

APÉNDICES

ÍNDICE DE APÉNDICES

Apéndice	Página
1. CARACTERÍSTICAS DE LOS DETONADORES NORMALIZADOS	489
2. MÉTODO BRUCETON Y MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MUESTRAS	493
3. CAVITACIÓN DE LAS MUESTRAS	499
4. ORGANISMOS NACIONALES QUE FACILITAN INFORMACIÓN SOBRE LAS PRUEBAS.....	503
5. EJEMPLO DE MÉTODO DE PRUEBA PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS DIMENSIONES DE LOS SISTEMAS DE ESCAPE DE LAS CISTERNAS.....	505
6. PROCEDIMIENTOS DE DETECCIÓN	511

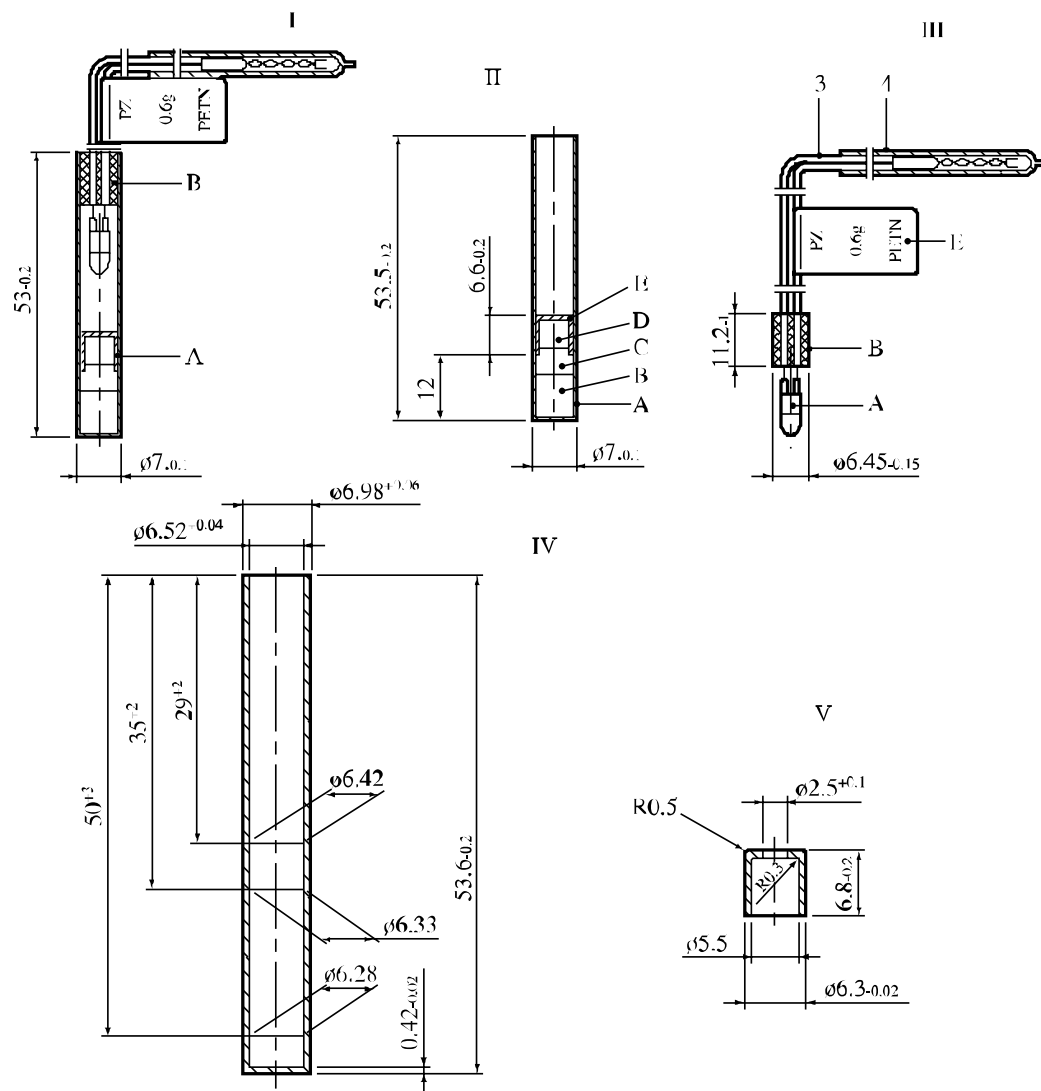
Apéndice 1

CARACTERÍSTICAS DE LOS DETONADORES NORMALIZADOS

1. Descripción del detonador eléctrico normalizado con carga secundaria de 0,6 g de pentrita

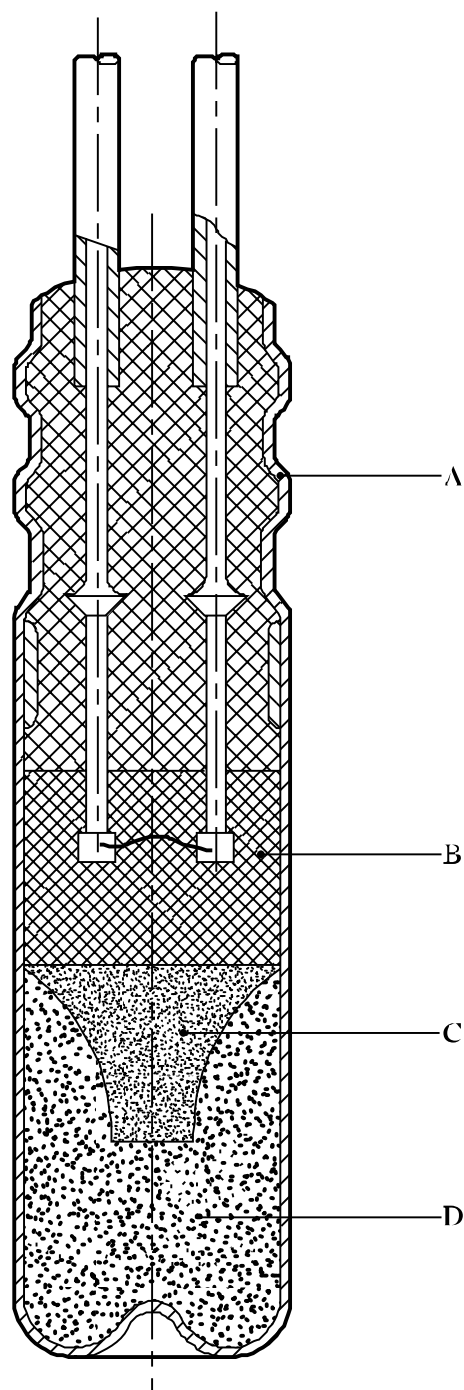
Esquema N°	Pieza N°	Pieza	Descripción	Observaciones
I	A	Cápsula detonante		
	B	Cabeza de encendido	No debe comprimirse. Cantidad recomendada de sustancias pirotécnicas que entran en la perla de encendido: 20 a 50 mg	Ejemplo: inflamador eléctrico T 10-U con envoltura de aluminio, de Fa. DNAG (Alemania)
II	A	Tubo	Tubo de embutición de cobre puro (5% de cinc) o de otras aleaciones de composición variable entre la citada y el cobre puro. Se indican sus dimensiones en la figura. En caso necesario, los tubos destinados a la fabricación de detonadores normalizados se seleccionarán verificando las dimensiones exactas de cada tubo.	
	B	a) Carga secundaria	Carga inferior: 0,40 g ($\pm 0,01$ g) de pentrita; comprimida a 440 bar	La pentrita puede contener hasta 0,5% de una materia carbonada para impedir que se formen cargas electrostáticas durante su manipulación, así como para mejorar las características del flujo
	C		Carga intermedia: 0,20 g ($\pm 0,01$ g) de pentrita; comprimida a 20 bar	Altura total de la carga secundaria: 12,3 mm ($\pm 0,6$ mm)
	D	Cebo (carga iniciadora)	El tipo de sustancia es optativo, como la cantidad, pero conviene que ésta sea, por lo menos, el doble de la mínima necesaria para que produzca la iniciación. En total, la deficiencia de oxígeno entre el cebo y la carga secundaria no ha de ser superior a 9,5% de O ₂	Ejemplo: 0,30 \pm 0,01 g de azida de plomo dextrinada de una pureza del 88%, comprimida a 440 bar
	E	Opérculo (con orificio)		No se prescribe el empleo de un opérculo con orificio. Está contraindicado apretar el cebo contra una parte muy comprimida de la carga secundaria
III	A	Cabeza de encendido		Ejemplo: inflamador encendido eléctrico T 10 - U con envoltura de aluminio, de Fa. DNAG (Alemania)
	B	Tapón		No hay prescripciones especiales sobre sus características, pero debe ser perfectamente hermético (con lo que se evita la formación de azida de cobre y se obtiene la deseada potencia de iniciación). El modelo comercial ordinario reúne condiciones satisfactorias

