

## Capítulo 2.4

### Clase 4 - Sólidos inflamables; sustancias que pueden experimentar combustión espontánea; sustancias que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables

#### 2.4.0 Nota de introducción

Dado que las sustancias organometálicas pueden adscribirse a las clases 4.2 ó 4.3 con riesgos secundarios adicionales, en función de sus propiedades, en 2.4.5 figura un diagrama de clasificación específica para dichas sustancias.

#### 2.4.1 Definiciones y disposiciones generales

2.4.1.1 En el presente Código, la Clase 4 comprende sustancias no clasificadas como explosivas que, en las condiciones de transporte, entran con facilidad en combustión o pueden provocar o activar incendios. La Clase 4 está además subdividida así:

##### Clase 4.1 Sólidos inflamables

Sólidos que, en las condiciones que se dan durante el transporte, entran fácilmente en combustión y sólidos que pueden provocar un incendio por rozamiento; sustancias que reaccionan espontáneamente (sólidos y líquidos) que puedan experimentar una intensa reacción exotérmica; explosivos insensibilizados que puedan explotar si no están lo suficientemente diluidos;

##### Clase 4.2 Sustancias que pueden experimentar combustión espontánea

Sustancias (líquidas o sólidas) que pueden experimentar calentamiento espontáneo en las condiciones que se dan durante el transporte, o calentarse en contacto con el aire y que entonces pueden inflamarse;

##### Clase 4.3 Sustancias que en contacto con el agua desprenden gases inflamables

Sustancias (líquidas o sólidas) que, al reaccionar con el agua, pueden ser susceptibles de inflamarse espontáneamente o desprender gases inflamables en cantidades peligrosas.

2.4.1.2 Como se indica en el presente capítulo, los métodos y criterios de prueba, y la orientación sobre la realización de los ensayos están recogidos en el Manual de Pruebas y Criterios, de las Naciones Unidas, y las sustancias de la Clase 4 están clasificadas como sigue:

- .1 sólidos inflamables (Clase 4.1);
- .2 sustancias que reaccionan espontáneamente (Clase 4.1);
- .3 sólidos pirofóricos (Clase 4.2);
- .4 líquidos pirofóricos (Clase 4.2);
- .5 sustancias que experimentan calentamiento espontáneo (Clase 4.2); y
- .6 sustancias que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables (Clase 4.3).

Los métodos y criterios de prueba para las sustancias que reaccionan espontáneamente figuran en la parte II del Manual de Pruebas y Criterios, de las Naciones Unidas, y los métodos y criterios de prueba para las sustancias de otro tipo comprendidas en la Clase 4 figuran en la parte III, capítulo 33, del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas.

#### **2.4.2 Clase 4.1 - Sólidos inflamables, sustancias que reaccionan espontáneamente y explosivos sólidos insensibilizados**

##### **2.4.2.1 Generalidades**

La Clase 4.1 comprende los siguientes tipos de sustancias: .1 sólidos inflamables (véase [2.4.2.2](#))

.2 sustancias que reaccionan espontáneamente (véase [2.4.2.3](#)); y

.3 explosivos sólidos insensibilizados (véase [2.4.2.4](#)).

Algunas sustancias (por ejemplo, el celuloide), pueden desprender gases tóxicos e inflamables si se calientan o se ven afectadas por un incendio.

##### **2.4.2.2 Clase 4.1 Sólidos inflamables**

###### **2.4.2.2.1 Definiciones y propiedades**

2.4.2.2.1.1 A los efectos del presente Código, son *sólidos inflamables* los que entran fácilmente en combustión y los que pueden provocar incendios por rozamiento.

2.4.2.2.1.2 Los *sólidos que entran fácilmente en combustión* son fibras, sustancias en polvo, granulares o pastosas que son peligrosas en situaciones en las que sea fácil que se inflamen en breve contacto con una fuente de ignición, como puede ser un fósforo encendido, y si la llama se propaga rápidamente. El peligro no sólo puede proceder del fuego, sino también de los productos tóxicos de combustión. Los polvos metálicos son particularmente peligrosos por lo difícil que es sofocar el incendio provocado por ellos, dado que los agentes extintores normales, como el dióxido de carbono o el agua, pueden agravar el riesgo.

###### **2.4.2.2.2 Clasificación de sólidos inflamables**

2.4.2.2.2.1 Las sustancias en polvo, granulares o pastosas deberán clasificarse como sólidos que entran fácilmente en combustión de la Clase 4.1 si en uno o más ensayos efectuados conforme al método descrito en el párrafo 33.2.1 de la parte III del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, el tiempo de combustión es inferior a 45 s, o bien si la velocidad de la combustión es superior a 2,2 mm/s. Los polvos metálicos o de aleaciones metálicas se deberán incluir en dicha clase si hay inflamación y si la reacción se propaga en 10 minutos o menos por toda la longitud de la muestra.

2.4.2.2.2.2 Los sólidos que pueden provocar incendios por rozamiento deberán clasificarse en la Clase 4.1 por analogía con entradas existentes (por ejemplo, los fósforos) hasta que se establezcan criterios definitivos.

