



Documentación

NTP 237: Reacciones químicas peligrosas con el agua

Réactions chimiques dangereuses avec l'eau
Hazardous chemical reactions with water

Redactores:

Manuel Bestratén Belloví
Ingeniero Industrial


Tomás Piqué Ardanuy
Ingeniero Técnico Químico

CENTRO NACIONAL DE CONDICIONES DE TRABAJO

Introducción. Objetivos

El agua es una sustancia química fundamental para el desarrollo de la vida en el Planeta y que además interviene como disolvente universal y como refrigerante en infinidad de procesos industriales. Sus extraordinarias propiedades refrigerantes la convierten en el producto básico por excelencia en instalaciones fijas de extinción de incendios. Si bien generalmente el agua es una sustancia inocua, existen diversas sustancias químicas que pueden reaccionar de forma peligrosa con ella por diversos motivos: exotermicidad de la reacción, generación de sustancias inflamables, tóxicas o corrosivas, o incluso descomposición violenta o explosiva de los reactivos.

Esta NTP tiene por objeto indicar las reacciones peligrosas del agua con los elementos y sustancias químicas de posible aplicación en la industria. La relación de sustancias no es exhaustiva y con el objeto de facilitar el conocimiento de la peligrosidad de las mismas se han agrupado por familias o grupos químicos que tienen un comportamiento similar.

El riesgo de tales sustancias por su reactividad con el agua debería ser identificado en todos los envases que las contengan (a título de ejemplo, el código 704 de la NFPA - National Fire Protection Assotiation- para la IDENTIFICACIÓN DEL RIESGO DE UN PRODUCTO exige para tales sustancias el símbolo pictograma )", adoptando las consiguientes medidas preventivas en su almacenamiento y manipulación. Deberían almacenarse separadas de los materiales inflamables, a fin de evitar que puedan verse implicadas en un incendio en el que presumiblemente pudiera utilizarse agua como sustancia extintora.

Reacciones químicas peligrosas con el agua

Metales alcalinos - Grupo 1A

Los elementos metálicos alcalinos del grupo 1 de la Tabla Periódica son todos ellos sólidos que en contacto con el agua provocan la rápida descomposición de ésta para combinarse

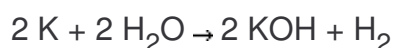
vigorosamente con el anión (OH) -creando los correspondientes hidróxidos estables y liberando hidrógeno.

Dicha reacción es muy exotérmica.

Influye en la celeridad o violencia de la reacción, además de la temperatura del agua, el grado de subdivisión del sólido, ya que si el elemento está troceado o particulado, la superficie de contacto con el agua es mucho mayor, acrecentándose entonces la peligrosidad.

- Li Litio
- Na Sodio
- K Potasio
- Rb Rubidio
- Cs Cesio

Reacción típica



Singularidades

- El calor de reacción en el caso del potasio es suficiente para inflamar el hidrógeno.
- El potasio en contacto con el oxígeno del aire genera trazas de hiperóxido potásico (KO₂), producto también muy reactivo con el agua (ver peróxidos), por lo que una atmósfera rica en oxígeno acrecienta la peligrosidad del potasio en su reacción con el agua.
- En el caso del Cesio la reacción de descomposición del agua es capaz de iniciarse a muy baja temperatura (-116 °C), inflamándose fácilmente también el hidrógeno liberado.

Metales alcalino térreos - Grupo 2A

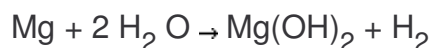
Los elementos alcalino térreos igual como los alcalinos pero con menor vigorosidad reaccionan exotérmicamente con el agua generando los correspondientes hidróxidos y liberando hidrógeno.

Su reactividad se acrecienta al incrementarse su peso atómico aunque el calor liberado por la reacción no es suficiente para iniciar la combustión del gas inflamable.

- Mg Magnesio
- Ca Calcio
- Sr Estroncio

- Ba Bario

Reacción típica



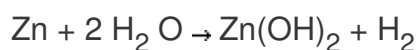
Singularidades

- El magnesio finamente dividido, en contacto con el agua es susceptible de explotar bajo la acción de un impacto.
- La acción del calcio sobre el agua puede ser vigorosa particularmente en presencia de cloruro férrico, cloruro de oro o cloruro de platino.