Esquema N°	Pieza N°	Pieza	Descripción	Observaciones
	C	Hilo		No se prescribe ningún tipo en particular, a condición de que se tengan en cuenta los riesgos eléctricos (electricidad estática, corrientes parásitas), pero no se admite el empleo de una envoltura aisladora de plástico en el interior del tubo del detonador
	D	Tubo en cortocircuito	Tubo de plástico	
	E	Etiqueta		



I	Cápsula detonante eléctrica (detonador normalizado)	II	Cápsula detonante (detonador normalizado)
III	Cabeza de encendido	IV	Tubo
V	Opérculo	(B)	Cabeza de encendido
(A)	Cápsula detonante	(D)	Cebo
(C)	Carga intermedia		
(E)	Opérculo		

Figura A1.1: DETONADOR NORMALIZADO (EUROPEO)



-
- (A) Tubo de aleación de aluminio 5052 (31, 8 mm de longitud; 7,06 mm de diámetro exterior; 0,19 mm de espesor de pared)
 - (B) Hilo de puenteo y carga inflamadora
 - (C) Cebo (0,195 g de azida de plomo dextrinada)
 - (D) Carga secundaria inferior (0,477 g de pentrita, comprimida a 28 MPa)
-

Figura A1.2: DETONADOR N° 8 (ESTADOS UNIDOS)

Apéndice 2

MÉTODO BRUCETON Y MÉTODO DE COMPARACIÓN DE MUESTRAS

1. Método Bruceton

Introducción: El método Bruceton se utiliza para determinar el nivel de estímulo en el que la probabilidad de obtener un resultado positivo es del 50%.

Procedimiento: El método consiste en aplicar diferentes niveles de estímulo y determinar si se produce o no una reacción positiva. La realización de los ensayos se concentra en torno a la región crítica, reduciendo el estímulo en un nivel en el ensayo siguiente si se ha obtenido un resultado positivo e incrementándolo en un nivel si se ha obtenido un resultado negativo. En general, se efectúan unos 5 ensayos preliminares para determinar el nivel de salida en la región derecha aproximadamente; luego, se realizan, por lo menos, 25 ensayos para proporcionar los datos necesarios para los cálculos.

Cálculo de los resultados: Para determinar el nivel en el que la probabilidad de obtener un resultado positivo es del 50% (H_{50}), se utilizan únicamente los resultados positivos (+) o los negativos (-), según cuál de los dos conjuntos tenga el total más bajo. En caso de igualdad, pueden utilizarse los unos o los otros. Los resultados se consignan en un cuadro (véase, por ejemplo, el cuadro A2.1) y se resumen en otro (cuadro A2.2). En la primera columna del cuadro A2.2 figuran las alturas de caída, en orden creciente, comenzando por el nivel más bajo respecto del cual se ha consignado un resultado. En la segunda, “i” representa el número de incrementos iguales acumulados a la altura inicial. En la tercera figura el número de resultados positivos (n (+)) o negativos (n (-)) correspondientes a cada altura de caída. En la cuarta se recogen los resultados de multiplicar “i” por “n”, y en la quinta, los de multiplicar el cuadrado de “i” por “n”. Se halla la altura media conforme a la ecuación siguiente:

$$H_{50} = c + d \times \left(\frac{A}{N_s} \pm 0,5 \right)$$

siendo $N_s = \sum n_i$; $A = \sum (i \times n_i)$; c = altura inicial; D = intervalo entre caídas.

Si se opera con resultados negativos, el signo de la expresión que va entre paréntesis será positivo; y, si se utilizan los resultados positivos, dicho signo será negativo. La desviación tipo, “s”, puede calcularse mediante la ecuación siguiente:

$$s = 1,62 \times d \times \left(\frac{N_s \times B - A^2}{N_s^2} + 0,029 \right)$$

siendo $B = \sum (i^2 \times n_i)$.

Ejemplos de resultados: Si se utilizan los datos del cuadro A2.2 (altura de caída más baja, 10 cm; intervalo entre caídas, 5 cm; suma de $i \cdot n$ (-), 16; suma de $i^2 \cdot n$ (-), 30; y suma de n (-), 12), la altura media puede calcularse mediante la ecuación siguiente:

$$H_{50} = 10 + 5 \times \left(\frac{16}{12} + 0,5 \right) = 19,2 \text{ cm}$$

y la desviación tipo mediante la ecuación siguiente:

$$s = 1,62 \times 5 \times \left(\frac{12 \times 30 - 16^2}{12^2} + 0,029 \right) = 6,1$$

Referencia: W.J. Dixon y F.V. Massey, Jr., "Introduction to Statistical Analysis", McGraw-Hill Book Co., Toronto, 1969.

Cuadro A2.1: RESULTADOS DE LOS ENSAYOS

Altura de caída (cm)																										Frecuencia		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	+	-	
30								+																			1	
25							-		+				+					+		+							4	1
20				+		-				+		-		+		-		-		+		+					5	4
15	+		-		-						-				-						-		+		+		3	5
10		-																							-			2
																										13	12	

-495-

Cuadro A2.2: SINOPSIS DE LOS DATOS

Altura (cm)	Cálculos con los resultados negativos			
	i(-)	n(-)	i(-).n(-)	i ² (-).n(-)
25	3	1	3	9
20	2	4	8	16
15	1	5	5	5
10	0	2	0	0
Totales		N _s = 12	A = 16	B = 30

2. Método de comparación de muestras

Introducción: Esta técnica puede aplicarse a cualquier prueba en la que se utilice el método Bruceton. La prueba de comparación de muestras es una operación no-paramétrica destinada a ofrecer un nivel de confianza elevado en cualquier diferencia de sensibilidad en las situaciones en que los valores medios obtenidos por el método Bruceton estén muy próximos unos de otros.

