

Capítulo 4

CLASE 4 —SÓLIDOS INFLAMABLES; SUSTANCIAS QUE PRESENTAN RIESGO DE COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA; SUSTANCIAS QUE EN CONTACTO CON EL AGUA EMITEN GASES INFLAMABLES

NOTAS DE INTRODUCCIÓN

Nota 1.— Cuando en las presentes Instrucciones se hable de sustancias “que reaccionan con el agua” se entenderá que son sustancias que en contacto con el agua desprenden gases inflamables.

Nota 2.— Debido a las distintas propiedades de las mercancías peligrosas correspondientes a las Divisiones 4.1 y 4.2, no resulta práctico establecer un criterio único para la clasificación en cualquiera de estas divisiones. En este capítulo y en el Manual de Pruebas y Criterios de las Naciones Unidas, Parte III, sección 33, figuran los ensayos y los criterios que se aplican para asignar estas sustancias a las tres divisiones de la Clase 4.

Nota 3.— Puesto que las sustancias organometálicas pueden clasificarse en las Divisiones 4.2 ó 4.3 con riesgos secundarios adicionales, dependiendo de sus propiedades, en 2.4.5 de las Recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas de las Naciones Unidas se ofrece un diagrama de clasificación específico para estas sustancias.

4.1 DEFINICIONES Y DISPOSICIONES GENERALES

4.1.1 La Clase 4 tiene tres divisiones:

a) División 4.1 — Sólidos inflamables.

Sustancias sólidas que, en virtud de las condiciones en que se las coloca durante el transporte, se inflaman con facilidad o pueden provocar o activar incendios por fricción; sustancias de reacción espontánea que pueden experimentar una enérgica reacción exotérmica; explosivos insensibilizados que pueden explotar si no se encuentran suficientemente diluidos.

b) División 4.2 — Sustancias que presentan riesgo de combustión espontánea.

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

c) División 4.3 — Sustancias que, en contacto con el agua, emiten gases inflamables.

Sustancias que por reacción con el agua pueden inflamarse espontáneamente o despedir gases inflamables en cantidades peligrosas.

4.1.2 Como se menciona en este capítulo, en la última edición del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, se proporcionan métodos y criterios de prueba, acompañados de indicaciones sobre la aplicación de las pruebas, para la clasificación de los siguientes tipos de sustancias de la Clase 4:

- a) sólidos inflamables (División 4.1);
- b) sustancias de reacción espontánea (División 4.1);
- c) sólidos pirofóricos (División 4.2);
- d) líquidos pirofóricos (División 4.2);
- e) sustancias que pueden calentarse espontáneamente (División 4.2); y
- f) sustancias que, en contacto con el agua, desprenden gases inflamables (División 4.3).

Los métodos y criterios de prueba relativos a las sustancias de reacción espontánea figuran en la Parte II del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, y los métodos y criterios de prueba respecto de los demás tipos de sustancias de la Clase 4 figuran en la Parte III, sección 33, del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas.

4.2 SÓLIDOS INFLAMABLES, SUSTANCIAS DE REACCIÓN ESPONTÁNEA Y EXPLOSIVOS INSENSIBILIZADOS

4.2.1 Generalidades

La División 4.1 comprende los siguientes tipos de sustancias:

- a) sólidos inflamables (véase 4.2.2);
- b) sustancias de reacción espontánea (véase 4.2.3); y
- c) explosivos insensibilizados sólidos (véase 4.2.4).

4.2.2 División 4.1 — Sólidos inflamables

4.2.2.1 Definiciones y propiedades

4.2.2.1.1 Los sólidos inflamables son sustancias que se inflaman con facilidad y que pueden provocar incendios por fricción.

4.2.2.1.2 Los sólidos que se inflaman con facilidad son sustancias en polvo, en gránulos o en pasta, que son peligrosas si se inflaman fácilmente al entrar en contacto breve con una fuente de inflamación, tal como fósforos encendidos, y cuya llama se propaga con rapidez. El peligro no se debe solamente al fuego sino también a la posible emanación de productos de combustión tóxicos. Los metales en polvo son particularmente peligrosos porque cuando se produce un incendio a causa de ellos es difícil extinguirlo ya que con los agentes extintores habituales, tales como el dióxido de carbono o el agua, aumenta el peligro.