##### **2.4.2.2.3 Asignación de grupos de embalaje/envase**

2.4.2.2.3.1 Los grupos de embalaje/envase se asignan conforme a los métodos de ensayo mencionados en el párrafo [2.4.2.2.2.1](#). Los sólidos que entran fácilmente en combustión (exceptuados los polvos metálicos) se deberán incluir en el Grupo de embalaje/envase II si el tiempo de combustión es inferior a 45 s y la llama traspasa la zona humidificada. A los polvos metálicos y de aleaciones metálicas deberá corresponder el Grupo de embalaje/envase II si la reacción se propaga en toda la longitud de la muestra en cinco minutos o menos.

2.4.2.2.3.2 Los grupos de embalaje/envase se asignan conforme a los métodos de ensayo mencionados en el párrafo [2.4.2.2.2.1](#). Los sólidos que entran fácilmente en combustión (exceptuados los polvos metálicos) se deberán incluir en el Grupo de embalaje/envase III si el tiempo de combustión es inferior a 45 s y la zona humidificada detiene la propagación de la llama durante cuatro minutos por lo menos. A los polvos metálicos deberá corresponder el Grupo de embalaje/envase III si la reacción se propaga en toda la longitud de la muestra en más de cinco minutos pero no más de diez.

2.4.2.2.3.3 Los sólidos que pueden producir fuego por rozamiento se deberán asignar a un grupo de embalaje/envase por analogía con los productos ya catalogados o de conformidad con alguna disposición especial precedente.

2.4.2.2.4 Los polvos metálicos pirofóricos, si se han humidificado con suficiente agua a fin de contener sus efectos pirofóricos, se podrán asignar a la Clase 4.1.

##### **2.4.2.3 Clase 4.1 - Sustancias que reaccionan espontáneamente**

###### **2.4.2.3.1 Definiciones y propiedades**

2.4.2.3.1.1 A los efectos del presente Código:

Las sustancias que reaccionan espontáneamente son sustancias térmicamente inestables que pueden experimentar una descomposición exotérmica intensa incluso sin oxígeno (aire). No se consideran sustancias que reaccionan espontáneamente de la Clase 4.1, las siguientes:

- 1 las que sean explosivas con arreglo a los criterios definitorios de la Clase 1;
- 2 las que sean comburentes con arreglo a los criterios definitorios de la Clase 5.1 (véase [2.5.2.2](#));
- 3 las que sean peróxidos orgánicos con arreglo a los criterios definitorios de la Clase 5.2;
- 4 aquéllas cuyo calor de descomposición sea inferior a 300 J/g; o
- 5 aquéllas cuya temperatura de descomposición autoacelerada (TDA) sea superior a 75°C (véase [2.4.2.3.4](#)) en los bultos de 50 kg.

**Nota 1:** El calor de descomposición podrá determinarse empleando cualquier método reconocido internacionalmente, por ejemplo: la calorimetría de exploración diferencial y la calorimetría adiabática.

**Nota 2:** Toda sustancia que presente las características de una sustancia que reacciona espontáneamente deberá clasificarse como tal, aun cuando dé un resultado positivo en los ensayos prescritos en [2.4.3.2](#) para incluirla en la Clase 4.2.

2.4.2.3.1.2 La descomposición de las sustancias que reaccionan espontáneamente puede iniciarse por efecto del calor, del contacto con impurezas catalíticas (por ejemplo, ácidos, compuestos de metales pesados, bases, etc.) de rozamientos o de choques. La velocidad de descomposición aumenta con la temperatura y varía según la sustancia. La descomposición puede desprender gases o vapores tóxicos, especialmente cuando no hay ignición. En el caso de ciertas sustancias que reaccionan espontáneamente la temperatura deberá estar regulada. Algunas de estas sustancias pueden experimentar una descomposición explosiva, especialmente en espacios limitados. Esta característica podrá alterarse mediante la adición de diluyente o la utilización de embalajes/envases apropiados. Algunas sustancias que reaccionan espontáneamente pueden arder con gran intensidad. Las sustancias que reaccionan espontáneamente pueden ser, entre otras cosas, compuestos de los siguientes tipos:

.1 compuestos azoicos alifáticos (-C-N=N-C-);

.2 azidas orgánicas (-C-N<sub>3</sub>);

.3 sales de diazonio (-CN<sub>2</sub><sup>+</sup>Z<sup>-</sup>);

.4 compuestos que contienen el grupo N-nitroso (-N-N=O); y

.5 sulfhidrazidas aromáticas (-SO<sub>2</sub>-NH-NH<sub>2</sub>).

Esta lista no es exhaustiva y podrá haber otras sustancias o mezclas de sustancias con grupos reactivos que tengan propiedades semejantes.

#### 2.4.2.3.2 Clasificación de sustancias que reaccionan espontáneamente

2.4.2.3.2.1 Las sustancias que reaccionan espontáneamente se clasifican en siete tipos según el grado de peligrosidad que entrañen. Los tipos de sustancias que reaccionan espontáneamente van desde las del tipo A, que pueden no ser aceptadas para el transporte en el embalaje/envase con el que se haya efectuado el ensayo, a las del tipo G, que están exentas de las disposiciones relativas a las sustancias que reaccionan espontáneamente de la Clase 4.1. La clasificación en los tipos B a F depende directamente de la cantidad máxima que se autoriza a transportar en un embalaje/envase.

