

**COMPUESTOS ORGANICOS QUE FORMAN PERÓXIDOS POTENCIALMENTE EXPLOSIVOS**

Algunos compuestos orgánicos e inorgánicos son capaces de reaccionar con oxígeno atmosférico para formar peróxidos potencialmente explosivos. La luz y el calor aceleran esta formación. Las sustancias que han sufrido la peroxidación son sensibles al golpe mecánico o térmico y pueden reaccionar violentamente (explosión). Al final de la página se encuentra un listado con las sustancias químicas más propensas a formar peróxidos.

**¿QUÉ ES UN PERÓXIDO ORGÁNICO?**

Un peróxido orgánico es un compuesto a base de carbón, que contiene una unión oxígeno-oxígeno (O-O) característica. Los principales tipos de peróxidos orgánicos son los hidroperóxidos (R-O-O-H) y los dialquilperóxidos (R-O-O-R1) donde R y R1 son mitades "alquilos". Existen otros tipos de peróxidos como ser: poliperóxidos, peroxiesteres, peroxiacidos y peróxidos cíclicos.

El golpe, la agitación, la fricción o el calentamiento de un peróxido orgánico puede causar una explosión.

**PROCESO DE PEROXIDACIÓN**

A pesar de que los eteres son los compuestos más importantes que forman peróxidos, las mitades "alquilos" incluyen (en orden decreciente de riesgo de peroxidación):

alquenos (con hidrógeno alílico), cloroalquenos, fluoroalquenos, haluros de vinilo, dienos, esterres, acrilatos, metacrilatos, alcoholes secundarios, acetonas con hidrógeno a , amidas, urea. Obviamente la lista es mucho más extensa, y no todos los productos que forman peróxidos entran en ella, y esto debe tenerse en cuenta cuando se realiza un control sobre productos peroxidables.

La acumulación de peróxido es un balance entre la formación de peróxido y productos de degradación. Los peróxidos son menos volátiles que el compuesto del que se forman, por lo que se concentran a medida que el producto se evapora. La peroxidación se acelera cuando se expone el producto al calor, luz, oxígeno y el aire. El almacenamiento de productos químicos en recipientes transparentes, abiertos o parcialmente llenos a una temperatura elevada puede promover la peroxidación.

El efecto de la luz y el calor es, en algunos casos, impredecible pero el efecto del oxígeno siempre provocará el incremento en la formación de peróxidos.

La contaminación intencional u accidental de alcoholes peroxidables con acetonas puede tornar al alcohol fotosensible y exacerbar el efecto de la luz.

**CONCENTRACIONES PELIGROSAS DE PERÓXIDOS**

Numerosas fuentes de información proponen que la mínima concentración peligrosa de peróxidos, está en el rango de 0.005 a 1.0 % (50 a 10.000 ppm) expresado como peróxido de hidrógeno.(2,3,4)

Es recomendable adoptar una concentración mínima de 100 ppm de peróxido como punto de control. Este valor se determina a partir del límite de detección del método de ioduro que es el más utilizado para identificar la presencia de peróxidos.

Desde el punto de vista teórico, cualquier compuesto con menos del 1% de peróxido es prácticamente imposible que explote.

Un caso de importancia es el almacenamiento de compuesto peroxidables en recipientes con tapa a rosca. Una vez vertido el compuesto en el recipiente puede que parte del mismo quede en la rosca. Una vez que el producto se evapora queda peróxido sobre la rosca que puede iniciar las explosiones cuando se intente abrir el recipiente (1).

## INHIBIDORES

Existen muchos métodos utilizados para estabilizar o inhibir productos peroxidables y por lo tanto reducir la oxidación.

Los inhibidores se van consumiendo a medida que los peróxidos se forman y estos son degradados por el inhibidor.

Cuando el inhibidor se consume totalmente el compuesto puede peroxidarse como si no existiera el inhibidor. Esto puede provocar una rápida acumulación de peróxidos en un compuesto que estaba "inhibido" con el consiguiente riesgo de explosión.

### A) PRECAUCIONES DE MANIPULACION Y ALMACENAMIENTO

Coloque en el contenedor una etiqueta que indica la fecha de recibo, fecha de apertura y fecha de la prueba sobre peróxidos, apenas reciba el producto.

Guarde todos los compuestos peroxidables protegidos de la luz y el calor.

Elimine los productos peroxidables al cumplirse un año desde la fecha de compra o 6 meses desde la apertura del contenedor.

Realice pruebas para detectar peróxidos antes de destilar o evaporar los productos.

Trate el producto que contiene peróxidos para removerlos.

**NO ABRA EL RECIPIENTE** si existen cristales fácilmente visibles sobre la tapa o en los bordes; tampoco si el recipiente se abrió sin ser evaluado, o tiene más de dos años.

