \delta H_d$)

Se basa en la idea de que una sustancia que contenga en su propia estructura el oxígeno suficiente para convertirla en sus productos de oxidación normal presenta una posibilidad de liberación de energía más alta que la que no lo contiene.

Se calcula la entalpía de combustión con un exceso de oxígeno, determinando la diferencia con la entalpía de descomposición. El riesgo es por tanto más elevado cuando tales entalpías se aproximan en valor numérico acercándose al cero. Para dos valores idénticos de $(\delta H_c - \delta H_d)$, el riesgo es más elevado cuando δH_d es más bajo.

Para una evaluación más precisa debe integrarse este criterio con el anterior de la δH_d . Tal necesidad es debida a que, para ciertos compuesto no susceptibles de degradarse por combustión (por ejemplo, tetracloruro de carbono), la diferencia $\delta H_c - \delta H_d$ es pequeña como en el caso de las sustancias muy sensibles. Sólo entonces el valor de δH_d permite salir de dudas.

En la figura 4 se han representado las tres zonas de riesgo integrando este criterio con el anterior, dada la mayor fiabilidad de su análisis conjunto. Los valores límite están expresados en Kcal/g.

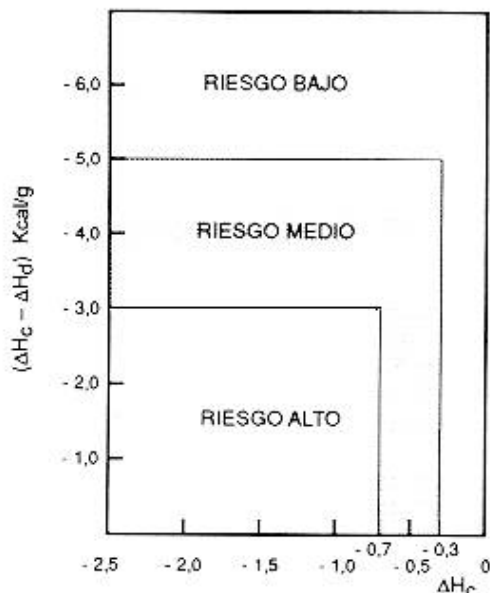


Fig. 4: Criterios de riesgo en función de δH_d y $(\delta H_c - \delta H_d)$

Criterio del balance de oxígeno

El criterio del balance de oxígeno fue establecido por Lathropy Handrick para sustancias orgánicas de fórmula estequiométrica $C_xH_yO_z$, según la ecuación siguiente, que representa el porcentaje de oxígeno que es necesario añadir para reaccionar con la masa de la sustancia, para que ésta pueda oxidarse completamente. Evidentemente toda sustancia que en su estructura molecular contenga suficiente oxígeno para transformarse totalmente en CO_2 y H_2O tendría un balance de oxígeno nulo y podría en principio ser extremadamente peligrosa.

$$B.O. = \left(z - 2x - \frac{y}{2} \right) \frac{16}{M} \cdot 100$$

Siendo M la masa molecular de la sustancia. El criterio de riesgo es el siguiente:

BALANCE DE OXIGENO	RIESGO
B.O. < - 240 B.O. > 160	BAJO
- 240 < B.O. < - 120 80 < B.O. < 160	MEDIO
- 120 < B.O. < 80	ALTO

Este criterio sólo tiene significado si el oxígeno de la sustancia en reacción es utilizable en condiciones normales. Así, el oxígeno contenido en el agua o en el anhídrido carbónico no debe ser considerado como factor de riesgo al tratarse de productos estables de descomposición máxima.