4.2.2.2 Clasificación de los sólidos inflamables

4.2.2.2.1 Las sustancias en polvo, en gránulos o en pasta deben clasificarse como sólidos que se inflaman con facilidad de la División 4.1 si en uno o más ensayos realizados de conformidad con los métodos de ensayo y criterios que figuran en el *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, Parte III, subsección 33.2.1, el tiempo de combustión es inferior a 45 s, o bien si la velocidad de la combustión es superior a 2,2 mm/s. Los polvos metálicos o de aleaciones metálicas se clasificarán en dicha división si hay inflamación y si la reacción se propaga en 10 min o menos por toda la longitud de la muestra.

4.2.2.2.2 Los sólidos que puedan provocar un incendio por fricción deben clasificarse en la División 4.1 por analogía con las entradas existentes (p. ej., fósforos) hasta que se fijen los criterios definitivos.

4.2.2.3 Asignación de grupos de embalaje

4.2.2.3.1 Los grupos de embalaje se asignan conforme a los métodos de prueba mencionados en 4.2.2.2.1. A los sólidos que se inflaman con facilidad (con excepción de los metales en polvo) debe asignarse el Grupo de embalaje II si el tiempo de combustión es inferior a 45 s y la llama se propaga más allá de la zona humidificada. A los polvos o aleaciones de metales se debe asignar el Grupo de embalaje II cuando la zona de reacción se propaga a lo largo de toda la muestra en 5 min o menos.

4.2.2.3.2 Los grupos de embalaje se asignan conforme a los métodos de prueba mencionados en 4.2.2.2.1. A los sólidos que se inflaman con facilidad (con excepción de los metales en polvo) debe asignarse el Grupo de embalaje III cuando el tiempo de combustión es inferior a 45 s y la zona humidificada detiene la propagación de la llama por lo menos durante 4 min. A los metales en polvo debe asignarse el Grupo de embalaje III cuando la reacción se propaga a lo largo de toda la muestra en más de 5 min pero en menos de 10 min.

4.2.2.3.3 A los sólidos que pueden provocar un incendio por fricción debe asignarse un grupo de embalaje por analogía con las entradas existentes o de acuerdo con alguna disposición especial que corresponda (véase la Tabla 3-2).

4.2.3 División 4.1 — Sustancias de reacción espontánea

4.2.3.1 Definición y propiedades

4.2.3.1.1 Definiciones

A los efectos de estas Instrucciones:

Las sustancias de reacción espontánea son aquellas térmicamente inestables que pueden experimentar una enérgica descomposición aun cuando no intervenga el oxígeno (aire). No deben considerarse como sustancias de reacción espontánea de la División 4.1 aquellas:

- a) que son explosivos que se ajustan a los criterios de la Clase 1;

- b) que son sustancias comburentes que se ajustan al procedimiento de clasificación de la División 5.1 (véase 5.2.1.1), salvo que las mezclas de sustancias comburentes que contienen 5,0% o más de sustancias orgánicas combustibles deben ajustarse al procedimiento de clasificación que se define en la Nota 3;
- c) que son peróxidos orgánicos que se ajustan a los criterios de la División 5.2;
- d) cuyo calor de descomposición es inferior a 300 J/g; o
- e) cuya temperatura de descomposición autoacelerada es superior a 75°C para cada bulto de 50 kg.

Nota 1.— El calor de descomposición puede determinarse con cualquier método reconocido internacionalmente, p. ej., calorimetría por análisis diferencial y calorimetría adiabática.

Nota 2.— Cualquier sustancia que muestre las propiedades de sustancia de reacción espontánea debe clasificarse como tal, aun cuando la misma dé un resultado positivo en el ensayo, de conformidad con 4.3.2, para la inclusión en la División 4.2.

Nota 3.— Las mezclas de sustancias comburentes que satisfacen los criterios de la División 5.1 y que contienen 5,0% o más de sustancias orgánicas combustibles, que no cumplen los criterios mencionados en a), c), d) o e), deben ajustarse al procedimiento de clasificación de sustancias de reacción espontánea.

Las mezclas que presentan las propiedades de una sustancia de reacción espontánea del tipo B a F deben clasificarse como sustancia de reacción espontánea de la División 4.1.

Las mezclas que presentan las propiedades de una sustancia de reacción espontánea del tipo G, de acuerdo con el principio de 2.4.2.3.3.2 g) de las Recomendaciones de las Naciones Unidas, deben considerarse para su clasificación como sustancia de la División 5.1 (véase 5.2.1.1).