Procedimiento: Se someten a prueba muestras del explosivo A siguiendo un método Bruceton normal, pero luego se prueban en alternancia con muestras del explosivo B. No obstante, en vez de seguir su propio programa de altibajos, cada muestra del explosivo B se somete al mismo nivel de estímulo que en el ensayo inmediatamente anterior con la muestra A. Así pues, a medida que avanza la prueba, por cada nivel de estímulo se efectúa un ensayo con la muestra A y otro con la muestra B. Si ambas reaccionan o no reaccionan, no se tiene en cuenta el resultado a efectos de evaluación. Sólo se utilizan para ésta los pares de resultados que dan respuestas diferentes.

Cálculo de los resultados: Si hay n pares de resultados con respuestas diferentes y si x es el número de reacciones positivas de la muestra menos sensible de esos pares, es decir, si $x < (n - x)$, el nivel de confianza, $K\%$, que indica que esta muestra es verdaderamente menos sensible, se calcula mediante la estadística de Bernoulli. K puede estimarse mediante la ecuación siguiente:

$$K = 100 \times \left(1 - 2^{-n} \times \left(\sum_{i=0}^x \frac{n!}{i!(n-i)!} \right) \right)$$

En el cuadro que figura a continuación se dan varios ejemplos de valores de K correspondientes a una serie de valores de x y n .

$x \backslash n$	15	20	25	30
2	99			
3	98	99		
4	94	99		
5	85	98	99	
6	70	94	99	
7		87	98	99
8		75	95	99
9		59	89	98
10			79	95

Si no existe ninguna diferencia real entre dos muestras, la proporción de casos en los que los pares de resultados son los mismos aumenta y, al propio tiempo, $(n - 2x)$ no registra una tendencia general a aumentar a medida que avanza la prueba.

Ejemplos de resultados: El octógeno mezclado con 0,01% de partículas en suspensión en el aire de 45 a 63 micrones, comparado con el octógeno no adulterado, dio $x = 3$ para $n = 13$, lo que indica que el primero tiene una sensibilidad superior al nivel de confianza de:

$$K = 100 \times \left(1 - 2^{-13} \times \left(\sum_{i=0}^3 \frac{13!}{i!(13-i)!} \right) \right)$$

$$= 100 \times \left(1 - \frac{1 + 13 + 78 + 286}{8192} \right) = 95,4\%$$

Comparando una muestra sospechosa de octógeno triturado con una muestra normal, se obtuvo $x = 6$ para $n = 11$, lo que indica que el primero era más sensible al nivel de confianza de:

$$K = 100 \times \left(1 - 2^{-11} \times \left(\sum_{i=0}^6 \frac{11!}{i!(11-i)!} \right) \right)$$

$$= 100 \times \left(1 - \frac{1 + 11 + 55 + 165 + 330 + 462 + 462}{2048} \right) = 27,4\%$$

no pudiéndose probar que la muestra sospechosa no fuera normal.

Nota: Para estimar K la forma más sencilla consiste en utilizar la ecuación $K = 100 \times \{0,5 + G(z)\}$, siendo $G(z)$ la zona gaussiana entre la ordenada central y la ordenada en la abscisa z , siendo $z = n^{0,5} - (2x+1)/n^{0,5}$. Por ejemplo, cuando $n = 13$ y $x = 3$, $z = 1,6641$, $G(z) = 0,452$ y $K = 95,2\%$.

Referencia: H.J. Scullion, *Journal of Applied Chemistry and Biotechnology*, 1975, 25, págs. 503 a 508.

Apéndice 3

CAVITACIÓN DE LAS MUESTRAS

1. Método alemán

Cuando se trate de ensayar una sustancia líquida en estado de cavitación, ésta se efectúa haciendo pasar a través de la sustancia una corriente constante de burbujas de gas. El método de prueba se modifica (véase la figura A3.1) de la manera siguiente:

Por su parte inferior, el tubo (que tiene 100 mm más de longitud que el que se emplea en la prueba original) va cerrado por una tapa roscada y una empaquetadura de politetrafluoroetileno, y no por la normal placa soldada. Dicha tapa tiene en su centro un orificio por el que se hace pasar, inmovilizándolo mediante soldadura, un breve tubo de acero de aproximadamente 5 mm de diámetro interior. Al extremo interior de éste se acopla un filtro de vidrio poroso por medio de un tubo de plástico flexible, de manera que quede centrado y lo más cerca posible de la cara interior de la tapa. El disco del filtro debe tener un diámetro de 35 mm como mínimo, con poro de 10 a 16 μm (porosidad 4). El flujo de aire, oxígeno o nitrógeno ha de tener un régimen de 28 ± 5 litros/hora. Para evitar una acumulación de presión, la tapa del extremo superior debe tener otros cuatro orificios, de 10 mm de diámetro.