Criterio "Y" de la relación entre entalpía de descomposición (δH_d), masa molecular (M) y número de átomos de la molécula (n)

Se ha establecido la siguiente relación empírica entre los tres factores indicados, la cual tiene en cuenta no sólo la entalpía de descomposición, sino también su constitución molecular:

$$Y = 10 \cdot \Delta H_d^2 \frac{M}{n}$$

A partir de datos experimentales se ha podido establecer el siguiente criterio:

$Y = f(\Delta H_d, M, n)$	RIESGO
$Y < 30$	BAJO
$30 < Y < 110$	MEDIO
$Y > 110$	ALTO

Los cuatro criterios de riesgo que se acaban de exponer se han integrado en el programa informático CHETAM de la ASTM, ya referenciado. Dicho programa contiene datos termodinámicos de aproximadamente 1.700 grupos y sustancias, correspondientes a los 32 elementos químicos siguientes: Al, B, Be, Br, C, Ca, Cd, Ce, Co, Cu, Cr, F, Fe, Ge, H, Hg, I, K, Li, Mg, Mn, N, Na, O, P, Pb, S, Si, Se, Ti, V, Zn.

Cuando todos los valores numéricos se encuentran en la misma zona de riesgo la interpretación es obvia, pero cuando hay diferencias en dos o incluso tres zonas es preciso un cierto análisis comparativo de criterios y actuar siempre en el sentido más estricto favorable a la seguridad, y recurriendo consecuentemente a ensayos normalizados cuando sea preciso. El criterio más prudente determinaría que un solo criterio situado en zona de riesgo elevado (sobre todo el primero basado en la δH_d) es suficiente para caracterizar la sustancia o la reacción como potencialmente peligrosa.

Dichos criterios son totalmente válidos (100%) para sustancias sensibles a impactos. Se ha observado que un porcentaje reducido de sustancias (10 - 15%) insensibles a impactos dan con estos criterios como si lo fueran. Por tanto constituye un método adecuado para los productos peligrosos y más restrictivo o pesimista para los que tienen riesgo medio, lo que es aceptable en términos de seguridad.

Clasificación de sustancias reactivas según la NFPA (National Fire Protection Association) de EE. UU.

Esta organización americana dispone de un sistema de clasificación de este tipo de peligrosidad, por el que se establecen los siguientes cinco niveles de riesgo:

Nivel 0

Materiales que son normalmente estables incluso en condiciones de exposición al fuego y que no son reactivos con el agua.

Nivel 1

Materiales que son normalmente estables pero pueden convertirse en inestables a elevadas temperaturas y presiones o que pueden reaccionar con agua con algún desprendimiento de energía no violento.

Nivel 2

Materiales que son normalmente inestables y pueden generar reacciones químicas violentas pero no explosivas. Incluye materiales que pueden reaccionar con rápidos desprendimientos de energía a temperaturas y presiones normales o violentamente a temperaturas y presiones altas. También incluye aquellos materiales que pueden reaccionar violentamente con el agua o pueden formar potenciales mezclas explosivas con la misma.

Nivel 3

Materiales que por ellos mismos son capaces de detonar, descomponerse o reaccionar explosivamente pero requieren un aporte energético inicial significativo o deben ser previamente calentados en condiciones de confinamiento. Incluye materiales que son sensibles térmicamente o a impactos mecánicos a temperaturas y presiones altas o que pueden reaccionar explosivamente con agua sin precisar calor o confinamiento.

Nivel 4

Materiales que son capaces de detonar, descomponerse o reaccionar explosivamente a temperaturas y presiones normales. Incluye materiales que son sensibles a puntuales aportes energéticos térmicos o mecánicos.

Este sistema de clasificación se aplica legalmente en aquel país para la identificación de la peligrosidad de las sustancias envasadas. De acuerdo con el código 704 M (NFPA), la simbología de seguridad utilizada se muestra en la figura 5, en donde se aporta información, además de la reactividad química, sobre la inflamabilidad, toxicidad, y en particular sobre el carácter oxidante o la reactividad con el agua. En los manuales de la NFPA se encuentra una amplia relación de sustancias con sus correspondientes niveles de peligrosidad.

