

# Manual de Pruebas y Criterios

*Séptima edición revisada*

*Enmienda 1*



**NACIONES UNIDAS**  
Nueva York y Ginebra, 2021

© 2021 Naciones Unidas  
Todos los derechos reservados

Las solicitudes para reproducir o fotocopiar extractos deben enviarse al Copyright Clearance Center en [copyright.com](http://copyright.com).

Todas las demás consultas sobre derechos y licencias, incluidos los derechos subsidiarios, deben dirigirse a:

United Nations Publications,  
405 East 42nd Street, S-09FW001,  
New York, NY 10017,  
Estados Unidos de América

Correo electrónico: [permissions@un.org](mailto:permissions@un.org)  
sitio web: <https://shop.un.org>

Las denominaciones empleadas en esta publicación y la forma en que aparecen presentados los datos que contiene no implican, de parte de la Secretaría de las Naciones Unidas, juicio alguno sobre la condición jurídica de países, territorios, ciudades o zonas, o de sus autoridades, ni respecto de la delimitación de sus fronteras o límites.

Publicación de las Naciones Unidas editada por la Comisión Económica para Europa.

ST/SG/AC.10/11/Rev.7/Amend.1

ISBN: 978-92-1-139203-6  
eISBN: 978-92-1-005209-2

ISSN: 1014-7187  
eISSN: 2412-4699

Número de venta: S.21.VIII.2

## PRÓLOGO

El “Manual de Pruebas y Criterios” contiene criterios y descripciones de métodos y procedimientos de prueba para la clasificación de mercancías peligrosas de acuerdo con las disposiciones de las *“Recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas, Reglamentación Modelo”*, así como de los productos químicos que presentan peligros físicos de acuerdo con el *“Sistema Globalmente Armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos (SGA)”*. El Manual complementa, por tanto, los reglamentos nacionales e internacionales desarrollados a partir de la Reglamentación Modelo o del SGA.

La primera edición del Manual, elaborada inicialmente por el Comité de Expertos en transporte de Mercancías peligrosas del Consejo Económico y Social de las Naciones Unidas, se publicó en 1984, y desde entonces se revisa y actualiza periódicamente. Hoy por hoy, la actualización se realiza bajo los auspicios del Comité de expertos en transporte de mercancías peligrosas y en el Sistema Globalmente Armonizado de clasificación y etiquetado de productos químicos, que sustituye al comité original desde el año 2001.

En su décimo periodo de sesiones (11 de diciembre de 2020), el Comité adoptó una serie de enmiendas a la séptima edición revisada del Manual, que se publicaron con el símbolo ST/SG/AC.10/48/Add.2. La presente publicación incluye dichas enmiendas. El capítulo 28, que ha sido revisado de forma más significativa, se reproduce aquí enteramente, en su versión modificada.

Las nuevas enmiendas adoptadas en 2020 incluyen:

- El transporte de explosivos, incluida la armonización con el capítulo 2.1 revisado del SGA;
- La clasificación de sustancias de reacción espontánea y sustancias polimerizantes; y
- La evaluación de la estabilidad térmica de muestras y la evaluación de la regulación de la temperatura para el transporte de sustancias que reaccionan espontáneamente y peróxidos orgánicos.



## ÍNDICE

	<u>Página</u>
<b>ENMIENDAS A LA PARTE I</b>	
Sección 10 .....	1
Sección 13 .....	2
Sección 14 .....	4
<b>ENMIENDAS A LA PARTE II</b>	
Sección 20 .....	4
Sección 28 .....	10
<b>ENMIENDAS A LA PARTE III</b>	
Sección 33 .....	34
Sección 34 .....	34
Sección 37 .....	34
Sección 38 .....	35
<b>ENMIENDAS A LA PARTE IV</b>	
Sección 41 .....	35
<b>ENMIENDAS A LA PARTE V</b>	
Sección 51 .....	35



## Sección 10

10.1.2 Modifíquese para que diga lo siguiente:

“10.1.2 La clase de las sustancias y objetos explosivos del SGA abarca todos los sectores. La clase 1 de la Reglamentación Modelo es un subconjunto de esta clase y comprende las sustancias y objetos explosivos en la forma en que se configuran para el transporte.

Las mercancías de la clase 1 se asignan a una de las seis divisiones, según el tipo de peligro que presentan (véase el capítulo 2.1, párrafo 2.1.1.4 de la Reglamentación Modelo), y a uno de los 13 grupos de compatibilidad que determinan los tipos de sustancias y objetos explosivos que se consideran compatibles. La división, y ocasionalmente el grupo de compatibilidad, también se utiliza como base para la clasificación en la clase de peligro del SGA para las sustancias y objetos explosivos (véase el capítulo 2.1, sección 2.1.2 del SGA). Además, la clase de peligro del SGA comprende también las sustancias y objetos explosivos que no tienen asignada una división.

Se prohíbe el transporte de las sustancias y objetos explosivos que no tienen asignada una división.”

Trasládese el texto en 10.1.2 que comienza con “El esquema general del...” a un nuevo 10.1.3.

Renúmérense los actuales párrafos 10.1.3 y 10.1.4 como 10.1.4 y 10.1.5.

10.1.4 (renumerado) En la primera frase, sustitúyase “se presenta” por “están configurados”. En la última frase, sustitúyase “clasificaciones del transporte” por “clasificaciones en la configuración de transporte”.

10.3.1.1 Modifíquese para que diga lo siguiente:

“10.3.1.1 El procedimiento de aceptación sirve para determinar si una sustancia u objeto, en la forma en que se presenta para su clasificación, debe o no incluirse en la clase de las sustancias y objetos explosivos. Para ello es preciso determinar si una sustancia es demasiado insensible para su inclusión en esta clase o se acepta como explosivo, pero se considera demasiado sensible a los estímulos mecánicos, el calor o las llamas para asignarle una división; o si el objeto o el objeto embalado/envasado, se acepta como explosivo, pero se considera demasiado sensible al impacto o al calor para asignarle una división.”.

Figura 10.1 En la casilla “CLASIFICAR COMO EXPLOSIVO INESTABLE”, suprimase “INESTABLE” y añádase una nueva línea que diga “Sin división asignada”.

Figura 10.2 En la casilla 13, sustitúyase “inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

En la casilla 16, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

Modifíquese la casilla 17 para que diga:

“CLASIFICAR COMO EXPLOSIVO  
Sin división asignada”

En la casilla 19, sustitúyase “ACEPTAR PROVISIONALMENTE EN ESTA CLASE” por “CLASIFICAR PROVISIONALMENTE COMO EXPLOSIVO”.

10.3.2.4 En la primera frase, sustitúyase “inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

10.3.2.5 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

10.4.1.1 Modifíquense las dos primeras frases para que digan lo siguiente:

“Salvo que estén clasificados como demasiado sensibles para asignar una división, las sustancias y objetos explosivos se asignan a una de las seis divisiones, según el tipo de peligro que presenten (véanse el párrafo 2.1.1.4 de la Reglamentación Modelo y la sección 2.1.2 del SGA). La asignación de una división es un requisito previo para el transporte de sustancias y objetos explosivos (véase el apartado 10.1.2). En el procedimiento de asignación (figuras 10.3 y 10.5) se describe cómo asignar la división a las sustancias y objetos explosivos. Las sustancias y objetos explosivos también pueden asignarse de oficio a la división 1.1.”

No se aplica al texto en español.

En la penúltima frase, sustitúyase “2.1.1.2 b) del SGA” por “2.1.1.2.1 b) del SGA”.

Figura 10.4 En la casilla 6, suprimase “inestable” y, al final, añádase un punto y “Sin división asignada.”.

En la casilla 7, primera frase, suprimase “distinta de un explosivo inestable”. En la última frase, añádase un punto al final.

Figura 10.6 a) En la fila correspondiente a la casilla 13, sustitúyase “inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

Figura 10.6 b) En la casilla 13, sustitúyase “inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

En la casilla 16, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

Modifíquese la casilla 17 para que diga:

“CLASIFICAR COMO EXPLOSIVO  
Sin división asignada”

En la casilla 19, sustitúyase “ACEPTAR PROVISIONALMENTE EN ESTA CLASE” por “CLASIFICAR PROVISIONALMENTE COMO EXPLOSIVO”.

Figura 10.7 a) En la fila correspondiente a la casilla 13, sustitúyase “inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

Figura 10.7 b) En la casilla 13, sustitúyase “inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

En la casilla 16, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

Modifíquese la casilla 17 para que diga:

“CLASIFICAR COMO EXPLOSIVO  
Sin división asignada”

En la casilla 19, sustitúyase “ACEPTAR PROVISIONALMENTE EN ESTA CLASE” por “CLASIFICAR PROVISIONALMENTE COMO EXPLOSIVO”.

## Sección 13

13.1 Suprimase la nota y modifíquese el texto que figura debajo del encabezamiento para que diga lo siguiente:

“Esta prueba se utiliza para dar respuesta a las preguntas que figuran en las casillas 12 y 13 de la figura 10.2 determinando la sensibilidad de la sustancia a los estímulos mecánicos (choque y fricción), al calor y a las

llamas. La respuesta a la pregunta de la casilla 12 es "no" si se obtiene un resultado positivo (+) en la prueba del tipo 3 c) y la sustancia se considera demasiado sensible para asignar una división. La respuesta a la pregunta de la casilla 13 es "sí" si se obtiene un resultado positivo (+) en alguna de las pruebas 3 a), 3 b) o 3 d). Si se obtiene un resultado positivo (+), la sustancia se considera demasiado sensible para asignar una división en la forma en que fue sometida a las pruebas, pero se puede introducir en cápsulas o bien se puede desensibilizar o embalar/envasar de tal forma que se reduzca su sensibilidad a los estímulos externos.”.

- 13.4.1.1 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.1.4.1 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.1.4.2 Al final de la primera frase, añádase “, y se considera que la sustancia es demasiado sensible para asignar una división en la forma en que se ha sometido a prueba”.
- 13.4.2.1 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.2.4 En la primera frase, después de los apartados, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.3.1 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.3.4.1 En el párrafo que sigue a los apartados, en las frases primera y última, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.3.4.2 En el párrafo que sigue a los apartados, en las frases tercera y penúltima, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.4.1 Sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.4.4 En el párrafo que sigue a los apartados, en la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.5.1 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.5.4.2 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.5.4.3 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.6.1 Sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.6.4.1 En el párrafo que sigue a los apartados, en la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.6.4.2 En el párrafo que sigue a los apartados, en la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.7.1 Sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.4.7.5.1 En la primera frase, sustitúyase “inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

- 13.4.7.5.2 En la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.5.1.1 Sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.5.1.4 En el párrafo que sigue a los apartados, en la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.5.2.1 Sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.5.2.4 En el párrafo que sigue a los apartados, en las frases primera y última, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.5.3.1 Sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.5.3.4 En el párrafo que sigue a los apartados, en la primera frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.5.4.1 Sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.5.4.5 En la primera frase, sustitúyase “inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.6.1.3.1 Sustitúyase “demasiado inestable térmicamente para el transporte y se clasifica como explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.6.1.4.2 Sustitúyase “y clasificarse como un explosivo inestable y no debe permitirse su transporte” por “y, por tanto, demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.6.2.4.2 Sustitúyase “y clasificarse como un explosivo inestable y no debe permitirse su transporte” por “y, por tanto, demasiado sensible para asignar una división”.
- 13.7.1.3 En el párrafo que sigue a los apartados, en la segunda frase, sustitúyase “un explosivo inestable” por “demasiado sensible para asignar una división”.

## **Sección 14**

- 14.1.1 En la primera frase, sustitúyase “demasiado peligrosos para el transporte” por “demasiado sensibles para asignar una división”.
- 14.4.1.1 En la primera frase, sustitúyase “demasiado peligroso para el transporte” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 14.4.1.4 En la primera frase, sustitúyase “demasiado peligrosos para el transporte” por “demasiado sensibles para asignar una división”.
- 14.5.1.4 En la primera frase, sustitúyase “demasiado peligroso para el transporte” por “demasiado sensible para asignar una división”.
- 14.5.2.4 En la primera frase, sustitúyase “demasiado peligrosos para el transporte” por “demasiado sensibles para asignar una división”.

## **Sección 20**

- 20.3.3.3 En la primera frase, después de “calorimetría de exploración diferencial” añádase “(CED)”.

Modificar la última frase como sigue: “Si se utiliza la CED, se define la temperatura de comienzo como la temperatura a la que se produce el primer efecto exotérmico perceptible (es decir, la señal de producción de calor se separa de la línea de base).”

Añádase una nueva sección 20.3.4 que diga lo siguiente:

**“20.3.4 Estabilidad térmica de las muestras y evaluación del control de la temperatura para el transporte**

20.3.4.1 Las disposiciones de la presente sección solo son aplicables a las muestras que cumplan lo dispuesto en 2.4.2.3.2.4 b) o 2.5.3.2.5.1 de la Reglamentación Modelo en los casos en que no se conozca la TDAA.

