

CAPÍTULO 2.4

CLASE 4 – SÓLIDOS INFLAMABLES, SUSTANCIAS QUE PRESENTAN RIESGO DE COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA Y SUSTANCIAS QUE, EN CONTACTO CON EL AGUA, DESPRENDEN GASES INFLAMABLES

NOTA 1: Cuando en la presente Reglamentación se hable de sustancias que reaccionan con el agua se entenderá que son sustancias que en contacto con el agua desprenden gases inflamables.

NOTA 2: Las mercancías peligrosas de las divisiones 4.1 y 4.2 tienen propiedades diferentes, por lo que no es posible fijar un criterio único para clasificarlas en una u otra de esas divisiones. La adscripción de mercancías a las tres divisiones de la clase 4 se funda en las pruebas y criterios que se exponen en este capítulo (así como en la sección 33 de la parte III del Manual de Pruebas y Criterios).

NOTA 3: Dado que las sustancias organometálicas pueden clasificarse en las divisiones 4.2 o 4.3 con riesgos secundarios adicionales en función de sus propiedades, en 2.4.5 figura un diagrama específico de clasificación para dichas sustancias.

2.4.1 Definiciones y disposiciones generales

2.4.1.1 La clase 4 consta de las tres divisiones siguientes:

a) División 4.1: *Sólidos inflamables*

Sustancias sólidas que, en las condiciones que se dan durante el transporte, se inflaman con facilidad o pueden provocar o activar incendios por rozamiento; sustancias que reaccionan espontáneamente y sustancias polimerizantes que pueden experimentar una reacción exotérmica intensa; explosivos sólidos insensibilizados que pueden explotar si no están suficientemente diluidos;

b) División 4.2: *Sustancias que presentan riesgo de combustión espontánea*

Sustancias que pueden calentarse espontáneamente en las condiciones normales de transporte o al entrar en contacto con el aire y que entonces pueden inflamarse;

c) División 4.3: *Sustancias que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables*

Sustancias que, al reaccionar con el agua, son susceptibles de inflamarse espontáneamente o desprender gases inflamables en cantidades peligrosas.

2.4.1.2 Como se indica en este capítulo, en el *Manual de Pruebas y Criterios* están recogidos los métodos y criterios de prueba y las indicaciones sobre la realización de las pruebas para la clasificación de los siguientes tipos de sustancias de la clase 4:

- a) Sólidos inflamables (división 4.1);
- b) Sustancias que reaccionan espontáneamente (división 4.1);
- c) Sustancias polimerizantes (división 4.1);
- d) Sólidos pirofóricos (división 4.2);
- e) Líquidos pirofóricos (división 4.2);
- f) Sustancias que experimentan calentamiento espontáneo (división 4.2); y
- g) Sustancias que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables (división 4.3).

Los métodos de prueba y criterios relativos a las sustancias que reaccionan espontáneamente y a las sustancias polimerizantes figuran en la Parte II del *Manual de Pruebas y Criterios*, y los métodos y criterios de prueba respecto de los demás tipos de sustancias de la clase 4 figuran en la sección 33 de la parte III del *Manual de Pruebas y Criterios*.

2.4.2 División 4.1 - Sólidos inflamables, sustancias que reaccionan espontáneamente, explosivos sólidos insensibilizados y sustancias polimerizantes

2.4.2.1 Generalidades

La división 4.1 comprende los siguientes tipos de sustancias:

- a) Los sólidos inflamables (véase 2.4.2.2);
- b) Las sustancias que reaccionan espontáneamente (véase 2.4.2.3);
- c) Los explosivos sólidos insensibilizados (véase 2.4.2.2);
- d) Sustancias polimerizantes (véase 2.4.2.5).

2.4.2.2 División 4.1 Sólidos inflamables

2.4.2.2.1 Definiciones y propiedades

2.4.2.2.1.1 Son *sólidos inflamables* los que entran fácilmente en combustión y los que pueden producir incendios por rozamiento.

2.4.2.2.1.2 Los *sólidos que entran fácilmente en combustión* son sustancias pulverulentas, granuladas o pastosas que son peligrosas en situaciones en las que sea fácil que se inflamen por breve contacto con una fuente de ignición, como puede ser una cerilla encendida, y si la llama se propaga rápidamente. El peligro no sólo puede proceder del fuego, sino también de los productos tóxicos resultantes de la combustión. Los polvos metálicos son particularmente peligrosos por lo difícil que es sofocar el fuego producido por ellos, ya que los agentes de extinción normales, como el dióxido de carbono o el agua, pueden aumentar el peligro.

2.4.2.2.2 Clasificación de los sólidos inflamables

2.4.2.2.2.1 Las sustancias pulverulentas, granuladas o pastosas se clasificarán en la división 4.1 si en una o más pruebas efectuadas conforme al método descrito en la subsección 33.2.1 de la parte III del *Manual de Pruebas y Criterios*, el tiempo de combustión es inferior a 45 s, o bien si la velocidad de la combustión es superior a 2,2 mm/s. Los polvos metálicos o de aleaciones metálicas se clasificarán en dicha división si hay inflamación y si la reacción se propaga en 10 minutos o menos por toda la longitud de la muestra.

2.4.2.2.2.2 Los sólidos que pueden inflamarse por rozamiento se clasificarán en la división 4.1 por analogía con productos ya catalogados (por ejemplo, las cerillas) mientras no se fijen criterios definitivos.

2.4.2.2.3 Asignación de grupos de embalaje/envase

2.4.2.2.3.1 Los grupos de embalaje/envase se asignan conforme a los métodos de prueba mencionados en 2.4.2.2.2.1. Los sólidos fácilmente inflamables (con excepción de los polvos metálicos) se incluirán en el grupo de embalaje/envase II si el tiempo de combustión es inferior a 45 s y la llama traspasa la zona humidificada. Los polvos metálicos y de aleaciones metálicas se incluirán en el grupo de embalaje/envase II si la reacción se propaga en toda la longitud de la muestra en cinco minutos o menos.

2.4.2.2.3.2 Los grupos de embalaje/envase se asignan conforme a los métodos de prueba mencionados en 2.4.2.2.2.1. Los sólidos fácilmente inflamables (con excepción de los polvos metálicos) se incluirán en el grupo de embalaje/envase III si el tiempo de combustión es inferior a 45 s y la zona humidificada detiene la propagación de la llama durante al menos cuatro minutos. Los polvos metálicos se incluirán en el grupo de

embalaje/envase III si la reacción se propaga en toda la longitud de la muestra en más de cinco minutos pero no más de diez.

2.4.2.2.3.3 Los sólidos que pueden inflamarse por frotamiento se asignarán a un grupo de embalaje/envase por analogía con los productos ya catalogados o de conformidad con alguna disposición especial pertinente.