4.2.3.1.2 Propiedades

La descomposición de las sustancias de reacción espontánea puede iniciarse por acción del calor, contacto con impurezas catalíticas (p. ej., ácidos, compuestos de metales pesados, gases), fricción o impacto. La velocidad de descomposición aumenta con la temperatura y varía según la sustancia. La descomposición, en particular cuando no se produce inflamación, puede dar como resultado la emanación de gases o vapores tóxicos. Para algunas sustancias de reacción espontánea, debe regularse la temperatura. Otras sustancias de reacción espontánea pueden descomponerse produciendo explosión, especialmente si se encuentran en un lugar cerrado; esta característica puede modificarse con la adición de diluyentes o con el empleo de embalajes adecuados. Algunas sustancias de reacción espontánea arden enérgicamente. Entre las sustancias de reacción espontánea se incluyen algunos de los tipos de compuestos siguientes:

- a) azocompuestos alifáticos (—C—N=N—C—);
- b) azidas orgánicas (—C—N_3);
- c) sales de diazonio ($\text{—CN}_2\text{+Z—}$);
- d) N-nitrosocompuestos (—N—N=O); y
- e) sulfohidrazidas aromáticas ($\text{—SO}_2\text{—NH—NH}_2$).

Esta lista no es exhaustiva y sustancias con otros grupos reactivos y algunas mezclas de sustancias pueden tener propiedades similares.

4.2.3.2 Clasificación de las sustancias de reacción espontánea

4.2.3.2.1 Las sustancias de reacción espontánea se clasifican según el grado de peligrosidad que presentan.

4.2.3.2.2 Las sustancias afines figuran específicamente con su nombre en la Lista de mercancías peligrosas (Tabla 3-1). Las sustancias afines enumeradas son ONU 2956, ONU 3242 y ONU 3251.

4.2.3.2.3 Las sustancias de reacción espontánea cuyo transporte está autorizado se enumeran en 4.2.3.2.4. A cada sustancia autorizada enumerada se le asigna la entrada genérica correspondiente de la Lista de mercancías peligrosas (ONU 3221 a 3240), y los correspondientes riesgos secundarios y observaciones para proporcionar la información pertinente. En dichas partidas se especifica:

- el tipo de sustancia de reacción espontánea (B a F);
- el estado físico (es decir, líquido/sólido); y
- si se requiere regulación de temperatura.

4.2.3.2.4 Lista de sustancias de reacción espontánea en bultos catalogadas hasta el momento

A continuación se reproduce la tabla (Tabla 2-6) de 2.4.2.3.2.3 de las *Recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas*, de las Naciones Unidas (decimoquinta edición revisada), en la cual se ha suprimido la información que no corresponde.

Tabla 2-6. Lista de sustancias de reacción espontánea en bultos catalogadas hasta el momento

Nota.— Las sustancias de reacción espontánea que hayan de transportarse deben cumplir con los criterios de clasificación y las temperaturas de regulación y de emergencia enumeradas [obtenidas a partir de la temperatura de descomposición autoacelerada (TDAA)].