Cinc - Grupo 2B

El cinc en estado de subdivisión y en masa humidificada por vapor de agua da lugar a un desprendimiento de hidrógeno susceptible de inflamarse por el calor de reacción.

Reacción típica



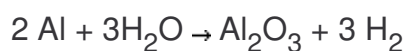
Singularidad

- En contacto con el aire y una pequeña cantidad de agua el cinc en polvo reacciona desprendiendo calor suficiente para mantener incandescente el polvo del metal.

Boro y aluminio - Grupo 3B

Tales elementos en estado pulverulento descomponen vigorosamente el agua liberando hidrógeno capaz de inflamarse por el calor de la reacción.

Reacción típica

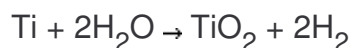


Silicio, titanio, circonio y hafnio - Grupo 4 A y B

Estos elementos en un alto grado de subdivisión y en condiciones térmicas especiales reaccionan exotérmicamente con el agua liberando hidrógeno capaz de inflamarse en presencia de un foco de ignición.

- Si Silicio
- Ti Titanio
- Zr Circonio
- Hf Hafnio

Reacción típica



Singularidades

- El Titanio a 700 °C descompone el vapor de agua, autoinflamándose el hidrógeno liberado.
- El Circonio y el Hafnio en estado pulverulento, conteniendo bajos porcentajes de humedad (5-10%), son más difíciles de inflamar que secos, pero si se inflaman arden explosivamente proyectando partículas en combustión. El polvo debe contener al menos un 25% de humedad para poder ser manipulado con seguridad.

Amalgamas cerio-bismuto y cerio-mercurio

La aleación Cerio-Bismuto en estado de subdivisión se pone incandescente en contacto con agua, por la elevada exotermicidad de la reacción, ardiendo el hidrógeno liberado.

El agua descompone la amalgama de Cerio-Mercurio produciendo también hidrógeno que puede inflamarse por el calor de la reacción.

Reacción típica

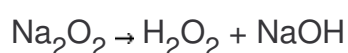
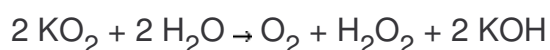


Peróxidos inorgánicos

Estos productos dan reacciones exotérmicas muy violentas.

- Na_2O_2 peróxido de sodio
- KO_2 hiperóxido de potasio
- K_2O_2 peróxido de potasio
- SrO_2 peróxido de estroncio
- BaO_2 peróxido de bario

Reacciones típicas



Singularidades

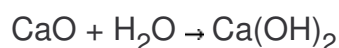
- Na_2O_2 - Con agua caliente o vapor libera además de hidróxido sódico, O_2 (oxígeno).

Óxidos inorgánicos

Estos productos dan reacciones exotérmicas y en ocasiones muy violentas.

- Cs₂O óxido de cesio
- CaO óxido de calcio
- P₂O₃ trióxido de fósforo
- ClO₃ trióxido de cloro

Reacciones típicas



Singularidades

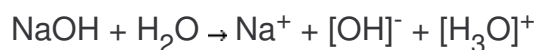
- P₂O₃ - con agua hirviendo libera hidrógeno fosforado, espontáneamente inflamable en aire.
- Cs₂O - reacciona con incandescencia.
- ClO₃ - reacciona de forma explosiva con formación de Cl₂ (cloro) y O₂ (oxígeno).

Hidróxidos inorgánicos

Los hidróxidos alcalinos en estado sólido, muy solubles en agua, al diluirse libern mucho calor, pudiendo dar lugar a proyecciones de líquidos corrosivos.

- NaOH Hidróxido sódico
- KOH Hidróxido potásico

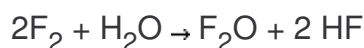
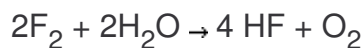
Reacción típica



Halógenos: flúor

El Fluor reacciona violentamente con el agua, generando ácido fluorhídrico y oxígeno y algo de difluoruro de oxígeno.

Reacciones típicas



Singularidad

- En contacto prolongado con hielo puede explotar debido al parecer a la formación de hidrato de fluor muy inestable.

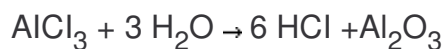
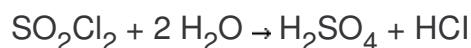
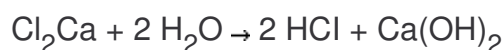
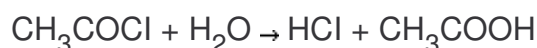
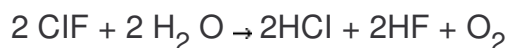
Haluros

Se incluyen en este grupo a los fluoruros, cloruros, bromuros e ioduros. Generan reacciones violentas, liberando sustancias ácidas corrosivas, generalmente los hidrácidos correspondientes.