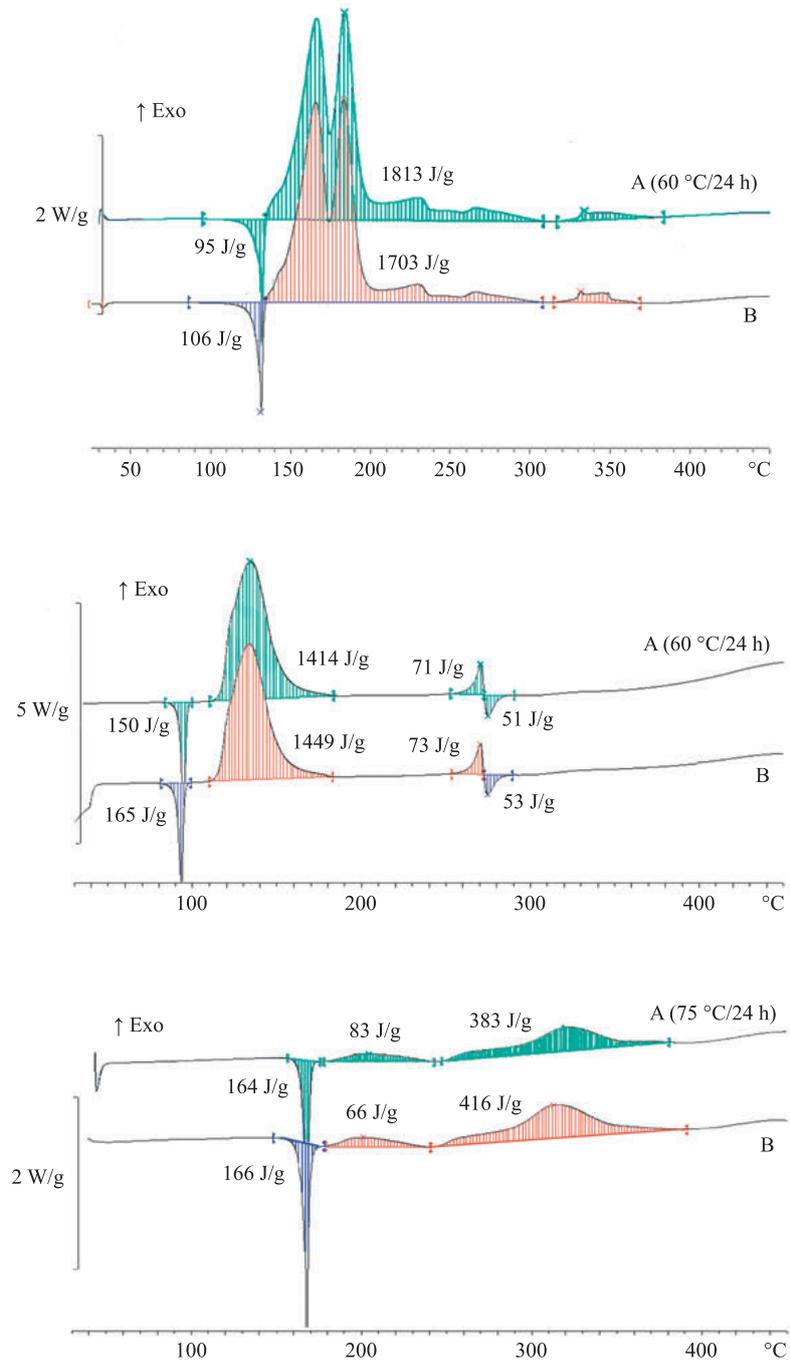
20.3.4.2 Si el inicio de la descomposición en una CED medida de acuerdo con 20.3.3.3 se sitúa en 160 °C o más, se puede suponer que la TDAA estimada de la muestra es superior a 55 °C. De acuerdo con el párrafo 2.4.2.3.4 de la Reglamentación Modelo, en esos casos no es necesario el control de la temperatura. Los pequeños episodios exotérmicos aislados inferiores a 20 J/g que preceden a la descomposición principal pueden despreciarse.

20.3.4.3 A los fines de determinar la necesidad del control de la temperatura, puede aplicarse una prueba de estrés térmico basada en las mediciones de la CED como sigue: Se mide una CED como se indica en 20.3.3.3 para la muestra tal como se ofrece para el transporte. Se toma una segunda muestra y se aplica un estrés térmico templando la muestra en el crisol CED cerrado a una temperatura constante definida durante un período de tiempo determinado. En los casos estándar, se considera suficiente un tiempo de tensión de 24 horas. A continuación, la muestra sometida a tensión se enfría hasta la temperatura ambiente antes de someterla a una medición CED con la misma velocidad de calentamiento que antes. Si el comportamiento de la descomposición no cambia al comparar los dos CED en términos de inicio de la descomposición, forma de la curva y energía, dentro de una incertidumbre de medición del 10 %, la muestra se considera estable a la temperatura de tensión aplicada. Para los picos planos con una producción de calor máxima de 0,2 W/g puede tolerarse una desviación del 25 % en rangos de temperatura inferiores a 250 °C y del 40 % por encima de ese límite. Si se supera la prueba de estrés según esos criterios a 60 °C, no es necesario controlar la temperatura.

20.3.4.4 Si la muestra no supera la prueba de estrés a 60 °C, se debe aplicar el mismo procedimiento a temperaturas decrecientes en pasos de 10 K hasta que el comportamiento de descomposición no cambie. Esa temperatura debe considerarse como la TDAA estimada de la muestra, y las temperaturas de control y de emergencia pueden entonces derivarse de acuerdo con la sección 28.2.3 y el cuadro 28.2.

20.3.4.5 En la figura 20.2 se muestran ejemplos de superación de la prueba de estrés térmico. La figura 20.3 contiene ejemplos de muestras que no han superado la prueba de estrés. En la figura 20.4 se muestra un diagrama de flujo del procedimiento.

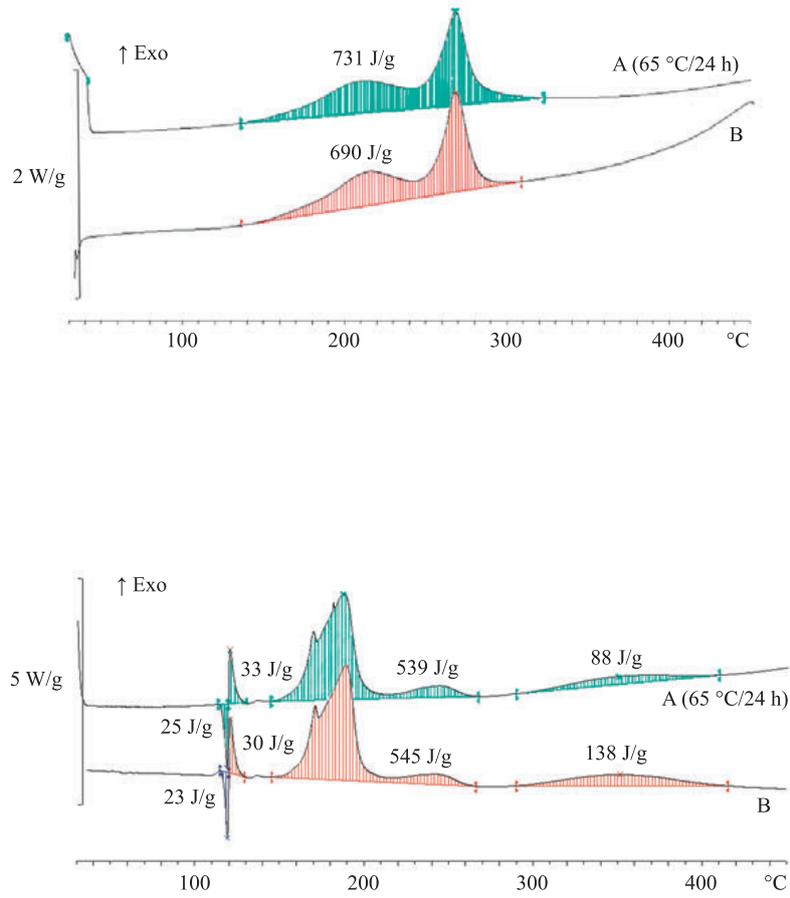
**Figura 20.2: Ejemplos de muestras que han superado la prueba de estrés térmico**



(A) Muestra después del estrés térmico

(B) Muestra original

Figura 20.2: Ejemplos de muestras que han superado la prueba de estrés térmico (continuación)



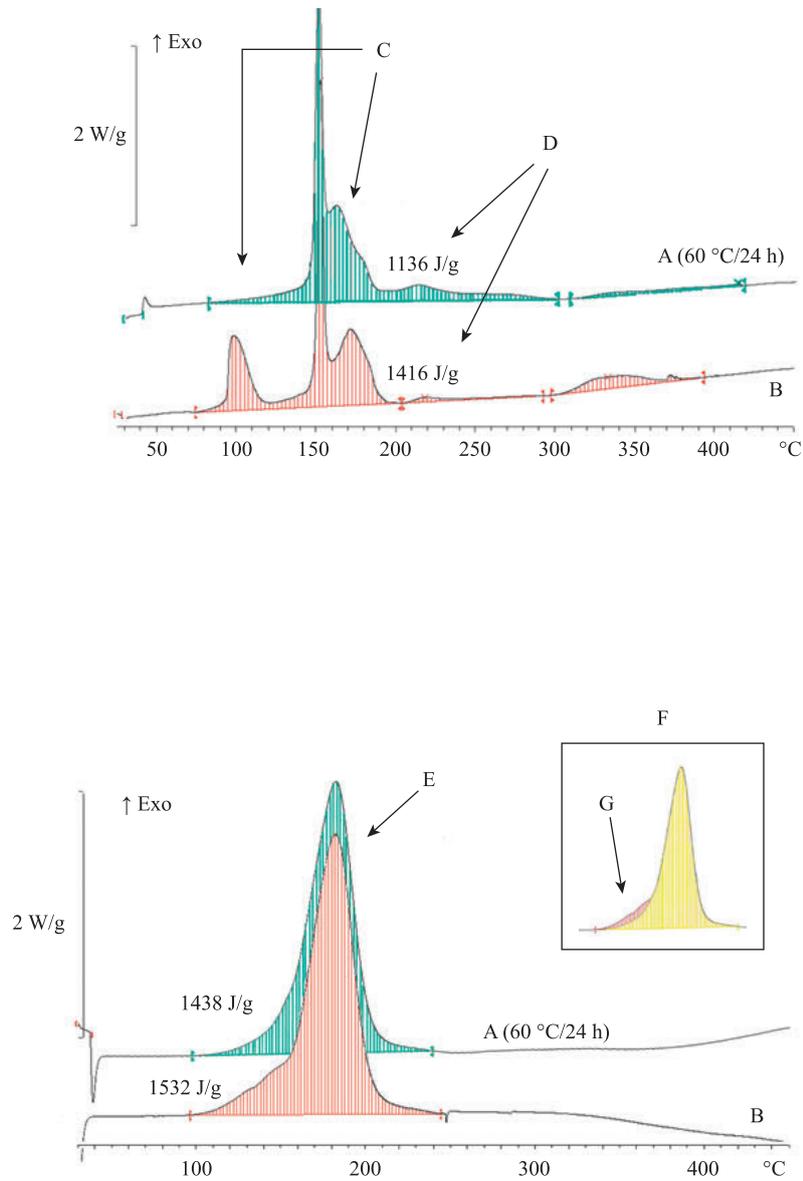
---

(A) Muestra después del estrés térmico

(B) Muestra original

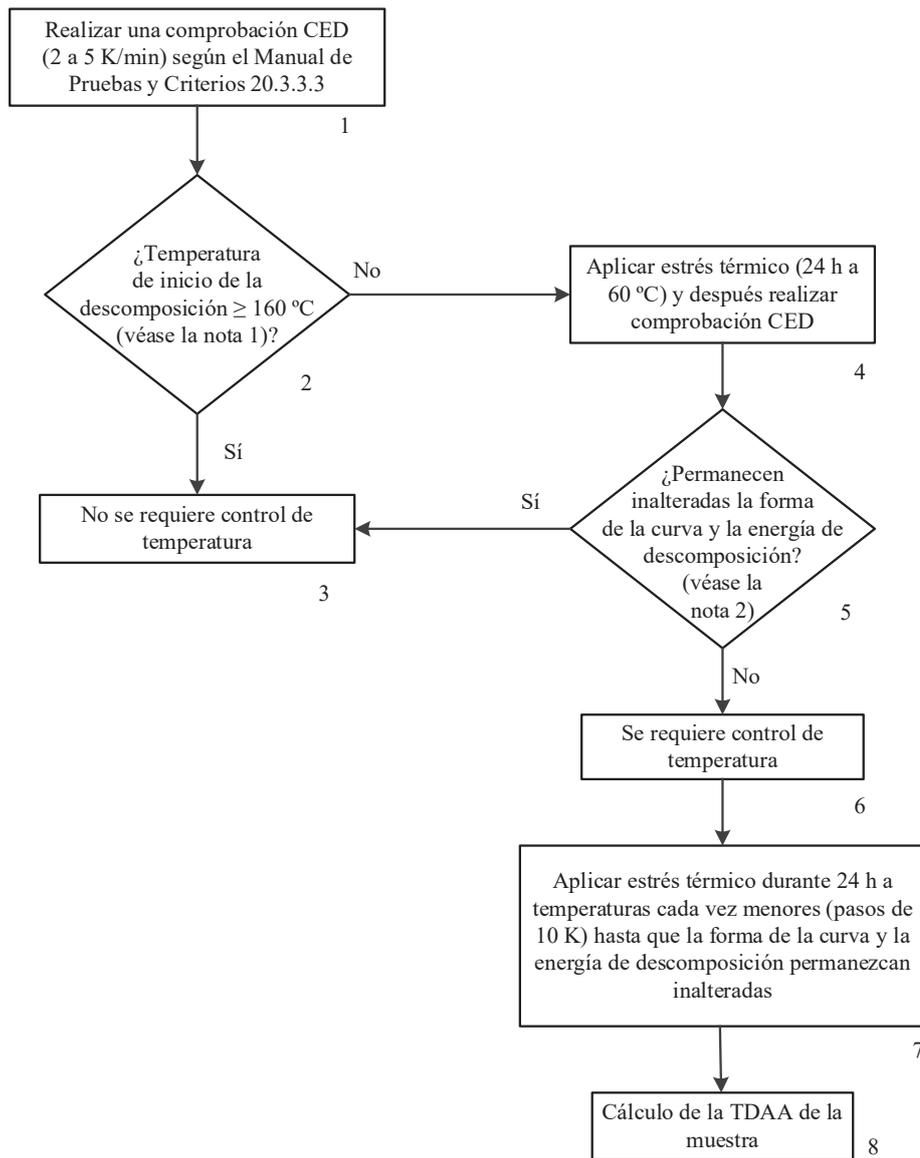
---

**Figura 20.3: Ejemplos de muestras que no han superado la prueba de estrés térmico**



- 
- |   |   |
|---|---|
| (A) Muestra después del estrés térmico  | (B) Muestra original                                  |
| (C) Fallo debido a la forma diferente de los picos  | (D) Fallo por degradación (pérdida de energía > 10 %) |
| (E) Fallo debido a la forma diferente de los picos a pesar de que la energía es tolerable | (F) Superposición de gráficos                         |
| (G) Falta el hombro del pico después del estrés térmico                                   |   |
-

**Figura 20.4: Esquema del diagrama de flujo para la evaluación de la estabilidad térmica de las muestras según 20.3.4**



**NOTA 1:** Los pequeños episodios exotérmicos aislados ( $< 20 \text{ J/g}$ ) anteriores a la descomposición principal pueden despreciarse.