Sustancia de reacción espontánea	Concentración (%)	Temperatura de regulación (°C)	Temperatura de emergencia (°C)	Entrada ONU genérica	Notas
Azodicarbonamida, preparado del tipo B, temperatura regulada	<100			PROHIBIDO	1, 2
Azodicarbonamida, preparado del Tipo C	<100			3224	3
Azodicarbonamida, preparado del tipo C, temperatura regulada	<100			3234	3
Azodicarbonamida, preparado del tipo D	<100			3236	4
Azodicarbonamida, preparado del tipo D, temperatura regulada	<100			3236	4
2,2'-Azodi (2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo)	100	-5	+5	3236	
2,2'-Azodi (2,4-dimetilvaleronitrilo)	100	+10	+15	3236	
1,1'-Azodi (hexahidrobencenitrilo)	100			3226	
2,2'-Azodi (isobutironitrilo)	100	+40	+45	3234	
2,2'-Azodi (isobutironitrilo) como pasta a base de agua	≤ 50			3224	
2,2'-Azodi (2-metilbutironitrilo)	100	+35	+40	3236	
2,2'-Azodi (2-metilpropionato de etilo)	100	+20	+25	3235	
Bis (alilcarbonato) de dietilenglicol + peroxidicarbonato de diisopropilo	≥ 88 +≤ 12	-10	0	3237	
Cloruro de cinc 4-(bencil(etil)amino)-3-etoxibencenodiazonio	100			3226	
Cloruro de cinc 4-(bencil(metil)amino)-3-etoxibencenodiazonio	100	+40	+45	3236	
Cloruro de cinc 3-cloro-4-dietilaminobencenodiazonio	100			3226	
Cloruro de cinc 2,5-dietoxi-4-(fenilsulfonil) bencenodiazonio	67	+40	+45	3236	
Cloruro de cinc 2,5-dietoxi-4-morfolinobencenodiazonio	67-100	+35	+40	3236	
Cloruro de cinc 2,5-dietoxi-4-morfolinobencenodiazonio	66	+40	+45	3236	
Cloruro de cinc 4-dimetilamino-6-(2-dimetilaminoetoxi) tolueno-2-diazonio	100	+40	+45	3236	
Cloruro de cinc 2,5-dimetoxi-4-(4-metilfenilsulfonil) bencenodiazonio	79	+40	+45	3236	
Cloruro de cinc 4-dipropilaminobencenodiazonio	100			3226	
Cloruro de cinc 2-(n,n-Etoxicarbonilfenilamino)-3-metoxi-4-(n-metil-n-ciclohexilamino) bencenodiazonio	63-92	+40	+45	3236	
Cloruro de cinc 2-(n,n-Etoxicarbonilfenilamino)-3-metoxi-4-(n-metil-n-ciclohexilamino) bencenodiazonio	62	+35	+40	3236	
Cloruro de cinc 3-(2-hidroxietoxi)-4-pirrolidin-1-ilbencenodiazonio	100	+40	+45	3226	

<i>Sustancia de reacción espontánea</i>	<i>Concentración (%)</i>	<i>Temperatura de regulación (°C)</i>	<i>Temperatura de emergencia (°C)</i>	<i>Entrada ONU genérica</i>	<i>Notas</i>
Cloruro de cinc 2-(2-hidroxietoxi)-1-pirrolidin-1-ilbenceno-4-diazonio	100	+45	+50	3236	
Cloruro de 2-diazo-1-naftol-4-sulfonilo	100			PROHIBIDO	2
Cloruro de 2-diazo-1-naftol-5-sulfonilo	100			PROHIBIDO	2
2-Diazo-1-naftol-4-sulfonato de sodio	100			3226	
2-Diazo-1-naftol-5-sulfonato de sodio	100			3226	
2-Diazo-1-naftol-5-sulfonato del copolímero acetona-pirogallol	100			3228	
N,N'-Dinitroso-N,N<A5>-dimetilreftalamida, en pasta	72			3224	
N,N'-Dinitrosopentametenotetramina	82			3224	5
4,4'-Disulfhidrazida del óxido de difenilo	100			3226	
1,3-Disulfonilhidrazida del benceno, en pasta	52			3226	
Ester del ácido 2-diazo-1-naftol-sulfónico, en mezcla, tipo D	<100			3226	7
Hidrazida del sulfonilbenceno	100			3226	
Líquido de reacción espontánea, muestra de				3223	6
Líquido de reacción espontánea, temperatura regulada, muestra de				3233	6
4-Metilbencenosulfonilhidracida	100			3226	
Nitrato de tetramina paladio (II)	100	+30	+35	3234	
4-Nitrosfenol	100	+35	+40	3236	
1,3-Perhidrotiacina N-Formil-2-(nitrometileno)	100	+45	+50	3236	
Sólido de reacción espontánea, muestra de				3224	6
Sólido de reacción espontánea, temperatura regulada, muestra de				3234	6
Sulfato de 2,5-dietoxi-4-(4-morfolinilo)-bencenodiazonio	100			3226	
Sulfato de hidrógeno 2-(n,n-Metilaminoetilcarbonil)-4-(3,4-dimetilfenilsulfonil) bencenodiazonio	96	+45	+50	3236	
Tetraclorocincato (2:1) de 2,5-dibutoxi-4-(4-morfolinilo)-bencenodiazonio	100			3228	
Tetrafluoroborato 2,5-dietoxi-4-morfolinobencenodiazonio	100	+30	+35	3236	
Tetrafluoroborato 3-Metil-4-pirrolidin-1-ilbencenediazonio	95	+45	+50	3234	
Triclorocincato(-1) de 4-(dimetilamino)-bencenodiazonio	100			3228	

