ALBA SANTAMARÍA HERRERA TESIS DOCTORAL AÑO 2024

# Productos pulverulentos y la formación de atmósferas explosivas



UNIVERSIDAD DE BURGOS Departamento de Química Área de Química Física

FRANCISCO JAVIER HOYUELOS ÁLVARO, Doctor del Área de Química Física del Departamento de Química de la Universidad de Burgos.

### INFORMA:

Que la presente memoria titulada "Productos pulverulentos y la formación de atmósferas explosivas" ha sido realizada en el Departamento de Química de la Universidad de Burgos, bajo su dirección, por la graduada Alba Santamaría Herrera y autoriza su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

Burgos, 2 de octubre de 2023

Fdo.:

A mi familia, que siempre me acompaña y apoya en cada nueva aventura. En especial a mi tata, que me anima en el día a día y confía en mí incluso más que yo misma.

## Agradecimientos:

A la Junta de Castilla y León que, al amparo de la Orden de la convocatoria del 21 de marzo de 2019 de la Consejería de Empleo, por la que se convocan para el año 2019, subvenciones públicas para la realización de proyectos de investigación en Prevención de Riesgos Laborales por las Universidades Públicas de Castilla y León, financió los dos primeros años de investigación (2020-2021) que han dado como resultado esta tesis doctoral.

A la empresa Atmósferas Explosivas (INTEDAS) por su asesoramiento continuo, su colaboración en el contacto con empresas y la recogida de muestras que han posibilitado la realización de este trabajo.

## Índice

1.	Introducción	. 23
	1.1 Estado de la cuestión	25
	1.2 Combustión y explosión	28
	1.2.1 El proceso de combustión	28
	1.2.2 Tipos de combustión	29
	1.2.3 Tipos de combustibles	30
	1.2.4 El mecanismo de combustión	31
	1.2.5 De la combustión a la explosión	33
	1.2.6 El mecanismo de explosión con muestras de polvo	35
	1.2.7 Tipos de explosiones	36
	1.3 Revisión histórica de explosiones por polvo	37
2. (	Objetivos	. 43
3. /	Atmósferas explosivas	. 45
	3.1 Clasificación por zonas	47
	3.2 Extensión de las zonas ATEX	49
4. ]	Parámetros determinantes de la explosividad	. 51
	4.1 Características del polvo combustible	51
	4.1.1 El tamaño de partícula	51
	4.1.2 La humedad del material	52
	4.1.3 La forma de las partículas	52
	4.2 Condiciones externas que rodean a la reacción	53
	4.2.1 Las condiciones ambientales	53
	4.2.2 La fuente de ignición	53
	4.2.3 La presencia de inertizantes o inhibidores	54
	4.2.4 La turbulencia	55
	4.3 Parámetros que determinan la sensibilidad a la ignición	56
	4.3.1 La Temperatura Mínima de Ignición	56
	4.3.2 El Límite Inferior de Explosividad o la Concentración Mínima Explosiva de la mezcla	56
	4.3.3 La Energía Mínima de Ignición	57
	4.4 Parámetros que determinan la severidad de la explosión	58
	4.4.1 La Concentración Límite de Oxígeno	58
	4.4.2 La Presión Máxima de explosión	58
	4.4.3 El tiempo de retardo	58
	4.4.4 La constante característica o índice de deflagración	59

4.5 Parámetros relacionados con la susceptibilidad	térmica60
4.5.1 La termogravimetría	
4.5.2 La Calorimetría Diferencial de Bar	rido 60
4.5.3 El índice de Maciejasz	
4.5.4 La Temperatura de Emisión de Vo	látiles inflamables 61
4.5.5 La energía de activación	
5. Estudio de muestras recogidas en la industria	
Capítulo I: Polvo de madera	
I.1 Introducción	
I.1.1 Estructura y composición química o	de la madera 67
I.1.2 Las transformaciones y usos de la r	nadera 70
I.1.3 La madera en la industria de Castill	a y León 71
I.1.4 Los riesgos del polvo de madera	
I.2 Equipos empleados y pruebas realizadas	
I.2.1 Toma de muestras	
I.2.2 Pruebas de caracterización	
I.2.3 Pruebas de sensibilidad a la ignició	n
I.2.4 Pruebas de susceptibilidad térmica.	
I.2.5 Pruebas cualitativas de inflamabilio	lad 82
I.2.6 Pruebas adicionales	
I.3 Resultados obtenidos y discusión	
I.3.1 Procedimiento de trabajo	
I.3.2 Resultados de la caracterización de	las muestras 85
I.3.3 Resultados de las pruebas cualitativ	vas de inflamabilidad 86
I.3.4 Resultados de la determinación de Explosiva	Concentración Mínima 
I.3.5 Resultados de las pruebas de caract	erización estructural 96
I.3.6 Resultados de la determinación de l Ignición en capa y nube	as Temperaturas Mínimas de 110
I.3.7 Resultados de las pruebas adicional	es 113
Capítulo II: Productos agroalimentarios	
II.1 Introducción	
II.1.1 La industria agroalimentaria	
II.1.2 Los riesgos del polvo en la industr	ia agroalimentaria 122
II.2 Equipos empleados y pruebas realizadas	
II.2.1 Toma de muestras	
II.2.2 Pruebas de caracterización	
II.2.3 Pruebas de sensibilidad a la ignició	5n 127

II.2.4 Pruebas de susceptibilidad térmica 127
II.2.5 Pruebas cualitativas de inflamabilidad 128
II.2.6 Pruebas adicionales 128
II.3 Resultados obtenidos y discusión
II.3.1 Resultados de la caracterización de las muestras y de las pruebas cualitativas de inflamabilidad
II.3.2 Resultados de Concentración Mínima Explosiva
II.3.3 Resultados de las pruebas de caracterización estructural 131
II.3.4 Resultados de la determinación de las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y nube151
Capítulo III: Productos cosméticos
III.1 Introducción
III.1.1 La industria cosmética y la química155
III.1.2 La evolución de la cosmética a lo largo de la historia 155
III.1.3 La cosmética en España156
III.2 Equipos empleados y ensayos realizados
III.2.1 Pruebas de caracterización
III.2.2 Pruebas de sensibilidad a la ignición 157
III.2.3 Pruebas de susceptibilidad térmica 158
III.2.4 Pruebas cualitativas de inflamabilidad158
III.2.5 Pruebas adicionales
III.3 Resultados obtenidos y discusión159
III.3.1 Resultados de las pruebas de caracterización y explosividad 159
III.3.2 Resultados de Concentración Mínima Explosiva y Temperatura Mínima de Ignición en nube160
III.3.3 Resultados de las pruebas de caracterización estructural 161
Capítulo IV: Otros productos explosivos
IV.1 Introducción
IV.2 Equipos empleados y ensayos realizados168
IV.2.1 Pruebas de caracterización168
IV.2.2 Pruebas de sensibilidad a la ignición 168
IV.2.3 Pruebas de susceptibilidad térmica
IV.2.4 Pruebas cualitativas de inflamabilidad
IV.2.5 Pruebas adicionales
IV.3 Resultados obtenidos y discusión
IV.3.1 Resultados de caracterización, CME, Temperatura Mínima de Ignición en nube y explosividad169
IV.3.2 Resultados de las pruebas de caracterización estructural 170

Capítulo V: Estándares e inhibidores de explosión	175
V.1 Introducción	177
V.1.1 Los inhibidores de explosión	177
V.1.2 Materiales en polvo empleados como estándares	178
V.2 Equipos empleados y pruebas realizadas	179
V.2.1 Pruebas de caracterización	179
V.2.2 Pruebas de sensibilidad a la ignición	179
V.2.3 Pruebas de susceptibilidad térmica	179
V.2.4 Pruebas adicionales	179
V.3 Resultados obtenidos y discusión	180
V.3.1 Resultados de caracterización y de Concentración Mínima Explosiva	180
V.3.2 Resultados de empleo de inhibidores	181
V.3.3 Resultados de la determinación de las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y nube	e 183
V.3.4 Resultados de las pruebas de caracterización estructural	183
Capítulo VI: Mejoras implementadas en el equipo Hartmann	187
VI.1 Introducción	189
VI.2 Pruebas realizadas, resultados obtenidos y discusión	190
VI.2.1 Monitorización de la presión en el proceso de ignición de la maicena.	191
VI.2.2 Monitorización de la presión en el proceso de ignición de la antraquinona	192
VI.2.3 Monitorización de la presión en el proceso de ignición del licopodio	193
VI.2.4 Relación entre la presión más alta alcanzada y la concentración polvo para los estándares	193 de
6. Conclusiones	195
6.1 Polvo de madera	195
6.2 Productos agroalimentarios en polvo	198
6.3 Productos cosméticos en polvo	199
6.4 Otros productos explosivos	200
6.5 Estándares e inhibidores de explosión	201
6.6 Mejoras implementadas en el equipo Hartmann	203
6.7 Conclusiones generales	204
7. Referencias bibliográficas	207

## Índice de figuras

Figura 1. Triángulo del fuego
Figura 2. Proceso de combustión de la madera. (Bartlett et al., 2019) 32
Figura 3. Intervalo de explosividad. Imagen tomada de la tesis doctoral de Isabel Amez (2022)
Figura 4. Explosiones por polvo en el mundo entre 1785 y 2012. (Yuan et al., 2015) 37
Figura 5. Evolución del número de explosiones con el paso del tiempo a nivel mundial comparado con dos de los países con más accidentes, EEUU y China. (Yuan et al., 2015)
Figura 6. Explosiones por polvo en la industria. (Yuan et al., 2015)
Figura 7. Fotografía de las instalaciones de Port Wentworth (Georgia, EEUU) tras la explosión. (Cloney y Snoeys, 2019)
Figura 8. Fotografía del incendio producido tras la explosión en Lakeland Mills. (McKinnon, 2015)
Figura 9. Fotografía de la destrucción provocada por la explosión en la fábrica de suelos laminados de Bosley (UK). (Amyotte, 2014)
Figura 10. Fotografía de la fábrica de Harinas Porta tras la explosión. (Synthesis Fire Expert, 2005)
Figura 11. Fotografía de las labores de rescate de la persona herida en el interior de la fábrica. (Díaz, 2016)
Figura 12. Aviso de zona de la atmósfera explosiva ATEX 45
Figura 13. Plano de un aserradero con identificación de las distintas zonas de peligro ATEX, elaborado por la empresa Atmósferas Explosivas (www.atmosferasexplosivas.es) en base a un emplazamiento real
Figura 14. Energía mínima de ignición de diferentes materiales. (Jespen, 2016) 57
Figura 15. Fotografía tomada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de una muestra de pino Soria (x200 ampliaciones)
Figura 16. Fotografías tomadas por MEB. A - Muestra de pino insigne (x200 ampliaciones). B - Muestra de MDF (x200 ampliaciones)
Figura 17. Esquema de la degradación física de la madera. (Bartlett et al., 2019) 69
Figura 18. Fotografía de una sierra de corte múltiple
Figura 19. Relación de empresas dedicadas a la industria de la madera por Comunidad Autónoma. (Instituto Nacional de Estadística, 2022)

Figura 20. Relación en porcentaje (%) de la superficie forestal por Comunidad Autónoma. Las comunidades que no aparecen especificadas se encuentran en porcentajes inferiores al 3 %. (Junta de Castilla y León, 2017)
Figura 21. Fotografía de los tamices empleados en la determinación granulométrica 76
Figura 22. Perfil granulométrico de una muestra de polvo de madera con un tamaño medio de 70 µm
Figura 23. Fotografía del equipo analizador de humedad empleado para medir la humedad de las muestras
Figura 24. Fotografías de los equipos. A – Emitech 500 para depositar oro sobre las muestras. B – Portamuestras con oro depositado
Figura 25. Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6460LV 78
Figura 26. Fotografía del equipo MIT3 para la determinación de la TMI nube79
Figura 27. Fotografía del equipo LIT-3 para la determinación de la TMI capa 80
Figura 28. Fotografías del equipo TGA Q50 de TA Instruments para termogravimetrías.
Figura 29. Fotografía del equipo DSC Q200 de TA Instruments para calorimetrías 82
Figura 30. A –Fotografía del equipo de explosión, basado en una modificación del tubo Hartmann con una resistencia eléctrica como fuente de ignición. B – Detalle de arco eléctrico como fuente
Figura 31. Comparativa de la explosividad en función de la humedad para muestras del Grupo 1 y del Grupo 2. Zona de Explosión (rojo), Zona de Ignición (naranja) y Zona de No Explosión (verde)
Figura 32. Fotografía de muestra de polvo de madera del Grupo 1
Figura 33. Fotografía de polvo de madera recogido por aspiración, Grupo 2 90
Figura 34. Fotografías tomadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de dos muestras distintas, ambas con tamaño de partícula entre 125-250 µm. A – Muestra de roble y pino del Grupo 1 (x300 aumentos). B – Muestra de pino insigne del Grupo 2 (x200 aumentos)
Figura 35. Fotografías tomadas por MEB de una muestra de roble y pino con tamaño de partícula entre 125-250 $\mu$ m. A – Muestra antes de la explosión (x1000 aumentos). B – Misma muestra tras la explosión (x300 aumentos)
Figura 36. Relación granulometría-explosividad de las muestras del Grupo 1. Zona de Explosión (rojo), Zona de Ignición (naranja), Zona de Margen de Seguridad (puntos rojos) y Zona de No Explosión (verde). (Santamaría-Herrera et al., 2023)
Figura 37. Relación granulometría-explosividad de las muestras del Grupo 2. Zona de Explosión (rojo), Zona de Ignición (naranja), Zona de Margen de Seguridad (puntos rojos) y Zona de No Explosión (verde). (Santamaría-Herrera et al., 2023)

Figura 38. Fotografías tomadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). A - Muestra de pino Soria original sin tamizar (x200 aumentos). B – Muestra de pino insigne original sin tamizar (x50 aumentos)
Figura 39. Fotografía tomada por MEB de una muestra de pino Soria original sin tamizar. A – Vista frontal de los canales (x200 aumentos). B – Vista ampliada con medidas de los canales (x500 aumentos)
Figura 40. Fotografías tomadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de una muestra de pino insigne. A – Porción de la muestra con tamaño de partícula menor de 125 $\mu$ m (x30 aumentos). B – Misma muestra, porción mayor de 250 $\mu$ m (x30 aumentos). 97
Figura 41. Fotografía tomada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de una muestra de roble francés en la porción inferior a 125 $\mu$ m (x100 aumentos)
Figura 42. Fotografía tomada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de una muestra de MDF sin tamizar donde se observa su estructura fibrilar (x100 aumentos). 98
Figura 43. Análisis TGA de una muestra de MDF en atmósfera de oxígeno 99
Figura 44. Análisis TGA de una muestra de MDF en atmósfera de nitrógeno 99
Figura 45. Análisis TGA en atmósfera de oxígeno de una muestra de roble francés 100
Figura 46. Análisis TGA en atmósfera de nitrógeno de una muestra de roble francés. 100
Figura 47. Análisis TGA en atmósfera de oxígeno de una muestra de pino insigne 101
Figura 48. Análisis TGA en atmósfera de nitrógeno de una muestra de pino insigne. 101
Figura 49. Análisis TGA en atmósfera de oxígeno de una muestra de pino Soria 102
Figura 50. Análisis TGA en atmósfera de nitrógeno de una muestra de pino Soria 102
Figura 51. Análisis TGA en atmósfera de oxígeno para la mezcla de roble y pino 103
Figura 52. Análisis TGA en atmósfera de nitrógeno para la mezcla de roble y pino 103
Figura 53. Análisis DSC de la muestra de MDF 105
Figura 54. Análisis DSC de una muestra de roble francés
Figura 55. Análisis DSC de la muestra de pino insigne 106
Figura 56. Análisis DSC de una muestra de pino Soria
Figura 57. Análisis DSC de la mezcla de roble y pino 107
Figura 58. Comparativa de espectros de FT-IR obtenidos para las distintas especies: MDF (en color amarillo), pino insigne (en azul), pino Soria (en gris), roble francés (en rojo) y mezcla de roble y pino (en verde); con ampliación a la región entre 1800 y 1200 cm <sup>-1</sup> que se considera la huella de cada compuesto y es donde se aprecian las mayores diferencias.
Figura 59. Espectro de FT-IR para una muestra de pino insigne e identificación de sus picos de vibración característicos