### B) PRUEBAS A REALIZAR SOBRE EL PRODUCTO

No hay un procedimiento de prueba conveniente para la determinación de peróxidos en sustancias como metales alcalinos, alcóxidos de metales alcalinos, amidas y organometálicos. Los siguientes procedimientos de prueba pueden usarse en la mayoría de los productos orgánicos.

#### Prueba del Ferrotiocianuro de Sodio

Una gota del producto a ser evaluado se mezcla con una gota del reactivo de ferrotiocianuro de sodio; el color rosa o rojo indica la presencia de peróxidos.

Al momento de hacer la prueba, preparar el reactivo de ferrotiocianuro de sodio de la siguiente forma: disolver 9 g de  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  en 50 ml de ácido clorhídrico al 18%; agregar 0.5-1.0 g de cinc granulado, seguido por 5 g de tiocianuro de sodio; cuando el color rojo desaparece, agregar 12 g más de tiocianuro de sodio y decantar el líquido en una botella de vidrio limpia con tapón hermético.

### Prueba del Ioduro

Agregar 0.5-1.0 ml del producto a ser evaluado a un volumen igual de ácido acético glacial al que se le ha agregado 0.1 g de ioduro de sodio o cristales de ioduro de potasio. El color amarillo indica una concentración baja de peróxido en la muestra; el color castaño indica una concentración alta. Se debe hacer una determinación "blanco".

Preparar la mezcla ácida ioduro / acético en el momento de hacer la prueba, porque la oxidación aérea, lentamente, torna al "blanco" en un color marrón.

### C) TRATAMIENTO

Si se detectan peróxidos el producto debe tratarse antes de ser usado.

Luego del tratamiento, utilizar cualquiera de los procedimientos de detección mencionados en el punto B para verificar que los peróxidos han sido removidos.

#### Método 1 - Sal Férrica:

Las impurezas del peróxido, en productos solubles en agua, son fácilmente removidos mezclando y agitando con una solución concentrada de una sal férrica agitando suavemente.

Una solución de sal férrica puede prepararse de dos formas:

- a. Mezclando 60 g de sulfato férrico + 6 ml de ácido sulfúrico concentrado + 110 ml de agua.
- b. Mezclando 100 g de sulfato férrico + 42 ml de ácido clorhídrico concentrado + 85 ml de agua.

#### Método 2 - Alúmina Activada:

Los peróxidos pueden ser removidos pasando el producto a través de una columna corta de alúmina activada. Este método es eficaz para los productos insolubles en agua y solubles en agua (excepto los alcoholes de peso molecular bajo). Debido a que este método no destruye peróxidos, el alúmina debe lavarse con una solución ácida diluída de ioduro de potasio o de sulfato férrico, y luego repetir el tratamiento para quitar peróxidos de la alúmina.

### D) PRODUCTOS QUIMICOS QUE PUEDEN FORMAR PERÓXIDOS

Alto riesgo de formación de peróxido por exposición al aire

- Eter isopropílico
- 1,1-Dicloroetileno
- Tetrafluoroetileno
- Cloropreno
- Divinilacetileno

D.2: Riesgo de peróxido en concentración - No destilar o evaporar sin antes realizar una prueba para detectar la presencia de peróxidos.

- Acetal
- Dioxano
- Butadieno
- 2-Propanol
- Cumeno
- Metilisobutilcetona
- Ciclohexeno
- 2-Hexanol
- Furano
- Eter
- Ciclopenteno
- 4-Heptanol
- Tetrahidrofurano
- Diciclopentadieno
- Acetaldehído
- 1-Feniletanol

D.3: Riesgo de polimerización rápida (comenzado por peróxidos internamente formados)

- Estireno
- Tetrafluoroetileno
- Butadieno
- Vinilpiridina
- Acetato de vinilo
- Vinilacetileno
- Cloropreno

\*Además de los productos que figuran en este listado, existen otros que pueden formar peróxidos. Para más información, consulte Hoja de Datos de Seguridad de los productos que esté utilizando.

IMPORTANTE: Estos procedimientos de detección y tratamiento deben ser realizados bajo la supervisión de un especialista. El manipuleo de los reactivos debe hacerse respetando las medidas de seguridad.

#### E) ALMACENAMIENTO SEGURO DE COMPUESTOS QUE FORMAN PEROXIDOS (2,3)

Descripción	Período
Productos que no han sido utilizados (el recipiente nunca fue abierto)	18 meses
Recipientes Abiertos	
Productos en la lista D.1	3 meses
Productos en la lista D.2	12 meses
Productos en la lista D.3	
No inhibidos	24 meses
Inhibidos	12 meses

## Referencias:

- 1 Bretherick, L. In Improving Safety in the Chemical Laboratory, 1991
- 2 Jackson, H.L.;McCormack,W.B.;Rondestvedt,C.S.; J.Chem.Educ., 1979
- 3 Recognition and Handling of Peroxidizable Compounds, NSC, 1987
- 4 Sharpless, T.W. J.Chem.Educ., 1984