NOTAS:

1. Los preparados de azodicarbonamida que se ajustan a los criterios de S-2;4.3.1.2 b) del Suplemento.
2. Se exige la etiqueta de riesgo secundario de "EXPLOSIVO".
3. Los preparados azodicarbonamida que se ajustan a los criterios de S-2;4.3.1.2 c) del Suplemento.
4. Los preparados azodicarbonamida que se ajustan a los criterios de S-2;4.3.1.2 d) del Suplemento.
5. Con un diluyente compatible cuyo punto de ebullición sea como mínimo de 150°C.
6. Véase 4.2.3.2.6.
7. Esta entrada se aplica a las mezclas de ésteres del ácido 2-diazo-1-naftol-4-sulfónico y del ácido 2-diazo-1-naftol-5-sulfónico que se ajustan a los criterios de 2.4.2.3.3.2 d) de las Recomendaciones de las Naciones Unidas.

4.2.3.2.5 La clasificación de las sustancias de reacción espontánea no incluidas en la Tabla 2-6 y su asignación a una denominación genérica serán de la incumbencia de la autoridad competente del país de origen, que se basará para ello en un informe de las pruebas. Los principios aplicables a la clasificación de esas sustancias figuran en 2.4.2.3.3 de las Recomendaciones de las Naciones Unidas. En la Parte II de la última edición del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, se describen los procedimientos, métodos de prueba y criterios aplicables y se da un ejemplo de informe de las pruebas. En el certificado de aprobación se indicarán la clasificación de la sustancia de que se trate y las condiciones de transporte pertinentes.

4.2.3.2.6 Las muestras de sustancias de reacción espontánea no incluidas en la Tabla 2-6 respecto de las cuales no se disponga de resultados de prueba completos y que hayan de transportarse para efectuar nuevos ensayos o evaluaciones, podrán asignarse a una de las entradas apropiadas correspondientes a las sustancias de reacción espontánea de tipo C, si se satisfacen las condiciones siguientes:

- a) que la muestra no sea, según los datos de que se dispone, más peligrosa que las sustancias de reacción espontánea de tipo B;
- b) que la muestra esté embalada en un embalaje combinado que conste de un embalaje interior IP.2 de plástico con una capacidad que no exceda de 0,5 L o 0,5 kg dentro de una caja de madera (4C1), una caja de madera contrachapada (4D) o caja de cartón (4G) con una cantidad neta máxima por bulto que no exceda de 1 L o 1 kg; y
- c) que, según los datos de que se dispone, la temperatura de regulación, cuando se exija, sea suficientemente baja para evitar toda descomposición peligrosa y suficientemente alta para evitar toda separación peligrosa de fases.

4.2.3.3 Regulación de la temperatura

Está prohibido transportar por vía aérea sustancias de reacción espontánea que requieran una regulación de la temperatura durante el transporte, a menos que haya una dispensa (véase 1;1.1.2). La temperatura de las sustancias de reacción espontánea deberá regularse si su temperatura de descomposición autoacelerada (TDAA) es igual o inferior a 55EC. En la última edición del *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas se exponen diversos métodos de prueba para la determinación de esa temperatura. La prueba elegida se efectuará en condiciones que sean representativas, por lo que se refiere tanto a las dimensiones como a los materiales, del bulto que se haya de transportar.

4.2.3.4 Insensibilización de las sustancias de reacción espontánea

4.2.3.4.1 Con objeto de garantizar la seguridad durante el transporte, las sustancias de reacción espontánea pueden insensibilizarse con un diluyente. Cuando se utiliza diluyente, la sustancia de reacción espontánea debe ser sometida a ensayos con dicho diluyente en la concentración y forma que tendrá durante el transporte.

4.2.3.4.2 No deben emplearse diluyentes con los que, en caso de que el embalaje tenga una fuga, la sustancia pueda concentrarse hasta el punto de entrañar peligro.

4.2.3.4.3 El diluyente debe ser compatible con la sustancia de reacción espontánea. A tal efecto se consideran diluyentes compatibles los sólidos o líquidos que no influyen negativamente en la estabilidad térmica ni en el tipo de riesgo de la sustancia.