Figura 60.Comparativa entre los espectros FT-IR de una muestra de madera blanda, pino insigne (en color azul), y las que contienen maderas duras, como el roble francés (en color rojo) y la mezcla de roble y pino (en color verde)
Figura 61. Comparativa entre el espectro FT-IR de la muestra de pino insigne (en color azul) y del MDF (en color amarillo), en el que se observan las vibraciones características de las resinas propias de la composición del MDF
Figura 62. Relación de las distintas porciones (µm) de las muestras con su TMI nube (°C). MDF (en color amarillo), pino insigne (en azul), pino Soria (en gris), roble francés (en rojo) y mezcla de roble y pino (en verde)
Figura 63. Fotografías de la cámara termográfica. A – Medición de la temperatura alcanzada por la resistencia eléctrica. B – Medición de la temperatura de la llama generada en la combustión
Figura 64. Fotografías de los distintos momentos de la explosión: A – 40,3 ms, máxima dispersión previa a la ignición; B – 257 ms, ignición previa a la primera explosión; C – 284 ms, instante de máxima virulencia de la primera explosión; D – 766 ms, máxima dispersión previa a la segunda explosión; E – 791 ms, instante de máxima virulencia de la segunda explosión; F – 1051 ms, final del proceso
Figura 65. Distribución de hectáreas agrícolas por comunidades autónomas. (Instituto Nacional de Estadística, 2017)
Figura 66. Distribución de empresas dedicadas a la industria alimentaria en España en el año 2022. (Instituto Nacional de Estadística, 2022)
Figura 67. A – Consumo medio de productos alimenticios por persona en el año 2021 en cada comunidad autónoma. B – Gasto medio de productos alimenticios por persona en el año 2021 en cada comunidad autónoma. (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2021)
Figura 68. Esquema de las distintas capas que componen el grano de arroz. (Medina et al., 2020)
Figura 69. Análisis DSC. A – Muestra de polvo de cascarilla de arroz. B – Muestra de salvado de arroz
Figura 70. Análisis DSC. A – Muestra de maíz zootécnico. B –Muestra de zaranda de maíz
Figura 71. Análisis DSC de la muestra de bagazo de maíz
Figura 72. Análisis DSC. A – Muestra de salvado de trigo. B – Muestra de pan rallado. C – Muestra de Sémola D1
Figura 73. Análisis DSC de la muestra de cebada malteada en polvo 135
Figura 74. Análisis DSC. A – Muestra de harina comercial. B – Muestra de harina de filtro + levadura
Figura 75. Análisis DSC de la muestra de leche en polvo

Figura 76. Análisis DSC de la muestra de zanahoria en polvo	137
Figura 77. Análisis DSC de la muestra de espinacas en polvo	138
Figura 78. Análisis DSC. A $-$ Muestra de comida de peces sin aceite. B $-$ M comida de peces con aceite.	luestra de
Figura 79. Análisis DSC de la muestra de paja.	139
Figura 80. Espectro FT-IR de la muestra de arroz en polvo con identificaci principales picos.	ón de los 140
Figura 81. Espectros FT-IR de las muestras de arroz en polvo (línea negra) y s arroz (línea azul) para comparar los principales picos.	alvado de 141
Figura 82. Espectro FT-IR de la muestra de maíz en polvo	141
Figura 83. Espectros FT-IR de las muestras de maíz para comparar los principa En color gris se representa la muestra de zaranda de maíz, en amarillo la de ba azul, la muestra de maíz zootécnico.	les picos. gazo y en 142
Figura 84. Espectro FT-IR de la muestra de salvado de trigo	143
Figura 85. Espectros FT-IR de las muestras de trigo para comparar los principa En color azul se representa la muestra de sémola D1, la línea roja corresponde a de trigo y la gris a la muestra de pan rallado	les picos. al salvado 144
Figura 86. Espectro FT-IR de la muestra de cebada	144
Figura 87. Espectro FT-IR de las muestras de harina: harina comercial (col- harina mezclada con levadura (color naranja).	or gris) y 145
Figura 88. Espectro FT-IR de la muestra de leche en polvo.	146
Figura 89. Espectro FT-IR de la muestra de zanahoria en polvo.	147
Figura 90. Espectro FT-IR de la muestra de espinacas en polvo	148
Figura 91. Espectro FT-IR de las muestras de comida de peces: muestra sin aca azul oscura) y con aceite (línea amarilla).	eite (línea 149
Figura 92. Espectro FT-IR de la muestra de paja	150
Figura 93. Distribución del consumo de productos del sector cosmético en las categorías. (Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética, 2023)	s distintas 156
Figura 94. Fotografía del aparato IA-9100 de VWR medidor del punto de fusió	n 157
Figura 95. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 3	161
Figura 96. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 4	162
Figura 97. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 5	162
Figura 98. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 6	163
Figura 99. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 7	163
Figura 100. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 8	164

Figura 101. Espectros FT-IR de las muestras cosméticas. A – Muestra de tinte 3; B – Muestra de tinte 4; C– Muestra de tinte 5; D – Muestra de tinte 6; E – Muestra de tinte 7; F – Muestra de tinte 8
Figura 102. Fotografía del aspecto de la muestra de espuma de poliuretano gris 167
Figura 103. Análisis DSC. A – Muestra de espuma de poliuretano gris; B – Muestra de espuma de poliuretano amarilla
Figura 104. Análisis DSC de la muestra de lijado de barniz 172
Figura 105. Análisis DSC de la muestra de Texapon Z95P 172
Figura 106. Análisis DSC de la muestra de urea
Figura 107. Análisis DSC. A – Muestra de Nylon 12; B – Muestra de PA 2200 173
Figura 108. Espectros FT-IR. A – Muestra de espuma de poliuretano gris; B – Muestra de espuma de poliuretano amarilla; C– Muestra de espuma de tacas; D – Muestra de polvo de lijado de barniz; E – Muestra de Texapon Z95P; F – Muestra de urea volátil; G – Muestra de Nylon 12; H – Muestra de PA 2200
Figura 109. Relación entre la Concentración Mínima del estándar y la Concentración Máxima de inhibidor que producen explosión
Figura 110. Análisis DSC de la muestra de licopodio 184
Figura 111. Análisis DSC de la muestra de antraquinona184
Figura 112. Análisis DSC de la muestra de maicena
Figura 113. Espectros FT-IR obtenidos para los distintos estándares. A – Espectro del licopodio; B – Espectro de la antraquinona; C– Espectro de la maicena
Figura 114. Temporizadores instalados en el equipo que controla el tubo Hartmann para establecer la duración y el retardo de las distintas pruebas cualitativas de inflamabilidad. 
Figura 115. A – Montaje del transmisor de presión en el equipo Hartmann; B – Detalle del transmisor
Figura 116. Relación entre la variación de presión y la cantidad de maicena 191
Figura 117. Relación entre la variación de presión y la cantidad de antraquinona 192
Figura 118. Relación entre la variación de presión y la cantidad de licopodio 193
Figura 119. Evolución de la presión más alta de ignición con la concentración de los diferentes estándares, la maicena en color amarillo, la antraquinona en morado y el licopodio en rojo

## Índice de tablas

Tabla 1. Datos sobre explosiones en Alemania recogidos por Eckhoff (2003).    40
Tabla 2. Zonas según el nivel de peligrosidad de los lugares en los que existe probabilidadde que se forme una atmósfera explosiva. (De Gea, 2007)47
Tabla 3. Diferentes clases de explosión dependiendo del valor de K <sub>máx</sub> . (De Gea, 2007)
Tabla 4. Ejemplos de K <sub>máx</sub> en distintos polvos. (Jespen, 2016)59
Tabla 5. Parámetros para distintas muestras de polvo. (Jespen, 2016)
Tabla 6. Superficie forestal en hectáreas (ha) por provincias de Castilla y León. (Junta deCastilla y León, 2017)73
Tabla 7. Características de las distintas muestras de madera recogidas. 85
Tabla 8. Resultados de los Ensayos cualitativos de inflamabilidad realizados con el   Licopodio.   86
Tabla 9. Comparativa entre humedades y explosividad de las muestras sin tamizar de lasdistintas especies.88
Tabla 10. Determinación de la CME (g/m³) en las diferentes porciones tamizadas de cada      especie.    95
Tabla 11. Comparación de las temperaturas de descomposición en el análisis TGA de loscomponentes estructurales en cada muestra.104
Tabla 12. Comparación de las temperaturas de los procesos de descomposición en el análisis DSC de los componentes estructurales de la madera en las distintas especies.
Tabla 13. Temperaturas Mínimas de Ignición en capa (°C) obtenidas para cada una de las porciones de las distintas muestras estudiadas
Tabla 14. Temperaturas Mínimas de Ignición en nube (°C) obtenidas para cada una de lasporciones de las distintas muestras estudiadas.112
Tabla 15. Comparativa entre humedades y explosividad de las muestras sin tamizar de productos alimenticios.   129
Tabla 16. Determinación de la CME $(g/m^3)$ en las diferentes muestras alimenticias. 131
Tabla 17. Comparación de las temperaturas de descomposición obtenidas en el análisis por DSC de los componentes de los productos alimenticios. No se incluyen las muestras de leche y comida para peces por no contener dichos compuestos
Tabla 18. Picos obtenidos en el espectro FT-IR del arroz en polvo e identificación delenlace al que son debidos.140

Tabla 19. Picos obtenidos en el espectro FT-IR del maíz en polvo e identificación del tipode enlace al que son debidos
Tabla 20. Picos obtenidos en el espectro FT-IR del salvado de trigo e identificación delenlace al que son debidos.143
Tabla 21. Picos obtenidos en el espectro FT-IR de la cebada e identificación del tipo deenlace al que son debidos.145
Tabla 22. Picos obtenidos en el espectro FT-IR de la harina e identificación del tipo deenlace al que son debidos.146
Tabla 23. Picos característicos obtenidos en el espectro FT-IR de la leche en polvo eidentificación del tipo de enlace al que son debidos.147
Tabla 24. Picos característicos obtenidos en el espectro FT-IR de la zanahoria en polvo eidentificación del tipo de enlace al que son debidos.148
Tabla 25. Picos característicos obtenidos en el espectro FT-IR de la espinaca en polvo eidentificación del tipo de enlace al que son debidos.149
Tabla 26. Picos característicos obtenidos en el espectro FT-IR de la paja e identificacióndel tipo de enlace al que son debidos.150
Tabla 27. Resultados de las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y nube para lasmuestras de productos alimenticios.151
Tabla 28. Resultados de las pruebas cualitativas de inflamabilidad de las muestras deproductos cosméticos
Tabla 29. Resultados para la CME, la temperatura de fusión y la TMI nube de las muestrasde tintes.160
Tabla 30. Resultados obtenidos para las muestras en forma de polvo de diferente   procedencia.   169
Tabla 31. Resultados para la humedad, granulometría y CME de los tres estándares. 180
Tabla 32. Variación de la CME de los estándares al añadir bicarbonato sódico como inhibidor.      181
Tabla 33. Resultados de humedad, tamaño de partícula, TMI nube y capa para losestándares
Tabla 34. Valores de presión máxima y tiempos para alcanzar dicha presión según laconcentración de maicena

## Abreviaturas

Abreviatura	Significado
AENOR	Asociación Española de Normalización y Certificación
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATEX	Atmósfera Explosiva
	Attenuated Total Reflectance - Fourier Transform Infrared
ATR-FTIR	Spectroscopy (Espectroscopía Infrarroja de Reflectancia Total con
	transformada de Fourier)
°C	Grados centígrados
cm	Centímetros
CME	Concentración Mínima Explosiva (g/m <sup>3</sup> )
DSC	Differential Scanning Calorimetry (Calorimetría Diferencial de
	Barrido)
Ea	Energía de activación
EMI	Energía Mínima de Ignición
fps	Frames por segundo
g	Gramos
g/m <sup>3</sup>	Gramos por metro cúbico
ha	Hectáreas
IM	Índice de Maciejasz
INE	Instituto Nacional de Estadística
INSHT	Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (hasta 2018)
INSST	Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (desde 2018)
ISO	International Organization for Standardization (Organización
	Internacional para la Estandarización)
kJ	Kilojulios
K <sub>máx</sub> o K <sub>St</sub>	Constante característica o índice de deflagración
L	Litros
LIE	Límite Inferior de Explosividad
LSE	Límite Superior de Explosividad
mbar	Milibares
MDF	Medium Density Fiberboard (Tablero de densidad media)
MEB /SEM	Microscopía Electrónica de Barrido/ Scanning Electron Microscope
m <sup>3</sup>	Metro cúbico
mJ	Milijulios
mm	Milímetros
ms	Milisegundos
NTP	Nota Técnica de Prevención
$P_{m \acute{a} x}$	Presión máxima de explosión
Resist.	Resistencia
STANPA	Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética en España

Abreviatura	Significado
TEV	Temperatura de Emisión de Volátiles inflamables
TGA	Thermogravimetric Analysis
TMI	Temperatura Mínima de Ignición
UGT	Unión General de Trabajadores
UNE - EN	Una Norma Española – Norma Europea
% vol.	Porcentaje en volumen
μm	Micrómetros

## 1. Introducción

Este trabajo se centra en la investigación de las explosiones producidas por materiales en polvo de diversa procedencia. El fenómeno conocido como explosión de polvo tiene lugar cuando el material combustible se encuentra finamente dividido, la velocidad de combustión aumenta y puede producirse una combustión muy rápida si el material combustible se divide en partículas de un tamaño máximo de 0,1 mm y las partículas se dispersan en el aire formando una nube muy densa que se enciende. Si la nube está total o parcialmente confinada, el fuego puede producir una presión suficiente para que estallen las paredes de confinamiento. (Eckhoff y Li, 2021)

El polvo combustible es definido en la norma UNE-EN 60079-10-2 (AENOR, 2016) como partículas sólidas finamente divididas, de tamaño nominal de 500 µm o menos, que pueden formar una mezcla explosiva con aire en condiciones normales de presión atmosférica y temperaturas normales.

Esta definición puede variar según la fuente consultada, aunque se suele considerar como polvo a aquellas partículas sólidas capaces de atravesar un tamiz de 500  $\mu$ m, lo que se traduce en la práctica en considerar polvo a las partículas sólidas que terminan depositándose por el efecto de su peso, pero que pueden permanecer en suspensión durante algún tiempo. (García Torrent, 2003)

Siguiendo esta definición se pueden encontrar productos en forma de polvo en casi cualquier ámbito, desde el más cercano al que nos ocupa, la Química, en el que gran parte de los productos que se emplean de forma habitual en el laboratorio y que presentan un estado agregación sólido a temperatura ambiente, se encuentran finamente divididos, de forma que su uso resulta más sencillo y se optimiza su contacto con otros reactivos o disolventes facilitando su reacción. Pero no solo presentan este estado de partículas finas los productos químicos, sino que en las distintas industrias se generan sustancias con pequeño tamaño de grano, muchas veces de forma indeseada durante la realización de otras actividades dentro del proceso productivo (cortes, moliendas, etc.). Además, un incorrecto mantenimiento y limpieza de las instalaciones o infraestructuras tanto en laboratorios, industrias o incluso hogares puede dar lugar a la acumulación de partículas de polvo.

Existen cuatro principales grupos de materiales que pueden dar lugar a este tipo de explosiones, que son el carbón, los materiales orgánicos naturales (madera, azúcar, harinas, etc.), los materiales orgánicos sintéticos (plásticos, pigmentos orgánicos, pesticidas, productos farmacéuticos, etc.) y los compuestos metálicos (aluminio, magnesio, titanio, zinc, hierro, etc.). (Eckhoff y Li, 2021)

Tal y como se ha mencionado con anterioridad, en el ámbito de la Química el empleo de los diferentes reactivos en forma pulverulenta no es casual. La cinética química, que se encarga del estudio de las velocidades de reacción, es decir, la rapidez con la que los reactivos que intervienen en la misma van desapareciendo para dar lugar a los productos, determina una serie de características basadas en la experimentación que tienen una influencia capital en la celeridad de las reacciones. (Chang, 2001)

Uno de estos factores es la superficie de contacto existente entre las sustancias que participan en el proceso. Teniendo en cuenta la Teoría de colisiones, al aumentar el área de contacto entre los reactivos se incrementa el número de moléculas expuestas a colisiones, de manera que, cuanto mayor sea el nivel de división en los sólidos a reaccionar mayor será también la probabilidad de que se produzcan choques efectivos entre partículas, haciendo que la reacción se produzca a una velocidad mayor. (Levenspiel, 2010)

De este modo, se puede afirmar que cuando una sustancia cualquiera se presenta en forma de polvo con un tamaño de partícula reducido, la rapidez con la que se desempeñará en caso de que se reúnan las condiciones para que dicha sustancia reaccione con otras o produzca un determinado efecto, se verá incrementada respecto a la misma sustancia cuando se encuentre agregada en forma de granos de mayor tamaño.