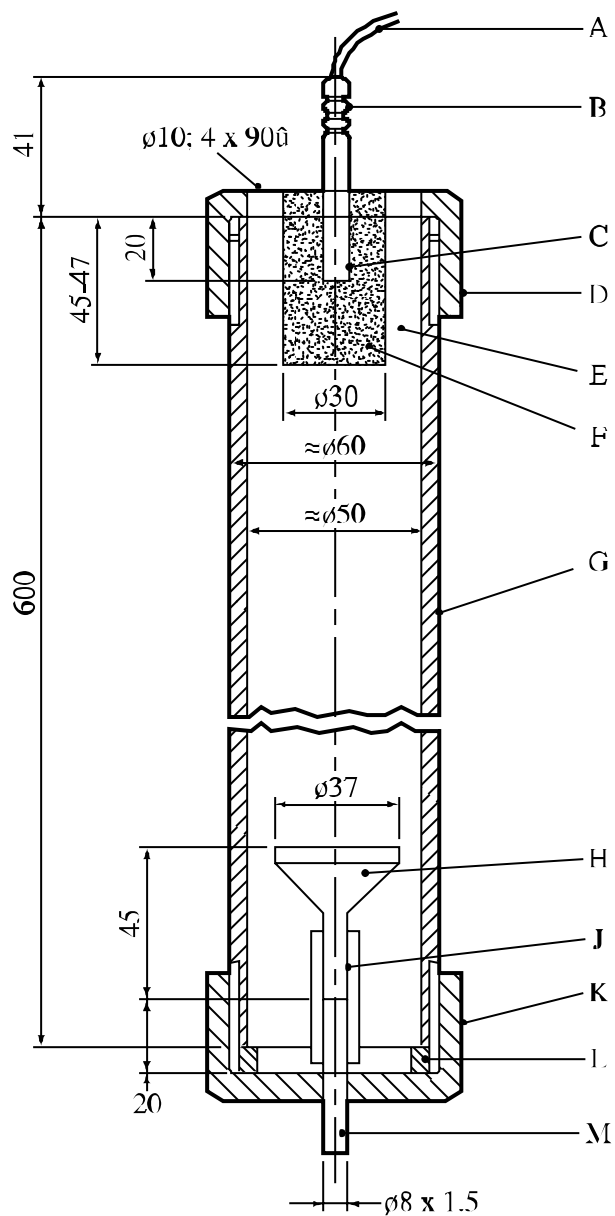
2. Método estadounidense

En las pruebas de detonación de líquidos con cavitación se emplea el mismo aparato que con las sustancias sólidas y los líquidos no cavitados, salvo que está dotado de un medio de inyección de burbujas en la muestra. En la figura A3.2 se reproduce el esquema de conjunto. Las burbujas se inyectan mediante un tubo de plástico vinílico del tipo de los que se utilizan para el cateterismo en medicina, de 1,8 mm de diámetro exterior y de un espesor de pared de 0,4 mm, y que, dispuesto en forma de anillo, se aloja en el fondo de la muestra. Dicho anillo tiene un cierto número de orificios, distribuidos en dos filas diametralmente opuestas, los cuales distan entre sí, en cada una de éstas, 3,2 mm. Se hacen estos orificios atravesando la pared del tubo con una aguja de 1,3 mm de diámetro, si bien, dada la elasticidad del material, se contraen casi por completo al retirar la aguja, por lo que el diámetro real de los orificios es muy inferior a 1 mm. Uno de los extremos del anillo se taponan con cemento epoxídico, y el otro extremo se prolonga hasta la fuente de alimentación de aire, en el exterior, a través de un orificio -para cuya estanquidad se le aplica cemento epoxídico- existente en el tubo de acero. El aire se inyecta a una presión de 30 a 100 kPa, lo que supone un régimen de 1,2 litros por minuto.

3. Método francés

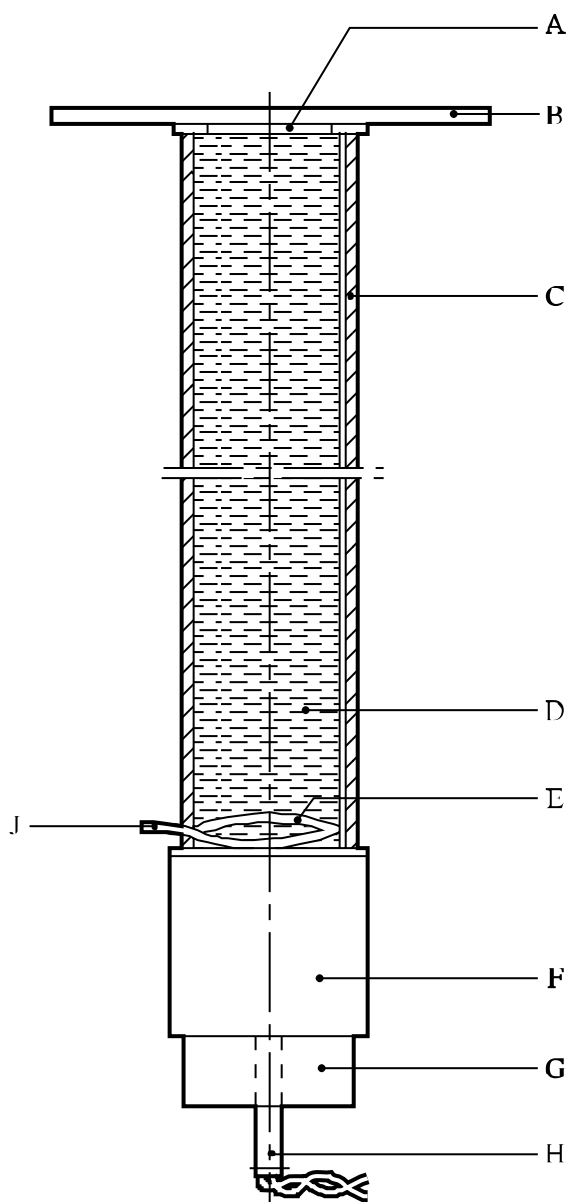
Este método utiliza microesferas huecas, de vidrio, que se emplean normalmente para sensibilizar los explosivos en emulsión (por ejemplo, burbujas de vidrio borosilicatado con sal sódica, de 0,15 de densidad aparente, 50 micrones de diámetro medio, 200 micrones de diámetro máximo, con el 25% de burbujas de diámetro inferior a 30 micrones). El método es aplicable a las sustancias líquidas y pastosas.

Se añaden microesferas de vidrio, utilizando, si es necesario, una pequeña cantidad de dispersante, que sea compatible con la sustancia objeto de la prueba, a razón de 500 mg por litro de muestra. Antes de introducir la mezcla en el tubo de activación, se la agita hasta que forma una dispersión homogénea y estable.



(A) Hilos conductores	(B) Inflamador eléctrico
(C) Detonador	(D) Tapa roscada, de fundición maleable
(E) Sustancia objeto de la prueba	(F) Carga multiplicadora de ciclonita/cera (95/5)
(G) Tubo de acero de norma DIN 2441, material St. 37 según norma DIN 1629	(H) Filtro de vidrio poroso
(J) Tubo de plástico flexible	(K) Tapa roscada de acero St. 35
(L) Junta de politetrafluoroetileno	(M) Pequeño tubo de acero

Figura A3.1: MÉTODO ALEMÁN DE CAVITACIÓN



-
- (A) Elementos separadores
 - (C) Tubo de acero
 - (E) Inyector de burbujas
 - (G) Receptáculo del detonador
 - (J) Entrada de aire (B) Placa testigo
 - (D) Sustancia objeto de la prueba
 - (F) Galleta de pentolita
 - (H) Detonador
-

Figura A3.2: MÉTODO ESTADOUNIDENSE DE CAVITACIÓN

Apéndice 4

ORGANISMOS NACIONALES QUE FACILITAN INFORMACIÓN SOBRE LAS PRUEBAS

País	Código	Dirección
ALEMANIA	A	Abteilung 4 Bundesanstalt für Materialforschung und-prüfung Unter den Eichen 87 D - Berlín 12205 Alemania
CANADÁ	C	Canadian Explosives Research Laboratory Department of Natural Resources CANMET Complex, Bells Corners Ontario, Canadá K1A 0G1
ESPAÑA	E	Laboratorio Oficial Madariaga (LOM) Alenza 1 y 2 Madrid 28002 España
ESTADOS UNIDOS DE AMÉRICA	EE.UU.	Associate Director for Hazardous Materials Safety RSPA/DOT Washington D.C. EE.UU. 20590
FEDERACIÓN DE RUSIA	RUS	The State Committee of the Russian Federation on Defensive Branches of Industry Central Scientific and Design Bureau 20 Goncharnaya Street Moscow, 109240 Federación de Rusia
FRANCIA	F	INTERIS/LSE Parc Technologique ALATA B.P. 2 60550 Verneuil-en-Halatte Francia
JAPÓN	J	Technology and Safety Division Transport Policy Bureau Ministry of Transport 2-1-3 Kasumigaseki Chiyoda-ku Tokyo 100, Japón

País	Código	Dirección
PAÍSES BAJOS	PB	TNO Prins Maurits Laboratory P.O. Box 45 2280 AA Rijswijk Países Bajos
REINO UNIDO	GB	HSE, Health and Safety Laboratory Harpur Hill, Buxton Derbyshire SK 17 9JN Reino Unido
SUECIA	S	Testing laboratory Bofors AB Weapons Systems Avd. VMEC S-691 80 Karlskoga Suecia
SUIZA	CH	Eidg. Gefahrgutinspektorat Postfach 212 CH-8600 Dübendorf 1 Suiza