4.2.4 División 4.1 — Explosivos insensibilizados sólidos

4.2.4.1 Definición

≠ Los explosivos insensibilizados sólidos son sustancias explosivas que están humidificadas con agua o alcoholes o bien se encuentran disueltas en otras sustancias formando una mezcla sólida homogénea para suprimir sus propiedades explosivas. Las entradas de la Lista de mercancías peligrosas para explosivos insensibilizados sólidos son ONU 1310, 1320, 1321, 1322, 1336, 1337, 1344, 1347, 1348, 1349, 1354, 1355, 1356, 1357, 1517, 1571, 2555, 2556, 2557, 2852, 2907, 3317, 3319, 3344, 3364, 3365, 3366, 3367, 3368, 3369, 3370, 3376, 3380 y ONU 3474.

4.2.4.2 Las sustancias:

- a) que han sido aceptadas provisionalmente en la Clase 1 de conformidad con la serie de pruebas 1 y 2, pero a las cuales se ha eximido de la serie de pruebas 6;
- b) que no son sustancias de reacción espontánea de la División 4.1;
- c) que no son sustancias de la Clase 5,

se asignan también a la División 4.1. Estas sustancias son ONU 2956, ONU 3241, ONU 3242 y ONU 3251.

4.3 SUSTANCIAS QUE PRESENTAN RIESGO DE COMBUSTIÓN ESPONTÁNEA (DIVISIÓN 4.2)

4.3.1 Definiciones y propiedades

4.3.1.1 La División 4.2 comprende:

- a) sustancias pirofóricas; sustancias, comprendidas las mezclas y soluciones (líquidas o sólidas), que incluso en pequeñas cantidades se inflaman dentro de un período de 5 min después de entrar en contacto con el aire. Estas sustancias son las que presentan el mayor riesgo de combustión espontánea y se las denomina sustancias pirofóricas; y
- b) sustancias que pueden calentarse espontáneamente; otras sustancias que en contacto con el aire y sin aplicación de una fuente de energía pueden calentarse de manera espontánea. Estas sustancias sólo se inflamarán cuando se encuentren en grandes cantidades (kilogramos) y después de períodos prolongados (horas o días), y se denominan sustancias que pueden calentarse espontáneamente.

4.3.1.2 El calentamiento espontáneo de estas sustancias, lo que puede determinar su combustión espontánea, es el resultado de una reacción de dichas sustancias con el oxígeno (del aire) y del hecho de que el calor desarrollado no se disipa con la rapidez suficiente. La combustión espontánea se produce cuando la velocidad de producción de calor es mayor que la velocidad de pérdida de calor y se alcanza la temperatura en que la sustancia se inflama por sí sola.

4.3.2 Clasificación en la División 4.2

4.3.2.1 Los sólidos se consideran sólidos pirofóricos que deben clasificarse en la División 4.2 si, en las pruebas realizadas conforme al método que figura en el *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, Parte III, subsección 33.3.1, última edición, la muestra se inflama en una de las pruebas.

4.3.2.2 Los líquidos se consideran líquidos pirofóricos que deben clasificarse en la División 4.2 si, en las pruebas realizadas de conformidad con el método que figura en el *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, Parte III, subsección 33.3.1.5, última edición, el líquido entra en inflamación en la primera parte de la prueba, o si hace entrar en inflamación o chamusca el papel filtro.

4.3.2.3 Sustancias que experimentan calentamiento espontáneo

4.3.2.3.1 Una sustancia debe clasificarse como sustancia de calentamiento espontáneo de la División 4.2 si en las pruebas realizadas de conformidad con el método que figura en el *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, Parte III, subsección 33.3.1.6, última edición:

- a) se obtiene un resultado positivo con una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C;
- b) se obtienen un resultado positivo 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 un bulto cuyo volumen supera los 3 m³;
- c) se obtienen un resultado positivo 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 un embalaje cuyo volumen supera los 450 L;
- d) se obtienen un resultado positivo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado positivo con una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100°C.

Las sustancias de reacción espontánea, excepto las del tipo G, que también pueden dar un resultado positivo de conformidad con este método de ensayo, no deben clasificarse en la División 4.2 sino en la División 4.1 (véase 4.2.3.1.1).

4.3.2.3.2 Una sustancia no debe clasificarse en la División 4.2 si:

- a) en ensayo se obtiene un resultado negativo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C;
- b) en ensayo se obtiene un resultado positivo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo al utilizar una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C, en ensayo se obtiene un resultado negativo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 120°C y la sustancia va a transportarse en embalajes con un volumen máximo de 3 m³; o
- c) en ensayo se obtiene un resultado positivo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo al utilizar una muestra cúbica de 25 mm a 140°C, en ensayo se obtiene un resultado negativo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100°C y la sustancia va a transportarse en embalajes con un volumen máximo de 450 L.

