

## ¿Cuándo realmente comienza una descomposición?

Si se indica una temperatura de descomposición para una sustancia, ¿esto implica que el uso de la sustancia por debajo de la temperatura indicada es segura en cualquier caso? Lamentablemente, ¡esto no siempre es el caso! Efectivamente, a menudo está poco claro cómo se determinó esta temperatura y qué es lo que sucede a esta temperatura. Además, el término de la temperatura de descomposición ni siquiera está definido en los reglamentos. La norma TRAS 410 se refiere al reconocimiento y al control de reacciones químicas exotérmicas, definiendo parámetros importantes que pueden obtenerse en las investigaciones térmicas. Uno de los parámetros más importantes es la temperatura límite para el manejo seguro, la llamada  $T_{exo}$ . Esta es obtenida según el método de medición con una reserva de seguridad a base de los valores de medición en los experimentos de laboratorio. ¿Cómo se define entonces esta temperatura límite para el manejo seguro?

En la DSC (Differential Scanning Calorimetry, véase consiLetter no. 5) se define en las mediciones la llamada temperatura onset como aumento significativo de la señal de medición frente a la línea básica. Sin embargo, esta temperatura onset no coincide con el comienzo real de la descomposición. Efectivamente, la sensibilidad depende entre otras cosas de la tasa de calentamiento. Cuanto más rápida la tasa de calentamiento y cuanto menor la sensibilidad, tanto más tarde se detectará el comienzo de la descomposición. En los métodos de cribado como la DSC, con elevadas tasas de calentamiento, debe aplicarse por lo tanto una reserva de seguridad grande de 100 K para deducir la  $T_{exo}$  (Fig. 1). En función del método de medición, la descomposición ya puede tener lugar mucho antes de la temperatura onset sin que ello sea detectado. Por ello no puede equipararse una temperatura onset con la temperatura límite segura  $T_{exo}$ . La reacción de descomposición ya puede haber comenzado hace tanto en el DSC-Onset, por lo que ya no podría ser controlada en un proceso a gran escala técnica a pesar de un sistema de refrigeración. Los métodos de medición como la DTA a largo tiempo (Fig. 2) o el almacenamiento de presión-vapor (DWL, Fig. 3, véase consiLetter no. 6) son más sensibles, pudiendo determinarse la  $T_{exo}$  con una reserva de seguridad más pequeña. Por ello, diferentes métodos de medición pueden resultar en temperaturas límite diferentes.

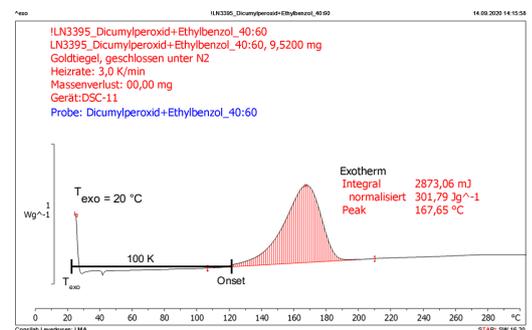


Fig. 1  $T_{exo}$  a base de una medición DSC

En la norma TRAS 410 se definieron las siguientes reglas en función del método de medición: La  $T_{exo}$  es la

- temperatura reducida en 100 K del comienzo (visible) de una reacción exotérmica en la DSC
- temperatura reducida en 10 K en la que la capacidad de reacción del sistema alcanza 0,1 W/kg
- temperatura reducida en 10 K para un tiempo adiabático de inducción de 24 h (AZT24)

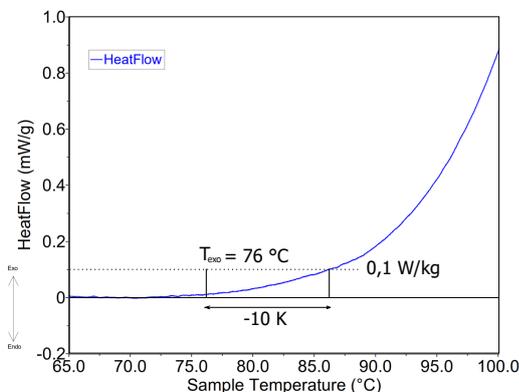


Fig. 2 Determinación de la  $T_{exo}$  mediante el criterio 0,1 W/kg

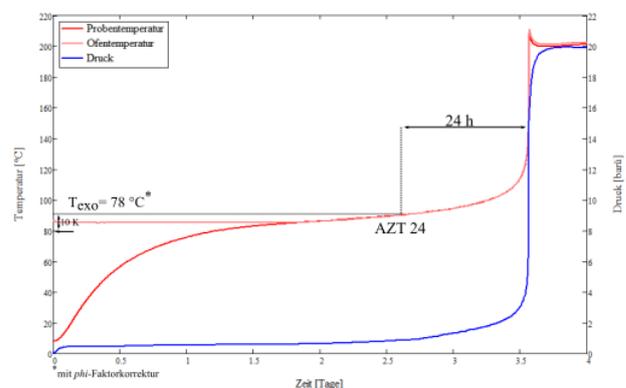


Fig. 3 Determinación de la  $T_{exo}$  mediante AZT24

En caso de una temperatura especificada de descomposición siempre conviene preguntar: ¿Cómo ha sido medida? ¿Incluye asimismo una reserva de seguridad?

Una  $T_{exo}$  especificada solo debe excederse si se han definido contramedidas y dispositivos de seguridad en un análisis