2.4.2.3 División 4.1 Sustancias que reaccionan espontáneamente (sustancias autorreactivas)

2.4.2.3.1 Definiciones y propiedades

2.4.2.3.1.1 Definiciones

A los efectos de la presente Reglamentación:

Las *sustancias que reaccionan espontáneamente (sustancias autorreactivas)* son sustancias térmicamente inestables que pueden experimentar una descomposición exotérmica intensa incluso en ausencia de oxígeno (aire). No se considerarán sustancias autorreactivas de la división 4.1:

- a) Las que sean explosivas conforme a los criterios de la clase 1;
- b) Las que sean comburentes conforme al procedimiento de clasificación de la división 5.1 (véase 2.5.2.1.1), salvo que se trate de mezclas de sustancias comburentes que contengan 5 % o más de sustancias orgánicas combustibles en cuyo caso estarán sujetas al procedimiento de clasificación definido en la Nota 3;
- c) Las que sean peróxidos orgánicos conforme a los criterios de la división 5.2;
- d) Aquéllas cuyo calor de descomposición sea inferior a 300 J/g; o
- e) Aquéllas cuya temperatura de descomposición autoacelerada (TDAA) (véase 2.4.2.3.4) sea superior a 75 °C para un bulto de 50 kg.

NOTA 1: *Para determinar el calor de descomposición puede emplearse cualquier método reconocido internacionalmente, por ejemplo: el análisis calorimétrico diferencial y la calorimetría adiabática.*

NOTA 2: *Toda sustancia que tenga las características propias de las sustancias que reaccionan espontáneamente se clasificará como tal, aun cuando de resultados positivos en los ensayos previstos en 2.4.3.2 para la clasificación en la división 4.2.*

NOTA 3: *Las mezclas de sustancias comburentes que cumplan los criterios de la división 5.1 y contengan 5 % o más de sustancias orgánicas combustibles y que no cumplan los criterios mencionados en los apartados a), c), d) o e) anteriores estarán sujetos al procedimiento de clasificación de las sustancias que reaccionan espontáneamente.*

Toda mezcla que muestre las propiedades de una sustancia que reacciona espontáneamente, tipos B a F, se clasificará como sustancia que reacciona espontáneamente de la división 4.1.

Toda mezcla que muestre las propiedades de una sustancia que reacciona espontáneamente, tipo G, conforme al principio enunciado en 2.4.2.3.3.2 g), se considerará a efectos de clasificación como una sustancia de la división 5.1 (véase 2.5.2.1.1).

2.4.2.3.1.2 Propiedades

La descomposición de las sustancias que reaccionan espontáneamente puede iniciarse por efecto del calor, el contacto con impurezas catalíticas (por ejemplo, ácidos, compuestos de metales pesados, bases, etc.), por fricción o por impacto. La velocidad de descomposición aumenta con la temperatura y varía según la sustancia. La descomposición de ésta, sobre todo si no se produce ignición, puede dar lugar a un desprendimiento de gases o vapores tóxicos. En el caso de ciertas sustancias que reaccionan espontáneamente, se regulará la temperatura. Algunas de ellas pueden descomponerse produciendo una explosión, sobre todo si van encerradas en un espacio limitado. Es posible modificar tal característica agregándoles diluyentes o empleando embalajes/envases apropiados. Algunas sustancias que reaccionan espontáneamente arden con gran intensidad. Son sustancias que reaccionan espontáneamente, por ejemplo, algunos compuestos de los tipos que se indican a continuación:

- a) Compuestos azoicos alifáticos (-C-N=N-C-);
- b) Azidas orgánicas (-C-N₃);
- c) Sales diazoicas (-CN₂⁺Z⁻);
- d) Compuestos N-nitrosados (-N-N=O); y
- e) Sulfohidrazidas aromáticas (-SO₂-NH-NH₂).

Esta lista no es exhaustiva, y puede haber sustancias con otros grupos reactivos y ciertas mezclas de sustancias que tengan propiedades similares.

2.4.2.3.2 Clasificación de las sustancias que reaccionan espontáneamente

2.4.2.3.2.1 Las sustancias que reaccionan espontáneamente se clasifican en siete tipos según su grado de peligrosidad. Los tipos de sustancias que reaccionan espontáneamente van desde las del tipo A, que no han de aceptarse para el transporte en el embalaje/envase en el que se haya sometido a ensayo, hasta las del tipo G, que están exentas de las disposiciones relativas a las sustancias que reaccionan espontáneamente de la división 4.1. La clasificación de los tipos B a F depende directamente de la cantidad máxima autorizada por embalaje/envase.

2.4.2.3.2.2 Las sustancias que reaccionan espontáneamente cuyo transporte está autorizado en embalajes/envases se enumeran en 2.4.2.3.2.3, aquéllas cuyo transporte en RIG está autorizado se enumeran en la instrucción de embalaje/ensado IBC520 y aquéllas cuyo transporte en cisternas portátiles está autorizado se enumeran en la instrucción de transporte en cisternas portátiles T23. A cada una de estas sustancias autorizadas le ha sido asignado un epígrafe genérico apropiado en la lista de mercancías peligrosas (Nos. ONU 3221 a 3240), en el que se indican los riesgos secundarios apropiados y otras observaciones que proporcionan información útil para el transporte. En dichos epígrafes se especifica:

- a) El tipo de sustancia que reacciona espontáneamente (B a F);
- b) El estado físico (líquido o sólido); y
- c) La temperatura de regulación, cuando se exija (véase 2.4.2.3.4).

2.4.2.3.2.3 Lista de sustancias que reaccionan espontáneamente, en embalajes/envases, clasificadas hasta el momento

En la columna "Método de embalaje/ensado", las claves "OP1" a "OP8" hacen referencia a los métodos que figuran en la instrucción de embalaje/ensado P520. Las sustancias de reacción espontánea que se transporten deberán ajustarse a la clasificación y a las temperaturas de regulación y emergencia (derivadas de la TDAA) tal como se indica. Para las sustancias cuyo transporte en RIG está autorizado, véase la instrucción de embalaje/ensado P520 y para aquellas cuyo transporte en cisternas portátiles está autorizado, véase la instrucción de transporte en cisternas portátiles T23.

NOTA: En el cuadro que figura a continuación se ha hecho la clasificación tomando como referencia la sustancia técnicamente pura, salvo en los casos en que se indica una concentración inferior al 100%. Cuando la concentración sea otra, las sustancias podrán clasificarse de modo diferente, siguiendo los procedimientos indicados en 2.4.2.3.3 y 2.4.2.3.4.