2.4.2.3.2.2 Las sustancias que reaccionan espontáneamente cuyo transporte está autorizado en embalajes/envases se enumeran en [2.4.2.3.2.3](#), aquellas cuyo transporte está autorizado en RIG se enumeran en la instrucción de embalaje/envasado [IBC520](#) y aquellas cuyo transporte está autorizado en cisternas portátiles se enumeran en la instrucción de transporte en cisternas portátiles [T23](#). A cada una de esas sustancias autorizadas se le asigna la correspondiente entrada genérica de la Lista de mercancías peligrosas (Nº ONU 3221 a Nº ONU 3240), indicándose también los riesgos secundarios pertinentes y las observaciones que facilitan información de utilidad sobre el transporte de tales sustancias. En tales entradas genéricas se especifica:

.1 el tipo de sustancia que reacciona espontáneamente (B a F);

.2 el estado físico (líquido o sólido); y

.3 la temperatura de regulación, cuando se exija (véase [2.4.2.3.4](#)).

2.4.2.3.2.3 Lista de sustancias que reaccionan espontáneamente transportadas en embalajes/envases que ya están clasificadas

Los códigos "OP1" a "OP8" que figuran en la columna correspondiente a "Métodos de embalaje/envase" hacen referencia a los métodos de embalaje/envase señalados en la instrucción de embalaje/envasado [P520](#). Las sustancias que reaccionan espontáneamente transportadas deberán ajustarse a la clasificación y a las temperaturas de regulación y de emergencia (derivadas de la TDAA), tal como se indica. Por lo que respecta a las sustancias cuyo transporte en RIG está autorizado, véase la instrucción de embalaje/envasado [IBC520](#), y para las sustancias cuyo transporte está autorizado en cisternas, véase la instrucción de cisternas portátiles [T23](#).

**Nota:** En el cuadro que figura a continuación se ha efectuado la clasificación por referencia a la sustancia técnicamente pura, salvo en los casos en que se indica una concentración inferior al 100%. Cuando la concentración sea otra, las sustancias podrán ser clasificadas de manera diferente, con arreglo a las disposiciones enunciadas en [2.4.2.3.3](#) y [2.4.2.3.4](#).

Entrada genérica de la ONU	SUSTANCIA QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE	Concentración (%)	Método de embalaje /envase	Temperatura de regulación(°C)	Temperatura de emergencia(°C)	Observaciones
3222	CLORURO DE 2-DIAZO-1-NAFTOL-4-SULFONIL	100	OP5			2)
	CLORURO DE 2-DIAZO-1-NAFTOL-5-SULFONIL	100	OP5			2)
3223	LÍQUIDO QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE, MUESTRA DE,		OP2			8)
3224	AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO C	< 100	OP6			3)
	2,2'-AZODI (ISOBUTIRONITRILO), en forma de pasta de base acuosa	≤ 50	OP6			
	N,N'-DINITROSO-N,N'-DIMETILTEREFTALAMIDA, en forma de pasta	72	OP6			
	N,N'-DINITROSOPENTAMILENTETRAMINA	82	OP6			7)
	SÓLIDO QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE, MUESTRA DE,		OP2			8)
3226	AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO D	< 100	OP7			5)
	1,1'-AZODI (HEXAHIDROBENZONITRILO)	100	OP7			
	1,3 DISULFOHIDRAZIDA DE BENCENO, en pasta	52	OP7			
	HIDRAZIDA DEL SULFONILBENCENO	100	OP7			

	CLORURO DE 4-(BENCIL(ETIL)-AMINO)-3-ETOXIBENCENODIAZONIO CINC	100	OP7			
	CLORURO DE 3-CLORO-4-DIETILAMINOBENCENODIAZONIO CINC	100	OP7			
	ÉSTER 2-DIAZO-1-NAFTOL-4-DEL ÁCIDO SULFÓNICO	100	OP7			
	ÉSTER DEL ÁCIDO 2-DIAZO-1-NAFTOLSULFÓNICO, EN MEZCLA, TIPO D	< 100%	OP7			9)
	ÉSTER 2-DIAZO-1-NAFTOL-5 DEL ÁCIDO SULFÓNICO	100	OP7			
	SULFATO 2.5 DIETOXI-4-(4-MORFOLINILO) BENCENODIAZONIO	100	OP7			
	4,4'-DISULFONILHIDRAZIDA DEL ÓXIDO DE DIFENILO	100	OP7			
	CLORURO DE 4-DIPROPILAMINO BENCENODIAZONIO CINC	100	OP7			
	4-METILBENCENOSULFONILHIDRAZIDA	100	OP7			
	2-DIAZO-1-NAFTOL-4-SULFONATO DE SODIO	100	OP7			
	2-DIAZO-1-NAFTOL-5-SULFONATO DE SODIO	100	OP7			
3228	TRICLOROCINCATO DE (-1) 4-(DIMETILAMINO)-BENCENODIAZONIO	100	OP8			
	TETRACLOROCINCATO (2:1) DE 2.5 DIBUTOXI-4-(4-MORFOLINILO) -BENCENODIAZONIO	100	OP8			
3232	AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO B, CON TEMPERATURA REGULADA	< 100	OP5			1) 2)
3233	LÍQUIDO QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE, MUESTRA DE, CON TEMPERATURA REGULADA		OP2			8)
3234	AZODICARBONAMIDA, PREPARADO DE TIPO C, CON TEMPERATURA REGULADA	< 100	OP6			4)
	2,2'-AZODI (ISOBUTIRONITRILO)	100	OP6	+ 40	+ 45	
	TETRAFLUOROBORATO DE 3-METIL-4-(PIRROLIDINIL-1)-BENCENODIAZONIO	95	OP6	+ 45	+ 50	
	SÓLIDO QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE, MUESTRA DE, CON TEMPERATURA REGULADA		OP2			8)
	NITRATO DE TETRAMINA PALADIO (II)	100	OP6	+ 30	+ 35	