Una de las reacciones químicas en las que interviene como factor decisivo la granulometría de los distintos productos es la combustión. La combustión es un proceso químico por medio del cual un combustible, que es una sustancia que al quemarse libera energía, se combina rápidamente con un oxidante o comburente liberando la energía almacenada en forma de calor y luz. (Petrucci, 2011)

La mayoría de los polvos que se utilizan en las industrias de transformación son combustibles, es decir, producirán una explosión si la concentración del polvo que está suspendido en el aire es suficiente para propagar la llama cuando se encienda por una fuente de ignición suficientemente energética. De forma sistemática es necesario identificar el peligro y las posibles consecuencias de las explosiones de nubes de polvo mediante la caracterización de los lugares en los que podrían generarse estas nubes combustibles, el conocimiento de las fuentes de ignición potenciales que podrían estar presentes en la zona, la optimización del diseño de los procesos e instalación para eliminar y/o minimizar las explosiones de polvo o mitigar sus consecuencias, protegiendo a las personas y el mantenimiento adecuado de las instalaciones para evitar fuentes de ignición y minimizar la liberación de polvo. (Ebadat, 2016)

En el estudio que nos ocupa, el polvo de distinta naturaleza y procedencia actuará como combustible, de manera que, si se dan las condiciones adecuadas, se producirá una reacción de combustión. En esta presentación se analizarán las condiciones necesarias para que se produzcan explosiones de nubes de polvo y para identificar, evaluar y eliminar o, al menos, controlar los riesgos de explosión de polvo en las instalaciones. Los lugares en los que existe el peligro potencial que supone la formación de una nube de polvo reciben la denominación de ATEX, acrónimo de atmósferas explosivas, cuya clasificación y características se explican más adelante, del mismo modo que en los siguientes subapartados de la introducción se desarrollan más detalladamente distintos aspectos del tema de estudio.

### 1.1 Estado de la cuestión

El poder combustible del polvo es un hecho ampliamente demostrado. Los estudios sobre muestras pulverulentas se centran en su mayor parte en comprobar el efecto de un único factor o parámetro, como Callé et al. (2005) que comprobaron la influencia del tamaño de partícula de muestras de haya y roble en la explosividad, confirmando que la violencia de la explosión disminuye con el aumento del tamaño de las partículas y, además, realizaron un modelo descriptivo del aumento de la presión durante la explosión.

La explosividad de algunos polvos procedentes de metales usados en procesos de producción de polvo también ha sido determinada. Gang et al. (2008) se centran en el polvo de magnesio utilizado ampliamente en China y determinan parámetros como la Energía Mínima de Ignición, la Temperatura Mínima de Ignición de nube y de capa para cuatro compuestos diferentes con distintos tamaños de partícula, obteniendo como conclusiones la gran variación en cuanto al riesgo de ignición con los diferentes diámetros y estableciendo que la Energía Mínima de Ignición de los polvos muy finos puede ser tan baja como la de algunas mezclas gaseosas.

Dufaud et al. (2009) también investigaron las explosiones producidas por mezclas vaporpolvo centrando su trabajo en los productos excipientes de la industria farmacéutica para los cuales determinaron la gravedad de la explosión y la sensibilidad a la ignición mediante la medición de la concentración mínima de explosión y la presión máxima, entre otros parámetros.

En otro estudio posterior (Di Benedetto et al., 2010) se desarrolla un modelo para cuantificar el efecto del tamaño del polvo en la peligrosidad de la explosión, en este caso se emplea polietileno. El modelo planteado tiene en cuenta los tiempos característicos de las distintas etapas del proceso de combustión y explosión del polvo: volatilización, transferencia de calor interna y externa y combustión de volátiles. Se establecen diferentes regímenes de explosión que dan lugar a distintas tendencias de la violencia de la explosión, es decir, del índice de deflagración. De este modo se obtienen los valores característicos en base al modelo cuantificando el tamaño de polvo límite para la moderación del riesgo del proceso.

Polka et al. (2012) estudiaron la variación de las Temperaturas Mínimas de Ignición (en adelante TMI) de nube y de capa de distinto espesor de polvo con diecisiete tipos distintos de polvo de la industria alimentaria, como lúpulo, cebada, sémola, copos de maíz, harina, malta, zanahoria seca, almidón de maíz, etc. Determinaron para cada muestra las temperaturas más bajas a las que se producía la ignición tanto para las muestras dispersadas en el aire como para el polvo depositado en forma de capa de 5 y 12,5 mm de grosor. Concluyeron que esta temperatura para la capa de 12,5 mm es en promedio inferior en 20-30 °C a la temperatura para la capa de 5 mm de polvo, alargándose el tiempo hasta la ignición, es decir, una capa de polvo más gruesa prolonga el tiempo necesario hasta que la ignición tiene lugar, aunque se produzca a una temperatura inferior.

En otros estudios (Huéscar Medina et al., 2013) se afirma la dificultad existente para caracterizar muestras en polvo de madera y se desarrolla un nuevo método para la determinación de las Concentraciones Mínimas Explosivas (en adelante CME), es decir, la concentración más pequeña de polvo en su mezcla con el aire que puede provocar una explosión, utilizando para ello un tubo Hartmann modificado. Además, también se evalúa la influencia del tamaño de partícula, obteniendo como resultado que los rangos de tamaño de partícula más finos dan lugar a valores más pequeños de CME, lo que indica que son más reactivos.

También se ha estudiado el efecto en la explosividad del tamaño y la forma de las partículas de polvo de madera procedente de tableros, además de investigar la descomposición térmica y las pérdidas de masa de los polvos mediante la realización de calorimetrías. Como conclusiones se extrajeron que la distribución del tamaño y la forma de las partículas eran parámetros clave que afectaban a la explosión, siendo las partículas de tamaños más pequeños y formas no esféricas las más explosivas ya que generaban valores de aumento de presión más elevados durante el proceso. (Lee et al., 2016)

Ante esta peligrosidad evidente del polvo, otros autores como Chen et al. (2017), se centran en investigar el efecto de la adición de polvo no combustible a las mezclas de polvo explosivo de aluminio, para ello emplean bicarbonato de sodio que actúa como inhibidor reduciendo la velocidad de propagación de la llama en dichas muestras.

Liu et al. (2019) estudiaron algunos parámetros de explosión, así como la cinética del proceso de combustión de la madera de tres especies de árboles, el ciprés llorón, el palo de rosa de Tailandia (especie característica de Asia) y el pino. Para ello tamizaron las muestras tomando aquellas porciones menores de 50 µm y, a continuación, determinaron la TMI de capa y nube, así como la CME para cada caso; también llevaron a cabo estudios gravimétricos y calcularon las energías de activación del proceso de combustión de cada muestra de madera. Tras el análisis de los valores experimentales obtenidos para los distintos parámetros fueron capaces de ordenar en función de su riesgo de explosividad las tres especies estudiadas, resultando ser la especie del palo rosa de Tailandia (*dalbergia cochinchinensis*) la de mayor peligrosidad.

Kukfisz y Piec (2021) también han dedicado su trabajo a caracterizar las explosiones con polvo, determinando la TMI en capa y nube, así como la CME o la Energía Mínima de Ignición (EMI), es decir, el valor más bajo de energía necesario para que la ignición comience. Para sus estudios han empleado muestras de polvos *Holi* de distintos colores, que se emplean habitualmente en celebraciones para llenar de color al lanzarlos sobre los participantes, y suelen estar compuestos de almidón de maíz y colorantes alimentarios.

En estudios posteriores también se han determinado características como el tamaño de partícula, la concentración y la humedad que influyen en la explosividad de muestras de té en polvo, concluyendo que el incremento de la humedad reduce la explosividad y las reacciones son más violentas cuanto más pequeño es el tamaño de partícula, registrando la reacción más peligrosa para un tamaño de partícula de 125 µm y una concentración de 2000 g/m<sup>3</sup>. (Semawi et al., 2022)

Berard et al. (2023) han analizado por termogravimetría, tanto en atmósfera de nitrógeno como de oxígeno, muestras alimentarias como harina de trigo, almidón de maíz, leche en polvo o cacao en polvo. La mayoría de los polvos muestran una disminución de peso en la termogravimetría entre 250 y 600 °C en atmósfera de aire y entre 300 y 450 °C en atmósfera de nitrógeno, en esos intervalos las muestras se descomponen y se liberan gases de pirólisis, mientras que a temperaturas más elevadas cabe esperar carbonización y una pequeña liberación de gases.

## 1.2 Combustión y explosión

### 1.2.1 El proceso de combustión

La combustión es un proceso físico-químico formado por un conjunto de reacciones de oxidación en el que un combustible, que puede ser un sólido, un líquido o un gas, se oxida en presencia de un comburente, generalmente el oxígeno atmosférico, dando como resultado un desprendimiento de energía en forma de luz y calor siguiendo la reacción:

```
Combustible + Comburente \rightarrow CO_2 + H_2O + energía. Ecuación 1
```

La combustión se diferencia de otros procesos de oxidación lenta por tratarse de un proceso rápido, en el que existe llama. Cuando este proceso es muy rápido pasa de ser una combustión a una explosión. Para que la combustión se produzca es necesario que se den tres factores:

- Presencia de un elemento combustible.
- Concentración suficiente de un comburente (normalmente  $O_2$ ) en el medio.
- Fuente de energía o foco de ignición.

Estos factores componen lo que se denomina como el *triángulo del fuego*, que se observa en la Figura 1, ya que los tres son igualmente importantes y necesarios para que la combustión tenga lugar.



Figura 1. Triángulo del fuego.

Cuando se analizan las explosiones relacionadas con polvo aparecen con frecuencia más vértices que convierten el tradicional triángulo en un tetraedro, en el que se incluye también como factor esencial la existencia de una concentración adecuada del polvo en su mezcla con el aire, e incluso se llega a establecer un pentágono (Amyotte, 2014), en el que el estado de confinamiento de la mezcla, es decir, que la nube de polvo se produzca en lugar cerrado resulta un elemento clave. En resumen, el riesgo de explosión surge cuando un combustible en la concentración adecuada, un comburente y una fuente de ignición se reúnen en un espacio confinado, así como el confinamiento de la mezcla

El factor relativo a la concentración adecuada del polvo es una diferencia fundamental entre las mezclas combustibles de polvo y de gas, ya que, en una mezcla de polvo y aire, las partículas están fuertemente influenciadas por la gravedad, por tanto, la formación de una nube en suspensión permite el inicio de la combustión. La existencia de confinamiento, que puede ser parcial o completo, hace que se genere una sobrepresión, que da lugar a una llama de combustión rápida que finalmente produce una explosión de polvo. (Amyotte, 2014)

El combustible es el elemento en el que se va a centrar este estudio, siendo los distintos tipos de polvo, con procedencias, composiciones y características muy diversas, los que actuarán como combustible. El comburente universal es el oxígeno ya que está presente en el aire atmosférico, medio en el que se producen la gran mayoría de las reacciones de combustión. La energía es el factor que inicia la reacción de combustión y puede ser una chispa eléctrica, una fuente de calor, etc. (Nestares-Pleguezuelo et al., 2015)

### 1.2.2 Tipos de combustión

Teniendo en cuenta el nivel de combustión alcanzado y la cantidad de comburente aportado se pueden dar diferentes tipos de combustión:

- Combustión perfecta o completa: cuando el combustible se oxida por completo generando como productos dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), agua (H<sub>2</sub>O) y en algunos casos dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) o nitrógeno (N<sub>2</sub>). Para que esto suceda debe darse una mezcla perfecta entre combustible y comburente y, aun así, podría no alcanzarse esta combustión completa. Se lleva a cabo con una cantidad de aire igual o superior a la estrictamente necesaria según la estequiometría de la reacción, aunque, por norma general, se introduce una cantidad de oxígeno mayor del necesario según la ecuación de combustión balanceada estequiométricamente, de forma que este exceso de oxígeno permite que la reacción se complete, aunque la mezcla con el combustible no sea perfecta. Sin embargo, las combustiones con exceso de oxígeno pueden disminuir su rendimiento al tener que calentar un mayor volumen de aire. Cuando se emplea la cantidad exacta de comburente la reacción recibe el nombre de combustión estequiométrica o neutra.
- Combustión incompleta: es aquella que tiene lugar cuando no se oxida todo el combustible y en los gases de combustión aparecen compuestos parcialmente oxidados llamados inquemados, como el monóxido de carbono (CO), partículas de carbono (C), hidrógeno (H<sub>2</sub>) o sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), que son sustancias que resultan contaminantes y que pueden continuar su oxidación. Este tipo de combustión tiene lugar cuando la cantidad de aire empleada en la reacción es inferior a la necesaria según la estequiometría, para prevenir que esto suceda se suelen evitar las mezclas de combustible/comburente cercanas a la relación estequiométrica para que, si se producen pequeñas variaciones en el suministro de aire, no puedan hacer que se desbalancee la relación combustible/comburente, dando lugar a una combustión incompleta. (Howell y Buckius, 1987)

### 1.2.3 Tipos de combustibles

Se entiende por combustible cualquier material que, en presencia de un comburente y una fuente de energía, es capaz de reaccionar generando como resultado un desprendimiento de energía en forma de calor.

La mayor parte de los combustibles son hidrocarburos, es decir, se componen fundamentalmente de carbono e hidrógeno, pero también pueden estar formados por pequeñas cantidades de azufre, generando dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>) en su combustión que, al hidrolizarse, produce ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) dando lugar al fenómeno que se conoce como "lluvia ácida". También pueden generarse productos, además de CO<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O, como el nitrógeno ( $N_2$ ), cuya combustión genera óxidos de nitrógeno ( $NO_x$ ), algunos de los cuales causan efecto invernadero. Los combustibles pueden clasificarse en:

- Combustibles sólidos: aquellos cuyo estado de agregación a temperatura ambiente es sólido, manteniendo una forma y volumen definidos. Normalmente se encuentran en forma de polvo, aunque también pueden encontrarse como sólidos compactos. Pueden ser de procedencia natural u obtenerse mediante descomposición térmica o como residuos de otros procesos químicos. Son ejemplos de combustibles sólidos las sustancias inorgánicas, como el polvo de hierro, de magnesio o de aluminio y también otras orgánicas, como la harina, el carbón, el cacao, el café o la madera. Emiten contaminantes en forma de cenizas.
- Combustibles líquidos: son los que mantienen un volumen determinado en forma de líquido a temperatura ambiente. En este grupo se puede encontrar a las gasolinas, los gasóleos y los fuelóleos, que en su combustión emiten grandes cantidades de óxidos de azufre y nitrógeno.
- Combustibles gaseosos: con forma y volumen variables debido a su estado de agregación como gas. El principal representante de este tipo de combustibles es el gas natural, que se trata de uno de los menos contaminantes ya que no contiene azufre en su composición y produce menos dióxido de carbono en su combustión que el carbón (un 57 % menos) o el gasóleo (un 34 % menos). También se incluyen en este grupo los gases licuados del petróleo, como el propano y el butano. (García San José, 2001)

Si se centra el estudio en los combustibles sólidos como el caso de la madera en la que se fundamenta gran parte de este trabajo, se observa, por ejemplo, que la madera sólida puede encenderse directamente en llamas, o de modo incandescente, que puede o no ser seguido por la aparición de llamas. La temperatura de ignición, es decir, aquella a la que la madera se enciende, al menos inicialmente, en un modo incandescente cuando se expone a un flujo mínimo de calor, es de alrededor de 250 °C (temperatura de autoignición). Para causar una ignición que dé lugar a llamas de forma directa se requieren temperaturas superficiales de entre 300 y 365 °C (temperatura de ignición provocada). (Babrauskas, 2002)

#### 1.2.4 El mecanismo de combustión

El proceso de combustión va a depender de la naturaleza del combustible empleado presentando variaciones entre los de tipo orgánico, en los que se centra este estudio, y los no orgánicos, como pueden ser los metales. El proceso de combustión de materiales orgánicos tiene varias fases: la pirólisis, la ignición y la combustión, siendo la pirólisis el inicio de la ignición y ésta, a su vez, el comienzo y la etapa más importante de la combustión.

1) La pirólisis: es el proceso que produce cambios químicos y físicos y, por el cual, los materiales se descomponen al ser expuestos al calor. Sucede fundamentalmente en la madera o materiales en grandes trozos, sin embargo, esta descomposición es más difícilmente observable en las partículas pequeñas o el polvo.

La madera en forma de tronco o grandes trozos sometida a una fuente de energía externa, aumenta su temperatura. Para que pueda producirse la combustión es necesario que primero exista una descomposición en un gran número de moléculas, lo que tiene lugar cuando la temperatura alcanza un cierto valor y la madera se descompone, dando lugar a una parte de productos carbonizados y otra parte de volátiles que quedan en el ambiente en forma de gases, los principales serán dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), monóxido de carbono (CO), metano (CH<sub>4</sub>) y en menor cantidad, hidrógeno (H<sub>2</sub>) y algunos hidrocarburos.