SUSTANCIAS QUE REACCIONAN ESPONTÁNEAMENTE	Concentración (%)	Método de embalaje/ envasado	Temp. de regulación (°C)	Temp. de emergencia (°C)	Epígrafe genérico ONU	Observaciones
AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO B, CON TEMPERATURA REGULADA	< 100	OP5			3232	1) 2)
AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO C	< 100	OP6			3224	3)
AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO C, CON TEMPERATURA REGULADA	< 100	OP6			3234	4)
AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO D	< 100	OP7			3226	5)
AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO D, CON TEMPERATURA REGULADA	< 100	OP7			3236	6)
AZO-2,2' BIS(DIMETIL-2,4 METOXI-4 VALERONITRILO)	100	OP7	- 5	+ 5	3236	
AZO-2,2' BIS(DIMETIL-2,4 VALERO-NITRILO)	100	OP7	+ 10	+ 15	3236	
AZO-2-2' BIS(METIL-2 PROPIONATO DE ETILO)	100	OP7	+ 20	+ 25	3235	
AZO-1,1' BIS(HEXAHIDRO-BENZONITRILO)	100	OP7			3226	
AZO-2-2' BIS(ISOBUTIRONITRILO)	100	OP6	+ 40	+ 45	3234	
2-2'-AZO-2-2' BIS(ISOBUTIRONITRILO) en forma de pasta de base acuosa	50	OP6			3224	
AZO-2,2' BIS(METIL-2 BUTIRONITRILO)	100	OP7	+ 35	+ 40	3236	
BIS(ALILCARBONATO) DE DIETILENGLICOL + PEROXIDICARBONATO DE DIISOPROPILO	88 + 12	OP8	- 10	0	3237	
CLORURO DE DIAZO-2 NAFTOL-1 SULFONILO-4	100	OP5			3222	2)
CLORURO DE DIAZO-2 NAFTOL-1 SULFONILO-5	100	OP5			3222	2)
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 4-BENCILETILAMINO 3-ETOXI BENCENODIAZONIO	100	OP7			3226	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 4-BENCILMETILAMINO 3-ETOXI BENCENODIAZONIO	100	OP7	+ 40	+ 45	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 3-CORO-4-DIETILAMINO BENCENODIAZONIO	100	OP7			3226	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 2,5-DIETOXI 4-(FENILSULFONIL) BENZENODIAZONIO	67	OP7	+ 40	+ 45	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 2,5-DIETOXI 4-MORFOLINA BENZENODIAZONIO	67 - 100	OP7	+ 35	+ 40	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 2,5-DIETOXI 4-MORFOLINA BENZENODIAZONIO	66	OP7	+ 40	+ 45	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 4-DIMETILAMINO(DIMETILAMINO-2 ETOXI)-6 TOLUENO-2 DIAZONIO	100	OP7	+ 40	+ 45	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 2,5-DIMETOXI 4-(METIL-4 FENILSULFONIL) BENCENO-DIAZONIO	79	OP7	+ 40	+ 45	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 4-DIPROPILAMINO BENCENO-DIAZONIO	100	OP7			3226	

SUSTANCIAS QUE REACCIONAN ESPONTÁNEAMENTE	Concentración (%)	Método de embalaje/ envasado	Temp. de regulación (°C)	Temp. de emergencia (°C)	Epígrafe genérico ONU	Observaciones
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 2-(N,N-ETOXI-CARBONILFENIL AMINO) 3-METOXI 4-(N-METIL N-CICLOHEXILAMINO) BENCENODIAZONIO	63 - 92	OP7	+ 40	+ 45	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 2-(N,N-ETOXI-CARBONILFENIL AMINO) 3-METOXI 4-(N-METIL N-CICLOHEXILAMINO) BENCENODIAZONIO	62	OP7	+ 35	+ 40	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE (2 HIDROXI-2 ETOXI)-2-(PIRROLIDINA-1)-1 BENCENO-DIAZONIO	100	OP7	+ 45	+ 50	3236	
CLORURO DOBLE DE CINC Y DE 3-(2 HIDROXI-2 ETOXI)-3-(PIRROLIDINA-1)-4 BENCENODIAZONIO	100	OP7	+ 40	+ 45	3236	
2-DIAZO 1-NAFTOL 4-SULFONATO DEL COPOLÍMERO ACETONA-PIROGALOL	100	OP8			3228	
2-DIAZO 1-NAFTOL 4-SULFONATO DE SODIO	100	OP7			3226	
2-DIAZO 1-NAFTOL 5-SULFONATO DE SODIO	100	OP7			3226	
N,N'-DINITROSO N,N'-DIMETIL-TEREFTALAMIDA, en forma de pasta	72	OP6			3224	
N,N'-DINITROSO PENTAMETILENTETRAMIDA	82	OP6			3224	7)
ÉSTER DIAZO-2-NAFTOL-1 DEL ÁCIDO SULFÓNICO, MEZCLA TIPO D	< 100	OP7			3226	9)
N-FORMIL-2-(NITROMETILENO) 1,3-PERHIDROTHIAZINA	100	OP7	+ 45	+ 50	3236	
HIDRAZIDA DE BENCENO, en forma de pasta	52	OP7			3226	
HIDRAZIDA DE DIFENILÓXIDO 4,4'-DISULFONIL	100	OP7			3226	
HIDRAZIDA DE SULFONILBENCENO	100	OP7			3226	
HIDROGENOSULFATO DE (N,N-METILAMINOETILCARBONIL)-2 (DIMETIL-3, 4 FENILSULFONIL) BENCENODIAZONIO	96	OP7	+ 45	+ 50	3236	
4-METIL BENCENOSULFONILHIDRACIDA	100	OP7			3226	
MUESTRA DE LÍQUIDO DE REACCIÓN ESPONTÁNEA		OP2			3223	8)
MUESTRA DE LIQUIDO DE REACCIÓN ESPONTÁNEA, CON TEMPERATURA REGULADA		OP2			3223	8)
MUESTRA DE SÓLIDO DE REACCIÓN ESPONTÁNEA		OP2			3224	8)
MUESTRA DE SÓLIDO DE REACCIÓN ESPONTÁNEA, CON TEMPERATURA REGULADA		OP2			3234	8)
NITRATO DE TETRAMINA PALADIO (II)	100	OP6	+ 30	+ 35	3234	
4-NITROSFENOL	100	OP7	+ 35	+ 40	3236	
SULFATO DE 2,5-DIETOXI-4-(4-MORFOLINIL) BENCENODIAZONIO	100	OP7			3226	
TETRACLOROCINCATO (2:1) DE 2,5-DIBUTOXI -4-(4-MORFOLINIL) BENCENODIAZONIO	100	OP8			3228	
TETRAFLUORUROBORATO DE DIETOXI-2,5 MORFOLINA-4 BENCENODIAZONIO	100	OP7	+ 30	+ 35	3236	