Principales haluros que producen reacciones peligrosas con el agua:

Fluoruros		Cloruros			Bromuros		
ClF	Monofluoruro de cloro	CH ₃ CO Cl	Cloruro de acetilo	SiCl ₄	Tetracloruro de silicio	CH ₃ COBr	Bromuro de ac
ClF ₃	Trifluoruro de cloro	CaCl ₂	Cloruro de calcio	TiCl ₄	Tetracloruro de titanio	ZrBr ₂	Dibromuro de i
BrF ₃	Trifluoruro de bromo	POCl ₃	Cloruro de fosforilo	ZrCl ₃	Tricloruro de circonio	AlBr ₃	Tribomuro de s
BrF ₅	Pentafluoruro de bromo	SOCl ₂	Cloruro de tionilo	ZrCl ₄	Tetracloruro de circonio	BBr ₃	Tribomuro de t
IF ₅	Pentafluoruro de yodo	SO ₂ Cl ₂	Cloruro de sulfurilo	AlCl ₃	Tricloruro de aluminio anhidro		
OF ₂	Difluoruro de oxígeno	TiCl ₂	Dicloruro de titanio	SbCl ₅	Pentacloruro de antimonio		
O ₂ F ₂	Difluoruro de dióxígeno	PCl ₃	Tricloruro de fósforo				
BiF ₅	Pentafluoruro de bismuto	PCl ₅	Pentacloruro de fósforo				
XeF ₆	Hexafluoruro de xenon	BCl ₃	Tricloruro de boro				
HCOF	Fluoruro de fornilo	SnCl ₄	Tetracloruro de estaño				

Reaciones típicas



Singularidades

- HCOF - Libera además de HF, CO (monóxido de carbono muy tóxico).
- XeF₆ - Es hidrolizado en trióxido de xenon (XeO₃), compuesto muy inestable y explosivo. Su explosividad se acentúa en concentraciones de humedad superiores al 20%.
- SOCl₂- Libera además de HCl, SO₂ (anhídrido sulfuroso), cuando reacciona con poca cantidad de agua con respecto a la de SOCl₂.

- $ZrCl_3$ y $TiCl_2$ - Liberan además de HCl, H_2 (Hidrógeno).

Hidruros

Se incluyen en este grupo a los hidruros simples que son combinaciones binarias del hidrógeno con algún elemento, y los hidruros complejos.

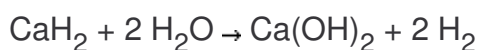
La mayoría de los hidruros encierran peligrosidad pero no todos ellos son reactivos con el agua, siendo incluso su reactividad con ésta muy dispar.

Las reacciones con el agua son exotérmicas liberando hidrógeno capaz de inflamarse.

Principales hidruros que producen reacciones peligrosas con el agua:

Hidruros simples		Hidruros complejos	
LiH	Hidruro de litio	NaBH ₄	Boro hidruro de Sodio
NaH	Hidruro de sodio	Al(BH ₄) ₃	Boro hidruro de Aluminio
BeH ₂	Hidruro de berilio	Be(BH ₄) ₂	Boro hidruro de Berilio
MgH ₂	Hidruro de magnesio	U(BH ₄) ₃	Boro hidruro de Uranio III
CaH ₂	Hidruro de calcio	LiAlH ₄ (C ₂ H ₅) ₂ O	Dietileterato de hidruro de Aluminio y Litio
SrH ₂	Hidruro de estroncio		
BaH ₂	Hidruro de bario	LiAlH ₄	Hidruro de Aluminio y Litio
B ₂ H ₆	Hidruro de Boro	NaAlH ₄	Hidruro de Aluminio y Sodio
AlH ₃	Hidruro de aluminio		
Si ₂ H ₆	Hidruro de silicio		
Th ₄ H ₁₅	Hidruro de torio		

Reacciones típicas



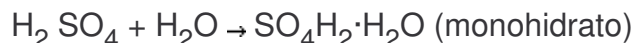
Singularidades;