Apéndice 5

EJEMPLO DE MÉTODO DE PRUEBA PARA LA DETERMINACIÓN DE LAS DIMENSIONES DE LOS SISTEMAS DE ESCAPE DE LAS CISTERNAS

1. Introducción

Este ejemplo de método de dimensionamiento de las aberturas de emergencia se utiliza para determinar la capacidad del sistema de escape que debe montarse en determinada cisterna portátil para determinado peróxido orgánico o sustancia de reacción espontánea. El método se funda en datos experimentales que indican que, en el caso de los preparados de peróxidos orgánicos, o sustancias de reacción espontánea, la relación entre la superficie mínima de ventilación de emergencia y la capacidad de la cisterna es constante y puede determinarse utilizando una cisterna a escala reducida, con una capacidad de 10 litros. En las pruebas, se calienta esta cisterna con intensidades equivalentes a la necesaria para que la muestra quede totalmente envuelta en llamas o, en el caso de las cisternas portátiles provistas de aislamiento, a la transmisión de calor a través del aislamiento, en el supuesto de que falte el 1% del aislamiento (véanse los párrafos 4.2.1.13.8 y 4.2.1.13.9 de la Reglamentación Modelo). Pueden utilizarse otros métodos, a condición de que permitan calcular correctamente las dimensiones del o de los dispositivos de emergencia en una cisterna portátil a fin de expulsar todos los materiales emitidos durante la descomposición autoacelerada o en un período mínimo de una hora durante el cual la muestra queda totalmente envuelta en llamas.

Advertencia: *En este método no se tiene en cuenta la posibilidad de iniciación de una deflagración. Si existe esta posibilidad, especialmente si la iniciación de la fase vapor puede propagarse a la fase líquida, deben efectuarse pruebas que lo tengan en cuenta.*

2. Aparatos y materiales

La cisterna a escala reducida consiste en un recipiente de acero inoxidable, de un volumen aproximado de 10 litros. La parte superior de la cisterna está provista de una abertura de 1 mm de diámetro, que actúa de válvula de reducción de la presión de la cisterna portátil, o de una verdadera válvula de reducción de la presión con un diámetro reducido a escala con arreglo a la relación entre la superficie de ventilación y el volumen del recipiente. Hay una segunda abertura, que actúa de dispositivo de emergencia, cerrada por una cápsula de seguridad. El diámetro de esta abertura puede modificarse utilizando discos perforados de distintos diámetros. La presión de rotura de la cápsula sujeta al recipiente de 10 litros debe ser igual a la presión máxima de rotura de las cápsulas de seguridad que deben montarse en la cisterna portátil. Esta presión debe ser inferior a la presión de prueba de la cisterna portátil de que se trate. En general, la presión de rotura se fija a un nivel que permita hacer frente a las presiones que se encuentran en las condiciones normales de transporte, tal como la presión hidrostática del líquido como consecuencia del vuelco de la cisterna portátil, del derrame de su contenido, etc. La presión mínima de prueba debe ser de 4,0 bar (véase el párrafo 4.2.1.13.4 de la Reglamentación Modelo). La presión de la cápsula de seguridad debe fijarse entre 3,0 y 3,5 bar. Por razones de seguridad, el recipiente debe ir provisto de otra cápsula de seguridad (con una presión de rotura equivalente al 80% aproximadamente de la presión de diseño del recipiente de 10 litros) con una abertura de gran tamaño que sirva como medio de ventilación de urgencia en caso de que el

tamaño que sirva como medio de ventilación de urgencia en caso de que el diámetro elegido resulte demasiado pequeño.

La superficie exterior del recipiente de prueba, por debajo del nivel del líquido, va provista de un serpentín de calentamiento eléctrico, conectado a una fuente constante de energía (no deben utilizarse sistemas de control integral y diferencial porque el contenido de la cisterna debe calentarse a una velocidad constante, independientemente del calor que genera el peróxido orgánico). La resistencia del serpentín debe ser tal que, con la energía disponible, se pueda alcanzar la velocidad de calentamiento prevista (véase la sección 3). Debe aislarse todo el aparato con lana mineral.

La temperatura en el interior de la cisterna se mide por medio de tres termopares, dos colocados en la fase líquida (cerca del extremo superior y del fondo) y el tercero en la fase gaseosa. Los dos primeros se utilizan en la fase líquida para verificar la homogeneidad del calentamiento. Se mide la presión mediante uno o varios transductores de presión capaces de registrar cambios lentos y rápidos de presión. En la figura A5.1 se representa la cisterna objeto de la prueba. Puede obtenerse información adicional si la cisterna se monta sobre una bandeja destinada a recoger las sustancias sólidas y líquidas expulsadas.

Las pruebas deben efectuarse en un lugar que disponga de las distancias de seguridad apropiadas. También pueden efectuarse en un recinto de hormigón provisto de aberturas de ventilación y de escape para impedir que se produzca un aumento excesivo de la presión. Debe emplearse equipo eléctrico a prueba de explosión en el recinto de hormigón a fin de reducir al mínimo el riesgo de inflamación. *No obstante, las pruebas deben efectuarse partiendo del supuesto de que los productos de descomposición van a inflamarse.*

3. Cálculo de la velocidad de calentamiento que ha de utilizarse en la prueba

Si la cisterna portátil no tiene aislamiento, debe aplicarse al depósito una carga térmica tal como se indica en el párrafo 4.2.1.13.8 de la Reglamentación Modelo. Para una cisterna con aislamiento, la Reglamentación Modelo prescribe que la carga térmica aplicada al depósito sea equivalente a la transmisión de calor a través del aislamiento más la carga térmica aplicada al depósito en el supuesto de que falte el 1% del aislamiento.

Para calcular la velocidad de calentamiento se necesita la información que se indica a continuación sobre la cisterna portátil y el peróxido orgánico o sustancia de reacción espontánea:

F_r = fracción de la cisterna calentada directamente
(1 si no tiene aislamiento; 0,01 si lo tiene) [-]

M_t = masa total del peróxido orgánico y el diluyente [kg]

K = conductividad térmica de la capa aislante [$W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$]

L = espesor de la capa aislante [m]

U = K/L = coeficiente de transmisión de calor [$W \cdot m^{-2} \cdot K^{-1}$]

A = superficie de la parte mojada de la cisterna portátil [m^2]

C_p = calor específico del preparado de peróxido orgánico
o sustancia de reacción espontánea [$J/(kg^{-1} \cdot K^{-1})$]

T_{PO} = temperatura del preparado de peróxido orgánico o sustancia
de reacción espontánea cuando se acciona la válvula [K]

El consumo calorífico, q_i (W), a través de la superficie *indirectamente* expuesta se calcula mediante las ecuaciones (1) y (2):

$$q_i = 70961 \times F \times (1 - F_1) \times A^{0,82} \quad (1)$$

siendo:

F = factor de aislamiento;

$F = 1$ para los depósitos con aislamiento, o

$$F = 2 \times \frac{U(923 - T_{po})}{47032} \quad (2)$$

En el cálculo de F se introduce un factor multiplicador de 2 para tener en cuenta una pérdida del 50% de eficiencia del aislamiento en un incidente.