SUSTANCIAS QUE REACCIONAN ESPONTÁNEAMENTE	Concentración (%)	Método de embalaje/ envasado	Temp. de regulación (°C)	Temp. de emergencia (°C)	Epígrafe genérico ONU	Observaciones
TETRAFLUOROBORATO DE METIL-3 (1-PIRROLIDINIL-1)-4-BENCENODIAZONIO	95	OP6	+ 45	+ 50	3234	
TRICLOROCINCATO (-1) DE 4-(DIMETILAMINO) BENCENODIAZONIO	100	OP8			3228	

Observaciones

- 1) *Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios del 2.4.2.3.3.2 b). La temperatura de regulación y la de emergencia se determinarán por el procedimiento previsto en 7.1.4.3 a 7.1.4.3.1.3.*
- 2) *Se exige etiqueta de riesgo secundario de "EXPLOSIVO" (Modelo N° 1, véase 5.2.2.2.2)".*
- 3) *Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios del 2.4.2.3.3.2 c).*
- 4) *Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios del 2.4.2.3.3.2 c). La temperatura de regulación y la de emergencia se determinarán por el procedimiento previsto en 7.1.5.3 a 7.1.5.3.1.3.*
- 5) *Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios del 2.4.2.3.3.2 d).*
- 6) *Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios del 2.4.2.3.3.2 d). La temperatura de regulación y la de emergencia se determinarán por el procedimiento previsto en 7.1.5.3 a 7.1.5.3.1.3.*
- 7) *Con un diluyente compatible que tenga un punto de ebullición de no menos de 150 °C.*
- 8) *Véase 2.4.2.3.2.4 b).*
- 9) *Este epígrafe se aplica a las mezclas de ésteres del ácido 2-diazo-1-naftol-4-sulfónico y del ácido 2-diazo-1-naftol-5-sulfónico que satisfacen los criterios del 2.4.2.3.3.2 d).*

2.4.2.3.2.4 La clasificación de las sustancias que reaccionan espontáneamente no incluidas en 2.4.2.3.2.3, en la instrucción sobre embalaje/envasado IBC520 o en la instrucción en cisternas portátiles T23 y su adscripción a un epígrafe genérico serán de la incumbencia de la autoridad competente del país de origen, que se basará para ello en un informe de ensayo. Los principios aplicables a la clasificación de esas sustancias figuran en 2.4.2.3.3. En la parte II del Manual de Pruebas y Criterios, se describen los procedimientos, métodos de ensayo y criterios aplicables y se da un ejemplo de informe de ensayo. En el certificado de aprobación se indicarán la clasificación de la sustancia de que se trate y las condiciones de transporte pertinentes.

- a) *Podrán agregarse activadores, tales como compuestos de cinc, a algunas sustancias que reaccionan espontáneamente para modificar su reactividad. Según el tipo y la concentración del activador, puede disminuir la estabilidad térmica de la sustancia y pueden alterarse sus propiedades explosivas. Si se modifica alguna de tales propiedades, se evaluará el nuevo preparado según este procedimiento de clasificación;*
- b) *Las muestras de sustancias que reaccionan espontáneamente o de preparados de sustancias que reaccionan espontáneamente no incluidas en 2.4.2.3.2.3 respecto de las cuales no se disponga de resultados de ensayo completos y que hayan de transportarse para efectuar nuevos ensayos o evaluaciones podrán asignarse a uno de los epígrafes apropiados correspondientes a las sustancias de reacción espontánea de tipo C, si se satisfacen las condiciones siguientes:*

- i) que la muestra no sea, según los datos de que se dispone, más peligrosa que las sustancias de reacción espontánea de tipo B;
- ii) que la muestra se embale/envase de conformidad con el método de embalaje/envasado OP2 (véase la instrucción correspondiente sobre embalaje/envasado) y que la cantidad por unidad de transporte se limite a 10 kg; y
- iii) que, según los datos de que se dispone, la temperatura de regulación, cuando se exija, sea suficientemente baja para evitar toda descomposición peligrosa y suficientemente alta para evitar toda separación peligrosa de fases.

2.4.2.3.3 Principios relativos a la clasificación de las sustancias que reaccionan espontáneamente

NOTA: Esta sección se refiere sólo a las propiedades de las sustancias que reaccionan espontáneamente que son decisivas para su clasificación. La figura 2.4.1 es un diagrama en el que se exponen los principios de clasificación en forma de preguntas organizadas gráficamente sobre las propiedades decisivas, junto con las respuestas posibles. Esas propiedades se determinarán de forma experimental mediante los métodos de prueba y los criterios que figuran en la parte II del Manual de Pruebas y Criterios.

2.4.2.3.3.1 Se considera que una sustancia que reacciona espontáneamente tiene características propias de los explosivos si, en los ensayos de laboratorio, puede detonar, deflagrar rápidamente o experimentar alguna reacción violenta cuando se calienta en condiciones de confinamiento.

2.4.2.3.3.2 La clasificación de las sustancias que reaccionan espontáneamente que no figuran en 2.4.2.3.2.3 se rige por los principios siguientes:

- a) Toda sustancia que pueda detonar o deflagrar rápidamente en su embalaje/envase de transporte será inaceptable a efectos de transporte en dicho embalaje/envase en virtud de las disposiciones relativas a las sustancias que reaccionan espontáneamente de la división 4.1 (y se definirá como SUSTANCIA DE REACCIÓN ESPONTÁNEA DE TIPO A: casilla terminal A de la figura 2.4.1);
- b) Toda sustancia que tenga características propias de los explosivos y que no detone ni deflagre rápidamente en su embalaje/envase de transporte, pero pueda experimentar una explosión térmica en dicho embalaje/envase, llevará también una etiqueta de riesgo secundario de "EXPLOSIVO" (Modelo N° 1, véase 5.2.2.2.2). Tal sustancia podrá transportarse embalada/envasada en cantidades no superiores a 25 kg, salvo que, para evitar la detonación o la deflagración rápida en el bulto, haya que reducir la cantidad máxima autorizada (y se clasificará como SUSTANCIA DE REACCIÓN ESPONTÁNEA DE TIPO B: casilla terminal B de la figura 2.4.1);
- c) Toda sustancia que tenga características propias de los explosivos podrá ser transportada sin etiqueta de riesgo secundario de "EXPLOSIVO" si no puede detonar, deflagrar rápidamente ni experimentar una explosión térmica en su embalaje/envase de transporte (50 kg como máximo) (y se clasificará como SUSTANCIA DE REACCIÓN ESPONTÁNEA DE TIPO C: casilla terminal C de la figura 2.4.1);
- d) Toda sustancia que en los ensayos de laboratorio:
 - i) detone parcialmente, pero no deflagre rápidamente ni reaccione violentamente al ser calentada en un espacio limitado; o
 - ii) no detone en absoluto, pero deflagre lentamente, sin reaccionar violentamente al ser calentada en un espacio limitado; o