Llega un momento de la reacción en la que se convierte en autosuficiente, es decir, se mantiene sin seguir aportando calor de forma externa. Esto es posible cuando la combustión de los gases que se generan produce calor suficiente para que la generación de volátiles continúe. De modo que, la pirólisis consiste, por tanto, en la descomposición térmica de una sustancia mediante un proceso endotérmico y puede ocurrir sin un oxidante.

En el caso de la madera en forma de trozos grandes se identifican tres fases dentro de la pirólisis, una deshidratación inicial con pirólisis muy lenta por debajo de 200 °C, el inicio de la pirólisis entre los 200 y los 300 °C y una pirólisis rápida cuando la temperatura supera los 300 °C. El calor que se va generando superficialmente fluye hacia el interior haciendo que incremente la temperatura global, lo que hace que se generen más gases volátiles que, al mezclarse con el aire, crean una mezcla combustible que cuando alcanza una concentración de gases adecuada, produce la ignición. (Bartlett et al., 2019)

2) La ignición: es el proceso que tiene lugar a continuación de la pirólisis en los combustibles sólidos que se encuentran en trozos de gran tamaño, aunque cuando se dispone de un combustible finamente dividido en forma de polvo puede producirse la ignición sin necesidad de pirólisis previa. Por tanto, la ignición es el proceso de inicio de la combustión en el que los productos generados en la pirólisis, en presencia de una cantidad suficiente de comburente, experimentan una reacción exotérmica que se produce de forma muy rápida.

El tiempo que dura este proceso de ignición es un parámetro importante en el estudio del fuego y las explosiones; se define como el intervalo de tiempo entre el comienzo de la exposición al foco de ignición o fuente de energía y la aparición de una llama continua. (Xie et al., 2020)

Para que este proceso de ignición tenga lugar, se debe generar una mezcla combustible en la fase gaseosa que alcance después una temperatura a la que pueda producirse una reacción de combustión. La ignición puede generar la combustión, con o sin llamas, y puede ser ayudada por una chispa o llama que aumente la temperatura de las especies gaseosas que se han ido generando, haciendo que la reacción continúe, o bien, no contar con esta ayuda y que los volátiles alcancen la energía necesaria para la ignición de forma autosuficiente.

Algunas características como el contenido de humedad o el grosor de la muestra influyen de forma determinante en la cantidad del calor necesario para la ignición. Por tanto, hasta que la combustión tiene lugar hay distintos factores que pueden afectar, acelerando o retrasando el proceso. Por ejemplo, la humedad retrasa la ignición ya que incrementa la energía mínima necesaria para que se produzca, de modo que, la madera seca se encenderá en la mitad del tiempo que una madera con un contenido de humedad de alrededor del 12 %, que es el contenido en agua habitual de una pieza de madera. (Bartlett et al., 2019)

3) La combustión: una vez que se produce la ignición de los gases producto de la pirólisis tiene lugar la combustión. Este proceso de combustión, en un entorno con oxígeno suficiente, puede suceder de dos formas distintas; la primera de ellas es implicando la combustión en llamas, y la segunda, mediante una combustión lenta o incandescente, como se muestra en la Figura 2.



Figura 2. Proceso de combustión de la madera. (Bartlett et al., 2019)

La combustión en llamas se produce cuando la oxidación tiene lugar en la fase gaseosa de los volátiles que se han generado por degradación térmica en la pirólisis, es decir, cuando la combustión en fase gaseosa de productos volátiles produce el calor suficiente para que se degrade el combustible sólido y se propague la llama. Si la temperatura o el calor generado se encuentran por debajo de este nivel, la oxidación genera una combustión lenta, que es lo que suele ocurrir con la madera. La liberación de calor es pequeña y uniforme, el material se carboniza y la combustión se propaga de manera latente. La llama suministra un flujo de calor adicional al proporcionado por la fuente externa, sin embargo, el calor de la llama no es suficiente para generar una combustión sostenida por sí sola.

En el caso de los materiales no orgánicos, como los metales, el proceso de combustión se ve afectado por otros factores además del tamaño de la muestra como puede ser el estado de la superficie, es decir, la presencia de una capa de óxido, o los elementos que compongan la aleación. Además, la combustión es un proceso químico complejo que implica disolución y oxidación junto con la transferencia de masa y energía por difusión y/o convección. (Yu et al., 2022) Si tomamos como ejemplo la reacción de oxidación de la superficie y posteriormente comienza un proceso denominado de fusión y rotura. Un menor tamaño de las partículas disminuye la probabilidad de que se formen aglomerados, que reducirían la superficie específica y provocarían una reacción de oxidación más lenta del polvo metálico. (Mokhtar et al., 2021)

Este mecanismo de combustión de los materiales metálicos presenta diferencias significativas con el proceso de las muestras orgánicas, sin embargo, debido a que el trabajo se centra mayoritariamente en el análisis de materiales de tipo orgánico, no se va a realizar una descripción exhaustiva de la combustión de los productos procedentes de metales.

### 1.2.5 De la combustión a la explosión

Una explosión consiste en una combustión rápida y que se propaga sin control, pudiendo tener lugar en cualquier instalación en la que se maneje o almacene polvo. (Larrad, 2016)

Uno de los requisitos imprescindibles para que se produzca una combustión con polvo es una concentración adecuada de material combustible en el aire. Los materiales combustibles cuentan con lo que se denominan límites de explosividad, es decir, un valor mínimo (límite inferior de explosividad o LIE) y máximo (límite superior de explosividad o LSE) entre los que debe encontrarse la concentración del combustible para que su mezcla con el aire en presencia de una fuente de energía pueda generar una explosión. Si la concentración de una sustancia está por debajo del límite inferior, no habrá suficiente combustible para que se produzca una explosión. Del mismo modo, si la relación entre la cantidad del combustible y comburente está por encima del LSE, no hay suficiente agente oxidante (como el oxígeno), para mantener la combustión. (INSHT, 1995)

Este intervalo entre ambos límites no hace referencia a la autoinflamación del combustible y representa lo que se denomina zona de explosividad, que aparece representada en la Figura 3.



Figura 3. Intervalo de explosividad. Imagen tomada de la tesis doctoral de Isabel Amez (2022).

Como se observa en la Figura 3 los límites de explosividad, en este caso para un combustible gaseoso, se representan en porcentaje en volumen de gas en el aire, de manera que, por debajo de dicho porcentaje la mezcla tiene una cantidad insuficiente de combustible para que la reacción dé lugar a una explosión. El LIE es un parámetro independiente de la proporción de oxígeno y nitrógeno existente en el aire, sin embargo, el LSE sí que depende de la concentración de oxígeno, ya que, precisamente se alcanza este límite cuando no existe suficiente oxígeno en el ambiente para que la ignición tenga lugar, de forma que, el límite superior determina la concentración máxima de combustible a partir de la cual la mezcla no tendrá oxígeno suficiente para que la explosión se produzca.

Cada combustible presenta valores característicos de sus límites de explosividad, pero estos no son fijos, sino que dependen de parámetros como la presión, la temperatura o la fuente de ignición empleada. (Amez Arenillas, 2022) La influencia de cada uno de estos parámetros se tratará con detenimiento más adelante.

En el caso concreto del polvo como agente combustible, Kramer et al. (2019) consideran que *cuando la concentración de partículas es inferior al 25 % del LIE, la mezcla polvo/aire no es explosiva*, por lo que la distribución de la densidad del polvo en la atmósfera es de gran importancia.

En condiciones normales, el oxígeno atmosférico es suficiente para producir una explosión, pero también hay otros gases, como el cloro o el flúor, que pueden actuar como agentes oxidantes.

El último requisito para que se produzca una explosión es la presencia de una fuente de ignición en forma de pequeñas chispas o descargas electrostáticas, superficies calientes a gran temperatura o fuego procedente de una pequeña llama. (Kramer et al., 2019)

Más allá de esto, algunas características físicas del polvo como el tamaño de las partículas o su forma también resultan relevantes para que se genere o no la explosión y serán estudiadas en este trabajo.

### 1.2.6 El mecanismo de explosión con muestras de polvo

El mecanismo explicado anteriormente varía cuando, en lugar de producirse la ignición de un trozo de combustible sólido, este proceso tiene lugar por la existencia de una nube inflamable, formada a partir de la mezcla de polvo y aire en la proporción adecuada. En este caso, cuando la fuente de ignición (chispa, llama, etc.) entra en contacto con la nube de polvo, se produce una combustión muy rápida y la llama se propaga a través de la mezcla explosiva, dependiendo esta propagación de varios factores, entre otros el tamaño de las partículas de polvo.

Las explosiones generadas por polvo son fenómenos complejos porque implican simultáneamente un intercambio de masa y de energía que tiene lugar como una reacción en varias fases, por lo que el mecanismo de un proceso de combustión de polvo es diferente al de combustión de una explosión de gases.

Las dos principales diferencias entre el polvo y los gases son las siguientes:

- La generación y mantenimiento de las nubes de polvo y las nubes de gas son distintas, de manera que, en la mayoría de las situaciones en que pueden producirse fácilmente nubes de gas explosivas, la generación de nubes de polvo explosivas sería poco probable.
- En el caso del polvo, la propagación de la llama no se limita solo a las nubes o mezclas con el aire, sino que la existencia de capas depositadas supone un peligro adicional, pudiendo incrementar el alcance y la gravedad de la explosión, algo que no sucede en el caso de los gases.

También existen diferencias y similitudes entre los mecanismos de propagación de las llamas en las nubes de polvo y en las mezclas de gases. Una diferencia importante reside en que las partículas de polvo primero se volatilizan y después se prenden en llamas. La mayoría de las partículas de polvo generadas a partir de materiales de uso industrial se volatilizan a temperaturas por debajo de 1000 °C.

Tanto en las mezclas de gases como en las nubes de polvo/aire, existen curvas de inflamabilidad con límites inferior y superior. Sin embargo, los procesos que conducen al punto de ignición de los polvos son diferentes de los que se asocian con la ignición de gases inflamables.

En el caso de los polvos orgánicos, que son los más comunes en la industria, la combustión real comienza después de un lento proceso de volatilización de las partículas de polvo, motivo por el cual la ignición puede retrasarse unos milisegundos. La velocidad a la que la llama consume la mezcla combustible depende del tipo de la mezcla, su concentración, la turbulencia o la temperatura.

La propagación de la llama a través de una nube de polvo puede suceder porque se produzca la combustión de los gases inflamables emitidos por las propias partículas al ser calentadas hasta el punto de pirólisis, o bien, por la oxidación directa en la superficie de las partículas de polvo. En cualquiera de los dos casos, el tamaño de las partículas tiene un protagonismo definitivo en el proceso de combustión dado que las de mayor tamaño resultan menos eficientes para propagar la llama, mientras que las partículas más pequeñas reaccionan más rápidamente en la combustión debido a que se dispersan más eficientemente en el aire y permanecen en suspensión durante más tiempo. (Abbasi y Abbasi, 2007)

#### 1.2.7 Tipos de explosiones

En función de cómo tiene lugar y cuándo se produce una explosión por una nube de polvo existen diferentes tipos de explosiones:

- Las explosiones primarias: son aquellas que se producen de forma directa dentro del lugar en el que se ha producido el proceso previo de combustión. Cuando esto sucede, el objetivo principal es que la explosión quede limitada a dicho emplazamiento, que en la industria puede ser alguna unidad de proceso o maquinaria, como puede ser un molino, un silo de almacenamiento o un ciclón.
- Las explosiones secundarias: tienen lugar cuando, tras haberse producido una explosión primaria, no es posible contenerla y se produce una nueva explosión. Para ello, es necesario que exista polvo acumulado en las zonas aledañas a la primera explosión y que, por la acción de la onda expansiva de esta, dicho polvo sea puesto en suspensión, dispersado en el aire y alcanzado a continuación por la llama producida en la explosión primaria. Si esto se produce y las condiciones como el tamaño de partícula, humedad o concentración del polvo se encuentran entre los límites de explosividad se producirá la ignición de la nube secundaria generada y la consiguiente explosión. Este tipo de explosiones suponen un peligro aún mayor que las primarias, llegando a abarcar regiones mucho más grandes. En ocasiones, se puede producir la ignición de la nube de polvo secundario, pero que esta no reúna las condiciones para producir una explosión, aunque sí se produzcan incendios que se propaguen a grandes distancias respecto a la llama inicial. (Eckhoff, 2019)
### 1.3 Revisión histórica de explosiones por polvo

Según el estudio realizado por Yuan et al. (2015), entre 1785 y 2012 tuvieron lugar en todo el mundo cerca de 3000 explosiones debidas al polvo. Estos accidentes se empiezan a registrar a partir del siglo XVIII, momento en el que la industrialización comienza a producirse dando lugar a nuevas fábricas y procesos productivos en los que se generan, de forma inevitable, productos pulverulentos.

Las explosiones por polvo tienen lugar en instalaciones de todo el mundo, como se recoge en la Figura 4, siendo Estados Unidos el país que registra un mayor número de siniestros (más de 1600 del total de casos registrados), seguido por Europa en su conjunto (con más de 800 explosiones, siendo Alemania y Reino Unido los lugares con mayor incidencia) y, a continuación, se encuentran países como Japón, China o Canadá. (Yuan et al., 2015)



Figura 4. Explosiones por polvo en el mundo entre 1785 y 2012. (Yuan et al., 2015)

Parece lógico asociar un número de accidentes mucho mayor a los países con una cantidad más elevada de industrias, sin embargo, especialmente en los últimos años, este mayor crecimiento o desarrollo también conlleva una mayor capacidad técnica y económica en la adopción de medidas para prevenir o evitar estos incidentes. El reconocimiento del riesgo de que se produzca una explosión, así como de las terribles consecuencias que implica, ha hecho que el número de accidentes de este tipo haya disminuido notablemente, en especial en los últimos treinta años. A pesar de este incremento en la seguridad, aún existen países, como China, donde el número de accidentes ha crecido debido al enorme desarrollo de la industria que ha tenido lugar, como se observa en la Figura 5.



Figura 5. Evolución del número de explosiones con el paso del tiempo a nivel mundial comparado con dos de los países con más accidentes, EEUU y China. (Yuan et al., 2015)

Estas explosiones registradas se han producido en ámbitos muy diversos e industrias de todo tipo, desde la minería a empresas de manufactura de productos madereros, pasando por la industria química o la textil. En la Figura 6 se recoge cómo se distribuyen las explosiones por polvo en los distintos sectores industriales, siendo la manufactura de productos alimenticios la actividad con mayor número de accidentes registrados.



Figura 6. Explosiones por polvo en la industria. (Yuan et al., 2015)

Resulta importante indicar que estos accidentes conllevan consecuencias que no se relacionan únicamente con daños materiales, sino que, desafortunadamente hay que lamentar heridos y muertos en muchos de los casos. Solo en Estados Unidos entre 1980 y 2005, se registraron 281 accidentes importantes relacionados con polvo combustible,

que dieron como resultado 718 heridos y 119 personas fallecidas. (U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board, 2006)

En la Figura 7 se muestra una fotografía de una refinería de azúcar que en 2008 sufrió una explosión en el estado de Georgia, Estados Unidos. (Cloney y Snoeys, 2019)



Figura 7. Fotografía de las instalaciones de Port Wentworth (Georgia, EEUU) tras la explosión. (Cloney y Snoeys, 2019)

Otros lugares como la Columbia Británica en Canadá, también han registrado accidentes relacionados con explosiones dando lugar a graves consecuencias debidas a nubes de polvo de madera, como la que se produjo en una compañía de productos forestales de Lakeland Mills en Prince George en 2012. En este caso, la explosión y posterior incendio se originó en un aserradero, lo que dio lugar a importantes daños en las infraestructuras, como se puede observar en la Figura 8 y produjo un resultado de 22 heridos y 2 muertos. (Worksafe, 2014)



Figura 8. Fotografía del incendio producido tras la explosión en Lakeland Mills. (McKinnon, 2015)

En Europa, también se encuentran un gran número de explosiones por polvo que han tenido consecuencias fatales en muchos casos. No todos los países son igual de exhaustivos en el seguimiento e investigación de los accidentes, ya que no existe un sistema único para el registro de estas explosiones. Alemania es uno de los países más estrictos en este sentido y según los datos recogidos por Eckhoff (2003), entre 1965 y 1980 hubo 357 explosiones de polvo procedente de diferentes materiales e industrias y con consecuencias de mayor o menor gravedad, como se recoge en la Tabla 1.

Tipo de polvo	Explosiones		Heridos			Muertes		
	Total	%	Total	%	Media	Total	%	Media
Madera	113	32	124	25	1,10	12	12	0,11
Alimentos y piensos	88	25	127	26	1,44	38	37	0,43
Metales	47	13	91	18	1,94	18	17	0,38
Plásticos	46	13	98	20	2,13	18	17	0,39
Carbón y turba	33	9	39	8	1,18	7	7	0,21
Papel	7	2	0	0	0,00	0	0	0,00
Otros	23	6	13	3	0,57	10	10	0,43
Total/Media	357		492		1,38	103		0,29

Tabla 1. Datos sobre explosiones en Alemania recogidos por Eckhoff (2003).