**NOTA 2:** Tolerancia general para la comparación de la energía debida a la incertidumbre de la medición: 10 %. Para los picos planos con una producción de calor máxima de  $0,2 \text{ W/g}$  puede tolerarse una desviación del 25 % en rangos de temperatura inferiores a  $250 \text{ °C}$  y del 40 % por encima de ese límite.”

Renúmense las figuras 20.2 y 20.3 como 20.5 y 20.6 respectivamente y actualícense las referencias cruzadas que aparecen en el párrafo 20.5.1.

## Sección 28

Modifíquese para que diga lo siguiente:

“

## SECCIÓN 28

### SERIE DE PRUEBAS H

#### 28.1 Introducción

28.1.1 Esta serie de pruebas comprende los métodos que permiten determinar la temperatura de descomposición autoacelerada (TDAA) y la temperatura de polimerización autoacelerada (TPAA). La TDAA se define como la temperatura más baja a la que puede producirse la descomposición autoacelerada de una sustancia en el embalaje/envase. La TPAA se define como la temperatura más baja a la que puede producirse la polimerización autoacelerada de una sustancia en el embalaje/envase. La TDAA y la TPAA son medidas del efecto combinado de la temperatura ambiente, la cinética de reacción, el tamaño del bulto y las propiedades de transmisión de calor de la sustancia y de su embalaje/envase. Para interpretar los resultados, pueden utilizarse los siguientes modelos<sup>1</sup>:

- a) El modelo Semenov, en el que la principal resistencia al flujo de calor se encuentra en el límite (es decir, el envase/embalaje). Este modelo es generalmente aplicable a los líquidos homogéneos, pero también puede aplicarse a los sólidos contenidos en envases/embalajes (excluyendo los RIG);
- b) El modelo Frank-Kamenetskii, en el que la principal resistencia al flujo de calor tiene lugar dentro de la sustancia. Este modelo es generalmente aplicable a los sólidos contenidos en envases/embalajes más grandes, RIG o cisternas;
- c) El modelo Thomas, en el que la resistencia al flujo de calor tiene lugar tanto en el límite como dentro de la sustancia;
- d) Modelos no estacionarios, por ejemplo, métodos de elementos finitos (MEF), o dinámica de fluidos computacional (DFC), todos ellos combinados con métodos cinéticos térmicos.

28.1.2 Debe utilizarse este texto en conjunción con las prescripciones en materia de regulación de la temperatura, que figuran en la subsección 2.5.3.4 de la Reglamentación Modelo.

28.1.3 Tanto la TDAA como la TPAA pueden verse influidas por factores como el envejecimiento de la muestra o la presencia en esta de estabilizadores o impurezas (incluidos los materiales del envase/embalaje en contacto con la sustancia). Esos factores que pueden tener influencia deben tenerse en cuenta a la hora de evaluar los resultados de una determinación de la TDAA o de la TPAA.

#### 28.2 Métodos de prueba

28.2.1 La serie H comprende pruebas y criterios relativos a la estabilidad térmica de las sustancias o destinados a determinar si una sustancia responde a la definición de sustancia de reacción espontánea o de sustancia polimerizante.

28.2.2 Cada prueba consiste en almacenar una sustancia a una temperatura exterior constante y observar cualquier reacción que se produzca o en almacenar la sustancia en condiciones cuasiadiabáticas y medir la tasa de generación de calor en función de la temperatura. Los métodos de prueba de la serie H se indican en el cuadro 28.1. Cada uno de los métodos enumerados es aplicable a los sólidos, los líquidos, las sustancias pastosas y las dispersiones.

---

<sup>1</sup> Referencias: N. N. Semenov, *Z. Physik*, 48, 1928, 571; D. A. Frank-Kamenetskii, *Zhur. Fiz. Khim*, 13, 1939, 738. P. H. Thomas, *Trans. Faraday Soc.*, 54, 1958, 60.

**Cuadro 28.1: MÉTODOS DE PRUEBA PARA LA SERIE H**

Código	Nombre de la prueba	Sección
H.1	Prueba de determinación de la TDAA/TPAA (Estados Unidos) <sup>a</sup>	28.4.1
H.2	Prueba de almacenamiento adiabático (PAA) <sup>b</sup>	28.4.2
H.3	Prueba de almacenamiento isotérmico (PAI) <sup>b</sup>	28.4.3
H.4	Prueba de almacenamiento con acumulación de calor <sup>c</sup>	28.4.4

<sup>a</sup> Prueba recomendada para las sustancias confinadas en embalajes/envases.

<sup>b</sup> Prueba recomendada para las sustancias confinadas en embalajes/envases, RIG o cisternas.

<sup>c</sup> Prueba recomendada para las sustancias confinadas en embalajes/envases, RIG o cisternas pequeñas.

Esta lista de pruebas no es exhaustiva; pueden emplearse otras pruebas, a condición de que den el valor exacto de la TDAA o la TPAA de la sustancia en la forma en que está embalada/ensada.

28.2.3 Cuando sea necesaria la regulación de la temperatura (véase el cuadro 28.2), las temperaturas de regulación y de emergencia deberán derivarse de la TDAA o la TPAA consignadas en el cuadro 28.3.

**Cuadro 28.2: CRITERIOS PARA LA REGULACIÓN DE LA TEMPERATURA**

Tipo de sustancia	Criterio para la regulación de la temperatura
Sustancia de reacción espontánea	TDAA ≤ 55 °C
Peróxido orgánico de tipo B y C	TDAA ≤ 50 °C
Peróxido orgánico de tipo D que reacciona moderadamente al calentamiento en un espacio limitado <sup>a</sup>	TDAA ≤ 50 °C
Peróxidos orgánicos de tipo D que reaccionan débilmente, o no reaccionan, al calentamiento en un espacio limitado <sup>a</sup>	TDAA ≤ 45 °C
Peróxidos orgánicos de tipo E y F	TDAA ≤ 45 °C
Sustancia polimerizante en un embalaje/envase o en un RIG	TPAA ≤ 50 °C
Sustancia polimerizante en una cisterna portátil	TPAA ≤ 45 °C

<sup>a</sup> En la serie de pruebas E prescritas en el presente Manual de Pruebas y Criterios, parte II.

**Cuadro 28.3: CÁLCULO DE LAS TEMPERATURAS DE REGULACIÓN Y DE EMERGENCIA**

Tipo de recipiente	TDAA/TPAA <sup>a</sup>	Temperatura de regulación	Temperatura de emergencia
Embalajes/ envases simples y RIG	≤ 20 °C	20 °C por debajo de la TDAA/TPAA	10 °C por debajo de la TDAA/TPAA
	entre 20 °C y 35 °C	15 °C por debajo de la TDAA/TPAA	10 °C por debajo de la TDAA/TPAA
	más de 35 °C	10 °C por debajo de la TDAA/TPAA	5 °C por debajo de la TDAA/TPAA
Cisternas portátiles	≤ 45 °C	10 °C por debajo de la TDAA/TPAA	5 °C por debajo de la TDAA/TPAA

<sup>a</sup> Es decir, la TDAA/TPAA de la sustancia en la forma en que está embalada/ensada.

28.2.4 Cuando una sustancia se someta a una prueba para determinar si se trata de una sustancia de reacción espontánea, debe efectuarse una prueba de la serie H, u otra prueba apropiada, para averiguar si su TDAA sería igual o inferior a 75 °C si se encontrara en un bulto de 50 kg.

28.2.5 Cuando una sustancia se someta a una prueba para determinar si se trata de una sustancia polimerizante, debe efectuarse una prueba de la serie H, u otra prueba apropiada, para averiguar si su TPAA sería inferior o igual a 75 °C si se encontrara en su embalaje/envase, en un RIG o en una cisterna portátil.

28.2.6 Los resultados obtenidos con los mayores bultos comerciales pueden aplicarse a bultos más pequeños de fabricación y material similares, siempre y cuando la transmisión térmica por unidad de masa no sea inferior a la del bulto más grande.

### 28.3 Condiciones de las pruebas

28.3.1 Para los peróxidos orgánicos y las sustancias de reacción espontánea, antes de efectuar las pruebas de TDAA, debe aplicarse el procedimiento preliminar (véase la sección 20.3) y deben determinarse los efectos del calentamiento en espacio limitado (serie de pruebas E). ***Deben tomarse precauciones de seguridad en previsión de un posible fallo catastrófico del recipiente de prueba y de los peligros que puedan resultar de la inflamación de las mezclas de combustible secundario y aire y de la emanación de productos de descomposición tóxicos. Las sustancias que pueden detonar sólo deben ser probadas con precauciones especiales.***

28.3.2 La prueba elegida debe realizarse de manera que sea representativa del bulto, tanto por el tamaño como por el material. Para los embalajes/envases, RIG y cisternas metálicos, puede resultar necesario incluir una cantidad representativa del metal de la muestra utilizada, es decir, que sea representativa del metal o metales y de la zona de contacto.

28.3.3 ***Deben extremarse las precauciones cuando se manipulen muestras que hayan sido objeto de prueba, ya que pueden haberse producido cambios que aumenten la inestabilidad y la sensibilidad de la sustancia. Las muestras de prueba deben destruirse lo antes posible después de la prueba.***

28.3.4 Las muestras que hayan sido probadas a determinada temperatura y que, aparentemente, no hayan reaccionado pueden utilizarse de nuevo, pero sólo a efectos de preselección y a condición de que se tomen precauciones especiales. Las muestras nuevas deben emplearse para la determinación definitiva de la TDAA o TPAA.

28.3.5 Si no se somete a prueba el bulto completo, los datos sobre pérdidas térmicas utilizados para la determinación de la TDAA o TPAA deben ser representativos del bulto, del RIG o de la cisterna. En el cuadro 28.4 se indica una pérdida de calor estándar por unidad de masa para todos los tipos de embalajes de hasta 50 kg para sólidos o 200 kg/225 litros para líquidos y para los RIG de hasta 1.250 litros para líquidos. En el caso de otros embalajes, RIG o cisternas, o cuando sea necesario un valor de pérdida de calor que se desvíe del indicado en el cuadro 28.4, deberá determinarse el valor real de la pérdida de calor por unidad de masa. En este caso, la pérdida térmica por unidad de masa del bulto, del RIG o de la cisterna puede determinarse mediante cálculo (en función de la cantidad de sustancia, de las dimensiones del bulto, de la transmisión de calor en la sustancia, la transmisión de calor a través del embalaje/envase y la transmisión de calor desde la pared exterior del embalaje/envase al medio ambiente (véase la nota)) o midiendo el tiempo de semienfriamiento del bulto lleno de la sustancia o de otra sustancia que tenga propiedades físicas comparables. La pérdida térmica por unidad de masa,  $L$  (W/kg·K), puede calcularse a partir del tiempo de semienfriamiento,  $t_{1/2}$ (s), y del calor específico,  $C_p$  (J/kg·K), de la sustancia, utilizando la fórmula siguiente:

$$L = \ln 2 \times \left( C_p / t_{1/2} \right)$$

**NOTA:** Para los cálculos, se puede utilizar un coeficiente de transferencia de calor externo (es decir, la transferencia de calor de la pared exterior del envase/embalaje al medio ambiente) de 5 W/m<sup>2</sup>·K.