El consumo calorífico, q_d (W) a través de la superficie *directamente* expuesta (partes sin aislamiento) se calcula por la ecuación (3)

$$q_d = 70961 \times F \times F_r \times A^{0,82} \quad (3)$$

siendo:

F = factor de aislamiento = 1 (sin aislamiento)

La velocidad global de calentamiento, dT/dt (K/min), cuando la cisterna queda envuelta en llamas, se calcula mediante la ecuación (4):

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(q_i + q_d)}{M_i C_p} 60 \quad (4)$$

Ejemplo:

Para un sistema portátil corriente de $20 m^3$, con aislamiento:

F_r = fracción de la cisterna calentada directamente = 0,01

Mt	= masa total del peróxido orgánico o de la sustancia de reacción espontánea y del diluyente	= 16.268 kg
K	= conductividad térmica de la capa aislante	= 0,031 W.m ⁻¹ .K ⁻¹
L	= espesor de la capa aislante	= 0,075 m
U	= coeficiente de transmisión de calor	= 0,4W.m ⁻² .K ⁻¹
A	= superficie mojada de la cisterna portátil	= 40 m ²
Cp	= calor específico del preparado de peróxidoorgánico	= 2.000 J.kg ⁻¹ .K ⁻¹
T _{po}	= temperatura del peróxido cuando se activa la válvula	= 100°C

y

$$q_i = 70961 \times 2 \frac{0,4 \times 923 - 373}{47032} \times (1 - 0,01) \times 40^{0,82} = 13.533 \text{ W}$$

$$q_d = 70961 \times 1 \times 0,01 \times 40^{0,82} = 14.611 \text{ W}$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{13533 + 14611}{16268 \times 2000} \times 60 = 0,052 \text{ K. min}^{-1}$$

4. Procedimiento

Se llena el depósito del recipiente objeto de la prueba con la cantidad de peróxido orgánico necesaria para dar la misma tasa de llenado (en volumen del depósito) que la que se utiliza en la cisterna portátil (tasa máxima de llenado, 90%, en volumen) y se instalan la placa perforada prescrita¹ y la cápsula de seguridad. Normalmente, para una cisterna portátil de 20 toneladas se emplean cuatro cápsulas de seguridad de 250 mm, que corresponden a un diámetro de orificio de unos 11 mm en el recipiente de prueba.

Se calienta el recipiente a la velocidad deseada aplicando corriente al serpentín de calentamiento superior a la calculada hasta que se alcance una temperatura que esté 5°C por encima de la temperatura de descomposición autoacelerada (para un bulto de 50 kg) del peróxido orgánico o

¹ Se recomienda que, antes de someter a prueba el recipiente de 10 litros, se efectúen ensayos con recipientes pequeños (100 a 200 ml) o muy resistentes (> 100 bar) a fin de obtener informaciones sobre la presión máxima que puede soportar la sustancia objeto de la prueba y sobre el diámetro de orificio que debe utilizarse en el primer ensayo con dicho recipiente.

de la sustancia de reacción espontánea. La velocidad de calentamiento calculada debe aplicarse desde el momento en que se alcanza esta temperatura. Se registran la temperatura y la presión del recipiente durante toda la prueba. Tras la rotura de la cápsula de seguridad, se continúa aplicando calor durante unos 30 minutos más para estar seguro de que se miden todos los efectos peligrosos. ***Una vez terminada la prueba, no hay que acercarse al recipiente hasta que se haya enfriado su contenido.***

El diámetro del orificio debe variarse (en caso necesario) hasta que se determine la abertura apropiada en la que la presión máxima registrada no sea superior a la presión de prueba de la cisterna portátil. Las dimensiones escalonadas que se utilicen deben guardar relación con las opciones de que se disponga en la práctica para las cisternas portátiles, es decir, utilizando aberturas de diámetro mayor o un mayor número de ellas. La prueba debe efectuarse dos veces con la superficie total mínima de ventilación que tenga una capacidad suficiente.

5. Criterios de prueba y método de evaluación de los resultados

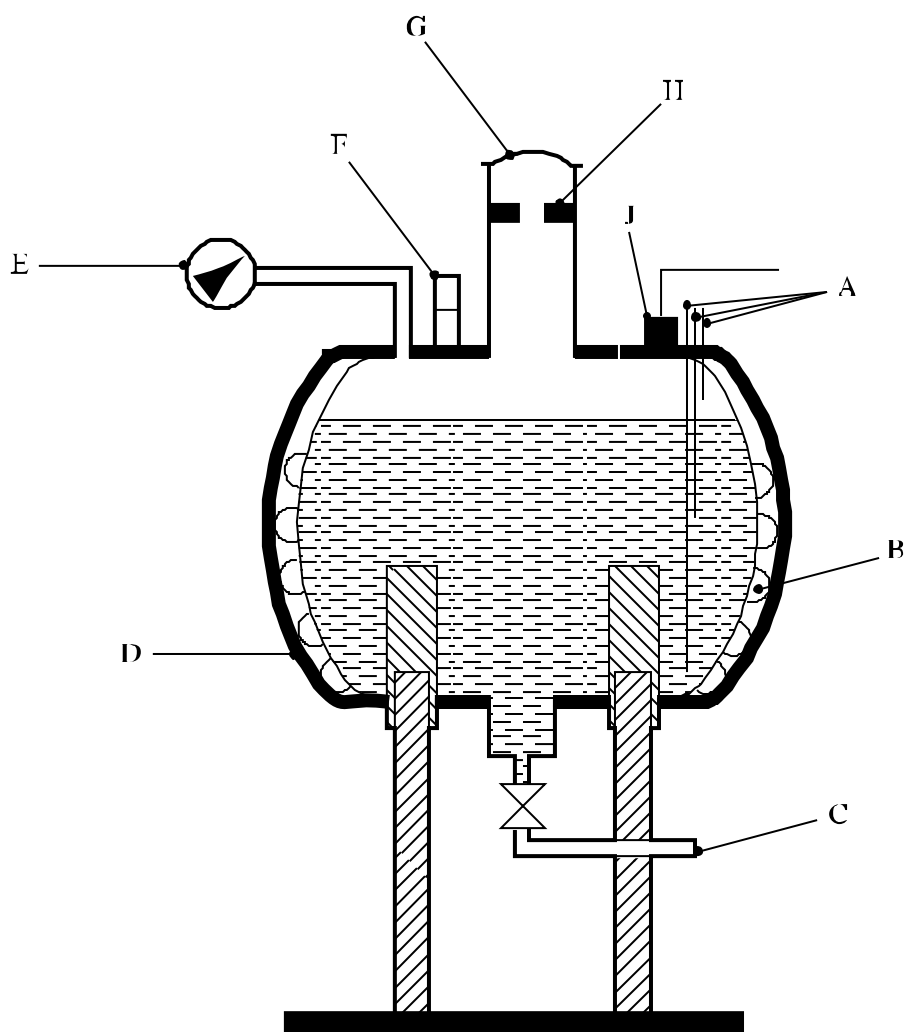
La superficie mínima o adecuada (si se admite la utilización de una abertura de tamaño superior al mínimo) de una cisterna portátil ($A_{\text{cisterna portátil}}$ en m^2) puede calcularse utilizando la superficie mínima de orificio ($A_{\text{recipiente de prueba}}$ en m^2), determinada en la prueba de la cisterna portátil (véase el párrafo 4.2.1.13.8 de la Reglamentación Modelo) y los volúmenes del recipiente de prueba ($V_{\text{recipiente de prueba}}$ en m^3) y de la cisterna portátil ($V_{\text{cisterna portátil}}$ en m^3). La superficie total mínima de la abertura de la cisterna portátil se expresa en la fórmula siguiente:

$$A_{\text{cisterna portátil}} = V_{\text{cisterna portátil}} \times \frac{A_{\text{recipiente de prueba}}}{A_{\text{recipiente de prueba}}}$$