Analizando la Tabla 1, se observa que la industria maderera es la que acumula el mayor número de accidentes, mientras que la agroalimentaria, a pesar de sufrir menos explosiones está en cabeza en cuanto a número de heridos y fallecimientos.

También en otros países europeos se han producido accidentes relativos a explosiones por polvo de diferente procedencia. En julio de 2015, en una fábrica de Bosley (Reino Unido) tenía lugar un accidente grave en un molino de harina de madera en el que se realizaba el procesado de la madera hasta obtener un polvo fino usado para fabricar suelos laminados. Este polvo generó una explosión que destruyó por completo las instalaciones, como se observa en la Figura 9, y dejó un resultado de más de 30 heridos y 4 trabajadores fueron encontrados muertos entre los escombros. Esta colosal explosión tuvo lugar tras haberse producido previamente sendos incendios en 2010 y 2012 en la misma fábrica. (Amyotte, 2014)



Figura 9. Fotografía de la destrucción provocada por la explosión en la fábrica de suelos laminados de Bosley (UK). (Amyotte, 2014)

En España también se han producido accidentes de este tipo, tanto en la industria maderera como en otras, por ejemplo, la agroalimentaria.

Destacan la explosión sucedida en abril de 2005 en la fábrica de harina Harinas Porta, en Huesca, que se aprecia en la Figura 10, resultando en la destrucción total de la misma, 19 heridos, 14 de ellos de gravedad y 5 fallecidos. El suceso tuvo lugar cuando un rayo cayó sobre un silo que almacenaba harina provocando la explosión de este y alcanzando a los trabajadores que se encontraban en las zonas cercanas al mismo. (Heraldo de Zaragoza, 2015)



Figura 10. Fotografía de la fábrica de Harinas Porta tras la explosión. (Synthesis Fire Expert, 2005).

Otro accidente de este tipo tuvo lugar la fábrica de piensos COPISO en Soria en junio de 2013, donde tres trabajadores resultaron heridos, uno de ellos de gravedad cuando realizaban labores de mantenimiento soldando con un grupo electrógeno en el interior de un silo en el que se almacenaba maíz. Aunque en ese momento el silo se encontraba vacío

y ventilado, se produjo una pequeña condensación de polvo orgánico que fue suficiente para causar la explosión. (Europa Press, 2013)

También en septiembre de 2016 ocurrieron una explosión y un posterior incendio en un silo de la fábrica de producción de parqué de la empresa Wood Manners en Torrelavega (Cantabria). Los hechos tuvieron lugar cuando se produjo un estallido en el interior de un silo que contenía polvo depositado, Figura 11, donde se encontraban trabajando tres operarios. Como resultado uno de ellos resultó ileso, otro sufrió heridas y quemaduras leves, mientras que el tercero quedó atrapado en el interior del silo, sufrió quemaduras muy graves y falleció a las pocas horas en el hospital. (Díaz, 2016)



Figura 11. Fotografía de las labores de rescate de la persona herida en el interior de la fábrica. (Díaz, 2016)

Más recientemente, en marzo de 2023 se ha producido en Burgos un incendio en un almacén agrícola que contenía paja, destinada a la fabricación de pellets. Dicho incidente tuvo lugar en una nave de la empresa Molifibra, que se dedica a la molienda y granulación de la paja de trigo y cebada y al empacado de paja picada y prensada. No se registraron heridos, ya que en el lugar donde se produjeron las llamas no había nadie trabajando en ese momento. Sin embargo, la estructura metálica de la nave sufrió serios daños. (Diario de Burgos, 2023)

Estos son solo algunos ejemplos de la multitud de accidentes que tienen lugar fruto de explosiones generadas por nubes de polvo. Existen bases de datos a nivel internacional que recogen los distintos accidentes que producen explosiones, registrando el origen de las mismas, sus causas, el lugar dónde se han producido, etc. Casos como los que se han presentado parecen más que suficientes para poner de manifiesto la peligrosidad del polvo como combustible.

# 2. Objetivos

El objetivo principal de este estudio es la caracterización de los distintos combustibles en forma de polvo que pueden dar lugar a la generación de atmósferas explosivas.

Como medio para conseguir este objetivo principal se plantean una serie de propósitos secundarios que permitirán alcanzar una identificación completa de las características y propiedades de las sustancias pulverulentas que se van a analizar durante esta investigación.

- Se van a estudiar parámetros y condiciones que resultan determinantes en la clasificación de los distintos tipos de polvo en función de su probabilidad para provocar una explosión.
- Se va a analizar la estructura microscópica de los polvos combustibles para poder comparar las diferencias existentes respecto a la de aquellos polvos que no presentan poder como combustibles.
- Se van a emplear distintas técnicas para conocer cómo se produce la degradación térmica de las muestras a nivel interno o molecular, registrando los procesos de intercambio de calor que tienen lugar y también a nivel externo, analizando el proceso que ocurre desde que se genera la atmósfera explosiva y entra en contacto con la fuente de ignición hasta que sucede la ignición o explosión del polvo. Las técnicas empleadas permitirán conocer las diferencias existentes en cuanto al empleo de diferentes fuentes de ignición o cuál es la concentración más baja de polvo combustible que genera una explosión.
- Se van a estudiar muestras procedentes de distintos sectores industriales, como el procesado y transformación de la madera, el sector agroalimentario y la industria cosmética. Además, se realizarán algunas pruebas adicionales con productos diversos (sustancias químicas, materiales poliméricos y algunos metales). Esta variedad tan extensa de muestras pulverulentas permitirá tener una visión más amplia de las características fisicoquímicas que tienen los polvos explosivos.
- Se emplearán sustancias consideradas inertes o no combustibles que serán adicionadas a materiales en polvo que producen explosiones con el objetivo de conocer cómo afectan a la reacción de ignición y comprobar si es posible la inhibición de las explosiones por este método.

Como resultado de este estudio se pretende alcanzar un conocimiento acerca de la formación de atmósferas explosivas por polvo que permita poder extrapolar los resultados obtenidos a partir de las muestras analizadas a otras muestras, de modo que conociendo sus características fisicoquímicas se pueda realizar una predicción sobre su explosividad o no y clasificar los polvos combustibles según su mayor o menor sensibilidad a la ignición dadas sus propiedades.

Como fin último se considera que este trabajo puede resultar de ayuda e interés en los distintos sectores industriales mediante la advertencia de los peligros potenciales de los diversos productos, de manera que se puedan adoptar las medidas preventivas necesarias para evitar la formación de atmósferas explosivas.

# 3. Atmósferas explosivas

En la norma UNE 60050-426 (AENOR, 2009) se define como atmósfera explosiva aquella *mezcla con aire, en condiciones atmosféricas, de sustancias inflamables en forma de gas, vapor, polvo, fibras o partículas la cual, tras la inflamación, permite una propagación autosostenida*. De manera que, se denomina al espacio donde esta mezcla puede producirse como zona ATEX (ATmósfera EXplosiva).

No se aplica este término cuando el riesgo de explosión viene dado por la existencia de sustancias inestables, como explosivos o productos pirotécnicos, o cuando la mezcla combustible se encuentra en condiciones diferentes a las atmosféricas normales. Estas condiciones se refieren a la presión y temperatura habituales en el ambiente de trabajo, es decir, entre 0,8 y 1,1 bar para la presión y entre -20 y 60 °C para la temperatura. De manera que, no se considera atmósfera explosiva el ambiente dentro de un recipiente a presión, pero sí si se produce una fuga de un combustible desde un almacenamiento a presión hasta un lugar de trabajo que se encuentra en condiciones atmosféricas. Se indica adicionalmente que el contenido de oxígeno en el aire debe ser, como norma general de un 21 % v/v. (Escuer Ibars y García Torrent, 2005)

Para que se produzca una explosión no basta con unas condiciones ATEX, que involucran tanto al combustible como al comburente, sino que, como se ha indicado anteriormente, esta mezcla explosiva necesita que exista una fuente que inicie la ignición. Es por esto que, en las zonas con posibilidad de generarse atmósferas explosivas se debe trabajar con especial seguridad y asegurarse de que los equipos de trabajo que se empleen no sean susceptibles de convertirse en una potencial fuente de ignición por generar llamas o chispas durante su uso, o desprender cantidades elevadas de calor. Las zonas correspondientes deberán incluir la señal que se indica en la Figura 12.



Figura 12. Aviso de zona de la atmósfera explosiva ATEX.

Son muy diversas y numerosas las normas técnicas y disposiciones legales que recogen las características con las que deben contar los lugares de trabajo, así como los equipos a emplear en las llamadas zonas ATEX.

De esta forma, se entienden como zonas ATEX todos aquellos lugares que contengan la presencia de gases, vapores, polvos o nieblas en concentración adecuada para generar una explosión, además de todos los emplazamientos en los que se trabaje con polvos y fibras, como son cereales, azúcar, cacao, leche en polvo, especias y harinas, carbón y coque, polvo de madera, azufre, productos metálicos, fibras sintéticas o algodón entre otros, siempre que se encuentren en cantidad suficiente. Se incluyen, por tanto, las zonas de trabajo, manipulación y almacenamiento de industrias alimentarias, madereras, químicas o farmacéuticas; las zonas en las que se producen, procesan, manipulan o empaquetan polvos metálicos ligeros como aluminio o magnesio, y también plantas de fabricación, tratamiento o procesado de fibras o textiles, como el algodón. (INSHT, 2010)

### 3.1 Clasificación por zonas

Entre todas estas zonas se debe establecer una clasificación en función de la mayor o menor probabilidad de formación de atmósfera explosiva en las mismas. Para ello se distinguen tres zonas diferentes, que se recogen en la Tabla 2, y de esta clasificación dependen las medidas de prevención y protección a adoptar, que serán más estrictas cuanto mayor sea la probabilidad de que se puedan generar atmósferas explosivas.

Tabla 2. Zonas según el nivel de peligrosidad de los lugares en los que existe probabilidad de que se forme una atmósfera explosiva. (De Gea, 2007)

Gases o vapores inflamables	Muestras de polvo inflamables			
Zona 0	Zona 20			
Lugar o área donde existe una atmósfera explosiva presente <b>frecuentemente</b> . Es la zona de mayor probabilidad de explosión.				
Zona 1	Zona 21			
Lugar o área de trabajo en la que, <b>de manera ocasional</b> , pueden darse condiciones ATEX.				
Zona 2	Zona 22			
Lugar o área de trabajo donde puede darse la formación de una atmósfera explosiva pero <b>rara vez sucede</b> y si sucede, se produce durante periodos cortos de tiempo.				

La atmósfera explosiva viene dada por una mezcla de aire con:

Para realizar esta distinción entre zonas y con ellas las medidas a adoptar, se deben determinar las características del polvo combustible, que es uno de los objetivos perseguidos con este estudio, a continuación, se debe tener en cuenta el diseño de la instalación y el proceso industrial a desarrollar, estableciendo medidas preventivas como procesos cerrados o sistemas de aspiración local que reduzcan la generación de polvo combustible en la medida de lo posible.

También han de tenerse en cuenta las fuentes de escape, es decir, los lugares por donde el combustible puede escapar produciendo la mezcla explosiva con el aire, siendo las zonas más próximas a estas fuentes de escape las que mayor probabilidad de que se genere una atmósfera explosiva presentan. Según los tipos de escape se puede distinguir entre:

- Escape continuo: si se da de manera continua, durante mucho tiempo o bien, durante pequeños periodos, pero muy frecuentemente, generando zonas 20 y siendo habituales en silos o molinos en los que se introducen o generan polvos.
- Escape primario: puede darse de forma ocasional formando zonas de tipo 21, como sucede en el interior de algunos equipos de extracción.

- Escape secundario: no es algo esperable en condiciones de normalidad. Cuando se produce dura periodos cortos y es poco frecuente. Generan zonas 22 como las que se pueden dar en la parte exterior de un depósito de polvo.

Además, las capas de polvo que pueden acumularse también son susceptibles de crear una mezcla explosiva con el aire, por lo que los lugares en los que puedan generarse también deben clasificarse como zona ATEX, ya que, conllevan no solo el peligro de formar nubes explosivas en su mezcla con el aire causando explosiones secundarias, sino también el riesgo adicional de la generación de incendios si son sometidas a temperaturas elevadas, pudiendo producirse la ignición del polvo en capa. (Fernández et al., 2003; Herrero, 2007)

### 3.2 Extensión de las zonas ATEX

Además de la clasificación de los distintos espacios como ATEX o no y su inclusión en un tipo de zona ATEX u otro en función de la probabilidad y duración del ambiente explosivo que se pueda generar, también resulta importante conocer la extensión de la misma, es decir, la distancia desde la fuente y en cualquier dirección, en la que se considera que existe riesgo de explosión.

La mayor o menor extensión de dicha zona varía según la peligrosidad y sensibilidad a la ignición, por lo que depende, en gran parte, de los valores de los parámetros que se tratarán más adelante y que determinan la explosividad de la mezcla polvo/aire. De forma que, cuanto mayor sea la peligrosidad o la probabilidad de explosión, más grande será la zona considerada como ATEX. Algunos de estos factores decisivos en la extensión de la zona peligrosa son el tamaño de partícula, la concentración de polvo o su contenido en humedad.

Habitualmente, para los lugares considerados ATEX debido a la presencia de polvo combustible, se estima una distancia de un metro en torno a la fuente de escape y hasta el suelo o cualquier superficie sólida. Si el polvo se deposita formando acumulaciones o capas, se extiende la zona considerada peligrosa hasta el límite en el que exista polvo depositado.

De los tres tipos de zonas ATEX para polvos explosivos que se pueden distinguir según la frecuencia con la que se genera un ambiente peligroso, la extensión de zona 20, la considerada de mayor probabilidad de explosión, incluye el interior de los equipos y los conductos en los que está presente de manera frecuente o continua la mezcla explosiva de polvo/aire. Estas condiciones se consideran incompatibles con el desarrollo de cualquier actividad, por lo que está prohibido que exista una zona 20 en un lugar de trabajo.

En cuanto a la zona 21, abarca desde el interior de las maquinarias donde se procesan los productos en polvo que pueden generar una mezcla explosiva polvo/aire y todos aquellos lugares que se encuentren a un metro de distancia en cualquier dirección, salvo en el caso de que exista en dicha área alguna estructura como paredes o muros que limiten la difusión del polvo, en cuyo supuesto, dicho elementos suponen los límites de la zona.

Finalmente, la zona 22, como sucedía con la 21, depende de las características propias de la mezcla, aunque de forma genérica se considera una extensión de un metro a partir del lugar en el que finaliza la zona 21 alrededor de la fuente de escape, variando también en base a la presencia de estructuras o de los efectos meteorológicos si se encuentra al aire libre. De manera que, generalmente, una zona 21 no confinada o limitada espacialmente, vendrá rodeada a continuación por una zona 22.

En la Figura 13 se puede observar un plano de un emplazamiento real de un aserradero con las diferentes zonas de riesgo de formación de atmósferas explosivas.



Figura 13. Plano de un aserradero con identificación de las distintas zonas de peligro ATEX, elaborado por la empresa Atmósferas Explosivas (www.atmosferasexplosivas.es) en base a un emplazamiento real.

Hay ocasiones en las que la extensión de las distintas zonas se considera despreciable. Esto sucede cuando la zona 20 es menor a 1 dm<sup>3</sup>, si la zona 21 tiene un volumen inferior a 10 dm<sup>3</sup> o en el caso de que la zona 22 no supere los 100 dm<sup>3</sup>. (Herrero, 2007)

# 4. Parámetros determinantes de la explosividad

Existen una gran variedad de materiales de procedencias muy diferentes que pueden convertirse en combustibles que participen o generen una combustión o una explosión, pero para ello existen una serie de factores que influyen de forma determinante en que la ignición se produzca o no y la magnitud que alcanza en caso de producirse.

Entre estos factores se distinguen cinco tipos:

- Los relativos a las características del combustible.
- Las condiciones externas que rodean a la posible reacción.
- Los parámetros que determinan la sensibilidad a la ignición.
- Los que influyen en la severidad de la misma.
- Los relacionados con la susceptibilidad térmica.

### 4.1 Características del polvo combustible

No todos los materiales que se encuentran finamente divididos en forma de partículas de polvo son susceptibles de generar mezclas explosivas con el aire, sino que solo aquellos que cumplan con unas determinadas condiciones resultarán potencialmente explosivos. Estos requisitos determinantes para que un material pueda producir una atmósfera explosiva son:

### 4.1.1 El tamaño de partícula

La determinación del tamaño de grano o granulometría de los distintos materiales resulta fundamental para conocer su peligrosidad, ya que la diferente proporción de los distintos tamaños de partícula influye profundamente en la explosividad.