- iii) no detone ni deflagre en absoluto, pero reaccione moderadamente al ser calentada en un espacio limitado;

podrá ser aceptada para el transporte en bultos cuya masa neta no exceda de 50 kg (y se clasificará como SUSTANCIA DE REACCIÓN ESPONTÁNEA DE TIPO D: casilla terminal D de la figura 2.4.1);

- e) Toda sustancia que en los ensayos de laboratorio no detone ni deflagre en absoluto y reaccione débilmente, o no reaccione, al ser calentada en un espacio limitado podrá ser aceptada para el transporte en bultos que no excedan de 400 kg/450 l (y se clasificará como SUSTANCIA DE REACCIÓN ESPONTÁNEA DE TIPO E: casilla terminal E de la figura 2.4.1);
- f) Toda sustancia que en los ensayos de laboratorio no detone en estado de cavitación ni deflagre en absoluto y reaccione débilmente, o no reaccione, al ser calentada en un espacio limitado, y cuya potencia de explosión sea baja o nula, podrá ser considerada para su transporte en RIG o cisternas (y se clasificará como SUSTANCIA DE REACCIÓN ESPONTÁNEA DE TIPO F: casilla terminal F de la figura 2.4.1). Véanse, además, las disposiciones adicionales del 4.1.7.2.2 y 4.2.1.13;
- g) Toda sustancia que en los ensayos de laboratorio no detone en estado de cavitación ni deflagre en absoluto y no reaccione al ser calentada en un espacio limitado, y cuya potencia de explosión sea nula, quedará exenta de la clasificación como sustancia que reacciona espontáneamente de la división 4.1, a condición de que el preparado de que se trate sea térmicamente estable (temperatura de descomposición autoacelerada de 60 °C a 75 °C en un bulto de 50 kg) y de que el diluyente que se utilice satisfaga lo prescrito en 2.4.2.3.5 (y se definirá como SUSTANCIA DE REACCIÓN ESPONTÁNEA DE TIPO G: casilla terminal G de la figura 2.4.1). Si no es térmicamente estable, o si se emplea como medio de insensibilización un diluyente compatible con punto de ebullición inferior a 150 °C, el preparado se clasificará como LÍQUIDO/SÓLIDO DE REACCIÓN ESPONTÁNEA DE TIPO F.

Figura 2.4.1

DIAGRAMA-CUESTIONARIO PARA LA CLASIFICACIÓN DE LAS SUSTANCIAS QUE REACCIONAN ESPONTÁNEAMENTE

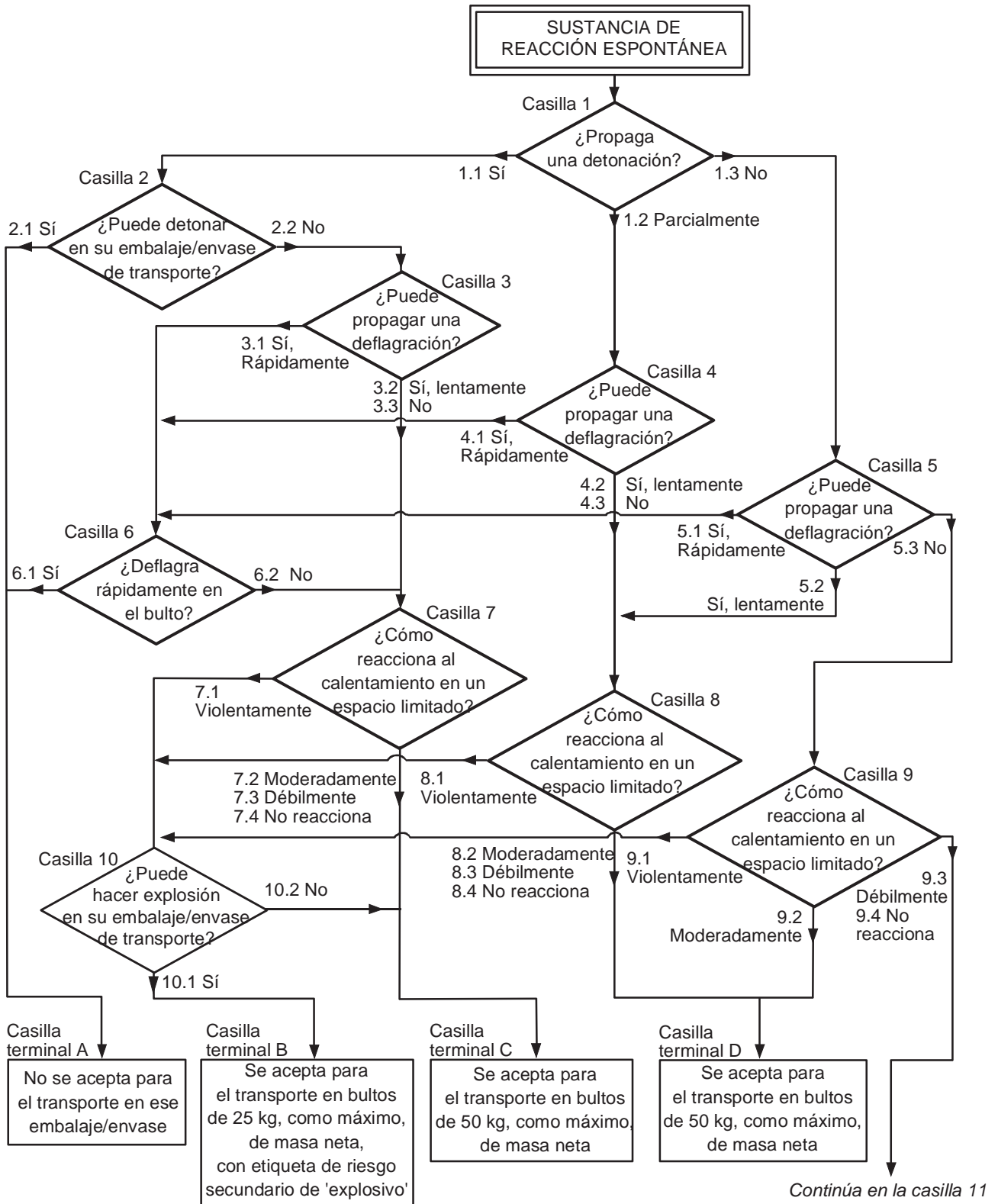
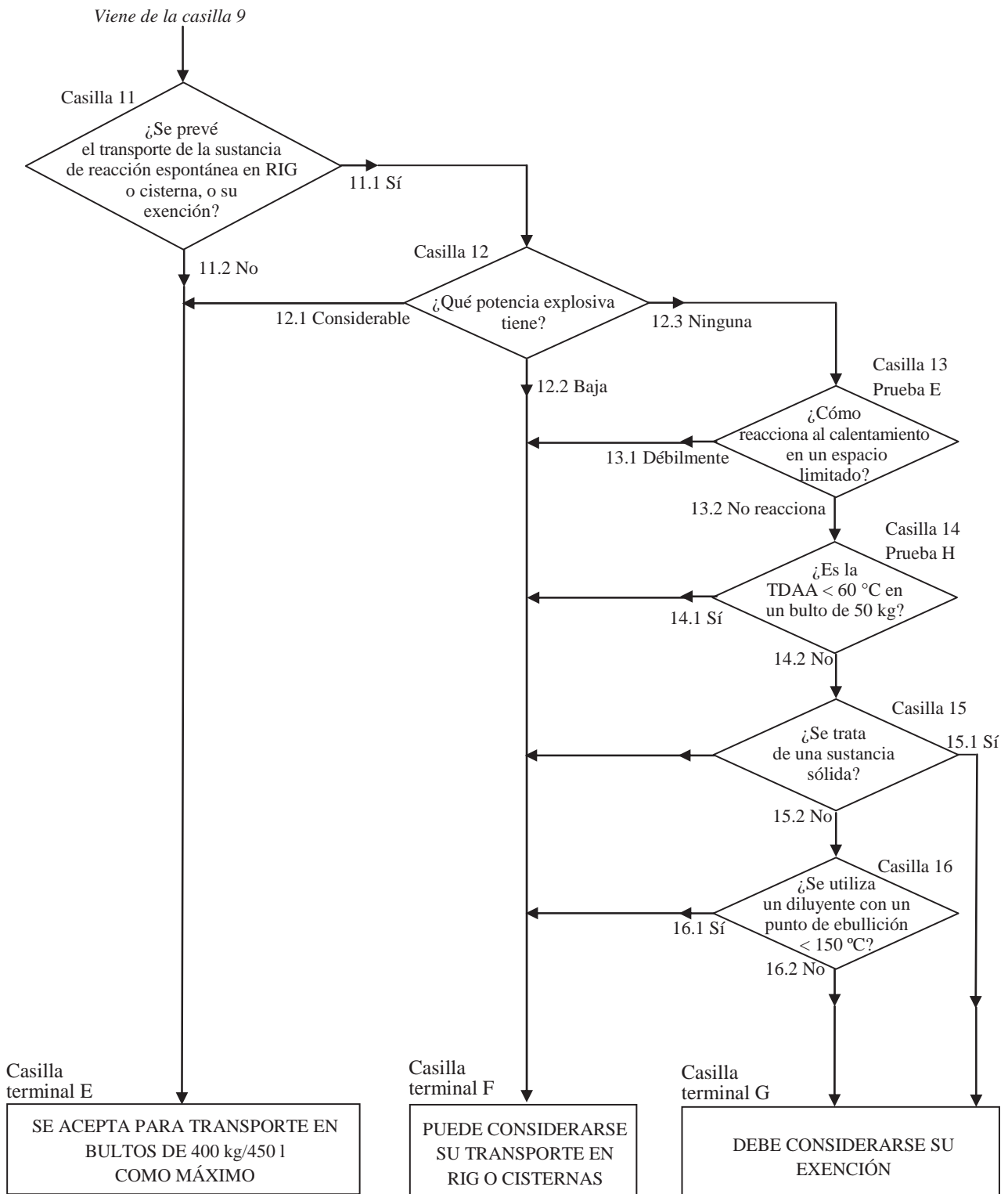