Ejemplo:

Para un peróxido orgánico corriente en una cisterna portátil de 20 m^3 , con aislamiento:

$$\begin{aligned} A_{\text{recipiente de prueba}} &= \text{superficie mínima suficiente de la abertura determinada} \\ &\quad \text{en la prueba} &= 9,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \\ V_{\text{cisterna portátil}} &= \text{volumen de la cisterna portátil} &= 20 \text{ m}^3 \\ V_{\text{recipiente de prueba}} &= \text{volumen del recipiente de prueba} &= 0,01 \text{ m}^3 \\ A_{\text{cisterna portátil}} &= 20 \times \left(9,5 \times \frac{10^{-5}}{0,01} \right) = 0,19 \text{ m}^2 \end{aligned}$$



-
- (A) Termopares (dos en el líquido y uno en la fase vapor)
 - (B) Serpentin de calentamiento
 - (C) Conducto de drenaje
 - (D) Aislamiento
 - (E) Manómetro
 - (F) Válvula de reducción de la presión
 - (G) Cápsula de seguridad
 - (H) Placa perforada
 - (J) Transductor de presión
-

Figura A5.1: RECIPIENTE DE 10 LITROS PARA LAS PRUEBAS DE LOS SISTEMAS DE ESCAPE

Apéndice 6

PROCEDIMIENTOS DE DETECCIÓN

1. Objetivo

1.1 Distintos ramos industriales utilizan procedimientos de detección para determinar qué riesgos pueden presentar ciertas materias primas, mezclas reactivas e intermediarias, productos y productos secundarios. La utilización de estos procedimientos es fundamental para garantizar la seguridad durante la investigación y el desarrollo y asegurarse de que los nuevos productos y procesos ofrecen la máxima seguridad posible. Estos procedimientos suelen combinar una evaluación teórica y pruebas en pequeña escala y, en muchos casos, permiten que se pueda realizar una evaluación adecuada del riesgo sin necesidad de realizar pruebas de clasificación en mayor escala. Esto reduce la cantidad de material necesario, disminuye cualquier efecto negativo sobre el medio ambiente y reduce al mínimo la cantidad de pruebas innecesarias.

1.2 El presente apéndice tiene como objetivo el presentar ejemplos de procedimientos de detección. Deberá utilizarse junto con los procedimientos de selección expuestos en las introducciones a las correspondientes series de pruebas. Con el margen de seguridad que se especifica, los resultados de los procedimientos de detección permiten predecir adecuadamente que no va a ser necesario realizar la prueba de clasificación, ya que se obtendría un resultado negativo. Se presentan a título de orientación y su uso no es obligatorio. Podrán utilizarse otros procedimientos de detección siempre que hayan permitido obtener una correlación adecuada con las pruebas de clasificación sobre una serie representativa de sustancias y que den un margen de seguridad adecuado.

2. Ámbito de aplicación

2.1 Toda nueva sustancia deberá ser sometida a una evaluación de riesgos antes de entregarla para el transporte. Inicialmente esta evaluación puede hacerse mediante los procedimientos de detección que se exponen en este apéndice. Si el procedimiento de detección indica la existencia de un riesgo, deberá aplicarse el procedimiento de clasificación completo.

2.2 Los procedimientos de detección sólo son aplicables a sustancias y a mezclas de sustancias estables y homogéneas. Si una mezcla se puede separar durante el transporte, el procedimiento de detección deberá asimismo aplicarse a cada uno de los componentes reactivos de la mezcla, y no sólo a la mezcla.

2.3 Adquieren especial importancia las observaciones que se formulan en 1.1.2, en la sección 1 de "introducción general", en el sentido de que se da por supuesta la competencia de la autoridad encargada de las pruebas y sobre ella recae la responsabilidad de la clasificación.

3. Procedimientos de detección de sustancias que pueden tener propiedades explosivas

3.1 Este procedimiento de detección se puede aplicar a las sustancias nuevas que podrían tener propiedades explosivas. Tratándose de las propiedades explosivas de sustancias de reacción espontánea de la división 4.1 o de los peróxidos orgánicos de la división 5.2, habrá que referirse

pontánea de la división 4.1 o de los peróxidos orgánicos de la división 5.2, habrá que referirse a la Parte II del presente Manual y a la sección 5.1 de este apéndice. No se utilizará con sustancias fabricadas con la intención de obtener un explosivo práctico o un efecto pirotécnico.

3.2 Las propiedades explosivas se asocian con la presencia en una molécula de determinados grupos químicos que pueden reaccionar produciendo rapidísimos aumentos de temperatura o de presión. El procedimiento de detección sirve para identificar la presencia de esos grupos reactivos y las posibilidades que ofrecen de una rápida liberación de energía. Si el procedimiento de detección permite averiguar que el material es un posible explosivo, deberá aplicarse el procedimiento de aceptación de la clase 1 (véase 10.3).

Nota: Cuando la energía exotérmica de descomposición de materiales orgánicos sea inferior a 800 J/g, no será preciso realizar ni una prueba de serie 1, tipo a), prueba de propagación de la detonación, ni tampoco de la serie 2, tipo a), prueba de sensibilidad al choque de la detonación.

3.3 No será preciso aplicar el procedimiento de aceptación a los explosivos de clase 1:

- a) Cuando la molécula no contenga ninguno de los grupos químicos asociados a propiedades explosivas. En el cuadro A6.1 se exponen ejemplos de grupos que podrían ser indicio de propiedades explosivas.

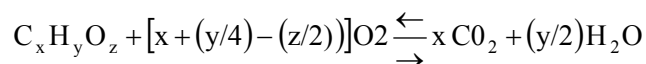
Cuadro A6.1: EJEMPLOS DE GRUPOS QUÍMICOS QUE PODRÍAN SER INDICIO DE PROPIEDADES EXPLOSIVAS EN MATERIALES ORGÁNICOS

Característica estructural	Ejemplos
Insaturación C-C	Acetilenos, acetilidos, 1,2-dienos
C-Metal, N-Metal	Reactivos de Grignard, compuestos orgánicos de litio
Átomos de nitrógeno contiguos	Azidas, compuestos azo-alifáticos, sales de diazonio, hidrazinas, sulfonilhidrazidas
Átomos de oxígeno contiguos	Peróxidos, ozónidos
N-O	Hidroxilaminas, nitratos, nitrocompuestos, compuestos nitrosos, N-óxidos, 1,2-oxazoles
N-halógenos	Cloraminas, fluoroaminas
O-halógenos	Cloratos, percloratos, compuestos yodosílicos

o

- b) Cuando la sustancia en cuestión contiene grupos químicos asociados a propiedades explosivas que incluyen oxígeno y el balance calculado de oxígeno es inferior a 200.