Jespen (2016), considera que *la máxima inflamabilidad de las nubes de polvo tiene lugar cuando el tamaño medio de las partículas está por debajo de 75 \mum.* 

Cuanto más finos sean estos granos con mayor facilidad se propagará la llama cuando se produzca la ignición y, además, dado su pequeño tamaño, también su masa se verá reducida, por lo que serán capaces de permanecer más tiempo en suspensión, facilitando la formación de mezclas explosivas con el aire durante periodos de tiempo más largos. (Dudarski et al., 2015)

Sin embargo, se debe tener en cuenta que, si las partículas de polvo son muy pequeñas y la generación de residuos procedentes de la combustión de compuestos volátiles no tiene un efecto impulsor en la reacción, entonces, la reducción del tamaño de las partículas no afectará a la explosividad de la muestra.

#### 4.1.2 La humedad del material

Se define en la norma UNE-EN 844 (AENOR, 2020a) como *la masa de agua expresada en porcentaje que la muestra contiene en su interior respecto a su masa anhidra*. Esta humedad se estabiliza entorno a un valor que se denomina humedad de equilibrio y que depende de la humedad y la temperatura ambientales.

Esta cantidad de agua contenida en la muestra influye en su explosividad de forma determinante por distintos motivos, el primero es que incrementa el peso del polvo, haciendo que sea más difícil que permanezca en suspensión y dificultando la formación de atmósferas explosivas. Además, obstaculiza la propagación de las explosiones, actuando incluso como inhibidor e impidiendo que esta se produzca si el contenido en agua es suficientemente elevado. Esto es debido a que, si la humedad de un material es baja, el agua es eliminada de forma rápida cuando se produce un aumento de temperatura en presencia de una fuente de energía, sin embargo, a medida que la cantidad de agua en el interior de la muestra aumenta, resulta mucho más complicado eliminarla en su totalidad, de forma que, cuanto mayor es la humedad menor probabilidad de que la explosión tenga lugar. (De la Mata, 2011)

#### 4.1.3 La forma de las partículas

La estructura microscópica de las partículas también es un factor importante en la explosividad del polvo. Generalmente, a mayor superficie expuesta, mejor será la propagación de la llama y, por tanto, más peligroso será el material. (Cashdollar, 2000)

Como ya se ha indicado anteriormente, las partículas más grandes son ineficientes en la propagación de la llama siendo las porciones más finas las que aumentan la peligrosidad de la muestra. De igual modo, las partículas con mayor relación de superficie por unidad de masa, lo que se conoce como superficie específica, reaccionan más rápido. Por ejemplo, al comparar muestras fibrosas de madera con otras esféricas, son las primeras las que, en las mismas condiciones de ensayos, presentan energías y temperaturas mínimas de ignición más bajas. (Lee et al., 2016)

Se considera, por tanto, que además de la granulometría de las partículas, la forma de estas también es clave, resultando que las porciones de tamaño más pequeño y formas no esféricas son más peligrosas por alcanzar en la explosión valores de presión máxima más elevados. (Amyotte et al., 2012)

### 4.2 Condiciones externas que rodean a la reacción

Para que se produzca una reacción de combustión que puede dar inicio a una explosión, existen más elementos aparte del combustible que deben ser tenidos en cuenta:

### 4.2.1 Las condiciones ambientales

El estado fisicoquímico de un combustible está influido de forma inevitable por las condiciones del lugar que lo rodea. Una temperatura ambiental alta reduce la cantidad de oxígeno disponible para la combustión y al mismo tiempo favorece que las muestras contengan menos agua en su interior. Ambos efectos incrementarán la severidad de la explosión. (Larrad, 2016)

### 4.2.2 La fuente de ignición

Tal y como se indica en la norma UNE-EN 1127-1 (AENOR, 2020b) existen distintos tipos de fuentes que pueden dar lugar a una explosión cuando entran en contacto con una atmósfera explosiva de polvo en suspensión. Estas pueden ser llamas, chispas o corrientes eléctricas, diferentes tipos de radiaciones o superficies calientes y se diferencian por alcanzar temperaturas más o menos elevadas, generar unas energías distintas y abarcar mayores o menores volúmenes de muestra.

Dadas estas variaciones entre las fuentes, la explosión puede darse o no en las mismas condiciones en función de la fuente que esté presente, variando de forma importante la severidad de la misma en caso de producirse. Abbasi y Abbasi (2007) señalan un total de doce causas que pueden desencadenar una explosión de polvo:

- Llamas y calor directo.
- Trabajos en caliente: operaciones como la soldadura o corte generan calor y pueden provocar la ignición sobre todo con polvos con temperatura de ignición por debajo de 200 °C.
- Material incandescente: pequeñas partículas humeantes u otros materiales incandescentes procedentes de sistemas de combustión pueden generar una explosión de polvo en el interior de los equipos o en algunos conductos y recipientes conectados.
- Superficies calientes: equipos con una superficie caliente, como tuberías de vapor o lámparas eléctricas pueden provocar la ignición de una capa de polvo.
- Chispas electrostáticas: las descargas electrostáticas de los equipos eléctricos son capaces de provocar una chispa que, a su vez, puede encender una nube de polvo.
- Chispas eléctricas: que se producen de forma normal con el uso de interruptores o relés, o bien, cuando algunos equipos eléctricos no funcionan correctamente, son capaces de iniciar una ignición.
- Chispas de fricción: pueden producirse cuando existe el roce de un sólido con otro y, además, el calentamiento inducido por la fricción también puede elevar la temperatura del polvo.

- Chispas de impacto: generadas por herramientas manuales metálicas sobre una superficie metálica, de manera que, dicha superficie se calienta y el calor se transfiere al polvo.
- Autocalentamiento: es la combustión espontánea que puede producirse debido a reacciones exotérmicas como las de oxidación. Esta combustión puede deberse a que la velocidad de reacción aumente con la temperatura o bien a que se produzcan reacciones autocatalíticas que pueden acelerarse debido a la producción de un catalizador o a la eliminación de un inhibidor.
- Electricidad estática: puede generarse por el movimiento o la manipulación de polvo en algunos equipos como molinos o cintas transportadoras, dando como resultado la producción de chispas.
- Rayos.
- Ondas de choque.

Todas estas fuentes de ignición difieren en términos de temperatura, energía y potencia. Para reproducir el efecto de estas fuentes en los ensayos de laboratorio se emplean comúnmente resistencias o arcos eléctricos generados de forma controlada, de manera que las condiciones se asemejen a las producidas por el contacto con superficies que se encuentran a altas temperaturas en el caso de la resistencia, o bien a corrientes eléctricas o chispas en el caso del arco. En este último, es posible además variar la duración de la transmisión de energía para que sea más o menos continua durante la formación de la nube explosiva o, por el contrario, para que solamente genere chispas de corta duración.

Las diferencias existentes entre estas dos fuentes empleadas radican no solo en la temperatura alcanzada o la energía generada, sino también en la superficie y el tiempo de contacto entre la fuente y el polvo combustible. La resistencia eléctrica permanece encendida durante todo el proceso de formación de la nube explosiva y además abarca una superficie mayor dentro del recipiente de ensayo (por similitud con la situación real que se quiere reproducir). Sin embargo, el arco eléctrico abarca un espacio mucho más pequeño dentro del recipiente de ensayo, por lo que el contacto con la muestra de polvo se reduce, siendo aún menor este contacto en el caso de las chispas de corta duración.

### 4.2.3 La presencia de inertizantes o inhibidores

Una mezcla de polvo y aire que reúna todas las características de humedad, tamaño de partícula etc., para ser explosiva puede resultar inhibida en presencia de un material en forma de gas u otro polvo que actúe como inertizante.

Los gases inertes como nitrógeno o dióxido de carbono actúan disminuyendo la concentración de oxígeno en el aire hasta lograr que sea insuficiente para que la ignición tenga lugar, impidiendo así que la explosión se produzca. (Larrad, 2016)

En el caso de inhibidores sólidos, en ocasiones se emplean sales, como el bicarbonato de sodio que, mezcladas con el polvo combustible, reducen la velocidad de propagación de la llama en muestras explosivas. (Chen et al., 2017)

De esta forma, adicionando polvo no combustible o inerte al polvo combustible se consigue reducir el riesgo de explosión o mitigar sus consecuencias en caso de producirse (Amyotte, 2006), ya que estos inertizantes actúan aumentando la energía y temperatura mínima necesaria para que la ignición se produzca, de manera que, dificultan la reacción pudiendo llegar a imposibilitarla. (Bu et al., 2020)

El empleo de inhibidores y su efecto en el polvo combustible se desarrollará de forma más amplia posteriormente en este estudio.

#### 4.2.4 La turbulencia

Se denomina así a los movimientos aleatorios que el aire produce y juega un papel importante en la generación de una explosión de polvo y en la severidad de la misma. Por norma general, cuando la turbulencia de las nubes de polvo es alta se requieren mayores energías y temperaturas para provocar la ignición, aunque también esta turbulencia provoca explosiones más violentas. (Larrad, 2016)

# 4.3 Parámetros que determinan la sensibilidad a la ignición

Esta sensibilidad se relaciona con la facilidad de un material o combustible concreto para comenzar la ignición en presencia de una fuente de ignición. Esta tendencia a la inflamación se valora teniendo en cuenta tres factores:

### 4.3.1 La Temperatura Mínima de Ignición

Es el valor más bajo de temperatura que puede provocar que la muestra comience la ignición. En su determinación se pueden distinguir dos métodos que se encuentran recogidos en la norma UNE ISO/IEC 80079-20-2 (AENOR, 2017): la Temperatura Mínima de Ignición en nube (TMI nube) y en capa (TMI capa).

En el método de nube se dispersa una pequeña cantidad de polvo en un horno a una temperatura constante que se va aumentando o disminuyendo hasta encontrar el punto en el que comienza la inflamación, resultando este valor imprescindible para conocer las temperaturas máximas de trabajo que se pueden alcanzar en áreas con atmósferas potencialmente explosivas. Si la TMI nube es baja, más fácilmente se podrá inflamar el combustible y producirse una explosión.

Para la determinación de la TMI capa se procede siguiendo la misma normativa que para el ensayo de nube; en este caso se deposita sobre una placa eléctrica cuya temperatura está controlada con un termopar, una capa de polvo cuyo espesor se puede ir variando. La temperatura de la placa se va aumentando o disminuyendo hasta obtener el valor más bajo que da lugar a la ignición de la capa.

### **4.3.2** El Límite Inferior de Explosividad o la Concentración Mínima Explosiva de la mezcla

Como ya se ha señalado al hablar del proceso de combustión, los combustibles cuentan con unos límites de explosividad, es decir, existe un intervalo de concentraciones para la mezcla de polvo y aire en la que será explosiva. Cuando no se alcanza el límite inferior de ese intervalo o se sobrepasa el superior, no existe riesgo de explosión. Las concentraciones comprendidas entre el límite de explosividad inferior y superior se denominan rango de explosividad.

Conocer ambos límites resulta fundamental, sin embargo, trabajar por encima del Límite Superior de Explosividad (LSE) supondría emplear una cantidad muy alta de combustible a partir de la cual la mezcla deja de resultar peligrosa, por lo que, en la práctica es mucho más útil conocer el Límite Inferior de Explosividad (LIE).

Este límite inferior también puede expresarse como Concentración Mínima Explosiva (CME), que hace referencia a la densidad de partículas de polvo en su mezcla con el aire y se expresa en unidades de masa por unidad de volumen de aire, siendo el valor más bajo

de concentración de polvo capaz de iniciar la ignición cuando entra en contacto con la fuente de ignición correspondiente. Cuando un combustible presenta un valor bajo del LIE o de la CME, la probabilidad de que la explosión se produzca, aumenta. La determinación de este valor se hace siguiendo la norma UNE-EN 14034-3:2006+A1:2011. (AENOR, 2011)

Cuando la concentración de polvo en el aire se encuentra en el rango de explosividad, la severidad de la explosión dependerá de la concentración. En el intervalo entre ambos límites, la severidad se representa como una campana de Gauss, cuanto más se acerque a los límites, menos severa o destructiva será la explosión, es decir, con valores de concentración cercanos a la CME, la presión de explosión será pequeña y, en consecuencia, la explosión tendrá poca repercusión. Según se aleje de ese valor de CME, la severidad de la explosión aumentará hasta alcanzar un punto máximo.

#### 4.3.3 La Energía Mínima de Ignición

Según se recoge en la norma UNE ISO/IEC 80079-20-2 (AENOR, 2017), este parámetro se relaciona con el valor más bajo de energía, expresado en mJ, que debe aportar la fuente de ignición para que se produzca la inflamación de la mezcla más inflamable de una mezcla explosiva. En las nubes de polvo, este valor depende de factores ya mencionados, como las condiciones ambientales, la humedad de las muestras, el tamaño de partícula, etc., de forma que la Energía Mínima de Ignición puede variar en un rango muy amplio. Suelen localizarse entre 10 y 100 mJ, pero también es posible encontrar valores más bajos (en torno a 1 mJ) cuando las temperaturas externas son elevadas y en presencia de gases inflamables, en el extremo superior pueden superar los 1000 mJ. En la Figura 14 se observan los distintos rangos de energía en los que se sitúan las Energías Mínimas de Ignición de diferentes tipos de materiales.



Figura 14. Energía mínima de ignición de diferentes materiales. (Jespen, 2016).

## 4.4 Parámetros que determinan la severidad de la explosión

En relación a los distintos factores que se han explicado hasta el momento y que determinan la explosividad o no de un material, se puede afirmar que una explosión de polvo sólo se produce si existen al mismo tiempo una mezcla explosiva de polvo/aire con las características adecuadas, se dan las condiciones ambientales propicias y existe una fuente de ignición capaz de aportar suficiente energía.

Además de estos elementos, resulta muy importante conocer qué factores influyen en la severidad de la explosión, es decir, cuáles son los parámetros que permiten valorar su gravedad en caso de producirse, por ejemplo, si se produce una explosión, ésta tendrá unas consecuencias mayores si tiene lugar en un espacio cerrado o confinado frente a si se produce al aire libre.

Los parámetros que permiten conocer la severidad de la explosión son:

### 4.4.1 La Concentración Límite de Oxígeno

Esta concentración representa el porcentaje más bajo de oxígeno que debe estar presente en el aire, necesario para que se produzca la ignición con una concentración determinada de polvo en suspensión. Este límite se calcula en la situación más peligrosa, es decir, cuando la concentración de polvo es la más adecuada para causar una explosión. Cuando la concentración de oxígeno va descendiendo la severidad de la explosión también va bajando, hasta llegar un punto, que para la combustión de madera se ha establecido experimentalmente en una concentración de un 14 % de oxígeno, a partir de la cual no puede mantenerse la ignición, siendo dicha concentración el valor crítico para el proceso. (Back III et al., 2000)

#### 4.4.2 La Presión Máxima de explosión

Recibe este nombre de presión máxima ( $P_{máx}$ ), según la norma UNE ISO/IEC 80079-20-2 (AENOR, 2017), la diferencia entre la presión existente en el momento en el que se inicia la ignición y la presión más alta alcanzada durante la explosión, es decir, el incremento producido a causa del proceso de explosión. Cuanto mayor es la presión alcanzada en la explosión, mayor será la gravedad de la misma.

#### 4.4.3 El tiempo de retardo

Es un parámetro, definido en la norma UNE ISO/IEC 80079-20-2 (AENOR, 2017), que normalmente no es tenido en cuenta y sin embargo puede resultar clave en el desarrollo de una explosión. El retardo es el tiempo que transcurre entre el comienzo de la dispersión de la muestra de polvo en el aire y el momento de la descarga o generación de la chispa que actúa como fuente de ignición y que produce la explosión. La severidad de explosión depende en gran medida de este valor.

#### 4.4.4 La constante característica o índice de deflagración

Esta constante que se representa como  $K_{máx}$  o  $K_{St}$ , se calcula con la velocidad máxima de aumento de presión a cada concentración de polvo y el volumen de la instalación en la que se produce la explosión mediante la fórmula  $K_{máx} = \left(\frac{dP}{dT}\right)_{máx} \cdot v^{1/3}$ . Según el valor de  $K_{máx}$  se distinguen cuatro clases de explosión, recogidas en la Tabla 3.

Tabla 3. Diferentes clases de explosión dependiendo del valor de  $K_{máx}$ . (De Gea, 2007)

Explosividad	K <sub>máx</sub> (bar·m/s)	Tipo de explosión
St 0	0	No se produce
<i>St</i> 1	0-200	Débil
<i>St 2</i>	201-300	Considerable / Grave
St 3	>300	Muy grave

La gran mayoría de los polvos combustibles se engloban dentro de la explosividad del tipo St 1. En la Tabla 4 se recogen algunos ejemplos de los tipos de explosión provocados por cada tipo de polvo.