3235	2,2'-AZODI (2-METILPROPIONATO DE ETILO)	100	OP7	+ 20	+ 25	
3236	AZODICARBONAMIDA PREPARADO DE TIPO D, CON TEMPERATURA REGULADA	< 100	OP7			6)
	2,2'-AZODI-(2,4-DIMETIL-4-METOXIVALERONITRILO)	100	OP7	- 5	+ 5	
	2,2'-AZODI-(2,4-DIMETIL-VALERONITRILO)	100	OP7	+10	+15	
	2,2'-AZODI-(2-METILBUTIRONITRILO)	100	OP7	+ 35	+ 40	
	CLORURO DE 4-(BENCIL(METIL)AMINO)-3-ETOXIBENCENODIAZONIO CINC	100	OP7	+40	+45	
	CLORURO DE 2,5-DIETOXI-4-MORFOLINOBENCENODIAZONIO CINC	67-100	OP7	+ 35	+ 40	
	CLORURO DE 2,5-DIETOXI-4-MORFOLINOBENCENODIAZONIO CINC	66	OP7	+ 40	+ 45	
	TETRAFLUOROBORATO DE 2,5-DIETOXI-4-MORFOLINOBENCENODIAZONIO	100	OP7	+ 30	+ 35	
	CLORURO DE 2.5-DIETOXI-4-(FENILSULFONIL) BENCENODIAZONIO CINC	67	OP7	+ 40	+ 45	
	CLORURO DE 2.5-DIMETOXI-4-(4-METIL-FENILSULFONIL)-BENCENODIAZONIO CINC	79	OP7	+ 40	+ 45	
	CLORURO DE 4-DIMETILAMINO-6-(2-DIMETILAMINOETOXI)-TOLUENO-2-DIAZONIO CINC	100	OP7	+ 40	+ 45	
	CLORURO DE 2-(N,N-ETOXI CARBONILFENILAMINO)-3-METOXI-4-(N-METIL-N-CICLOHEXILAMINO) BENCENODIAZONIO CINC	63-92	OP7	+ 40	+ 45	
	CLORURO DE 2-(N,N-ETOXI CARBONILFENILAMINO)-3-METOXI-4-(N-METIL-N-CICLOHEXILAMINO) BENCENODIAZONIO CINC	62	OP7	+ 35	+ 40	
	N-FORMIL-2-(NITROMETILENO)-1,3-PERHIDROTHIAZINA	100	OP7	+45	+50	
	CLORURO DE 2-(2-HIDROXIETOXI)-1-(PIRROLIDINIL-1) BENCENO-4-DIAZONIO CINC	100	OP7	+45	+50	
	CLORURO DE 3-(2-HIDROXIETOXI)-4-(PIRROLIDINIL-1) BENCENODIAZONIO CINC	100	OP7	+40	+45	

	HIDROSULFATO DE 2-(N,N-METIL-AMINOETILCARBONIL)-4-(3,4-DIMETIL-FENILSULFONIL) BENCENODIAZONIO	96	OP7	+ 45	+ 50	
	4-NITROSOFENOL	100	OP7	+ 35	+ 40	
3237	DI(ALIL-CARBONATO) DE DIETILENGLICOL + PEROXIDICARBONATO DE DI-ISOPROPILO	$\geq 88 + \leq 12$	OP8	- 10	0	

#### Observaciones

- 1) Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios formulados en [2.4.2.3.3.2.2](#). La temperatura de regulación y la de emergencia se deberán determinar de conformidad con el procedimiento previsto en [7.7.2](#).
- 2) Se prescribe etiqueta de riesgo secundario de "EXPLOSIVO".
- 3) Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios formulados en [2.4.2.3.3.2.3](#).
- 4) Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios formulados en [2.4.2.3.3.2.3](#). La temperatura de regulación y la de emergencia se deberán determinar de conformidad con el procedimiento previsto en [7.7.2](#).
- 5) Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios formulados en [2.4.2.3.3.2.4](#).
- 6) Preparados de azodicarbonamida que satisfagan los criterios formulados en [2.4.2.3.3.2.4](#). La temperatura de regulación y la de emergencia se deberán determinar de conformidad con el procedimiento previsto en [7.7.2](#).
- 7) Con un diluyente compatible con un punto de ebullición de no menos de 150°C.
- 8) Véase [2.4.2.3.2.4.2](#).
- 9) Esta entrada es aplicable a las mezclas de ésteres del ácido 2-diazo-1-naftol-4-sulfónico y del ácido 2-diazo-1-naftol-5-sulfónico que satisfagan los criterios que figuran en [2.4.2.3.3.2.4](#).