Figura 2.4.1

DIAGRAMA-CUESTIONARIO PARA LA CLASIFICACIÓN DE LAS SUSTANCIAS QUE REACCIONAN ESPONTÁNEAMENTE (continuación)



2.4.2.3.4 *Disposiciones relativas a la regulación de la temperatura*

La temperatura de las sustancias que reaccionan espontáneamente deberá regularse si su temperatura de descomposición autoacelerada (TDAA) es igual o inferior a 55 °C. En la sección 28 de la parte II del Manual de Pruebas y Criterios se exponen diversos métodos de prueba para la determinación de esa temperatura. La prueba elegida se efectuará en condiciones que sean representativas, por lo que se refiere tanto a las dimensiones como a los materiales, del bulto que se haya de transportar.

2.4.2.3.5 *Insensibilización de las sustancias que reaccionan espontáneamente*

2.4.2.3.5.1 A fin de garantizar la seguridad durante el transporte, las sustancias que reaccionan espontáneamente podrán insensibilizarse agregándoles un diluyente. En tal caso, la sustancia se someterá a los ensayos con el diluyente en la concentración y la forma en que haya de utilizarse en el transporte.

2.4.2.3.5.2 No se emplearán diluyentes con los que, en caso de que el bulto tenga una fuga, la sustancia pueda concentrarse hasta el punto de entrañar peligro.

2.4.2.3.5.3 El diluyente será compatible con la sustancia que reacciona espontáneamente. A tal efecto se consideran diluyentes compatibles los sólidos o líquidos que no influyen negativamente en la estabilidad térmica ni en el tipo de riesgo de la sustancia que reacciona espontáneamente.

2.4.2.3.5.4 Los diluyentes líquidos que se empleen con preparados líquidos cuya temperatura haya de regularse deberán tener un punto de ebullición de por lo menos 60 °C y un punto de inflamación no inferior a 5 °C. El punto de ebullición del diluyente excederá por lo menos en 50 °C a la temperatura de regulación de la sustancia autorreactiva (véase 7.1.5.3.1).

2.4.2.4 *División 4.1 Explosivos sólidos insensibilizados*

2.4.2.4.1 *Definición*

Los explosivos sólidos insensibilizados son sustancias que se humidifican con agua o alcoholes o se diluyen con otras sustancias formando una mezcla sólida homogénea con lo que se neutralizan sus propiedades explosivas (véase 2.1.3.5.3). En la lista de mercancías peligrosas los explosivos sólidos insensibilizados figuran con los Nos. ONU: 1310, 1320, 1321, 1322, 1336, 1337, 1344, 1347, 1348, 1349, 1354, 1355, 1356, 1357, 1517, 1571, 2555, 2556, 2557, 2852, 2907, 3317, 3319, 3344, 3364, 3365, 3366, 3367, 3368, 3369, 3370, 3376, 3380 y 3474.