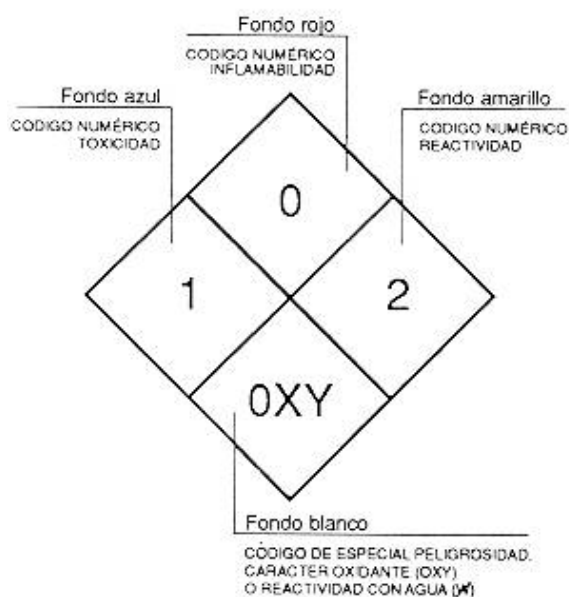


Fig. 5: Simbología para la identificación de la peligrosidad (ejemplo para el hipoclorito cálcico)

En caso de que la sustancia en cuestión no esté incluida en tal relación, la empresa Dow Chemical ha establecido en su método de evaluación del riesgo de incendio y explosión a través de un sistema de índices, un criterio propio de clasificación de la reactividad en función de la temperatura adiabática de descomposición T_a °K, temperatura teórica alcanzada en el proceso de descomposición completa del material inicialmente a 25°C (298°K), y de la temperatura de pico más baja - T_p °C obtenida mediante ensayos DTA/DSC (Differential Thermal Analysis / Differential Scan Calorimeter).

Nr	T_a °K	T_{pico} °C DTA/DSC
0	$T_a < 830$	$T_p > 400$
1	830 - 935	305 - 400
2	935 - 1010	215 - 305
3	1010 - 1080	125 - 215
4	$T_a > 1080$	$T_p < 125$

En función del nivel de reactividad, la NFPA establece una serie de recomendaciones para el almacenamiento y manejo de sustancias peligrosas.

Estructuras moleculares inestables

El origen del comportamiento inestable de una sustancia química está generalmente en su propia estructura molecular. El tipo de enlaces interatómos y determinados grupos funcionales confieren a la molécula una determinada facilidad para reaccionar con otras sustancias y descomponerse en estructuras más estables.

Determinados grupos funcionales, como los que se relacionan en la figura 6, contribuyen a incrementar la cantidad de energía liberada

y normalmente están constituidos por enlaces débiles. Las sustancias que tienen tales grupos funcionales tienen tendencia a reaccionar a relativamente bajas temperaturas, con significativos desprendimientos energéticos que pueden propiciar la ignición o la explosión.

GRUPO FUNCIONAL	DENOMINACION PRODUCTO
$-C=C-$	Compuestos acetilénicos
$-C=C-$ Metal	Acetiluros metálicos
$-C\equiv C-X$	Derivados haloacetilénicos
$N=N$ $\begin{array}{c} >C < \\ \\ \text{CN}_2 \end{array}$	Diazirinas
$\begin{array}{c} \\ \text{CN}_2 \\ \\ -C-N=O \\ \\ -C-NO_2 \end{array}$	Compuestos diazo Compuestos nitrosos
$\begin{array}{c} \\ -C-NO_2 \\ \\ C(NO_2)_2 \end{array}$	Compuestos nitroalcanos, C nitro y polinitroarilos Compuestos polinitroalqui- los, trinitroetilortoésteres
$\begin{array}{c} \\ -C-O-N=O \\ \\ -C-O-NO_2 \\ \\ -C-C- \\ \quad \\ O \end{array}$	Alquil nitritos Alquil nitratos 1,2 epóxidos
$\begin{array}{c} \\ C=N-O-Metal \\ \\ (NO_2)_2CF- \\ \\ N-Metal \\ \\ -N=Hg^+-N- \\ \\ N-N=O \\ \\ N-NO_2 \\ \\ =N^+-N^+-NO_2 \\ \\ -C-N_2-C- \\ \quad \\ -C-N_2-O-C- \\ \quad \\ -C-N_2-S-C- \\ \quad \\ -C-N_2-O-N_2-C- \\ \quad \\ -C-N_2-S-N_2-C- \\ \quad \\ -C-N_2-NR-C- \\ \quad \\ -N=N-NH-N- \\ \\ -C-O-OH \\ \\ -CO-O-O- \\ \\ -C-O-O-C- \\ \\ -CO-O-O-CO- \\ \\ -O-O-Metal \\ \\ -O-O-No metal \\ \\ -N_2 \\ \\ -C-N^+=NS \\ \\ -N^+-HZ \end{array}$	Oxisales nitro, oximatos Compuestos fluordinotro- metilos Derivados N metálicos Sales de polimercurioamonio Compuestos N - nitrosos Compuestos N - nitro N - Azo - nitroimidatos Compuestos azo Arendiazoatos Arendiazo anil sulfuros bis-arendiazo óxidos bis-arendiazo sulfuros Triazeno Compuestos altamente nitrogenados, tetrazoles Hidroperóxidos, peroxiácidos Perácido, persal, prester Peróxidos, peroxiésteres Peróxido de diácilo Peróxidos metálicos, sales de peroxiácidos Peroxiácidos, peroxiésteres Azos (halógeno, no metal, orgánicos) Sulfuros de diazonio y deriva- dos, xantatos Sales de hidracinio, oxosales