28.3.6 Puede determinarse el tiempo de semienfriamiento midiendo el espacio de tiempo en el que la diferencia de temperatura entre la muestra y su entorno se reduce en un factor de 2. Por ejemplo, en el caso de los líquidos, el embalaje/envase puede llenarse con aceite de silicona, de densidad aparente de  $0,96 \pm 0,02$  a  $20\text{ °C}$  y capacidad térmica de  $1,46\text{ J/g} \pm 0,02\text{ J/g}$  a  $25\text{ °C}$  o ftalato de dimetilo y calentarse esta sustancia hasta  $80\text{ °C}$  aproximadamente. No debe utilizarse agua, ya que pueden obtenerse resultados desiguales debido a la evaporación/condensación. En el caso de los sólidos, por ejemplo, el embalaje/envase puede llenarse con carbonato de sodio anhidro denso (densidad aparente superior a  $1\text{ g/cm}^3$ ) y calentarse a unos  $80\text{ °C}$ . La caída de temperatura se mide en el centro del bulto, para toda la gama de temperaturas, que incluye la TDAA o TPAA prevista. A fin de establecer la escala, puede ser necesario vigilar continuamente la temperatura de la sustancia y de su entorno y utilizar seguidamente una regresión lineal para obtener los coeficientes de la ecuación:

$$\ln\{T - T_a\} = c_o + c \times t$$

siendo

- T = temperatura de la sustancia ( $^{\circ}\text{C}$ );
- $T_a$  = temperatura ambiente ( $^{\circ}\text{C}$ );
- $c_o$  =  $\ln\{\text{temperatura inicial de la sustancia} - \text{temperatura ambiente inicial}\}$ ; y
- c =  $L/C_p$ ;
- t = tiempo (s).

28.3.7 En el cuadro 28.4 se dan algunos ejemplos de las características de pérdida de calor de algunos bultos tipo. El valor real que se obtenga dependerá de la forma, del espesor de pared, del revestimiento de la superficie, etc., del embalaje/envase.

**Cuadro 28.4: PÉRDIDA DE CALOR POR UNIDAD DE MASA EN BULTOS, RIG Y CISTERNAS**

Tipo de recipiente	Capacidad nominal	Pérdida de calor por unidad de masa, L ( $\text{mW/K}\cdot\text{kg}$ ) <sup>a</sup>
<b>Para líquidos:</b>		
Embalajes/envases	hasta 200 kg/225 l	40 <sup>b</sup>
Embalajes/envases	más de 200 kg/225 l	no hay valor estándar <sup>c</sup>
RIG	hasta 1 250 l	30
RIG	más de 1 250 l	no hay valor estándar <sup>c</sup>
Cisternas	-	no hay valor estándar <sup>c</sup>
<b>Para sólidos:</b>		
Embalajes/envases	hasta 50 kg	30 <sup>b</sup>
Embalajes/envases	más de 50 kg	no hay valor estándar <sup>c</sup>
RIG	-	no hay valor estándar <sup>c</sup>
Cisternas	-	no hay valor estándar <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Para la serie de pruebas H.4, la pérdida de calor del frasco de Dewar que se vaya a utilizar debe ser lo más parecida posible al valor indicado en el cuadro.

<sup>b</sup> Al determinar la TDAA para fines de exención o clasificación, cuando la definición de la TDAA esté relacionada con un embalaje/envase de 50 kg, deberá utilizarse un valor de  $60\text{ mW/K}\cdot\text{kg}$  para los líquidos y de  $30\text{ mW/K}\cdot\text{kg}$  para los sólidos. Tal es el caso cuando la TDAA se utiliza para excluir una nueva sustancia de la División 4.1 como sustancia autorreactiva (véase 20.2.1 e), o para clasificarla en el Tipo G como sustancia autorreactiva (véase 20.4.2 g), o peróxido orgánico (véase 20.4.3 g).

<sup>c</sup> El valor deberá determinarse para la configuración real.

## 28.4 Serie H: Disposiciones relativas a las pruebas

### 28.4.1 Prueba H.1: Prueba de determinación de la TDAA/TPAA (Estados Unidos)

#### 28.4.1.1 Introducción

Este método permite determinar la temperatura constante mínima del aire ambiente a la que se produce la descomposición o polimerización autoacelerada de una sustancia en un bulto determinado. Pueden probarse con este método los bultos de hasta 225 litros. También puede obtenerse una indicación del peligro de explosión que presenta la reacción de descomposición.

#### 28.4.1.2 Aparatos y materiales

28.4.1.2.1 La sustancia y el embalaje/envase utilizados en la prueba deben ser representativos de los que se destinen a usos comerciales. El embalaje/envase es parte fundamental de la prueba.

28.4.1.2.2 El aparato consiste en una cámara de prueba en la que el aire ambiente que rodea el bulto puede mantenerse a una temperatura constante durante diez días, por lo menos.

28.4.1.2.3 La cámara de prueba debe estar construida de manera que:

- a) Esté bien aislada;
- b) Garantice una circulación del aire regulada por termostato a fin de mantener la uniformidad de la temperatura del aire en  $\pm 2$  °C de la temperatura deseada; y
- c) La distancia mínima de separación entre cualquier lado del bulto y la pared sea de 100 mm.

Puede emplearse cualquier tipo de horno, a condición de que pueda cumplir los criterios de regulación de la temperatura y no provoque la inflamación de cualquier producto de descomposición. A continuación se describen ejemplos de hornos que convienen para bultos pequeños y grandes.

##### 28.4.1.2.3.1 Ejemplo 1

Puede construirse un horno para bultos pequeños con un bidón de acero de 220 litros, de tapa móvil. En él pueden caber sin dificultad bultos de hasta 25 litros de capacidad. En la figura 28.4.1.1 se reproduce un esquema detallado de ese horno. Pueden probarse en él bultos mayores, a condición de que haya un intervalo de 100 mm entre el bulto y la pared del horno.

##### 28.4.1.2.3.2 Ejemplo 2

Para los bultos de gran tamaño puede construirse un horno consumible, de madera de 50 mm × 100 mm, en forma de cubo de 1,2 m de lado, revestido y recubierto de madera contrachapada impermeable, de 6 mm de espesor, y aislado en toda su superficie exterior, mediante una capa de fibra de vidrio de 100 mm de espesor. En la figura 28.4.1.2 se reproduce un esquema detallado de este horno. Uno de los lados debe llevar una bisagra para facilitar la carga y descarga de los bidones sometidos a prueba. Sobre el suelo del horno se colocan de canto tacos de madera de 50 mm × 100 mm, con intervalos de 200 mm, para mantener el recipiente por encima del suelo y permitir una buena circulación del aire alrededor del bulto. Los tacos deben colocarse en la perpendicular de la puerta a fin de facilitar la manipulación de los bidones con una carretilla de horquilla elevadora. Debe colocarse un ventilador de circulación de aire en el lado opuesto a la puerta. El flujo de aire debe ir de un ángulo superior del horno hacia el extractor situado en el ángulo inferior diagonalmente opuesto. Para calentar el aire basta un radiador eléctrico de 2,5 kW. Deben instalarse termopares en los conductos de entrada y salida del aire, así como en la parte superior, el centro y la parte inferior del horno. Para las sustancias que tengan una TDAA o TPAA inferior a la temperatura ambiente, la prueba debe efectuarse en una cámara de enfriamiento o debe utilizarse dióxido de carbono sólido para enfriar el horno.

##### 28.4.1.2.3.3 Ejemplo 3

Para las pruebas que se efectúan a temperaturas inferiores a 75 °C, se utiliza una cámara metálica de dos paredes (la separación mínima entre el embalaje/envase y la pared será de 100 mm) entre las que pasa el fluido de un baño de circulación de temperatura regulada a la temperatura deseada. La cámara se cierra con una tapa no hermética, con aislamiento (por ejemplo, de cloruro de polivinilo de 10 mm de espesor). La temperatura debe regularse de manera que se pueda mantener la temperatura deseada para una muestra inerte líquida con un margen de no más de  $\pm 2$  K, durante diez días.

28.4.1.2.4 El bulto debe ir provisto de un tubo térmico que coloque el termopar o detector de temperatura de resistencia (DTR) en su punto central. El tubo térmico puede ser de vidrio, de acero inoxidable o de cualquier otro material, pero su introducción no debe reducir la resistencia del bulto o la capacidad de ventilación.

28.4.1.2.5 Se necesita un aparato de medición y registro continuos de la temperatura, que disponga de protección contra los peligros de incendio y de explosión.

28.4.1.2.6 ***Las pruebas deben efectuarse en una zona en la que se disponga de una protección suficiente contra los peligros de incendio y de explosión y contra los humos tóxicos. Se recomienda que se prevea una distancia de seguridad (por ejemplo, de 90 m) entre esa zona y las vías públicas y los edificios ocupados. Si existe riesgo de humos tóxicos, pueden ser necesarias distancias de seguridad más importantes.***

#### 28.4.1.3 *Procedimiento*

28.4.1.3.1 Se pesa el bulto. Se introduce en él un termopar o DTR para poder observar la temperatura en el centro de la muestra. Si la temperatura del horno debe ser inferior a la temperatura ambiente, se pone en marcha el horno y se enfría su interior hasta la temperatura deseada, antes de colocar el bulto en el horno. Si la temperatura del horno debe ser igual o superior a la temperatura ambiente, se introduce el bulto en el horno a la temperatura ambiente y se pone en marcha el horno. Debe haber una separación mínima de 100 mm entre el bulto y los lados del horno.

28.4.1.3.2 Se calienta la muestra y se controla continuamente la temperatura de la muestra y de la cámara de prueba. Se anota el tiempo que se tarda para que la temperatura de la muestra alcance una temperatura de 2 °C por debajo de la temperatura de la cámara de prueba. La prueba continúa durante otros siete días o hasta que la temperatura de la muestra se eleve 6 °C o más por encima de la temperatura de la cámara, si esto ocurre antes.

28.4.1.3.3 Una vez terminada la prueba, se enfría la muestra y se la retira de la cámara de prueba. Se anota la variación de temperatura en función del tiempo. Si el bulto está intacto, se anota la pérdida de masa en porcentaje y se determinan los posibles cambios de composición. La muestra debe eliminarse lo antes posible.

28.4.1.3.4 Si la temperatura de la muestra no excede de la temperatura del horno en 6 °C o más, se repite la prueba con una nueva muestra en un horno a una temperatura superior en 5 °C. La TDAA o TPAA se define como la temperatura más baja del horno a la que la temperatura de la muestra excede de la temperatura del horno en 6 °C o más. Si la sustancia se somete a prueba para determinar si la regulación de la temperatura es necesaria, debe efectuarse un número suficiente de pruebas para determinar la TDAA o TPAA al múltiplo de 5 °C más próximo o averiguar si la TDAA o TPAA es superior a la temperatura aplicable especificada en el cuadro 28.2. Si la sustancia se somete a prueba para determinar si cumple el criterio de la TDAA para una sustancia de reacción espontánea, debe efectuarse un número suficiente de pruebas para determinar si la TDAA para un bulto de 50 kg es igual o inferior a 75 °C. Si la sustancia se somete a prueba para determinar si cumple el criterio de la TPAA para una sustancia polimerizante, debe efectuarse un número suficiente de pruebas para determinar si la TPAA para el envase/embalaje utilizado es igual o inferior a 75 °C.

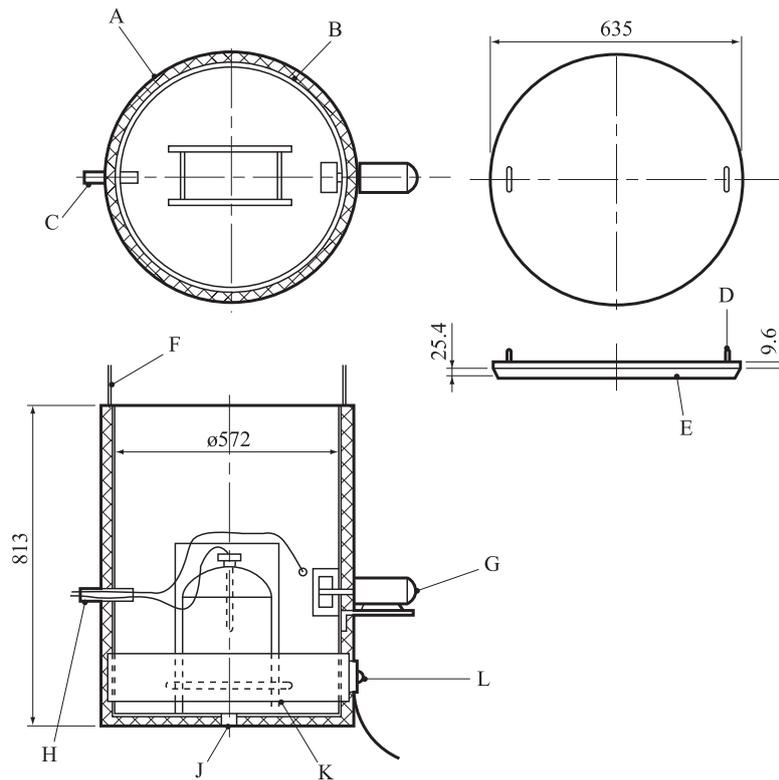
#### 28.4.1.4 *Criterios de prueba y método de evaluación de los resultados*

28.4.1.4.1 Se anota como TDAA o TPAA la temperatura más baja a la que la muestra excede de la temperatura del horno en 6 °C o más. Si la temperatura de la muestra no excede, en ninguna prueba, de la temperatura del horno en 6 °C o más, se considera que la TDAA o TPAA es superior a la temperatura más elevada del horno que se ha utilizado.