2.4.2.3.2.4 La clasificación de las sustancias que reaccionan espontáneamente no incluidas en [2.4.2.3.2.3](#), en la instrucción de embalaje/envasado [IBC520](#) o en la instrucción de transporte en cisternas portátiles [T23](#) y su adscripción a una entrada genérica basándose en un informe sobre los ensayos realizados. Los principios relativos a la clasificación de tales sustancias están recogidos en [2.4.2.3.3](#). En la parte II del *Manual de Pruebas y Criterios*, de las Naciones Unidas, figuran los procedimientos de clasificación aplicables y los ensayos y criterios, así como un modelo del informe pertinente. La declaración de aprobación deberá incluir la clasificación y las condiciones de transporte pertinentes.

.1 A algunas de las sustancias que reaccionan espontáneamente podrán agregárseles activadores, tales como compuestos de cinc, para modificar su reactividad. Según el tipo y la concentración del activador, podrá disminuir la estabilidad térmica de la sustancia y experimentar un cambio en sus características de explosividad. Si se modifica alguna de tales propiedades deberá evaluarse el nuevo preparado conforme al procedimiento de clasificación.

.2 Las muestras de sustancias que reaccionan espontáneamente o de preparados de esas sustancias que no figuren en [2.4.2.3.2.3](#) respecto de los cuales no se disponga de todos los resultados de los ensayos y que hayan de transportarse para efectuar nuevos ensayos o evaluaciones, podrán adscribirse a una de las entradas apropiadas correspondientes a las sustancias que reaccionan espontáneamente tipo C, si se satisfacen las condiciones siguientes:

- .1 que la muestra no sea, según los datos de que se dispone, más peligrosa que las sustancias que reaccionan espontáneamente de tipo B;
- .2 que la muestra se embale/envase de conformidad con el método de embalaje/envase OP2 (véase la instrucción correspondiente sobre embalaje/envase) y que la cantidad por unidad de transporte se limite a 10 kg; y
- .3 que, según los datos de que se disponga, la temperatura de regulación, sea lo suficientemente baja como para evitar toda descomposición peligrosa y lo suficientemente alta como para evitar toda separación peligrosa de fases.

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

**Nota:** Esta sección sólo hace referencia a las propiedades de las sustancias que reaccionan espontáneamente en las que se fundamenta su clasificación. En la figura 2.1 a) del capítulo 2.4 de las *Recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas*, de las Naciones Unidas aparecen presentados los principios de clasificación en forma de diagrama-cuestionario, en el que, con las respuestas posibles, se formulan determinadas preguntas acerca de dichas propiedades fundamentales, las cuales se deberán determinar experimentalmente. Los métodos apropiados de ensayo, así como los criterios pertinentes de evaluación figuran en el *Manual de Pruebas y Criterios*, parte II.

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

2.4.2.3.3.2 Para clasificar las sustancias que reaccionan espontáneamente que no figuren en [2.4.2.3.2.3](#) se aplicarán los siguientes principios:

- .1 Toda sustancia que en su embalaje/envase de transporte pueda detonar o deflagrar rápidamente será inaceptable a efectos de transporte en dicho embalaje/envase en virtud de las disposiciones relativas a las sustancias que reaccionan espontáneamente de la Clase 4.1 (y se definirá como SUSTANCIA QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE TIPO A).
- .2 Toda sustancia que tenga características propias de los explosivos y que en su embalaje/envase de transporte no detone ni deflagre rápidamente, pero que pueda experimentar una explosión térmica en dicho embalaje/envase, deberá llevar también una etiqueta de riesgo secundario de "EXPLOSIVO". Tal sustancia podrá transportarse embalada/envasada en cantidades no superiores a 25 kg, salvo que, para evitar la detonación o la deflagración rápida en el bulto, haya que reducir la cantidad máxima autorizada (y se definirá como SUSTANCIA QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE TIPO B).

.3 Toda sustancia que tenga características propias de los explosivos podrá ser transportada sin etiqueta de riesgo secundario de "EXPLOSIVO" si en su embalaje/envase de transporte (50 kg como máximo) no puede detonar, deflagrar rápidamente o experimentar una explosión térmica (y se definirá como SUSTANCIA QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE TIPO C).