$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N}^+=\text{NS} \\ \end{array}$	Sulfuros de diazonio y derivados, xantatos
$-\text{N}^+-\text{HZ}$	Sales de hidracinio, oxosales de bases nitrogenadas
$-\text{N}^+-\text{OHZ}$	Sales de hidroxilamonio
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{N}_2^+\text{Z} \\ \end{array}$	Carboxilatos de diazonio
$(\text{N}-\text{Metal})\cdot\text{Z}$	Oxosales de aminometal
$\text{N}-\text{X}$	Azohalógenos
	Compuestos N - halógenos N - haloimidias
$-\text{O}-\text{X}$	Hipohalogenitos, halogenitos, halogenatos, perhalogenatos
$-\text{ClO}_3$	Sal de perclorilo
$-\text{NF}_2$	Compuestos difluoramínicos
$\text{R}-\text{metal}-\text{H}$	Hidruro de alquilmetal
$\text{R}-\text{metal}-\text{X}$	Halógeno alquilmetal
$\text{Metal}-(\text{H})_n$	Hidruro metálico
$\text{No metal}-(\text{H})_n$	Borano arsina, fosfina, silano

Fig. 6: Grupos funcionales contenidos en compuestos muy inestables o explosivos

Tales grupos funcionales son obviamente sólo una parte de la molécula y no todos los compuestos que tienen tales grupos son explosivos. Para determinar, por ejemplo, la explosividad de una sustancia, es preciso, si hay sospechas de tal riesgo, por contener un grupo funcional inestable, o por los datos termodinámicos y criterios expuestos anteriormente, recurrir a ensayos y análisis más precisos del riesgo.

Ciertas sustancias consideradas especialmente peligrosas, como resultado de su reacción con el oxígeno del aire, generan peróxidos inestables o explosivos. Estructuras químicas que son capaces de generar peróxidos han sido identificadas empíricamente. En la figura 7 se indican algunas estructuras moleculares contenidas en compuestos peroxidables. Tales compuestos están caracterizados por débiles enlaces C-H o dobles enlaces capaces de generar reacciones de polimerización por adición.

GRUPO FUNCIONAL	DENOMINACION PRODUCTO
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH}-\text{O}- \\ \end{array}$	Acetales, éteres
$\begin{array}{c} -\text{CH}_2 \\ \\ -\text{CH}- \\ \\ -\text{CH}_2 \end{array}$	Compuestos isopropílicos, decahidronaftalenos
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}- \\ \end{array}$	Compuestos alilos
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{CH}-\text{X} \\ \end{array}$	Haloalquenos
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{CH}- \\ \end{array}$	Compuestos vinílicos
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{CH}-\text{CH}=\text{C} \\ \end{array}$	Dienos
$\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{CH}-\text{C}=\text{C}- \\ \end{array}$	Vinilacetilenos
$\begin{array}{c} \\ -\text{C}-\text{CH}-\text{Ar} \\ \end{array}$	Cumenos, tetrahidronaftalenos, estirenos
$-\text{CH}=\text{O}$	Aldehidos
$-\text{CO}-\text{N}-\begin{array}{c} \\ \text{CH} \\ \end{array}$	N-alquil-amidas, ureas, lactamas