28.4.1.5 *Ejemplos de resultados*

<b>Sustancia</b>	<b>Masa de la muestra (kg)</b>	<b>Embalaje/envase</b>	<b>TDAA/TPAA (°C)</b>
Cloruro de 2,5-dietoxi-4-morfolinobencenodiazonio y de cinc (66 %)	30	1G, 50 litros	50
Cloruro de 2-(N,N-etoxi-carbonilfenilamino)-3-metoxi-4-(N,N-metilciclohexilamino) bencenodiazonio y de cinc (62 %)	10	6HG1, 25 litros	50
Peroxiacetato de terc-butilo (60 %)	7,2	6HG2, 22,8 litros	75
Peroxibenzoato de terc-amilo	18,2	6HG2, 22,8 litros	65
Peroxidicarbonato de di-(4-terc-butil-ciclohexilo)	43	1G	40
Peróxido de dibenzoílo	0,45	1G	70
Didecanoilperóxido, técnicamente puro	20	1G	40
2,2'-Azodi-(isobutironitrilo)	50	1G	50

**Figura 28.4.1.1: HORNO PARA BULTOS DE PEQUEÑO TAMAÑO (Ejemplo 1)**

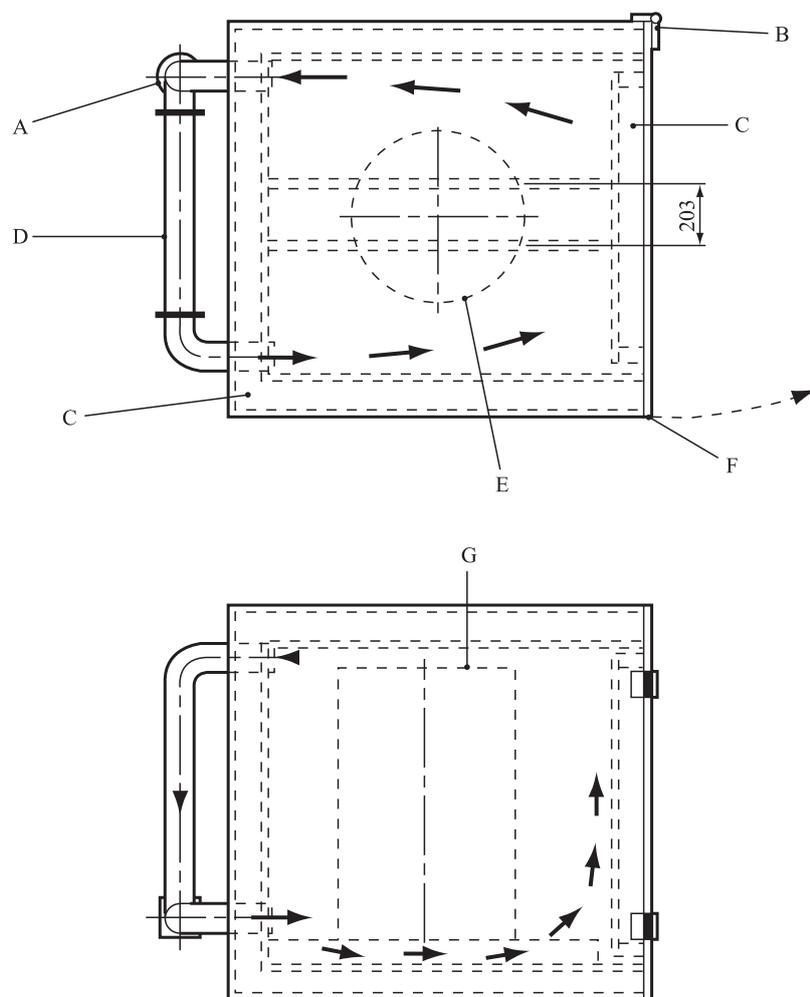


---

(A)	Aislamiento de 25 mm de espesor	(B)	Bidón de 220 litros con tapa totalmente amovible
(C)	Tubo de 19 mm	(D)	Perno de 9,6 mm con chaveta en la tapa de acero
(E)	Aislamiento en la tapa de acero	(F)	Cable de 3 mm
(G)	Ventilador	(H)	Termopares y controles
(J)	Orificio de salida	(K)	Soporte de ángulo, de 25 mm
(L)	Calentador de bidón, 2 kW		

---

**Figura 28.4.1.2: HORNO PARA BULTOS DE GRAN TAMAÑO  
(vista superior y vista lateral) (Ejemplo 2)**



- 
- |  |                    |
|--|--------------------|
| (A) Ventilador                           | (B) Bisagras       |
| (C) Aislamiento                          | (D) Calentador (2) |
| (E) Bidón                                | (F) Cierre         |
| (G) Bidón (por ejemplo, 0,58 m × 0,89 m) |                    |
-

## 28.4.2 *Prueba H.2: Prueba de almacenamiento adiabático*

### 28.4.2.1 *Introducción*

28.4.2.1.1 Este método de prueba permite determinar la tasa de generación de calor producida por la reacción de una sustancia en función de la temperatura. Partiendo de los parámetros de generación de calor obtenidos con este método y de los datos sobre pérdida de calor del bulto, se puede calcular la TDAA o TPAA de una sustancia embalada/envasada. El método es adecuado para todo tipo de embalaje/envase, incluidos los RIG y las cisternas. Hay dos versiones de la prueba de almacenamiento adiabático:

- a) Versión abierta: Se utiliza un frasco de Dewar dentro de un horno. En este montaje se utiliza un capilar para evitar un aumento excesivo de la presión y un sistema de refrigeración para limitar el aumento de la temperatura debido a una reacción exotérmica incontrolada;
- b) Versión cerrada: Se coloca un recipiente de prueba (por ejemplo, un frasco de Dewar o un recipiente de paredes finas) dentro de un autoclave en un horno. En este caso, el autoclave evita la liberación de presión al entorno durante la prueba.

28.4.2.1.2 La elevación mínima de temperatura que puede detectarse con este método depende de las propiedades de la muestra, pero generalmente corresponde a una tasa de generación de calor de 15 mW/kg. El límite superior está determinado por la capacidad del sistema de enfriamiento para enfriar con toda seguridad la sustancia (hasta 500 W/kg si se utiliza agua como líquido refrigerante). En la versión cerrada se puede ignorar este límite si el ensayo se realiza en un autoclave de alta presión. El error máximo permisible en la generación de calor es del 30 % a 15 mW/kg y del 10 % de 100 mW/kg a 10 W/kg. El límite de detección del ensayo adiabático debería ser adecuado para evaluar la pérdida de calor del envase/embalaje considerado (por ejemplo, de 100 a 500 mW/kg para  $L = 60 \text{ mW/K}\cdot\text{kg}$ ). Si se requiere una extrapolación significativa de las tasas de producción de calor derivadas de los datos de las pruebas adiabáticas, se recomienda realizar una validación con pruebas isotérmicas adicionales.

28.4.2.1.3 Puede producirse una explosión en la versión abierta de la prueba si el sistema de refrigeración se activa en una fase en la que la tasa de generación de calor sobrepasa la capacidad de refrigeración del aparato. En el caso de la versión cerrada, una explosión podría provocar la ruptura del autoclave o de sus accesorios. ***Por ello, debe elegirse con cuidado el lugar de la prueba a fin de reducir al mínimo los posibles peligros de explosión y la posibilidad de una ulterior explosión de gas de los productos de descomposición (explosión secundaria).***

### 28.4.2.2 *Aparatos y materiales*

#### 28.4.2.2.1 Versión abierta

Los aparatos para la prueba consisten en un frasco de Dewar, de vidrio (máx. 3 litros), que contiene la muestra, un horno aislado, provisto de un sistema de regulación diferencial para mantener la temperatura del horno dentro de un margen de 0,1 °C con relación a la temperatura de la muestra, y una tapa de material inerte para el frasco de Dewar. En casos especiales, puede resultar necesario utilizar portamuestras hechos de otros materiales. Un serpentín de calentamiento y un tubo de enfriamiento, de material inerte, se introducen en la muestra a través de la tapa. Para impedir un aumento excesivo de la presión en el frasco se utiliza un tubo capilar suficientemente largo hecho de una sustancia inerte (por ejemplo, un tubo de PTFE de 2 m de longitud), que se introduce por la tapa aislada. Se emplea un dispositivo eléctrico de potencia constante para el calentamiento interno de la sustancia hasta alcanzar una temperatura preestablecida o a efectos de calibración. El calentamiento y enfriamiento internos pueden iniciarse o detenerse automáticamente a la temperatura fijada de antemano. Además del sistema de enfriamiento, se utiliza un dispositivo secundario de seguridad para desconectar el suministro de energía al horno a esa temperatura. En la figura 28.4.2.1 se representa esquemáticamente un montaje abierto para el ensayo de almacenamiento adiabático.

#### 28.4.2.2.2 Versión cerrada

28.4.2.2.2.1 El aparato consta de un recipiente inerte adecuado (por ejemplo, un frasco de Dewar o una celda de ensayo de paredes finas) que contiene la muestra, un autoclave de alta presión y un horno aislado con un sistema de control de la temperatura diferencial. Las celdas de ensayo de paredes finas requieren el uso de un sistema de control de la presión para equilibrar las presiones interna y externa de la celda.

28.4.2.2.2.2 El factor phi (capacidad térmica del montaje y de la muestra dividida por la capacidad térmica de la muestra) del sistema debe conocerse y tenerse en cuenta al evaluar los resultados de las pruebas. Por tanto, debe elegirse una combinación adecuada de factor phi, aislamiento y cantidad de sustancia. También hay que tener en cuenta las pérdidas de calor del aparato y el límite de detección del sistema. Se puede introducir una bobina de calentamiento inerte en la muestra. Además del autoclave de alta presión, se utiliza un dispositivo secundario de seguridad que desconecta el suministro de energía al horno a una temperatura establecida.

28.4.2.2.2.3 La versión cerrada de la prueba es preferible para las sustancias con una alta presión de vapor a la temperatura del ensayo para evitar la pérdida de masa por evaporación, o para las sustancias que se descomponen con fuertes aumentos de presión (que en el caso de una versión abierta de la prueba podrían levantar la tapa aislada o expulsar la muestra de la celda de ensayo). Debe determinarse el peso de la muestra después de la medición para detectar la pérdida de masa durante la prueba. Las fugas del sistema y el consiguiente enfriamiento por evaporación pueden provocar una importante pérdida de sensibilidad de la prueba y dar lugar a un gran margen de error en los resultados. La idoneidad de una prueba realizada en la versión abierta puede evaluarse determinando la pérdida de masa de la muestra después del ensayo.

28.4.2.2.3 La temperatura de la sustancia se mide en su centro mediante unos termopares o unos sensores de resistencia de platino (DTR), colocados en un tubo de acero o de vidrio. La temperatura del entorno se mide a la misma altura que la temperatura de la muestra, también mediante termopares o sensores de resistencia. Se necesitan aparatos de medición y registro continuos de la temperatura para observar la temperatura de la sustancia, así como (del aire) del horno. Este equipo debe protegerse de los riesgos de incendio y explosión. Para las sustancias con una TDAA o TPAA inferior a la temperatura ambiente, la prueba debe efectuarse con suficiente refrigeración.

#### 28.4.2.3 Procedimiento

##### 28.4.2.3.1 Procedimientos de validación

- a) El procedimiento de validación A consta de las siguientes operaciones:
  - i) Llenar el frasco de Dewar con una sal inorgánica adecuada, preferiblemente con propiedades físicas similares a las de la sustancia objeto del ensayo (por ejemplo, cloruro de sodio o carbonato de sodio anhidro denso). Alternativamente, puede utilizarse un aceite de capacidad térmica conocida a la temperatura de interés (por ejemplo, aceite de silicona de densidad aparente  $0,96 \pm 0,02$  a  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y capacidad térmica  $1,46 \pm 0,02$  J/g a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ );
  - ii) Colocar el frasco de Dewar en el soporte del horno y calentar la sustancia de validación por tramos de  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando el dispositivo de calentamiento interno a una potencia conocida (por ejemplo,  $0,333\text{ W}$  ó  $1.000\text{ W}$ ) y determinar las pérdidas de calor a  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;
  - iii) Utilizar los datos para calcular la capacidad térmica del frasco de Dewar y el montaje de la prueba empleando el método descrito en el párrafo 28.4.2.4.
- b) El procedimiento de validación B consta de las siguientes operaciones:

- i) Para llevar a cabo el procedimiento de validación B, el montaje de la prueba debe estar bien caracterizado (por ejemplo, realizando primero el procedimiento de validación A);
- ii) El montaje de la prueba debe validarse mediante el método descrito en el párrafo 28.4.2.4 con al menos dos sustancias o mezclas patrón. Pueden considerarse opciones adecuadas como patrón el dicumilperóxido en etilbenceno<sup>2</sup> (40:60 % en peso, la TDAA para una pérdida de calor de 60 mW/K·kg debe ser de 90 °C), o cualquiera de las sustancias que se mencionan en los cuadros de ejemplos de resultados del capítulo 28.