2.4.2.4.2 Sustancias que:

- a) provisionalmente han sido aceptadas en la clase 1 de conformidad con la serie de pruebas 1 y 2, pero que han quedado eliminadas de la clase 1 por la serie de pruebas 6;
- b) no son sustancias que reaccionan espontáneamente de la división 4.1;
- c) no son sustancias de la clase 5;

se han asignado además a la división 4.1. Los epígrafes corresponden a los Nos. ONU 2956, 3241, 3242 y 3251.

2.4.2.5 *División 4.1 Sustancias y mezclas polimerizantes (estabilizadas)*

2.4.2.5.1 *Definiciones y propiedades*

Son sustancias polimerizantes aquellas que, si no se han estabilizado, pueden experimentar una reacción fuertemente exotérmica que dé lugar a la formación de moléculas más grandes o de polímeros en las condiciones normales de transporte. Tales sustancias se consideran sustancias polimerizantes de la división 4.1 si:

- a) Su temperatura de polimerización autoacelerada (TPAA) es de 75 °C o menos en las condiciones (con o sin estabilización química tal como se presenten para el transporte) y en el embalaje/envase, el RIG o la cisterna portátil en que la sustancia o mezcla se haya de transportar;
- b) Producen un calor de reacción superior a 300 J/g; y
- c) No cumplen ningún otro criterio para su inclusión en las clases 1 a 8.

Una mezcla que cumpla los criterios de una sustancia polimerizante se clasificará como sustancia polimerizante de la división 4.1.

2.4.2.5.2 Las sustancias polimerizantes se someterán a regulación de temperatura en el transporte si su temperatura de polimerización autoacelerada (TPAA):

- a) Cuando se presentan para el transporte en un embalaje/envase o un RIG, es inferior o igual a 50 °C en el embalaje/envase o RIG en que se han de transportar; o
- b) Cuando se presentan para el transporte en una cisterna portátil, es inferior o igual a 45 °C en la cisterna portátil en que se han de transportar.

2.4.3 División 4.2 - Sustancias que pueden experimentar combustión espontánea

2.4.3.1 Definiciones y propiedades

2.4.3.1.1 La división 4.2 comprende:

- a) Las *sustancias pirofóricas*, que son sustancias, incluidas las mezclas y soluciones (líquidas o sólidas), que aun en pequeñas cantidades se inflaman al cabo de cinco minutos de entrar en contacto con el aire. Son las sustancias de la división 4.2 que presentan mayor tendencia a la combustión espontánea; y
- b) Las *sustancias que experimentan calentamiento espontáneo*, que son sustancias, distintas de las pirofóricas, que pueden calentarse espontáneamente en contacto con el aire, sin aporte de energía. Estas sustancias sólo se inflaman cuando están presentes en grandes cantidades (kilogramos) y después de un largo período de tiempo (horas o días).

2.4.3.1.2 El calentamiento espontáneo de una sustancia es un proceso en que la reacción gradual de esa sustancia con el oxígeno (del aire) genera calor. Si la producción de calor es más rápida que la pérdida, la temperatura de la sustancia aumenta y después de un período de inducción puede producirse la inflamación espontánea y la combustión.

2.4.3.2 Clasificación en la división 4.2

2.4.3.2.1 Los sólidos se consideran sólidos pirofóricos que se clasificarán en la división 4.2 si, en las pruebas realizadas conforme al método que figura en la subsección 33.3.1.4 de la parte III del Manual de Pruebas y Criterios, la muestra se inflama en una de las pruebas.

2.4.3.2.2 Los líquidos se consideran líquidos pirofóricos que se clasificarán en la división 4.2 si, en las pruebas realizadas de conformidad con el método que figura en la subsección 33.3.1.5 de la parte III del Manual de Pruebas y Criterios, el líquido se inflama en la primera parte de la prueba, o si hace entrar en inflamación o chamusca el papel de filtro.

2.4.3.2.3 *Sustancias que experimentan calentamiento espontáneo*

2.4.3.2.3.1 Una sustancia se clasificará como sustancia que experimenta calentamiento espontáneo de la división 4.2 si en las pruebas realizadas de conformidad con el método que figura en la subsección 33.3.1.6 de la parte III del Manual de Pruebas y Criterios:

- a) Se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140 °C;
- b) Se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140 °C y un resultado negativo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 120 °C y la sustancia ha de transportarse en bultos cuyo volumen supera los 3 m³;
- c) Se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140 °C y un resultado negativo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100 °C, y la sustancia ha de transportarse en bultos cuyo volumen supera los 450 l;
- d) Se obtiene un resultado positivo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140 °C y un resultado positivo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100 °C.

NOTA: *Las sustancias que experimentan reacción espontánea, salvo las del tipo G, cuyo ensayo por este método de asimismo resultados positivos no se clasificarán en la división 4.2, sino en la división 4.1 (véase 2.4.2.3.1.1).*

2.4.3.2.3.2 No se clasificará una sustancia en la división 4.2 si:

- a) Se obtiene un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140 °C;
- b) Se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140 °C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140 °C, se obtiene un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 120 °C y la sustancia ha de transportarse en bultos cuyo volumen no supera los 3 m³;
- c) Se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140 °C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140 °C, se obtiene un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100 °C, y la sustancia ha de transportarse en bultos cuyo volumen no supera los 450 l.

2.4.3.3 *Asignación de grupos de embalaje/envase*

2.4.3.3.1 Se asignará el grupo de embalaje/envase I a todos los sólidos y líquidos pirofóricos.

2.4.3.3.2 Se asignará el grupo de embalaje/envase II a las sustancias que experimentan calentamiento espontáneo y den resultado positivo en el ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140 °C.

2.4.3.3.3 Se asignará el grupo de embalaje/envase III a las sustancias que experimentan calentamiento espontáneo si:

- a) Se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140 °C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140 °C y la sustancia ha de transportarse en bultos cuyo volumen supera los 3 m³;

- b) Se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140 °C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140 °C, se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 120 °C y la sustancia ha de transportarse en bultos cuyo volumen supera los 450 l;
- c) Se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm a 140 °C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm a 140 °C y se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm a 100 °C.

2.4.4 División 4.3 - Sustancias que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables

2.4.4.1 Definiciones y propiedades

2.4.4.1.1 Sustancias que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables

2.4.4.1.2 Ciertas sustancias, en contacto con el agua, tienden a desprender gases inflamables que pueden formar mezclas explosivas con el aire. Tales mezclas son fácilmente inflamadas por cualquier fuente ordinaria de ignición, como las llamas desnudas, las chispas producidas por las herramientas de mano o las lámparas sin protección. La onda expansiva y las llamas resultantes suponen un peligro para las personas y para el medio ambiente. Para determinar si al reaccionar una sustancia con el agua se producen cantidades peligrosas de gases que puedan llegar a inflamarse, se emplea el método de ensayo descrito en 2.4.4.2. Ese método de ensayo no se aplicará a las sustancias pirofóricas.