.4 Toda sustancia que en los ensayos de laboratorio:

. 1 detone parcialmente, no deflagre rápidamente y no reaccione violentamente al ser calentada en un espacio limitado; o

. 2 no detone en absoluto, deflagre lentamente y no reaccione violentamente al ser calentada en un espacio limitado; o

. 3 no detone ni deflagre en absoluto y reaccione moderadamente al ser calentada en un espacio limitado; podrá ser aceptada para el transporte en bultos cuya masa neta no exceda de 50 kg (y se definirá como SUSTANCIA QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE TIPO D).

.5 Toda sustancia que en los ensayos de laboratorio no detone ni deflagre en absoluto y reaccione débilmente, o no reaccione al ser calentada en un espacio limitado, podrá ser aceptada para el transporte en bultos que no excedan de 400 kg/450 l (y se definirá como SUSTANCIA QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE TIPO E).

.6 Toda sustancia que en los ensayos de laboratorio no detone en estado de cavitación ni deflagre en absoluto y reaccione débilmente, o no reaccione, al ser calentada en un espacio limitado, y cuya potencia de explosión sea baja o nula, podrá ser considerada para su transporte en recipientes intermedios para graneles (y se definirá como SUSTANCIA QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE TIPO F); (por lo que respecta a las prescripciones complementarias, véase [4.1.7.2.2](#)).

.7 Toda sustancia que en los ensayos de laboratorio no detone en estado de cavitación ni deflagre en absoluto y no reaccione al ser calentada en un espacio limitado, y cuya potencia de explosión sea nula, quedará exenta de la clasificación como sustancia que reacciona espontáneamente de la Clase 4.1, a condición de que el preparado de que se trate sea térmicamente estable (con temperatura de descomposición autoacelerada de 60°C a 75°C en caso de un bulto de 50 kg) y de que el diluyente que se utilice satisfaga lo prescrito en [2.4.2.3.5](#) (y se definirá como SUSTANCIA QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE TIPO G). Si no es térmicamente estable o si se emplea como medio de insensibilización un diluyente compatible cuyo punto de ebullición sea inferior a 150°C, se calificará al preparado como LÍQUIDO/SÓLIDO QUE REACCIONA ESPONTÁNEAMENTE, TIPO F.

#### **2.4.2.3.3 Asignación del grupo de embalaje/envase a las sustancias que reaccionan espontáneamente**

Las sustancias que reaccionan espontáneamente están adscritas al Grupo de embalaje/envase II.

#### **2.4.2.3.4 Prescripciones relativas a la regulación de la temperatura**

2.4.2.3.4.1 El transporte de las sustancias que reaccionan espontáneamente estará sujeto a regulación de la temperatura si su temperatura de descomposición autoacelerada (TDA) es igual o inferior a 55°C. En [2.4.2.3.2.3](#) se indican las temperaturas de regulación y de emergencia

correspondientes a las sustancias que figuran actualmente como sustancias que reaccionan espontáneamente. En el *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, parte II, capítulo 28, se exponen diversos métodos de ensayo que son apropiados para la determinación de la TDA. El ensayo elegido deberá efectuarse en condiciones tales que, tanto por lo que se refiere a las dimensiones como a los materiales, sean representativas del bulto que se haya de transportar. Las disposiciones relativas a la temperatura regulada figuran en [7.7](#).

#### **2.4.2.3.5 Insensibilización de sustancias que reaccionan espontáneamente**

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

2.4.2.3.5.2 No se deberán utilizar diluyentes con los que, en caso de que el embalaje/envase tenga una fuga, pueda concentrarse la sustancia hasta el punto de que entrañe peligro.

2.4.2.3.5.3 El diluyente deberá ser compatible con la sustancia que reacciona espontáneamente. Por lo que a esto respecta, se considera diluyentes compatibles los sólidos o líquidos que no influyan negativamente ni en la estabilidad térmica ni en el tipo de riesgo de dicha sustancia.

2.4.2.3.5.4 Los diluyentes líquidos que se utilicen como preparados líquidos cuya temperatura haya de regularse deberán tener un punto de ebullición de por lo menos 60°C y un punto de inflamación no inferior a 5°C. El punto de ebullición del diluyente deberá exceder por lo menos en 50°C a la temperatura de regulación de la sustancia que reacciona espontáneamente (véase [7.7.2](#)).

#### **2.4.2.4 Clase 4.1 Explosivos sólidos insensibilizados**

##### **2.4.2.4.1 Definiciones y propiedades**

2.4.2.4.1.1 Los explosivos sólidos insensibilizados son sustancias que se humidifican con agua o alcohol o que están diluidos con otras sustancias para impedir que experimenten las reacciones propias de los explosivos. El agente insensibilizante deberá distribuirse uniformemente por la totalidad de la sustancia en el estado en que se la ha de transportar. Cuando se tenga previsto el transporte a baja temperatura de sustancias que contengan agua o que estén humidificadas con agua, habrá que agregar un disolvente apropiado y compatible, como por ejemplo el alcohol, para reducir el punto de congelación del líquido. Cuando están en estado seco, algunas de estas sustancias se clasifican como explosivos. Cuando se indique que la sustancia debe estar humidificada con agua o con cualquier otro líquido, únicamente se deberá permitir su transporte como sustancia de la Clase 4.1 cuando esté en la condición humidificada especificada. Las entradas correspondientes a los explosivos sólidos insensibilizados que figuran en la Lista de mercancías peligrosas en [3.2](#) son las siguientes: N<sup>os</sup> ONU 1310, 1320, 1321, 1322, 1336, 1337, 1344, 1347, 1348, 1349, 1354, 1355, 1356, 1357, 1517, 1571, 2555, 2556, 2557, 2852, 2907, 3317, 3319, 3344, 3364, 3365, 3366, 3367, 3368, 3369, 3370, 3376 y 3380.