#### 28.4.2.3.2 Procedimiento de prueba

Se aplica el procedimiento siguiente:

- a) Echar en el frasco de Dewar/celda de ensayo la muestra pesada, incluida una cantidad representativa del material de embalaje/envase (si es necesario), y colocarlo en el portarrecipientes del horno;
- b) Iniciar el control de la temperatura y, a continuación, elevar la temperatura de la muestra hasta alcanzar una temperatura establecida en la que pueda haber calentamiento espontáneo. El calor específico de la sustancia puede calcularse a partir del aumento de temperatura, el tiempo de calentamiento y la potencia necesaria permiten, o bien determinarse previamente mediante cualquier método de ensayo calorimétrico adecuado;
- c) Calentar la muestra hasta la temperatura establecida, mantener la temperatura del horno y controlar la temperatura de la muestra. Si no se observa un aumento de la temperatura debido al autocalentamiento después de equilibrar la temperatura del sistema (por ejemplo, 24 h para el sistema abierto), se aumenta la temperatura del horno en 5 °C. Se repite este procedimiento hasta que se detecte el autocalentamiento;

En la versión cerrada, el aparato puede calentarse con una potencia de calentamiento < 0,5 W/kg hasta que se detecte el autocalentamiento. La potencia de calentamiento por unidad de masa debe permanecer por debajo de la sensibilidad de detección de autocalentamiento del equipo de ensayo o del autoclave;

- d) Una vez detectado el calentamiento espontáneo, se deja que la muestra se caliente en condiciones adiabáticas hasta una temperatura establecida, momento en el que se activa el sistema de refrigeración o la temperatura del horno ha alcanzado su límite;

En el caso de la versión abierta, esa temperatura debe ajustarse de manera que la tasa de generación de calor no supere la capacidad de refrigeración del sistema;

En la versión cerrada, esa temperatura suele ser una temperatura máxima preestablecida del horno. La muestra puede superar esa temperatura en condiciones no adiabáticas.

---

<sup>2</sup> Referencia: Dürrstein S., Kappler C., Neuhaus I., Malow M., Michael-Schulz H., Gödde M., 2016, *Modell-based prediction of the adiabatic induction period and SADT of dicumyl peroxide solution and comparison to large-scale experiments performed using 216.5-liter barrels in the H.1 test*, *Chemical Engineering Transactions*, 48, 475-480.

28.4.2.4 *Criterios de prueba y método de evaluación de los resultados*

28.4.2.4.1 Se calcula la tasa de pérdida de temperatura (A en K/h) del frasco de Dewar a las distintas temperaturas utilizadas en el procedimiento de calibración. Se traza una curva con estos valores, a fin de determinar la tasa de pérdida de calor a cualquier temperatura.

28.4.2.4.2 Se calcula la capacidad térmica (H en J/K) del frasco de Dewar mediante la fórmula siguiente:

$$H = \frac{3600 \times E_1}{A + B} - (M_1 - Cp_1)$$

- siendo
- $E_1$  = energía aplicada al dispositivo de calentamiento interno (W)
  - $A$  = tasa de pérdida de temperatura a la temperatura de cálculo (K/h)
  - $B$  = pendiente de la curva de calentamiento interno (sustancia utilizada para la validación) a la temperatura de cálculo (K/h)
  - $M_1$  = masa de la sustancia utilizada para la validación (kg)
  - $Cp_1$  = calor específico de la sustancia utilizada para la validación (J/K·kg)

28.4.2.4.3 Se determina la pérdida de calor K (en W) mediante la fórmula siguiente:

$$K = \frac{A \times (H + M_1 + Cp_1)}{3600}$$

a cada temperatura deseada, y se traza una curva con esos valores.

28.4.2.4.4 Se calcula el calor específico ( $Cp_2$  en J/K·kg) de la sustancia mediante la fórmula siguiente:

$$Cp_2 = \frac{3600 \times (E_2 + K)}{C \times M_2} - \frac{H}{M_2}$$

- siendo
- $E_2$  = energía aplicada al dispositivo de calentamiento interno (W)
  - $C$  = pendiente de la curva de calentamiento interno (muestra) a la temperatura de cálculo (K/h)
  - $M_2$  = masa de la muestra (kg)

28.4.2.4.5 Se calcula la generación de calor (QT en W/kg) de la sustancia a intervalos de 5 °C , utilizando para cada temperatura la fórmula siguiente:

$$Q_t = \frac{(M_2 \times Cp_2 + H) \times \frac{D}{3600} - K}{M_2}$$

siendo:  $D$  = pendiente de la curva durante el período de calentamiento espontáneo a la temperatura de cálculo (K/h)

28.4.2.4.6 Se representan las tasas calculadas de generación de calor por unidad de masa (QT) en función de la temperatura en un gráfico de escalas lineales y se traza la curva óptima uniendo los puntos marcados.

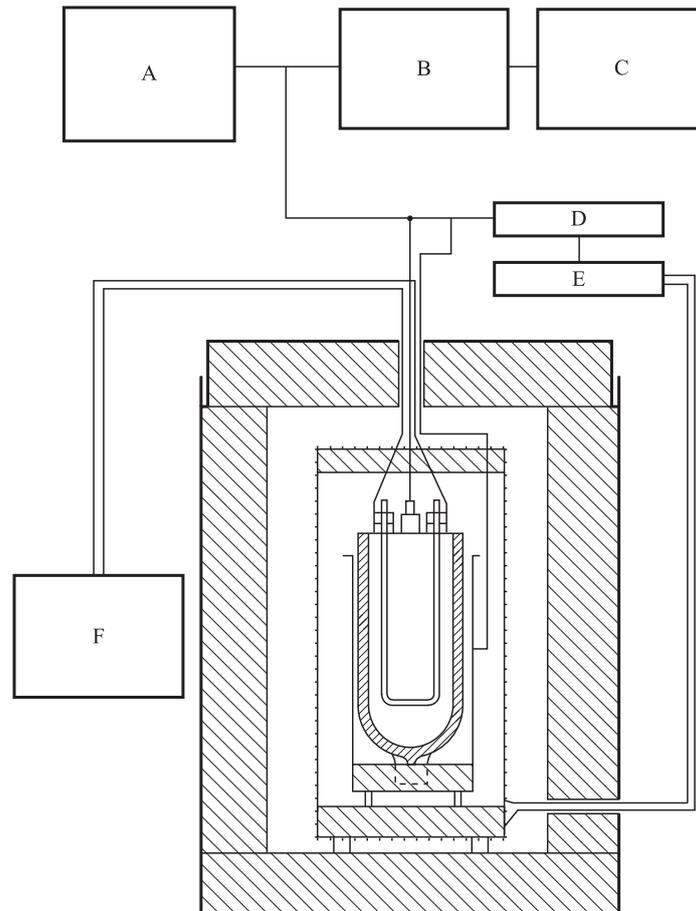
Se determinan las pérdidas de calor por unidad de masa ( $L$  en  $W/K \cdot kg$ ) del embalaje/envase, RIG o cisterna de que se trate (véase 28.3.3). Se traza una recta de pendiente  $L$ , tangente a la curva de generación de calor. La intersección de la recta y del eje de abscisas representa la temperatura ambiente crítica, que es la temperatura más alta a la que la sustancia, tal como está embalada/ensada, no sufre una descomposición autoacelerada. La TDAA o TPAA es igual a la temperatura ambiente crítica (en  $^{\circ}C$ ) redondeada hacia arriba hasta el múltiplo de  $5^{\circ}C$  más próximo. En la figura 28.4.2.2 se da un ejemplo de esta operación.

#### 28.4.2.5 Ejemplos de resultados

Sustancia	Masa (kg)	Embalaje/envase	Pérdida de calor por unidad de masa ( $mW/K \cdot kg$ )	TDAA/TPAA ( $^{\circ}C$ )
Azodicarbonamida <sup>a</sup>	30	1G	100	> 75
Peroxibenzoato de terc-butilo <sup>a</sup>	25	6HG2	70	55
Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo <sup>a</sup>	25	HG2	70	40
Peroxipivalato de terc-butilo <sup>a</sup>	25	6HG2	70	25
N-Vinilformamida	1 000	31H1	33	55

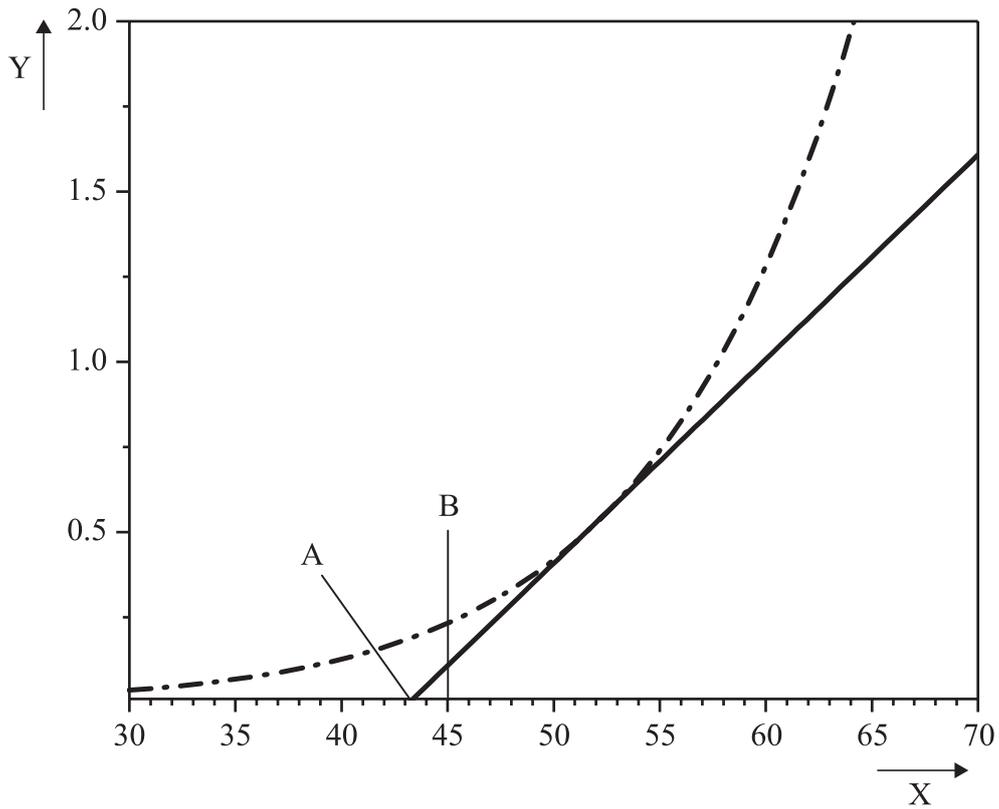
<sup>a</sup> Estos ejemplos históricos se determinaron utilizando pérdidas de calor superiores a las recomendadas actualmente a efectos de clasificación (véase el cuadro 28.4).

**Figura 28.4.2.1: PRUEBA DE ALMACENAMIENTO ADIABÁTICO**



- 
- (A) Registrador de datos múltiples y regulador de temperatura (10 mV)
  - (B) Dispositivo exterior de puesta a cero
  - (C) Registrador de precisión
  - (D) Mando
  - (E) Relé
  - (F) Dispositivo de precalentamiento interno
-

**Figura 28.4.2.2: EJEMPLO DE DETERMINACIÓN DE LA TDAA o TPAA**



— · — · — ·	Curva de generación de calor	—	Curva de pérdida de calor $L = 0,06 \text{ W/K} \cdot \text{kg}$
(A)	Temperatura ambiente crítica (intersección de la línea de pérdida de calor y el eje de abscisas)	(B)	TDAA o TPAA (igual a la temperatura ambiente crítica redondeada hacia arriba hasta el múltiplo de 5 °C más próximo)
(X)	Temperatura en °C	(Y)	Flujo de calor en W/kg

### **28.4.3 Prueba H.3: Prueba de almacenamiento isotérmico**

#### *28.4.3.1 Introducción*

28.4.3.1.1 Este método permite determinar la tasa de calor generado en función del tiempo, a temperatura constante, por la reacción o la descomposición de sustancias. Partiendo de los parámetros de la generación de calor y de los datos sobre la pérdida de calor relativos al bulto, se puede calcular la TDAA o TPAA de una sustancia en su embalaje/envase. El método es adecuado para todo tipo de embalajes/envases, incluidos los RIG y las cisternas. En el caso de algunas sustancias, el calor generado aumenta a medida que avanza la descomposición (por ejemplo, por autocatálisis o por descomposición inducida). Esta propiedad también se toma en consideración en la prueba.

28.4.3.1.2 Por la habitual solidez de los aparatos fácilmente disponibles y la masa relativamente pequeña de la muestra y también por tener unas condiciones de utilización muy definidas, el aparato se presta a la realización de pruebas en un laboratorio corriente. Los efectos de una explosión térmica, por ejemplo, la fragmentación del portamuestra y la producción de una presión, deben poder contenerse dentro del aparato.

#### *28.4.3.2 Aparatos y materiales*

##### *28.4.3.2.1 Calorimetría isotérmica (CI)*

Se pueden utilizar calorímetros isotérmicos adecuados. El equipo debe ser capaz de medir valores de generación de calor de 1 mW/kg a 1.500 mW/kg en un rango de temperaturas de -20 °C a 200 °C. El error máximo en la generación de calor debe ser inferior al 5 %. El equipo debe ser capaz de mantener la temperatura dentro de un margen de 0,2 °C de la temperatura establecida. La masa de la muestra del material de ensayo debe ser de al menos 200 mg. Deben utilizarse portamuestras cerrados y resistentes a la presión fabricados con un material que no tenga un efecto catalizador sobre el comportamiento de descomposición de la sustancia objeto del ensayo. Eso puede lograrse seleccionando los materiales adecuados para los portamuestras o mediante un método apropiado de pasivación.