Tabla 4. Ejemplos de K<sub>máx</sub> en distintos polvos. (Jespen, 2016)

Polvo	Tamaño de partícula (µm)	K <sub>máx</sub> (bar∙m/s)	Tipo de explosión
Polvo de madera	43	102	St 1 – Débil
Harina de soja	20	110	St 1 – Débil
Carbón	29	117	St 1 – Débil
Almidón de arroz	18	190	St 1 – Débil
Polvo de aluminio	22	400	St 3 – Muy grave
Magnesio	28	508	St 3 – Muy grave

En la Tabla 5 se muestran los rangos en los que parámetros como el LIE, la  $P_{máx}$  o las TMI pueden variar en función de los tipos de polvo y las características físicas (granulometría y humedad) de cada muestra concreta. (Larrad, 2016)

Tabla 5. Parámetros para distintas muestras de polvo. (Jespen, 2016)

Polvo	<i>LIE</i> (g/m <sup>3</sup> )	P <sub>máx</sub> (bar)	K <sub>máx</sub> (bar·m/s)	TMI <sub>nube</sub> (°C)	TMI <sub>capa</sub> (°C)
Polvo de madera	30-60	8,9-10,5	130-190	420-520	310
Polvo de carbón	30	8,5	140	430	240
Azúcar	30	9,0	123	370	400
Arroz	60	6,7	91	510	450
Harina de trigo	60-125	8,0-9,3	139	440	440
Celulosa	125	8,9	56	480	270

## 4.5 Parámetros relacionados con la susceptibilidad térmica

En algunos casos, existen materiales que pueden dar lugar a procesos de oxidación y autocalentamiento, por lo que se deben tener en cuenta factores relativos al comportamiento térmico y la probabilidad de autocombustión de una mezcla de polvo y aire concreta. Entre estos parámetros se encuentran:

### 4.5.1 La termogravimetría

Esta prueba, también llamada TGA (por sus siglas en inglés, *Thermogravimetric Analysis*) consiste en someter a la muestra a un calentamiento, registrando las pérdidas de masa, para conocer a qué temperaturas se producen las distintas reacciones. Este proceso utiliza el calor para forzar reacciones y cambios físicos en los materiales, proporcionando una medición cuantitativa del cambio de masa asociado a la deshidratación, descomposición, la transición, oxidación y la degradación térmica de una muestra con el tiempo y la temperatura. De modo que, en muestras de tipo orgánico en las que el proceso de combustión comienza con su descomposición en materia volátil, la pérdida de peso puede utilizarse para su caracterización, estableciendo una relación entre la temperatura a la que se produce la descomposición y el componente estructural degradado. (Liu et al., 2019)

### 4.5.2 La Calorimetría Diferencial de Barrido

La calorimetría también conocida como DSC (por las siglas en inglés de *Differential Scanning Calorimetry*), es una prueba similar y complementaria a la TGA que consiste en registrar los intercambios de calor que se producen en una muestra de polvo cuando es sometida a una rampa de temperatura comparando con una referencia que no contiene la muestra. Valores de temperatura bajos para los distintos procesos suponen una mayor susceptibilidad a la autocombustión. (De Gea, 2007)

### 4.5.3 El índice de Maciejasz

Dicho parámetro se obtiene en relación a la reactividad respecto al oxígeno de las sustancias orgánicas contenidas en el combustible, pudiendo medir así su tendencia a la autoinflamación. Cuando este índice de Maciejasz (IM) presenta un valor mayor a 10, existe riesgo de autocombustión. (De Gea, 2007)

### 4.5.4 La Temperatura de Emisión de Volátiles inflamables

Este valor, también llamado TEV, permite conocer cómo de fácil les resulta a las sustancias orgánicas degradarse térmicamente produciendo sustancias volátiles, sensibles a la ignición y que aceleran la inflamación de la muestra. Valores bajos de esta temperatura hacen que aumente la probabilidad de explosión. (De Gea, 2007)

### 4.5.5 La energía de activación

Esta energía, conocida como  $E_a$ , permite caracterizar diferentes muestras de polvo y hace referencia a la energía necesaria para que la reacción de combustión se inicie. Al igual que con los anteriores parámetros, cuanto menor es este valor más fácilmente comenzará la reacción y mayor será el riesgo de ignición. (De Gea, 2007)

# 5. Estudio de muestras recogidas en la industria

Las muestras que se han obtenido para este estudio y que tienen procedencias muy diferentes se van a estudiar clasificándolas en cinco categorías, que se analizarán por separado, dependiendo de la industria en la que se han recogido:

- Polvo de madera de distintas especies.
- Productos agroalimentarios.
- Productos cosméticos.
- Otros productos explosivos.
- Estándares e inhibidores de explosión.

Tras caracterizar todas estas muestras se describirán también las mejoras realizadas en el tubo Hartmann empleado para realizar las explosiones.

# Capítulo I: Polvo de madera

### I.1 Introducción

### I.1.1 Estructura y composición química de la madera

La madera es un material de tipo anisotrópico, es decir, sus propiedades varían en función de la dirección en la que se examine, algo que es debido a la estructura de las células de la madera. Al analizar la madera a nivel microscópico se pueden observar paredes vegetales sólidas que hacen que la madera sea un material muy importante a nivel estructural. Está compuesta por fibras y conformada por muchos tipos de células diferentes que se organizan formando tejidos que llevan a cabo las distintas funciones básicas que el árbol necesita para sobrevivir. Entre ellas, la conducción de la savia, que se transporta por unos conductos en forma de canales o tubos que aportan a la madera su estructura resistente. Estas células alargadas en forma de tubos se encuentran dispuestas de manera paralela al eje del árbol y pueden variar en longitud, forma, espesor de las paredes y dimensiones interiores. Además, también existen otro tipo de células que se colocan de forma perpendicular a las anteriores y en el sentido radial del tronco, y reciben el nombre de radios leñosos. (Paz, 2008)

Esta estructura se observa con facilidad cuando se toman imágenes con un microscopio electrónico como en la Figura 15.



Figura 15. Fotografía tomada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de una muestra de pino Soria (x200 ampliaciones).

Los distintos cortes o procesos a los que se somete la madera hacen que se destruya su estructura dificultando la observación de los tubos o canales, Figura 16 A. Cuánto más destruida esté la madera, su estructura será cada vez menos regular, dando lugar a partículas más pequeñas, que pierden la forma tubular característica, algo que se observa en la Figura 16 B, correspondiente a una muestra de MDF *(Medium Density Fiberboard)*. El MDF o paneles de fibras de media densidad, es un material que se obtiene después de

un tratamiento de desfibrilado de la madera, por lo que la estructura de la muestra cambia casi por completo, siendo difícil apreciar la presencia de tubos o canales.



Figura 16. Fotografías tomadas por MEB. A - Muestra de pino insigne (x200 ampliaciones). B - Muestra de MDF (x200 ampliaciones).

Las características estructurales y los cambios en las mismas que suceden cuando la madera pasa por distintos tratamientos pueden suponer un factor a tener en cuenta en el comportamiento del polvo de madera ante una posible fuente de ignición y, por tanto, determinar su menor o mayor peligrosidad.

En lo que a la composición química se refiere, la madera está compuesta por los cuatro elementos orgánicos más significativos, principalmente por carbono y oxígeno, con hidrógeno y nitrógeno en menor medida, que se encuentran unidos entre sí formando los tres componentes principales de la madera: celulosa, lignina y hemicelulosa. (Presa, 2015)

- Celulosa: es el principal componente estructural de la madera. Procede de la glucosa y puede llegar a suponer hasta un 50 % del total de la composición de la madera. Se trata de un polímero lineal cuya fórmula es  $(C_6H_{10}O_5)_n$  con un valor de n de 200 monómeros. Su función es la de servir de armazón y aguante a la estructura ya que es resistente a los agentes químicos e insoluble a la mayoría de los disolventes.

- Lignina: es un polisacárido que supone cerca del 25 % de la composición total de la madera. Su fórmula varía según la especie de madera, presentando la siguiente estructura para el pino  $C_9H_{7,92}O_{2,40}(OCH_3)_{0,92}$ . Su labor es impermeabilizar y endurecer las estructuras fibrilares.

- Hemicelulosa: es un polímero con menor grado de polimerización que la celulosa y supone cerca del 20 % del total de la estructura. Se forma a partir de los monómeros ( $C_5H_8O_4$ )<sub>n</sub> y ( $C_6H_8O_4$ )<sub>n</sub>. Su función es mantener aglomeradas las microfibrillas, evitando fisuras en la madera. (Paz, 2008)

Además, en una proporción mucho menor también se pueden encontrar resinas, taninos, grasa, etc.

En función de la dureza, se puede clasificar la madera en dos tipos:

- Maderas duras: aquellas que proceden de árboles de un crecimiento lento. Tienen una densidad mayor, lo que permite que soporten las inclemencias meteorológicas mejor que las maderas blandas. Provienen de árboles caducifolios que tardan años e incluso siglos en alcanzar una madurez adecuada para ser cortados. Esto provoca que sean maderas escasas en comparación con las blandas, lo que incrementa su coste. Se suelen utilizar en la fabricación de muebles o vigas de viviendas, también se emplean para realizar tallas de madera. Son ejemplos de maderas duras el roble o el nogal.
- Maderas blandas: se incluyen bajo este nombre los árboles que pertenecen a la orden de las coníferas. Este tipo de madera no tiene una durabilidad tan grande como la de las maderas duras y carecen de veteado, lo que las hace menos atractivas. Sin embargo, pueden usarse en trabajos específicos ya que presentan la gran ventaja de ser más ligeras, su manipulación es más sencilla (a pesar de que producen una cantidad mayor de astillas) y su precio es mucho menor. Por ejemplo, es una madera blanda la procedente del cedro rojo, que tiene repelentes naturales contra plagas de insectos y hongos, por lo que es muy utilizada en exteriores. El pino o el chopo también pertenecen a este tipo de maderas. (Paz, 2008)

En cuanto a los procesos químicos, la madera tiene un calor de combustión de entre 15-20 mJ/kg. De este calor, entre la mitad y dos terceras partes se liberan a través de las llamas, mientras que el resto lo hace mediante la combustión lenta, siendo la celulosa el componente que más contribuye a la combustión en llamas, ya que genera una gran cantidad de volátiles. Tras la ignición, la mayoría del oxígeno del ambiente es consumido por la llama, produciéndose una descomposición térmica posterior a la ignición en ambiente muy viciado, motivo por el cual las llamas suelen ser muy grandes al principio, pero se van debilitando a medida que las porciones de madera más profundas son pirolizadas. (Bartlett et al., 2019)

En la Figura 17 se puede observar el proceso completo de degradación de la madera, que combina procesos de transmisión de calor, como la radiación inicial y la convección posterior hacia el interior de la madera.



Figura 17. Esquema de la degradación física de la madera. (Bartlett et al., 2019)

### I.1.2 Las transformaciones y usos de la madera

La madera es una materia prima esencial por sus múltiples aplicaciones y sus propiedades fisicoquímicas. Puede emplearse como elemento estructural en la construcción de infraestructuras ya que se puede combinar fácilmente con todos los demás materiales de construcción como elemento decorativo u ornamental. También se utiliza como fuente energética dado que su proceso de combustión genera una gran cantidad de calor y energía de una manera relativamente limpia y sostenible, tratándose de un recurso renovable en la producción energética. (Presa, 2015)

Esta variedad en las aplicaciones hace que la madera sea un material que resulta importante en varios sectores. En el primario, en el que se engloban empresas cuya actividad está relacionada con la obtención de recursos naturales, es decir, el aprovechamiento directo de los bosques, o en el sector secundario, donde se hace la transformación de materia prima a producto elaborado. Del procesamiento de la madera se ocupa la industria maderera, que parte del tronco cortado y termina con la producción de objetos de uso cotidiano como muebles, pellets que se usan para la generación de calor o derivados de la madera, como la obtención de celulosa para la fabricación de papel.

Estas transformaciones tan numerosas y variadas modifican la estructura de la madera y generan distintos productos intermedios y subproductos, en muchas ocasiones en forma de polvo, que pueden suponer un riesgo. La primera transformación involucra distintos procesos que son necesarios para convertir los troncos cortados o la madera en rollo en productos con valor comercial a emplear en actividades posteriores, aunque no se traten de un consumible para el público, sino que serán sometidos a una segunda transformación para obtener el producto final. Algunos procesos que tienen lugar en esta fase son: el descortezado, que genera piezas grandes o virutas y es el paso inicial de la transformación, en el que se elimina la corteza de los troncos junto con otras impurezas, y el aserrado, con el que comienza la transformación mediante la realización de cortes con distintas sierras que pueden ser manuales, de cinta, de disco, etc. y que producen desde virutas hasta polvo de diverso tamaño de grano. (Morales, 2019)



En la Figura 18 se puede observar una sierra de corte múltiple.

Figura 18. Fotografía de una sierra de corte múltiple.

Los procesos de corte o aserrado son las operaciones más comunes en la transformación primaria de la madera y en muchos casos se realizan en instalaciones de pequeño tamaño que, aunque trabajan con el producto en verde, es decir, procedente de la naturaleza y sin haber sido secado, pueden producir cantidades de polvo muy grandes, con el riesgo que esto representa en la generación de atmósferas explosivas. (Larrad, 2016)

El último de los procesos que se realiza durante la transformación primaria es el secado de las piezas, para reducir o eliminar el agua contenido en la madera de manera natural o que se añade para facilitar su corte. Este proceso dará lugar a piezas más secas, siendo la humedad un parámetro que influye de manera fundamental en la peligrosidad de ignición o explosión, como ya se ha explicado con anterioridad, de modo que este secado aumenta el riesgo de formación de atmósferas explosivas.

Tras el secado comienza la transformación secundaria, que es el proceso que permite obtener piezas de madera con características adecuadas respecto a su espesor y dimensiones para la generación del producto final. En esta fase se incluyen procesos que dan lugar a la generación de polvo, pero a diferencia de lo que sucedía con las operaciones que se realizaban en la primera transformación, ahora la madera con la que se trabaja presenta una humedad mucho menor, de manera que el polvo producido será más seco y, por tanto, más peligroso. Estos procesos incluyen el moldurado, el cepillado o el taladrado, que generan polvo con diversas granulometrías, sin embargo, es el lijado, que sirve para eliminar imperfecciones o salientes, la operación más peligrosa por generar el polvo más fino. (Castelló et al., 2009)

En todos los procesos que se han descrito se generan, en mayor o menor medida, partículas de polvo de madera que han de ser tenidas en cuenta a la hora de adoptar distintas medidas de protección y prevención. (Santiago et al., 2013)

### I.1.3 La madera en la industria de Castilla y León

Tras la transformación inicial de la madera existen cuatro subsectores principales a los que puede destinarse: la industria del mueble, la de derivados de la madera, la silvicultura y la industria papelera. En Castilla y León, el subsector de derivados de la madera para la producción de tableros es el más importante en cuanto a demanda de madera y las empresas productoras de tableros suponen el 23 % de la producción española. Por el contrario, no hay muchas empresas productoras de papel en la comunidad. Dentro de la segunda transformación, se puede encontrar una gran variedad de empresas, entre ellas las que se dedican al uso de la madera como material de construcción o estructural, como puede ser el caso de las carpinterías, en las que, además de madera, se emplean productos como son disolventes, resinas o colas que pueden suponer un riesgo mucho mayor que la propia madera a nivel de explosividad. (Díaz y Acuña, 2000)

Por este motivo, se va a estudiar en este trabajo la industria de transformación primaria de la madera y los peligros que puede generar en ella el polvo de madera.

Atendiendo a los datos proporcionados por el Directorio Central de Empresas (Instituto Nacional de Estadística, 2022), en 2021 existían en Castilla y León 711 empresas

dedicadas a la madera y el corcho, por lo que se trata de un sector con un peso económico importante en la comunidad, suponiendo más de un 7 % del total de las 9735 empresas a nivel nacional que se dedican a esta actividad. En la Figura 19 se recoge un gráfico de barras con la distribución de industrias de madera y el corcho, por comunidades autónomas, ocupando Castilla y León el quinto lugar a nivel nacional.



Figura 19. Relación de empresas dedicadas a la industria de la madera por Comunidad Autónoma. (Instituto Nacional de Estadística, 2022)

Del total de 711 empresas, 168 se dedican al aserrado y cepillado de la madera, suponiendo casi un 16 % del total nacional (1077 empresas relacionadas con el aserrado y cepillado), lo que convierte a la región en la segunda comunidad con mayor potencial en este campo, solo por detrás de Galicia.