2.4.2.4.2 Sustancias que:

.1 provisionalmente han sido aceptadas en la Clase 1 de conformidad con las series de pruebas 1 y 2, pero que han quedado eliminadas de la Clase 1 por la serie de pruebas 6;

.2 no son sustancias que reaccionan espontáneamente de la Clase 4.1;

.3 no son sustancias de la Clase 5;

se han asignado además a la Clase 4.1: las entradas corresponden a los N<sup>os</sup> ONU 2956, 3241, 3242 y 3251.

### 2.4.3 Clase 4.2 - Sustancias que pueden experimentar combustión espontánea

#### 2.4.3.1 Definiciones y propiedades

2.4.3.1.1 La Clase 4.2 comprende:

.1 las *sustancias pirofóricas* que son sustancias, incluidas mezclas y soluciones (líquidas o sólidas) que, aun en pequeñas cantidades, se inflaman en el espacio de 5 minutos tras entrar en contacto con el aire. Son éstas las sustancias que presentan la mayor tendencia a la combustión espontánea; y

.2 las *sustancias que experimentan calentamiento espontáneo*, que son sustancias, distintas de las sustancias pirofóricas, que pueden experimentar calentamiento espontáneo al entrar en contacto con el aire sin aporte de energía, y no se inflaman sino en cantidades grandes (kilogramos) y al cabo de cierto tiempo (horas o días).

2.4.3.1.2 El calentamiento espontáneo que experimentan algunas sustancias y que da lugar a que éstas entren en combustión, se produce por reacción de aquéllas con el oxígeno (del aire) cuando el calor generado no se dispersa en el ambiente con suficiente rapidez. La combustión espontánea se da cuando el desprendimiento de calor se produce a un ritmo superior al de su eliminación y se alcanza la temperatura de inflamación espontánea.

2.4.3.1.3 Algunas sustancias también pueden desprender gases tóxicos si un incendio las afecta.

#### 2.4.3.2 Clasificación de las sustancias de la Clase 4.2

2.4.3.2.1 Los sólidos se consideran sólidos pirofóricos que deberán clasificarse en la Clase 4.2 si, en los ensayos realizados conforme al método que figura en el párrafo 33.3.1.4 de la III del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas la muestra se inflama en uno de los ensayos.

2.4.3.2.2 Los líquidos se consideran líquidos pirofóricos que deberán clasificarse en la Clase 4.2 si, en los ensayos realizados de conformidad con el método que figura en el párrafo 33.3.1.5 de la parte III del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, el líquido entra en inflamación en la primera parte del ensayo, o si hace entrar en inflamación o chamusca el papel filtro.

#### 2.4.3.2.3 Sustancias que experimentan calentamiento espontáneo

2.4.3.2.3.1 Una sustancia se deberá clasificar como sustancia que experimenta calentamiento espontáneo de la Clase 4.2 si en los ensayos realizados de conformidad con el método que figura en el párrafo 33.3.1.6 de la parte III del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas:

.1 se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C;

.2 se obtienen un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 120°C y la sustancia ha de transportarse en bultos cuyo volumen supera los 3 m<sup>3</sup>;

.3 se obtienen un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100°C, y la sustancia ha de transportarse en bultos cuyo volumen supera los 450 l;

.4 se obtienen un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado positivo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100°C.

**Nota 1:** Las sustancias que reaccionan espontáneamente, salvo las del tipo G, cuyo ensayo por este método dé asimismo resultados positivos no se deberán clasificar en la Clase 4.2, sino en la Clase 4.1 (véase 2.4.2.3.1.1).

2.4.3.2.3.2 No se deberá clasificar una sustancia en la Clase 4.2 si:

.1 se obtiene un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C;

.2 se obtienen un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C, se obtiene un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 120°C y la sustancia ha de transportarse en un bulto cuyo volumen no supera los 3 m<sup>3</sup>;

.3 se obtienen un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C, se obtiene un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100°C, y la sustancia ha de transportarse en un bulto cuyo volumen no supera los 450 l.

#### 2.4.3.3 Asignación de grupos de embalaje/envase

2.4.3.3.1 Deberá asignarse el Grupo de embalaje/envase I a todos los sólidos y líquidos pirofóricos.

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

2.4.3.3.3 Deberá asignarse el Grupo de embalaje/envase III a las sustancias que experimentan calentamiento espontáneo si:

.1 se obtienen un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C y la sustancia ha de transportarse en un bulto cuyo volumen supera los 3 m<sup>3</sup>;

.2 se obtienen un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C, se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 120°C y la sustancia ha de transportarse en un bulto cuyo volumen supera los 450 l.