El balance de oxígeno se calcula según la reacción química:



utilizando la fórmula:

$$\text{balance de oxígeno} = -1.600 \times \left(\frac{2x + \frac{y}{2} - z}{\text{peso molecular}} \right)$$

o

- c) Cuando las sustancias orgánica o una mezcla homogénea de sustancias orgánicas contienen grupos químicos asociados con propiedades explosivas pero la descomposición exotérmica de energía es inferior a 500 J/g y el comienzo de la descomposición exotérmica se produce a menos de 500°C. (Con el límite de temperatura se evita que el procedimiento se aplique a un gran número de materiales orgánicos que no son explosivos pero que se descompondrían con lentitud por encima de 500°C liberando más de 500 J/g.) La descomposición exotérmica de energía se puede determinar utilizando una técnica calorimétrica adecuada (véase 20.3.3.3).

o

- d) Para mezclas de sustancias oxidantes inorgánicas de la división 5.1 con materiales orgánicos, la concentración de sustancia oxidante inorgánica es:

inferior al 15%, por masa, si se ha asignado al grupo de embalaje/envase I (riesgo elevado) o II (riesgo medio);

inferior al 30%, por masa, si se ha asignado al grupo de embalaje/envase III (escaso riesgo).

3.4 Cuando la sustancia consista en una mezcla que contenga alguno de los explosivos conocidos, deberá aplicarse el procedimiento de aceptación de clase 1.

4. Procedimientos de detección en mezclas que puedan ser líquidos inflamables (clase 3)

4.1 El procedimiento sólo es aplicable a posibles mezclas inflamables que contengan líquidos inflamables conocidos en concentraciones definidas aunque puedan contener componentes no volátiles, por ejemplo, polímeros, aditivos, etc. No será preciso determinar experimentalmente el punto de inflamación de estas mezclas si, utilizando el método que se da en 4.2, el punto de inflamación calculado para la mezcla es superior en 51°C por lo menos al criterio de clasificación correspondiente y con tal de que:

- a) Se conozca exactamente cuál es la composición de la mezcla (si el material tiene unos límites de composición especificados, para la evaluación se seleccionará la composición que tenga el más bajo punto de inflamación calculado);
- b) Se conozca el punto de inflamación (en vaso cerrado tal como se expone en 2.3.3 de la Reglamentación Modelo) de cada componente (cuando estos datos se extrapolen a otras temperaturas distintas de las existentes en las condiciones de la prueba, se habrá de aplicar la correlación apropiada);
- c) Se conozca el coeficiente de actividad de cada componente tal como está presente en la mezcla, incluida la dependencia de temperatura;
- d) La fase líquida sea homogénea.

4.2 Gmehling y Rasmussen (Ind. Eng. Chem. Fundament, 21, 186 (1982)) describen un método adecuado. Para una mezcla que contenga componentes no volátiles, por ejemplo polímeros o aditivos, el punto de inflamación se calcula a partir de los componentes volátiles. Se considera que un componente no volátil sólo reduce ligeramente la presión parcial de los solventes y que el punto de inflamación calculado es ligeramente inferior al valor medido.

5. Procedimientos de detección aplicables a sustancias que pueden ser sólidos inflamables (clase 4)

5.1 *Sustancias que pueden ser sustancias de reacción espontánea (división 4.1)*

No será necesario aplicar los procedimientos de clasificación (véase la sección 20.4) de las sustancias de reacción espontánea si:

- a) En la molécula no existe ningún grupo químico asociado a propiedades explosivas o de autocalentamiento; en los cuadros A6.1 y A6.2 se dan ejemplos de esos grupos.

Cuadro A6.2 EJEMPLOS DE GRUPOS QUÍMICOS INDICATIVOS DE PROPIEDADES DE REACCIÓN ESPONTÁNEA EN MATERIALES ORGÁNICOS

Característica estructural	Ejemplos
Grupos mutuamente reactivos	Aminolitrilos, haloanilinas, sales orgánicas de ácidos oxidantes
S=O	Sulfonil-haluros, sulfonil-cianuros, hidrazidas de sulfonilo
P-O	Fosfitos
Anillos a presión	Epóxidos, aziridinas
Insaturación	Olefinas, cianatos

o

- b) Para una sola sustancia orgánica o una mezcla homogénea de sustancias orgánicas, la TDAA calculada es inferior a 751C o la energía de descomposición exotérmica es inferior a 300 J/g. La temperatura de comienzo y la energía de descomposición se pueden calcular mediante una técnica calorimétrica adecuada (véase 20.3.3.3)

5.2 *Sustancias que presentan riesgo de combustión espontánea (división 4.2)*

5.2.1 No será preciso aplicar el procedimiento de clasificación de los *sólidos y líquidos pirofóricos* cuando la experiencia en su producción o manejo muestre que la sustancia en cuestión no entra en combustión espontáneamente al ponerse en contacto con el aire a una temperatura normal (es decir, se sabe que la sustancia es estable a la temperatura ambiente durante períodos de tiempo prolongados (días)).

5.2.2 No será preciso aplicar el procedimiento de clasificación de *sustancias de calentamiento espontáneo* si puede establecerse una relación adecuada entre los resultados de la prueba de detección y la prueba de clasificación, y se aplica el adecuado margen de seguridad. He aquí algunos ejemplos de pruebas de detección:

- a) La prueba de Grewer Oven (VDI directriz 2263, parte 1, 1990, *Test Methods for the Determination of the Safety Characteristics of Dusts*) con una temperatura de comienzo de 80 K por encima de la temperatura de referencia para un volumen de 1 l (33.3.1.6).
- b) La prueba de detección en polvo al granel (Gibson, N. Harper, D.J. Rogers, R. *Evaluation of the fire and explosion risks in drying powders*, Plant Operation Progress, **4** (3), 181-189, 1985) con una temperatura de comienzo de 60 K por encima de la temperatura de referencia para un volumen de 1 l (33.3.1.6).

5.3 *Sustancias que en contacto con el agua pueden reaccionar emitiendo gases inflamables (división 4.3)*

No será preciso aplicar el procedimiento de clasificación de las sustancias que pueden reaccionar con el agua desprendiendo gases inflamables si:

- a) La estructura química de la sustancia no contiene ni metales ni metaloides; o
- b) La experiencia en su producción o manejo muestra que la sustancia no reacciona con el agua, por ejemplo que se ha fabricado en el agua o que se ha lavado en agua; o
- c) Se sabe que la sustancia es soluble en agua y forma una mezcla estable.

6. Procedimientos de detección para sustancias que pueden ser sustancias oxidantes y para las que pueden ser peróxidos orgánicos (clase 5)

6.1 *Sustancias que pueden ser sustancias oxidantes (división 5.1)*

6.1.1 No será preciso aplicar a los *compuestos orgánicos* el procedimiento de clasificación de sustancias oxidantes de la división 5.1 si:

- a) El compuesto no contiene oxígeno, flúor o cloro; o
- b) El compuesto contiene oxígeno, flúor o cloro y esos elementos sólo están ligados químicamente al carbono o al hidrógeno.

6.1.2 No será preciso aplicar a *sustancias inorgánicas* el procedimiento de prueba de la sección 34 si la sustancia en cuestión no contiene ningún átomo de oxígeno o de halógeno.

6.2 *Sustancias que pueden ser peróxidos orgánicos (división 5.2)*

6.2.1 Por definición, los peróxidos orgánicos se clasifican sobre la base de su estructura química, así como sobre el contenido de oxígeno disponible y de peróxido de hidrógeno de las formulaciones (véase 20.2.2).