4.3.3 Asignación de los grupos de embalaje

4.3.3.1 El Grupo de embalaje I se debe asignar a todos los líquidos y sólidos pirofóricos.

4.3.3.2 El Grupo de embalaje II se debe asignar a todas las sustancias que pueden calentarse espontáneamente y que dan un resultado positivo al someter a ensayo una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C.

4.3.3.3 El Grupo de embalaje III debe asignarse a las sustancias que pueden calentarse espontáneamente si:

- a) en ensayo se obtiene un resultado positivo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo al utilizar una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C y la sustancia va a transportarse en embalajes con un volumen superior a 3 m³;
- b) en ensayo se obtiene un resultado positivo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo al utilizar una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C, en ensayo se obtiene un resultado positivo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 120°C y la sustancia va a transportarse en embalajes con un volumen superior a 450 L; o
- c) en ensayo se obtiene un resultado positivo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 140°C y un resultado negativo al utilizar una muestra cúbica de 25 mm de lado a 140°C y en ensayo se obtiene un resultado positivo al utilizar una muestra cúbica de 100 mm de lado a 100°C.

4.4 SUSTANCIAS QUE EN CONTACTO CON EL AGUA EMITEN GASES INFLAMABLES (DIVISIÓN 4.3)

4.4.1 Definiciones y propiedades

4.4.1.1 División 4.3 — Sustancias que en contacto con el agua emiten gases inflamables.

4.4.1.2 Sustancias que en contacto con el agua emiten gases inflamables que pueden formar mezclas explosivas con el aire. Estas mezclas se inflaman fácilmente al entrar en contacto con fuentes comunes de ignición, p. ej., llamas desnudas, herramientas que producen chispas o focos sin protección. La onda de choque y las llamas que se producirían podrían representar un peligro para las personas y el medio ambiente. El método de ensayo mencionado en 4.4.2 debe utilizarse para determinar si la reacción de una sustancia con el agua produce una cantidad peligrosa de gases que podrían ser inflamables. Este método no debe aplicarse a las sustancias pirofóricas.

4.4.2 Clasificación en la División 4.3

Las sustancias que en contacto con el agua emiten gases inflamables deben clasificarse en la División 4.3 de conformidad con los métodos de ensayo que figuran en el *Manual de Pruebas y Criterios* de las Naciones Unidas, Parte III, subsección 33.4.1. si:

- a) se produce inflamación espontánea en cualquier fase del procedimiento de prueba; o
- b) hay emanación de un gas inflamable a una velocidad superior a 1 L/kg de la sustancia por hora.

4.4.3 Asignación de los grupos de embalaje

4.4.3.1 El Grupo de embalaje I debe asignarse a las sustancias que reaccionan enérgicamente con el agua a la temperatura ambiente y que demuestran generalmente una tendencia a que el gas que producen se inflame espontáneamente, o a las que reaccionan fácilmente con el agua a la temperatura ambiente de manera tal que la velocidad de emanación del gas inflamable sea igual o mayor que 10 L/kg de la sustancia durante un período de un minuto.

4.4.3.2 El Grupo de embalaje II debe asignarse a las sustancias que reaccionan fácilmente con el agua a la temperatura ambiente de manera que la velocidad máxima de emanación del gas inflamable sea igual o mayor que 20 L/kg de la sustancia por hora y que no satisfacen los criterios que se aplican para el Grupo de embalaje I.

4.4.3.3 El Grupo de embalaje III debe asignarse a las sustancias que reaccionan lentamente con el agua a la temperatura ambiente de manera que la velocidad máxima de emanación del gas inflamable sea igual o mayor que 1 L/kg de la sustancia por hora y que no satisfacen los criterios que se aplican a los Grupos de embalaje I o II.

4.5 CLASIFICACIÓN DE LAS SUSTANCIAS ORGANOMETÁLICAS

Dependiendo de sus propiedades, las sustancias organometálicas pueden clasificarse en las Divisiones 4.2 ó 4.3, según corresponda, de conformidad con el diagrama proporcionado en la Figura 2.4.2 de las *Recomendaciones relativas al transporte de mercancías peligrosas* de las Naciones Unidas.