.3 se obtienen un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm a 140°C y un resultado negativo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 25 mm a 140°C y se obtiene un resultado positivo en un ensayo efectuado con una muestra cúbica de 100 mm a 100°C.

#### **2.4.4 Clase 4.3 - Sustancias que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables**

##### **2.4.4.1 Definiciones y propiedades**

2.4.4.1.1 A los efectos del presente Código, las sustancias de esta clase son líquidas o sólidas que, al reaccionar con el agua, pueden ser susceptibles de inflamarse espontáneamente o desprender gases inflamables en cantidades peligrosas.

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

##### **2.4.4.2 Clasificación de las sustancias de la Clase 4.3**

2.4.4.2.1 Las sustancias que en contacto con el agua desprenden gases inflamables se deberán incluir en la Clase 4.3 si, en los ensayos realizados conforme al método que figura en el párrafo 33.4.1 de la parte III del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas:

.1 se produce inflamación espontánea en cualquier fase del procedimiento de ensayo; o

.2 hay emanación de un gas inflamable a una velocidad superior a 1 litro por kilogramo de la sustancia por hora.

##### **2.4.4.3 Asignación de grupos de embalaje/envase**

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

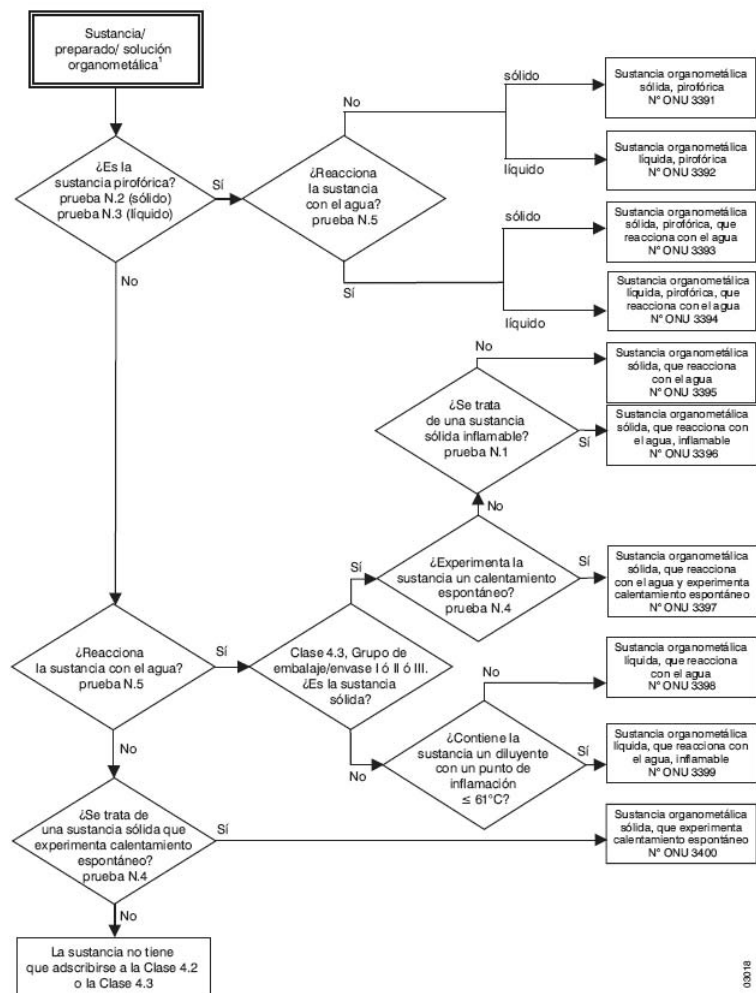
2.4.4.3.2 Deberá asignarse el Grupo de embalaje/envase II a las sustancias que a la temperatura ambiente reaccionen rápidamente en contacto con el agua de tal forma que el régimen

máximo de emanación de gas inflamable sea igual o superior a 20 l por kilogramo de sustancia y por hora, y que no respondan a los criterios del Grupo de embalaje/envase I.

2.4.4.3.3 Deberá asignarse el Grupo de embalaje/envase III a las sustancias que a la temperatura ambiente reaccionen lentamente en contacto con el agua de tal forma que el régimen máximo de emanación de gas inflamable sea igual o superior a 1 l por kilogramo de sustancia y por hora, y que no respondan a los criterios de los Grupos de embalaje/envase I o II.

#### **2.4.5 Clasificación de sustancias organometálicas**

En función de sus propiedades, las sustancias organometálicas podrán adscribirse, según corresponda, a las clases 4.2 ó 4.3, de conformidad con el siguiente diagrama:

Diagrama de clasificación de las sustancias organometálicas<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> En los casos apropiados y cuando sea pertinente realizar pruebas, habida cuenta de las propiedades reactivas, deberán considerarse las propiedades de la Clase 6.1 y la Clase 8 de conformidad con el orden de preponderancia que figura en el cuadro 2.0.3.6.

<sup>2</sup> Los métodos de prueba N.1 a N.5 están descritos en el Manual de Pruebas y Criterios de las Naciones Unidas, parte III, sección 33.