Fig. 7: Estructuras contenidas en compuestos peroxidables

Esquema de actuación en el análisis preliminar de la reactividad

El análisis preliminar de la reactividad química ha de permitir discernir si es necesario disponer de datos muy precisos de peligrosidad mediante ensayos estandarizados de laboratorio, antes de proceder a un análisis del riesgo en las condiciones de almacenamiento o proceso (estudios cinéticos) o bien proceder directamente a un análisis simplificado, dada a priori la inocuidad de la sustancia en cuestión.

Las cuatro líneas de actuación a seguir en tal análisis preliminar son:

- Verificar la posible inestabilidad debida a determinados grupos funcionales en su estructura molecular.
- Aplicar los criterios termodinámicos de evaluación del riesgo.
- Consultar los códigos de clasificación de sustancias de la NFPA y las hojas de seguridad de producto.
- Finalmente comprobar si existe una posible reactividad con el aire, agua o la exposición a la luz.

Estas cuatro líneas de actuación son independientes, y las sospechas de una potencial peligrosidad con cualquiera de ellas es suficiente para tener que recabar datos de tests de laboratorio o exigir que éstos se realicen si no existe tal información.

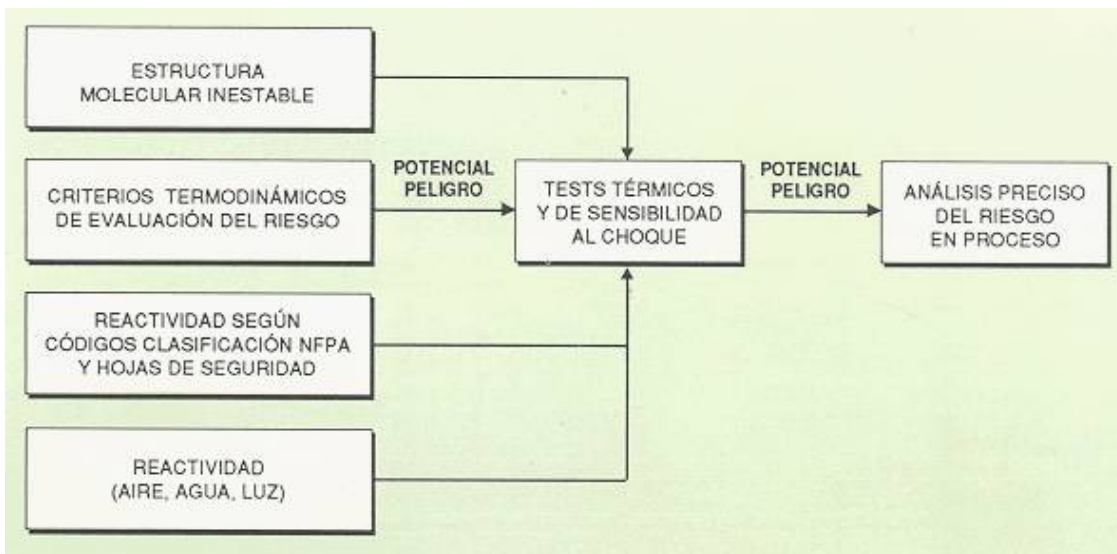


Fig. 8: Esquema de actuación en el análisis preliminar de la reactividad de una sustancia química

Bibliografía

(1) TADAO YOSHIDA

Safety of Reactive Chemicals, Industrial Safety Series I
ELSEVIER SCIENCE PUBLISHERS B. V. 1987 Amsterdam

(2) FRANK P. LEES

Loss Prevention in the Process Industries. Volume 1
Butterworth & Co. Ltd. 1980 London

(3) J. C. LAFOREST et J. LELEV

Réactions chimiques dangereuses (Cahier de Notes Documentaires nº 105)
I.N.R.S. 1981 Paris

(4) DOW CHEMICAL COMPANY

Índice de Incendio y Explosión, 5ª Edición
INSHT, 1983 Barcelona