2.4.4.2 Clasificación en la división 4.3

Las sustancias que en contacto con el agua desprenden gases inflamables se clasificarán en la división 4.3 si, en los ensayos realizados conforme al método que figura en la subsección 33.4.1 de la parte III del Manual de Pruebas y Criterios:

- a) Se produce inflamación espontánea en cualquier fase del procedimiento de ensayo; o
- b) Hay emanación de un gas inflamable a una velocidad superior a 1 litro por kilogramo de la sustancia por hora.

2.4.4.3 Asignación de grupos de embalaje/envase

2.4.4.3.1 Se asignará el grupo de embalaje/envase I a las sustancias que, a la temperatura ambiente, reaccionen con gran intensidad en contacto con el agua y desprendan gases que, por lo general, tiendan a inflamarse espontáneamente, o que a la temperatura ambiente reaccionen rápidamente en contacto con el agua de tal forma que el régimen de emanación de gas inflamable sea igual o superior a 10 litros por kilogramo de sustancia en el espacio de un minuto.

2.4.4.3.2 Se asignará el grupo de embalaje/envase II a las sustancias que, a la temperatura ambiente, reaccionen rápidamente en contacto con el agua de tal forma que el régimen máximo de emanación de gas inflamable sea igual o superior a 20 litros por kilogramo de sustancia y por hora, y que no respondan a los criterios del grupo de embalaje/envasado I.

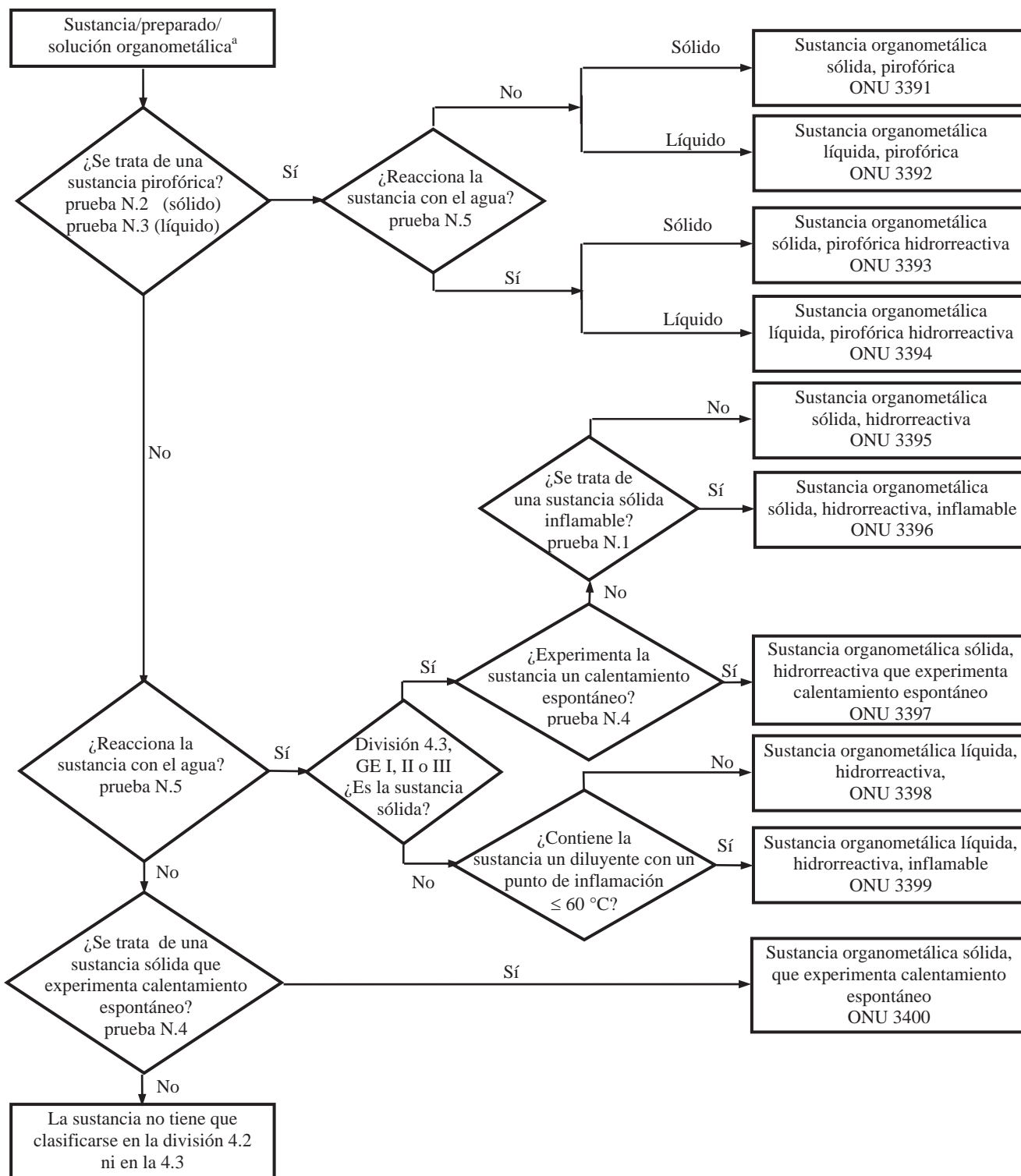
2.4.4.3.3 Se asignará el grupo de embalaje/envase III a las sustancias que, a la temperatura ambiente, reaccionen lentamente en contacto con el agua de tal forma que el régimen máximo de emanación de gas inflamable sea superior a 1 litro por kilogramo de sustancia y por hora, y que no respondan a los criterios de los grupos de embalaje/envasado I o II.

2.4.5 Clasificación de sustancias organometálicas

Con arreglo a sus propiedades, las sustancias organometálicas podrán clasificarse, según corresponda, en las divisiones 4.2 o 4.3, de conformidad con el diagrama de la figura 2.4.2.

Figura 2.4.2

DIAGRAMA-CUESTIONARIO DE CLASIFICACIÓN DE LAS SUSTANCIAS ORGANOMETÁLICAS^b



^a Cuando proceda y cuando las pruebas sean pertinentes, habida cuenta de las propiedades reactivas, deberán considerarse las propiedades de las clases 6.1 y 8 de conformidad con el orden de preponderancia de las características de riesgo del cuadro 2.0.3.3.

^b Los métodos de prueba N.1 a N.5 figuran en el Manual de Pruebas y Criterios, Parte III, Sección 33.