28.4.3.2.2 El portamuestras se coloca sobre o alrededor del dispositivo de medición de la corriente térmica. La cantidad de sustancia en el portamuestras ha de ser de al menos 200 mg. El material del portamuestras debe ser compatible con la muestra. Si se utiliza una referencia externa, debe ser tratada de forma idéntica a la muestra.

28.4.3.2.3 La corriente térmica del portamuestras se registra de forma continua en función del tiempo (medida diferencial) mediante registrador u ordenador.

#### *28.4.3.3 Procedimiento*

##### *28.4.3.3.1 Procedimiento de calibración*

Antes de efectuar una medición, hay que determinar la tensión en vacío y la sensibilidad del dispositivo de medición de la corriente térmica por el procedimiento de calibración aplicable al equipo utilizado que abarque el rango de temperaturas de la medición.

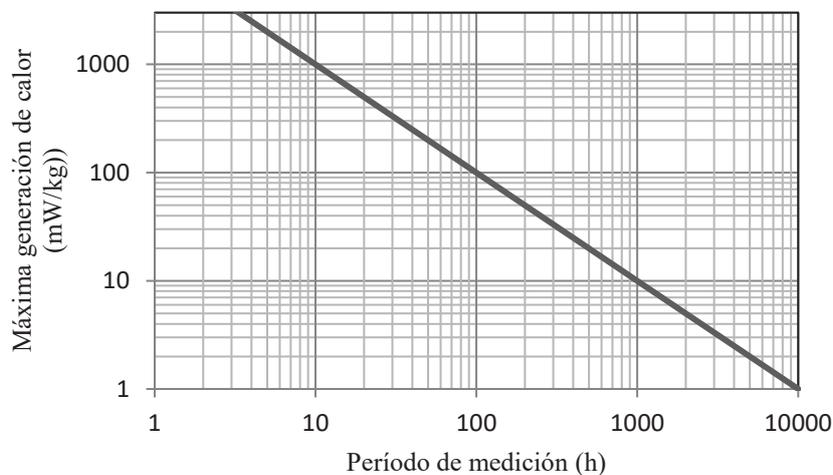
##### *28.4.3.3.2 Procedimiento de prueba*

El procedimiento de prueba es el siguiente:

- a) Se regulan los aparatos a la temperatura elegida para la prueba. La temperatura seleccionada debe ser suficiente para obtener una tasa de generación de calor de entre 5 mW y 1.000 mW por kg de sustancia o, en el caso de las cisternas, una tasa de generación de calor máxima de entre 1 y 100 mW/kg;
- b) Se rellena el portamuestra con la muestra pesada y con una cantidad representativa de material de embalaje/envase (si es un metal) y se introduce el recipiente en el aparato.

- c) Se empieza a medir la tasa de producción de calor. La duración de cada prueba depende de la temperatura de la prueba y de la tasa de producción de calor. El tiempo de medición que se indica en la figura 28.4.3.1 puede servir de orientación, a menos que conduzca a tiempos de medición poco realistas (por ejemplo, superiores a 1.000 horas). Esos tiempos de medición se indican para alcanzar un determinado grado de conversión de la sustancia, con el fin de tener en cuenta los efectos autocatalíticos<sup>3</sup>.
- d) Al terminar cada prueba debe determinarse la variación que haya experimentado la masa de la muestra.
- e) Se repite la prueba con nuevas muestras, a intervalos de temperatura de 5 °C, de modo que se obtengan al menos cinco resultados con una tasa de generación de calor máxima situada entre 5 y 1.000 mW/kg o, en el caso de las cisternas, una tasa de generación de calor máxima entre 1 y 100 mW/kg.

**Figura 28.4.3.1: Período de medición en función de la generación máxima de calor medida**



#### 28.4.3.4 Criterios de prueba y método de evaluación de los resultados

28.4.3.4.1 Se representan, en un gráfico de escalas lineales, los valores máximos de la generación de calor por unidad de masa en función de la temperatura de prueba, y se traza la curva mejor ajustada, uniendo los puntos obtenidos. Se determinan las pérdidas de calor por unidad de masa ( $L$  en  $W/K \cdot kg$ ) del embalaje/envase, del RIG o de la cisterna de que se trate. Se traza en el diagrama una recta con una pendiente igual a  $L$  que sea tangente a la curva de generación de calor. La intersección de la recta y del eje de abscisas representa la temperatura ambiente crítica, que es la temperatura más alta a la que la sustancia, tal como está embalada/envasada, no experimenta una descomposición autoacelerada. La TDAA o TPAA es la temperatura ambiente crítica (en °C) redondeada hacia arriba hasta el múltiplo de 5 °C más próximo. Se representa un ejemplo en la figura 28.4.3.2.

<sup>3</sup> Referencias:

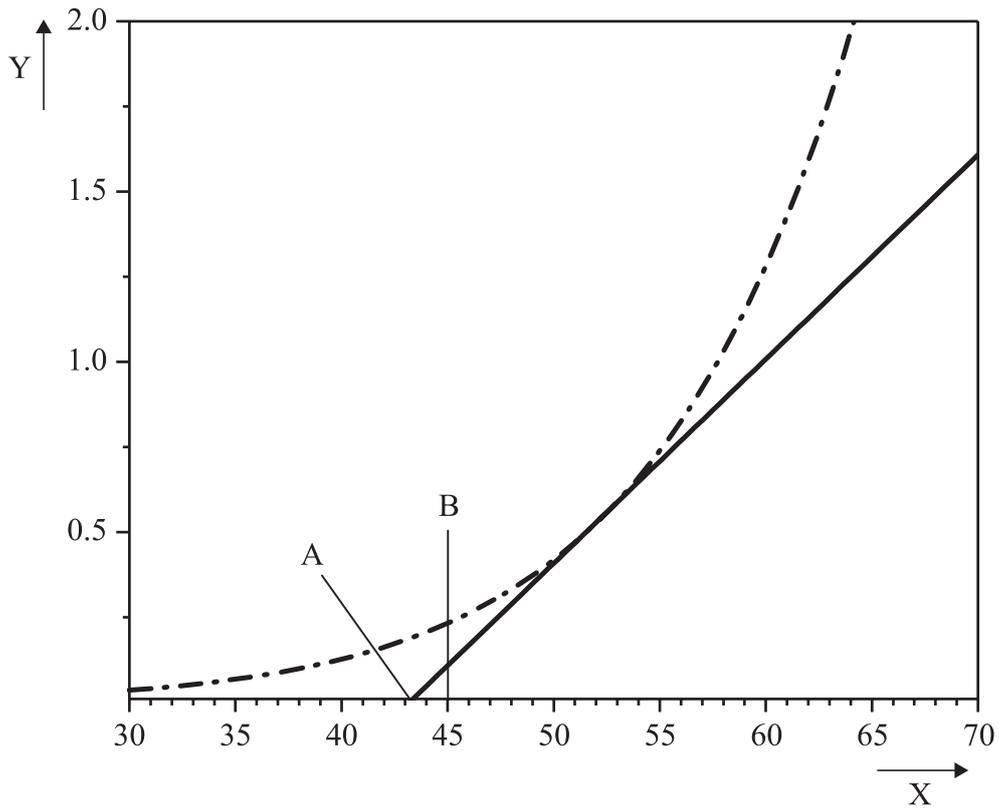
- 1) J. L. C. van Geel, *Investigations into Self-Ignition Hazard of Nitrate Ester Propellants*, Tesis, Universidad Técnica de Delft, Países Bajos, 1969.
- 2) Barendregt, R. B., *Thermal Investigation of Unstable Substances, Including a Comparison of Different Thermal Analytical Techniques*, Tesis, Universidad Técnica de Delft, Países Bajos, 1981.

## 28.4.3.5 Ejemplos de resultados

Sustancia	Masa (kg)	Embalaje/envase	Pérdida de calor por unidad de masa (mW/K·kg)	TDAA/TPAA (°C)
Azodicarbonamida <sup>a</sup>	30	1G	100	> 75
Cloruro de 2,5-dietoxi-4-(fenilsulfonil) bencenodiazonio y de cinc (67 %) <sup>a</sup>	25	1G	15	50
Cloruro de 2,5-dietoxi-4-morfolinobencenodiazonio y de cinc (90 %) <sup>a</sup>	25	1G	150	45
Cloruro de 2-(N-etoxicarbonil-N-fenilamino)-3-metoxi-4-(N-metil-N-ciclohexilamino)-bencenodiazonio y de cinc (62 %) <sup>a</sup>	25	1G	15	45
Peroxibenzoato de terc-butilo <sup>a</sup>	25	6HG2	70	55
Peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo <sup>a</sup>	25	6HG2	70	40
Peroxipivalato de terc-butilo <sup>a</sup>	25	6HG2	70	25
Tetrafluoroborato de 2,5-dietoxi-4-morfolino-bencenodiazonio (97 %) <sup>a</sup>	25	1G	15	55
Tetrafluoroborato de 3-metil-4-(pirrolidin-1-il) benceno-diazonio <sup>a</sup>	25	1G	15	55
Peroxineodecanoato de cumilo (75 %) <sup>a</sup>	25	3H1	40	10
peroxineodecanoato de terc-butilo <sup>a</sup>	25	3H1	40	15
N-Vinilformamida	1 000	31H1	33	55

<sup>a</sup> Estos ejemplos históricos se determinaron utilizando pérdidas de calor superiores a las recomendadas actualmente a efectos de clasificación (véase el cuadro 28.4).

**Figura 28.4.3.2: EJEMPLO DE DETERMINACIÓN DE LA TDAA o TPAA**



— · — · — ·	Curva de generación de calor	—	Curva de pérdida de calor $L = 0,06 \text{ W/K} \cdot \text{kg}$
(A)	Temperatura ambiente crítica (intersección de la línea de pérdida de calor y el eje de abscisas)	(B)	TDAA o TPAA (igual a la temperatura ambiente crítica redondeada hacia arriba hasta el múltiplo de 5 °C más próximo)
(X)	Temperatura en °C	(Y)	Flujo de calor en W/kg

## 28.4.4 *Prueba H.4: Prueba de almacenamiento con acumulación de calor*

### 28.4.4.1 *Introducción*

28.4.4.1.1 Este método permite determinar la temperatura constante mínima del aire a la que unas sustancias térmicamente inestables experimentan una descomposición exotérmica o polimerización en condiciones de prueba representativas de las sustancias cuando están embaladas/envasadas. Se funda en la teoría de Semenov sobre la explosión térmica, según la cual se considera que la resistencia principal al flujo térmico se encuentra en las paredes del recipiente. Puede utilizarse para determinar la TDAA o TPAA de una sustancia líquida en su embalaje/envase, incluidos los RIG y las cisternas pequeñas (de hasta 2 m<sup>3</sup>), así como de una sustancia sólida en su embalaje/envase de hasta 50 kg.

28.4.4.1.2 La eficacia de este método depende de la elección de un frasco de Dewar que presente características de pérdida de calor por unidad de masa análogas a las del bulto.

### 28.4.4.2 *Aparatos y materiales*

28.4.4.2.1 Los aparatos necesarios comprenden una cámara de prueba apropiada, unos frascos de Dewar adecuados con cierres, unas sondas térmicas y un equipo registrador.

28.4.4.2.2 ***La prueba debe efectuarse en una celda que pueda resistir al fuego y a la sobrepresión y que, preferentemente, esté provista de un sistema de reducción de la presión (por ejemplo, un dispositivo de extracción).*** El dispositivo registrador debe situarse en una zona de observación separada.

28.4.4.2.3 Para las pruebas que se efectúan a temperaturas inferiores a 75 °C, puede utilizarse una cámara de metal, de paredes dobles (de 250 mm de diámetro interior, 320 mm de diámetro exterior y 480 mm de altura, aproximadamente, de lámina de acero inoxidable, de 1,5 mm a 2,0 mm de espesor) con el fluido de un baño de circulación, de temperatura regulada, que pasa entre las paredes a la temperatura deseada. La cámara se cierra con una tapa no hermética, con aislamiento (por ejemplo, de cloruro de polivinilo de 10 mm de espesor). La temperatura del aire dentro de la cámara metálica de doble pared debe regularse de manera que se pueda mantener la temperatura deseada para una muestra inerte líquida contenida en el frasco de Dewar, con un margen de no más de  $\pm 1$  °C, durante diez días. Se deben medir y registrar la temperatura del aire en la cámara metálica de doble pared y la temperatura de la muestra en el frasco de Dewar.

28.4.4.2.4 También puede utilizarse, especialmente para las pruebas a temperaturas superiores a 75 °C, un horno de secado, con termostato (que pueda ir provisto de ventilador), suficientemente grande para que el aire pueda circular por todas partes alrededor del frasco. La temperatura del aire en el horno debe regularse de manera que se pueda mantener la temperatura deseada, con un margen de  $\pm 1$  °C, en una muestra inerte líquida durante diez días. Se deben medir y registrar la temperatura del aire en el horno y la temperatura de la muestra en el frasco de Dewar. Se recomienda que la puerta del horno vaya provista de un cierre magnético o que se sustituya por una cubierta de material aislante, no hermética. El horno puede estar protegido por un revestimiento de acero apropiado y el frasco de Dewar puede colocarse en un cesto de tela metálica.

28.4.4.2.5 Para las pruebas que se efectúen a temperaturas inferiores a la temperatura ambiente, puede utilizarse una cámara de paredes dobles (por ejemplo, un congelador) de un tamaño adecuado, provista de una puerta o tapa no hermética (por ejemplo, con cierre magnético). La temperatura del aire en la cámara debe mantenerse a la temperatura fijada, con un margen de  $\pm 1$  °C. Deben medirse y registrarse la temperatura del aire en la cámara y la temperatura de la muestra en el frasco de Dewar.