- Los hidruros de álcalis dan reacciones más violentas que las de los propios metales con agua.
- El Hidruro de magnesio comercial del 97% preparado por síntesis directa es estable y reacciona lentamente con agua. El preparado por reducción de compuestos de magnesio por hidruro de Aluminio y Litio (LiAlH₄) es inestable y muy reactivo. Es descompuesto violentamente por el agua y puede inflamarse.
- En general los hidruros de los metales alcalinos y alcalinotérreos al reaccionar con poca cantidad de agua en relación con la cantidad de hidruro, se incrementa la posibilidad de inflamación del hidrógeno liberado por el calor de la reacción.
- El Hidruro de Berilio es violentamente descompuesto por el agua incluso a -196 °C.

Ácido sulfúrico

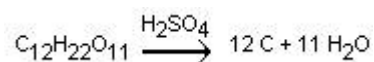
Esta sustancia reacciona exotérmicamente y de forma muy violenta al adicionarle agua, provocando proyecciones corrosivas.

Reacción típica



Singularidad

- La afinidad del SO_4H_2 por el agua es tan elevada que no sólo la elimina de los materiales que la contienen, si no que con frecuencia elimina también el hidrógeno y el oxígeno de los compuestos, y especialmente si contienen estos elementos en igual proporción a la que están en el agua. Por ejemplo el papel y la madera constituidos en su mayor parte por celulosa ($\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$)_x y el azúcar-sacarosa ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$) se carbonizan.



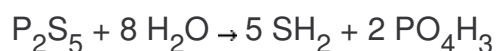
Sulfuros, carburos, fosfuros y nitruros

Algunas de estas sustancias se hidrolizan exotérmicamente con agua liberando productos inflamables y en algunas casos tóxicos.

SULFUROS

- P_2S_5 Pentasulfuro de fósforo

Reacción típica



Singularidad

- El pentasulfuro de fósforo puede inflamarse por el simple contacto con el aire húmedo.

CARBUROS

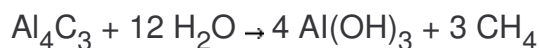
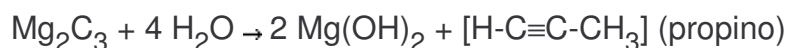
Los carburos son compuestos binarios que contienen carbono aniónico. Algunos de ellos son reactivos con el agua.

El carbón se presenta en varios grupos $\text{C}_2^{-2}\text{C}^{-4}$ y C_3^{-4}

- Be_2C Carburo de berilio
- Mg_2C_3 Carburo de magnesio
- CaC_2 Carburo cálcico

- Al_4C_3 Carburo de aluminio

Reacciones típicas



Singularidades

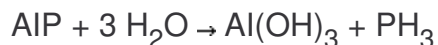
- Cada una de estas reacciones es suficientemente exotérmica para provocar la ignición de los gases desprendidos.

FOSFUROS

Los fosfuros son compuestos binarios que contienen el anión Fósforo P^{-3}

Los más frecuentes son el fosfuro de aluminio y de calcio, que son utilizados como fumigantes de granos.

Reacción típica



Singularidad

La fosfamina liberada - PH_3 -es además de altamente inflamable, entrando espontáneamente en combustión por el calor de la reacción, muy tóxica.

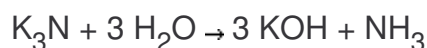
NITRUROS

Los nitruros son compuestos binarios que contienen el anión Nitrógeno N^{-3} , liberando al reaccionar con agua, amoníaco y en algunos casos hidrógeno. Las reacciones son en general explosivas.

- K_3N Nitruro de potasio
- Mg_3N_2 Nitruro de magnesio
- Cu_3N_2 Nitruro de cobre
- BN Nitruro de boro
- SbN Nitruro de antimonio

- BiN Nitruro de bismuto
- CeN Nitruro de cerio
- Ti₃N Nitruro de talio
- N₃S₂O₆K Nitruro polisulfato de potasio

Reacciones típicas



Singularidades

- El Nitruro de cerio se pone incandescente con la adición de gotas de agua o agua pulverizada.
- Varios nitruros han sido encontrados en la combustión inicial de ciertos metales como el Magnesio, Litio, Titanio, que son capaces de arder en atmósfera de Nitrógeno, según la reacción siguiente:

$$\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2 \text{NH}_3$$

Derivados alquílicos de metales y metaloides

Los derivados alquílicos de los metales alcalinos reaccionan exotérmicamente con agua de forma violenta. La reacción de hidrólisis puede estar acompañada de inflamación de la masa orgánica y de proyecciones por formación brusca de vapor de agua.