28.4.4.2.6 Los frascos de Dewar, con su sistema de cierre, se utilizan para sustancias cuyas características de pérdida de calor son representativas del tamaño máximo del bulto (véase también el cuadro 28.4). El cierre del frasco debe ser de material inerte. Pueden emplearse tapas de corcho o caucho, especialmente para los sólidos. En la figura 28.4.4.1 se representa un ejemplo de sistema de cierre utilizable para líquidos y sólidos húmedos de volatilidad baja o media. Las muestras que sean muy volátiles a la temperatura de prueba pueden someterse a prueba en un recipiente hermético hecho de un material compatible con la muestra y provisto de una válvula de reducción de la presión. El recipiente a presión se coloca en el frasco de Dewar y se tiene en cuenta el efecto de la capacidad térmica del recipiente de metal mediante cálculo.

28.4.4.2.7 Antes de efectuar la prueba, deben establecerse las características de pérdida de calor del sistema utilizado, es decir, el frasco de Dewar y su cierre (véase 28.3.6). Pueden realizarse pequeños ajustes en las características de pérdida de calor del frasco de Dewar variando el sistema de cierre. Para lograr el nivel de sensibilidad deseado, no deben emplearse frascos de Dewar con una capacidad inferior a 0,3 litros.

28.4.4.2.8 Modifíquense las dos primeras frases para que digan lo siguiente: “Deben utilizarse frascos de Dewar con un volumen de 300 a 500 ml, llenos al 80 % con una sustancia líquida, con una pérdida de calor como la indicada en el cuadro 28.4. Para los bultos más grandes, los RIG o las cisternas pequeñas, deben utilizarse frascos de Dewar de mayor tamaño, con menor pérdida de calor por unidad de masa (véase el cuadro 28.4).

#### 28.4.4.3 *Procedimiento*

28.4.4.3.1 Se regula la temperatura de la cámara de prueba a la temperatura elegida para la prueba de almacenamiento. Se llena el frasco de Dewar, hasta el 80 % de su capacidad, con la sustancia que se somete a prueba y se anota la masa de la muestra. Los sólidos deben estar moderadamente comprimidos. En el caso de un frasco de Dewar cilíndrico, la sonda de temperatura se inserta en el centro a 1/3 de la altura interior del frasco medida desde el fondo. Se coloca la tapa del frasco y se introduce éste en la cámara de prueba, se conecta el sistema de registro de la temperatura y se cierra la cámara.

28.4.4.3.2 Se calienta la muestra y se registran continuamente la temperatura de la muestra y la de la cámara. Se anota el momento en que la muestra alcanza una temperatura inferior en 2 °C a la de la cámara. Se continúa la prueba durante siete días o hasta que la temperatura de la muestra se eleve 6 °C o más por encima de la temperatura de la cámara, lo que ocurra antes.

28.4.4.3.3 Si la muestra no ha quedado destruida, hay que enfriarla, retirarla de la cámara y destruirla cuidadosa y rápidamente. Se pueden determinar las pérdidas porcentuales de masa y los cambios de composición.

28.4.4.3.4 Si la sustancia se somete a prueba para averiguar si es necesario regular la temperatura, se efectúa un número suficiente de pruebas, en pasos de 5 °C utilizando muestras nuevas, para determinar la TDAA o TPAA al múltiplo de 5 °C más próximo o para averiguar si la TDAA o TPAA es igual o inferior a la temperatura aplicable especificada en el cuadro 28.2. Si la sustancia se somete a prueba para determinar si se cumple el criterio de la TDAA para una sustancia de reacción espontánea, se efectúa un número suficiente de pruebas para determinar si la TDAA es igual o inferior a 75 °C en el caso de un bulto de 50 kg. Si la sustancia se somete a prueba para determinar si cumple el criterio de la TPAA para una sustancia polimerizante, se efectúa un número suficiente de pruebas para determinar si la TPAA para el embalaje/envase es igual o inferior a 75 °C.

#### 28.4.4.4 *Criterios de prueba y método de evaluación de los resultados*

28.4.4.4.1 La TDAA o TPAA se considera como la temperatura más baja de la cámara de prueba a la que la temperatura de la muestra excede la temperatura de la cámara en 6 °C o más dentro del plazo de siete días de ensayo (véase 28.4.4.3.2). Si la temperatura de la muestra no excede, en ninguna prueba, de la temperatura de la cámara en 6 °C o más, se considera que la TDAA o TPAA es superior a la temperatura de almacenamiento más elevada que se haya utilizado.

## 28.4.4.5 Ejemplos de resultados

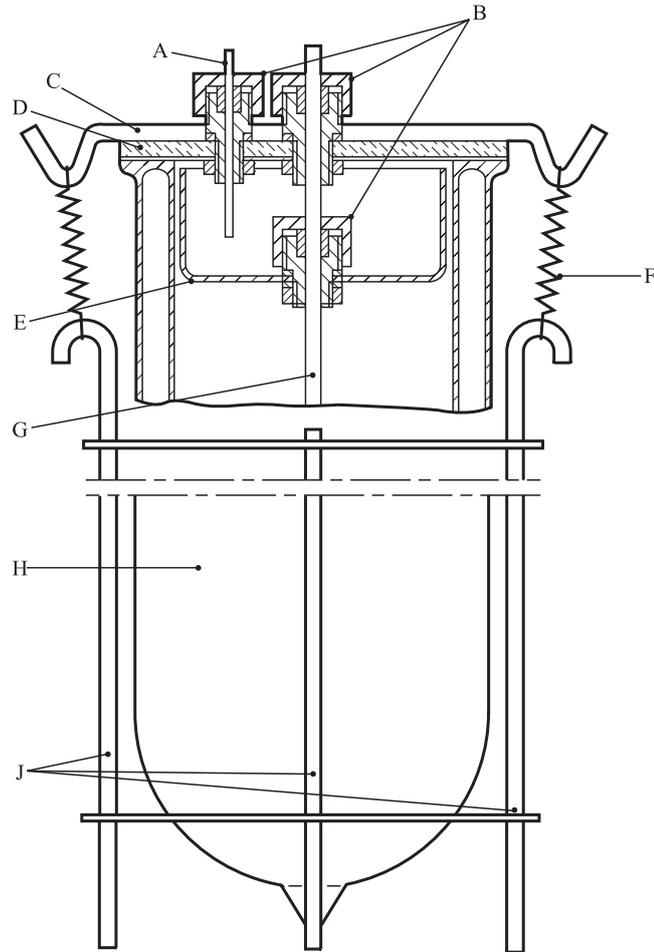
Sustancia	Masa de la muestra (kg)	Pérdida de calor en el frasco (mW/K·kg)	TDAA/TPAA (°C)
Ácido peroxiacético, 15 % con 14 % de peróxido de hidrógeno (tipo F)	1,00	33	> 50 <sup>b</sup>
Azodicarbonamida	0,28	74	> 75
Azodicarbonamida, 90 % con 10 % de activador	0,21	70	55
2,2'-Azodi(isobutironitrilo)	0,28	27	50
Cloruro de 2,5-dietoxi-4-morfolinobencenodiazonio y de cinc (66 %)	0,25	58	45
2,2-Di-(terc-butileperoxi)butano, 50 %	0,31	88	80
1,3-Disulfhidrazida del benceno, 50 %	0,52	81	70
Hidroperóxido de terc-butilo, 80 % con 12 % deperóxido de di-terc-butilo	0,30	72	100 <sup>a</sup>
Peroxidicarbonato de di-(2-etilhexilo)	0,39	64	0
Peroxidicarbonato de di-(4-terc-butilciclohexilo)	0,19	79	45
Peróxido de dibenzoilo, 50 %	0,25	91	60
Peroxineodecanoato de terc-butilo, 40 %	0,42	65	25
Peroxi-3,5,5-trimetil-hexanoato de terc-butilo	0,38	79	60
Peróxido de dilauroilo, técnicamente puro	0,16	26	50
Peróxido de didecanoilo técnicamente puro	0,20	28	40
N-Vinilformamida	0,40	33	55

<sup>a</sup> En un recipiente a presión dentro de un frasco de Dewar de 2 litros.

<sup>b</sup> En un frasco de Dewar esférico, de un litro.

<sup>c</sup> Estos ejemplos históricos se determinaron utilizando pérdidas de calor superiores a las recomendadas actualmente a efectos de clasificación (véase el cuadro 28.4).

**Figura 28.4.4.1:**  
**FRASCO DE DEWAR CON CIERRE PARA PRUEBAS DE LÍQUIDOS O DE SÓLIDOS**  
**HUMIDIFICADOS CON AGUA**



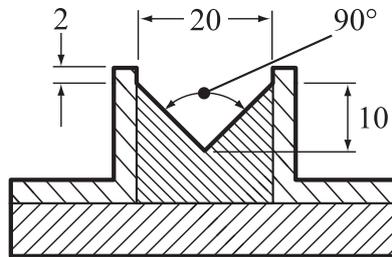
(A) Tubo capilar de tetranitrato de pentaeritritol (TNPE)	(B) Sistema roscado especial (TNPE o A1) con junta tórica
(C) Tira de metal	(D) Tapa de vidrio
(E) Base del vaso de vidrio	(F) Muelle
(G) Tubo protector de vidrio	(H) Frasco de Dewar
(J) Dispositivo de retención, de acero	

”

### Sección 33

33.2.4.2 No se aplica al texto en español.

Figura 33.2.4.1 Sustitúyase el recuadro A por la siguiente figura:



A

### Sección 34

34.4.1.2.6 y 34.4.3.2.3 Al final, insértese una nueva nota con el texto siguiente:

**“NOTA:** En el caso de una sustancia revestida para reducir o suprimir sus propiedades oxidantes con un contenido significativo (> 10 % en masa) de partículas inferiores a 500 µm, deben realizarse dos conjuntos de ensayos: ensayos realizados con la sustancia tal como se presenta y ensayos realizados con las partículas inferiores a 500 µm que se hubieran obtenido al tamizar la sustancia tal como se presenta. La sustancia no debe molerse antes de tamizarla o someterla a ensayos. La clasificación definitiva debe basarse en los resultados de las pruebas que resulten en la clasificación más estricta”.

### Sección 37

37.4.1 Suprímase.

37.4.1.1 (antiguo) Renumérese como 37.4.1.

37.4.1.1 Insértese un nuevo párrafo 37.4.1.1 con el texto siguiente:

“37.4.1.1 *Introducción*

Este ensayo se utiliza para la determinación de las propiedades corrosivas de las sustancias líquidas y de las sustancias sólidas que se pueden licuar como sustancias corrosivas para los metales, grupo de embalaje/envasado III/categoría 1.”

Renumérense los párrafos 37.4.4, 37.4.4.1 y 37.4.4.2 como 37.4.1.4, 37.4.1.4.1 y 37.4.1.4.2. Renumérense las figuras 37.4.2.1 y 37.4.2.2 como 37.4.1.1 y 37.4.1.2 respectivamente y actualícense en consecuencia las referencias cruzadas que figuran en la sección 37.4. Renumérense los cuadros 37.4.4.1 y 37.4.4.2 como 37.4.1.1 y 37.4.1.2 respectivamente.

37.4.2 (renumerado 37.4.1.2) b) Modifíquese para que diga lo siguiente:

“b) Acero de los tipos S235JR+CR (1.0037, respectivamente St 37-2), S275J2G3+CR (1.0144, respectivamente St 44-3), ISO 3574, "Unified Numbering System (UNS) G10200" o SAE 1020.”

## Sección 38

38.3.3 d) En el último párrafo, después de “otra batería”, añádase “, vehículo,”.

38.3.3 g) Al final, añádanse los nuevos párrafos siguientes:

“Para una batería ensamblada no equipada con protección contra sobrecarga que está diseñada para ser utilizada únicamente como componente de otra batería, en un equipo o en un vehículo, que ofrece dicha protección:

- la protección contra la sobrecarga se verificará a nivel de la batería, del equipo o del vehículo, según corresponda, y
- se impedirá el uso de sistemas de carga sin protección contra sobrecargas mediante un sistema físico o controles del proceso.”.

38.3.5 Modifíquese el apartado j) del resumen de las pruebas para que diga lo siguiente:

“j) El nombre y el cargo del responsable como indicación de la validez de la información facilitada.”

## Sección 41

41.1.3 Añádase un nuevo párrafo 41.1.3 que diga lo siguiente:

“41.1.3 El CGEM o la cisterna portátil que se someta al ensayo dinámico de impacto longitudinal deberán estar secos antes de comenzar el ensayo de impacto. Si la capacidad de la instalación o del organismo testigo para identificar las posibles fuentes de fugas se ve afectada negativamente por las condiciones meteorológicas, como la nieve o la lluvia, sobrevenidas durante las pruebas, el ensayo de impacto se dará por terminado. El ensayo solo se reanudará una vez que el CGEM o la cisterna portátil estén secos y la nieve o la lluvia hayan cesado.”

## Sección 51

51.2.1 En la nota a pie de página 1, modifíquese la primera frase para que diga: “Los explosivos del capítulo 2.1 del SGA que se consideran demasiado sensibles para asignarles una división también pueden ser estabilizados por insensibilización y, por consiguiente, pueden clasificarse como explosivos insensibilizados, siempre que se cumplan todos los criterios del capítulo 2.17 del SGA”.