Ciertos derivados alquílicos de algunos elementos de los grupos II, III y IV de la tabla periódica (Be, Mg, Zn, Cd, Ga, Si, Sn), reaccionan asimismo también violentamente con el agua.

- C₂H₅Na Etil sodio
- C₁₄H₉Na Sodio antraceno y sodio fenantreno
- C₁₀H₇Na Sodio naftaleno
- (C₃H₇)₂Be Diisopropil berilio
- (CH₃)₂Mg Dimetil magnesio
- (C₂H₅)₂Mg Dietil magnesio
- (CH₃)₂Zn Dimetil cinc
- (CH₃)₂Cd Dimetil cadmio

- $(\text{CH}_3)_4\text{Sn}$ Tetrametil estaño
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Ga}$ Trietil galio
- CH_3SiCl_3 Triclorometil silicio
- $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ Diclorodimetil silicio
- $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ Monoclorotrimetil silicio
- $\text{C}_2\text{H}_5\text{SiCl}_3$ Tricloroetil silicio
- $\text{C}_2\text{H}_3\text{SiCl}_3$ Triclorovinil silicio

Alquilaluminios y derivados

Los alquilaluminios y sus derivados producen reacciones exotérmicas muy violentas con el agua.

- $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$ Trimetil aluminio
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$ Trietil aluminio
- $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{Al}$ Triisopropil aluminio
- $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$ Triisobutil aluminio
- $(\text{CH}_3)_4\text{Al}_2\text{H}_2$ Hidruro de tetrametil dialuminio
- $(\text{CH}_3)_5\text{Al}_2\text{H}$ Hidruro de pentametil dialuminio
- $(\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{H}_3$ Hidruro de trimetil dialuminio
- $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{AlH}$ Hidruro de dipropil aluminio
- $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$ Hidruro de diisobutil aluminio
- $(\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ Tricloro trimetil dialuminio
- $(\text{C}_2\text{H}_5)\text{AlCl}_2$ Dicloroetil aluminio
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$ Monocloro dietil aluminio
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$ Tricloro trietil dialuminio
- $(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{AlCl}$ Monocloro diisobutil aluminio

- $(\text{CH}_3)_3\text{Al}_2\text{Br}_3$ Tribromo trimetil dialuminio
- $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlBr}$ Monobromo-dietil aluminio
- $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{Al}_2\text{Br}_3$ Etilato de Tribomodialuminio

Derivados nitrados de metales alcalinos

Son sustancias explosivas con una pequeña cantidad de agua.

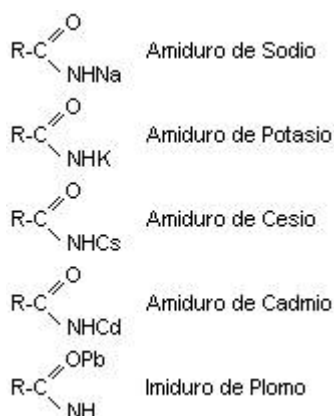
- $\text{KCH}_2\text{-NO}_2$ Nitrometano potasio
- $\text{NaCH}_2\text{-NO}_2$ Nitrometano sodio

Aminas

- $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ - Trimonisililamina. Es violentamente descompuesta por el agua en Silicio (Si), Amoníaco (NH_3) e Hidrógeno (H_2).
- $(\text{ClCH}_2)_2\text{NH}$ - Diclorometil amina. Puede reaccionar violentamente con el agua sometida a calentamiento externo.

Amiduros e imiduros

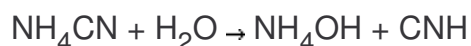
Determinados amiduros e imiduros reaccionan violentamente con el agua, pudiendo producirse la combustión espontánea de la materia orgánica.



Cianuros

Todos los cianuros en medio ácido liberan gas cianhídrico, sustancia inflamable y muy tóxica. Dado el carácter anfótero del agua, puede igualmente favorecer la formación del ácido cianhídrico.

Reacción típica



Bibliografía

(1) I.N.R.S.

Les réactions chimiques dangereuses

(Collection 75 notes)

(2) MEYER, E.

Chemistry of Hazardous Materials

Prentice - Hall, Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, 1977.

Advertencia

© INSHT