Este elevado número de empresas dedicadas a la explotación de la madera se explica gracias a que Castilla y León presenta el porcentaje más alto de superficie forestal de todo el país, suponiendo el 17,19 % de total nacional, como se recoge en la Figura 20. (Junta de Castilla y León, 2017)



Figura 20. Relación en porcentaje (%) de la superficie forestal por Comunidad Autónoma. Las comunidades que no aparecen especificadas se encuentran en porcentajes inferiores al 3 %. (Junta de Castilla y León, 2017)
Dentro de la comunidad, el terreno forestal se divide en el monte maderable, que es aquel que se dedica a la producción de madera, el monte abierto que se emplea para labrar o cultivar y el monte leñoso, cuyo aprovechamiento es para leña o pastoreo. (Junta de Castilla y León, 2017)

La distribución de la superficie forestal por provincias en el año 2016 aparece recogida en la Tabla 6, expresada en hectáreas (ha).

	Terreno Forestal	Monte Maderable	Monte Abierto	Monte Leñoso
	(ha)	(ha)	(ha)	(ha)
Ávila	240 333	85 038	59 694	95 601
Burgos	383 517	251 978	131 345	194
León	765 814	231 069	226 724	308 021
Palencia	135 390	56 475	49 731	29 184
Salamanca	461 658	51 415	397 120	13 123
Segovia	184 820	117 802	35 769	31 249
Soria	440 555	404 959	3 464	32 132
Valladolid	113 142	77 876	15 436	19 830
Zamora	195 129	70 969	15873	108 287
CASTILLA Y LEÓN	2 920 358	1 347 581	935 156	637 621

Tabla 6. Superficie forestal en hectáreas (ha) por provincias de Castilla y León. (Junta de Castilla y León, 2017)

En la Tabla 6 se observa que Burgos, provincia en la que se desarrolla el presente estudio, es la cuarta en cuanto a terreno forestal en la Comunidad, con cerca de 400 000 hectáreas y la segunda, solo por detrás de Soria, en superficie de monte maderable.

## I.1.4 Los riesgos del polvo de madera

Se ha realizado una revisión de documentos y guías que alertan acerca de los peligros que surgen cuando se trata la madera de forma industrial. Se citan a continuación, a modo de ejemplo, parte de los trabajos que se han encontrado sobre el tema, como el *Manual de buenas prácticas en prevención de riesgos laborales en el sector de la madera* (UGT La Rioja, 2008), el *Manual Básico de Prevención de Riesgos Laborales de la familia profesional: Madera, mueble y corcho* (Región de Murcia, 2010) o la *Guía de buenas* 

prácticas de lucha contra el ruido en la industria de la madera (Junta de Andalucía, 2013).

En ellas se recoge que el polvo de madera, cuando se encuentra en suspensión en el aire puede ser inhalado con relativa facilidad, que aumenta cuanto menor es el tamaño del mismo. Que estas partículas entren en el sistema respiratorio puede producir enfermedades de distinto alcance, desde la neumoconiosis, que está reconocida como enfermedad profesional en el sector de la madera, el asma, la bronquitis crónica y hasta el cáncer nasal. Sin embargo, existe un denominador común en estos estudios, que es el escaso o inexistente tratamiento del riesgo de generación de atmósferas explosivas por la presencia de polvo de madera, siendo el poder como combustible de este polvo algo sobre lo que, en general, se tiene una conciencia mucho menor que respecto a los peligros para la salud. Se puede afirmar que el polvo de madera es un potente agente combustible que, si se cumplen las condiciones ya mencionadas con anterioridad respecto a la presencia de un comburente y una fuente de ignición, puede dar lugar a una explosión.

# I.2 Equipos empleados y pruebas realizadas

## I.2.1 Toma de muestras

Para llevar a cabo este estudio se han recogido muestras de polvo que provienen de diferentes operaciones del proceso de la transformación de la madera en la industria y procedentes de algunas de las especies más frecuentes en la sierra burgalesa, como son:

- Pino insigne (*Pinus radiata*).
- Pino Soria (Pinus sylvestris L).
- Roble francés (*Quercus petraea*).
- Roble húngaro (Quercus frainetto).
- Mezcla de pino y roble.
- Fibras de tableros de densidad media (MDF).

Esta variabilidad en los tipos de muestras y en los procesos hacen que las características relativas al tamaño de partícula o humedad también sean muy diversas, lo que conlleva que los datos obtenidos abarquen un rango más grande de posibles variantes y sean más completos.

## I.2.2 Pruebas de caracterización

Las pruebas realizadas tienen como objetivo caracterizar los distintos tipos de polvo de madera y determinar la influencia de las particularidades de cada muestra en su comportamiento respecto a la generación de atmósferas explosivas en su mezcla con el aire en presencia de una fuente de ignición. Para ello se va a comenzar determinando las características de las muestras y después se llevarán a cabo pruebas cualitativas de inflamabilidad.

De los parámetros que se han explicado que influyen en la explosividad del polvo se han seleccionado algunos para caracterizar las muestras de este estudio.

De los relativos al polvo combustible se han determinado:

- El tamaño de partícula o granulometría: este parámetro se obtiene mediante un proceso de tamizado que separa la muestra en porciones de distinto tamaño, mediante el cual se realizará la clasificación granulométrica. Antes de comenzar a emplear los tamices, la muestra se seca durante un día en una estufa a temperatura constante de 40 °C con el propósito eliminar gran parte del agua que contiene, evitando que se formen agregados y facilitando el tamizado. Se emplea una temperatura baja para el secado, de modo que se consigue evitar la sequedad total del polvo que haría que el peso de las partículas fuera tan pequeño que dificultaría la labor de los tamices, que basan su eficacia en la acción de la gravedad, de manera que las partículas de polvo con un peso demasiado bajo no llegan a depositarse, manteniéndose en suspensión entre los tamices y haciendo casi imposible su separación por tamaños.

El tamizado consiste en tomar una batería de tamices, en este caso de acero inoxidable de 200 mm de diámetro de la marca FILTRA, con pasos de luz o tamaño de apertura de cada rejilla de 32, 63, 125, 250, 320, 400, 500, 630 y 1000  $\mu$ m, que se pueden observar en la Figura 21. Estos tamices se colocan formando una torre ordenada de manera decreciente respecto al tamaño de rejilla y se deposita una cantidad conocida y suficiente de muestra en el primer tamiz. Mediante un proceso sencillo de vibración/agitación y ayudado por la acción de la gravedad, se hace pasar la muestra por los distintos tamices de forma que cada partícula va quedando retenida en uno u otro según su tamaño.



Figura 21. Fotografía de los tamices empleados en la determinación granulométrica.

Así se establece la clasificación de las distintas porciones mediante el método pasa/no pasa para cada uno de los tamices y, mediante la pesada de la cantidad de muestra retenida en cada tamiz, se puede elaborar un perfil granulométrico con el que obtener el tamaño medio de partícula, como el de la Figura 22.



Figura 22. Perfil granulométrico de una muestra de polvo de madera con un tamaño medio de 70 µm.

- Humedad de la muestra: resulta importante conocer la cantidad de agua que se encuentra contenida en la estructura del polvo de madera recogido. Para ello se emplea el método de diferencia de pesada por secado, que consiste en determinar el contenido en agua de la muestra por la diferencia de peso entre la masa inicial y la masa final de la misma tras ser calentada a una temperatura de 103 °C, siguiendo el método recogido en la norma UNE-EN 13183-1 (AENOR, 2002). En este caso se emplea el Analizador de humedad MB90 de Ohaus Corporation, que se observa en la Figura 23, que pesa la muestra inicial y la calienta mediante un sistema de lámparas halógenas hasta la temperatura indicada, manteniendo dicha temperatura hasta que se alcanza una pesada estable, momento en el que se ha perdido toda el agua contenida en la muestra. La pantalla del equipo muestra entonces el contenido de humedad expresado en porcentaje en peso (%).



Figura 23. Fotografía del equipo analizador de humedad empleado para medir la humedad de las muestras.

 Forma de las partículas: para conocer la forma de las partículas se lleva a cabo la Microscopía Electrónica de Barrido (también llamada MEB o SEM por sus siglas en inglés). Esta técnica consiste en tomar fotografías de gran resolución mediante la incidencia de un rayo láser sobre las muestras, de manera que, tras la proyección del láser, si las muestras son conductoras pueden formar una imagen, que permite observar con detalle la estructura microscópica del polvo. (Universidad de Burgos, 2020)

Como el polvo de madera no es conductor de la electricidad es necesario recubrirlo de una fina capa de un metal conductor (oro), proceso que puede verse en la Figura 24 A y que se realiza con el equipo Emitech 500. En la Figura 24 B se observan los portamuestras con el oro ya depositado.



Figura 24. Fotografías de los equipos. A – Emitech 500 para depositar oro sobre las muestras. B – Portamuestras con oro depositado.

Tras el recubrimiento con oro, las muestras se introducen en el microscopio electrónico y se observan individualmente, pudiendo alcanzar una ampliación de 10 000 aumentos y tomar medidas de la imagen ampliada para conocer las dimensiones de las partículas observadas. El equipo empleado es el Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6460LV, que se observa en la Figura 25.



Figura 25. Fotografía del Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6460LV.

Este microscopio trabaja empleando un haz de electrones que forma una imagen de alta resolución y permite observar con detalle la morfología de las partículas, midiendo, además, su tamaño. Al introducir las muestras el microscopio electrónico se realiza un barrido con electrones acelerados a través del cañón, en lugar del haz de luz que emplean los microscopios clásicos. El detector del equipo recoge y mide los electrones generados en la interacción con la superficie de la muestra y genera una imagen en la que se observan características superficiales diferenciando formas, texturas, estructuras, etc., de cada tipo de polvo de madera analizado.

## I.2.3 Pruebas de sensibilidad a la ignición

De los parámetros relativos a la sensibilidad a la ignición se han estudiado:

La Temperatura Mínima de Ignición en nube (TMI nube): para medir este valor se emplea el equipo MIT-3 de Anko Trading Ltd., Figura 26. Este está compuesto por un horno, en el que se introduce una pequeña cantidad de muestra que es dispersada en su interior y se ve sometida a las altas temperaturas a las que se encuentra el equipo, siguiendo el procedimiento recogido en la norma UNE-EN ISO/IEC 80079-20-2 (AENOR, 2017). Esta prueba es de una duración corta, por lo que los datos obtenidos son aplicables, sobre todo a los equipos industriales en los que el polvo está presente como nube durante periodos pequeños.

Para determinar la TMI nube se establece una temperatura inicial de 500 °C, una presión de aire de 0,5 bar, que dispersa la muestra y una cantidad de muestra de 0,5 g. Estos parámetros han sido fijados tras realizar varias pruebas previas en las que se variaba tanto la presión como la masa de muestra, seleccionando finalmente como valores óptimos aquellos que generaban una explosión más vigorosa.

La prueba comienza fijando estos parámetros y la temperatura de 500 °C. En caso de no producirse la ignición, la temperatura se va aumentando en intervalos de 20 °C hasta que la ignición se produzca, alcanzando como máximo 1000 °C. Si con la temperatura inicial y los valores óptimos de presión y masa de polvo se genera explosión, se va reduciendo la temperatura 20 °C cada vez hasta que tras tres intentos a una temperatura no se produzca la ignición de la muestra. Siendo la TMI nube la temperatura más baja a la que se produce la inflamación.



Figura 26. Fotografía del equipo MIT3 para la determinación de la TMI nube.

 Temperatura Mínima de Ignición en capa (TMI capa): para conocer este parámetro se emplea el equipo LIT-3 de Anko Trading Ltd., Figura 27. En este caso, el método de trabajo es similar y también se sigue la UNE-EN ISO/IEC 80079-20-2 (AENOR, 2017), pero en lugar de disponer de un horno, la fuente de ignición es una placa calefactora que se calienta a una temperatura controlada por termopares y sobre la cual se deposita una capa de polvo cuyo grosor se puede variar entre ensayos. Para ello se fija una temperatura inicial de 400 °C que se va disminuyendo o aumentando en intervalos de 20 °C en función de si se produce ignición o no, hasta encontrar una temperatura a la cual, tras realizar tres pruebas consecutivas, no se genera inflamación. En ese caso se eleva 10 °C la temperatura para reducir el intervalo con la prueba previa y se realiza nuevamente el ensayo. El objetivo es determinar la temperatura más baja a la que una capa de polvo de un grosor determinado es capaz de producir una llama al estar en contacto con una superficie caliente.



Figura 27. Fotografía del equipo LIT-3 para la determinación de la TMI capa.

Concentración Mínima Explosiva (CME): el método empleado en este estudio consiste en usar un Tubo Hartmann para realizar el cálculo de esta concentración. (Andrews et al., 2016) Las normas de referencia para el procedimiento son la norma americana E1515-14 (ASTM, 2022) y dos normas UNE 22333 (AENOR, 1990) y 22335 (AENOR, 1992), las cuales establecen un método de trabajo para la determinación de la Concentración Mínima Explosiva de polvo de carbón, que se adapta para el polvo de madera.

Entre las distintas normas existen algunas variaciones leves, pero, en cualquier caso, el procedimiento consiste en realizar pruebas sucesivas a concentraciones de polvo decrecientes empleando la misma fuente de ignición.

Se parte de una concentración de 100 g/m<sup>3</sup> que se va variando en función de si la muestra da lugar a una explosión o no, modificando en 10 g/m<sup>3</sup> cada vez. Si se produce explosión o generación de llama mayor a 10 cm se va reduciendo la cantidad de la muestra hasta encontrar una concentración en la que, en tres ensayos consecutivos, no se produzca inflamación del polvo. En este estudio se ha pesado la cantidad de polvo añadida y se ha recalculado posteriormente la concentración, conociendo el volumen del tubo Hartmann (0,00257 m<sup>3</sup>).

## I.2.4 Pruebas de susceptibilidad térmica

De los parámetros relativos a la susceptibilidad térmica se han estudiado:

 Análisis termogravimétrico (TGA): en esta prueba se mide la pérdida de masa de la muestra mientras es sometida a un aumento de temperatura progresivo, en este caso desde la temperatura ambiente (en torno a 25 °C) hasta 800 °C, realizando el proceso dos veces por cada muestra, una con atmósfera de nitrógeno y otra con introducción de oxígeno.

El equipo empleado es el TGA Q50 de TA Instruments, que se puede ver en la Figura 28.



Figura 28. Fotografías del equipo TGA Q50 de TA Instruments para termogravimetrías.

Para el caso de la madera los tres principales procesos que se observan con este análisis tienen que ver con la pérdida de los tres compuestos más abundantes que componen su estructura. La combustión de la hemicelulosa, que tiene lugar entre los 250 y los 350 °C, en ocasiones se solapa con el inicio de la combustión de la celulosa, que se produce entre los 300 y los 400 °C y finalmente, la lignina, que no suele observarse en la termogravimetría en atmósfera de nitrógeno, y que con oxígeno se produce habitualmente entre los 430 y los 500 °C. La diferencia entre ambas atmósferas radica en que, generalmente, en la de oxígeno, al ser éste un oxidante más potente, los procesos de combustión se producen a temperaturas más bajas que en la de nitrógeno y existen ciertas combustiones que se producen con el oxígeno que el nitrógeno no es capaz de provocar.

Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés): en esta prueba se compara el calor que absorbe o desprende la muestra de polvo de madera introducida en una cápsula, en relación a una referencia que consiste en una cápsula vacía que no contiene muestra. Este intercambio de calor se registra a medida que se va incrementando la temperatura desde la ambiental, en torno a 20 °C, hasta 500 °C, con el fin de conocer los distintos procesos endotérmicos y exotérmicos que sufre el polvo de madera durante su combustión. El equipo empleado es el DSC Q200 de TA Instruments que aparece en la Figura 29.



Figura 29. Fotografía del equipo DSC Q200 de TA Instruments para calorimetrías.

Como sucedía en la TGA, se observan varios procesos a diferentes temperaturas que corresponden con la descomposición de los componentes de la madera, pero en este caso la medición se realiza en términos de intercambio de calor, encontrando picos que suponen máximos y se relacionan con procesos de liberación de energía o exotérmicos, aumentando el calor en el sistema y otros picos que dan lugar a mínimos de energía correspondientes a procesos endotérmicos, en los que la muestra absorbe calor del medio.

Este análisis se realiza en una atmósfera de nitrógeno, observando en el caso de la madera un primer pico entre 300 y 350 °C que genera a un máximo de calor, es decir, un proceso exotérmico y que se asocia al proceso de combustión de la hemicelulosa. A continuación, entre 350 y 400 °C, tiene lugar otro proceso que se relaciona con la combustión de la celulosa, que en ocasiones aparece solapado al primero y toma calor del medio para producirse y, por último, un nuevo proceso exotérmico entre 425 y 475 °C, durante la combustión de la lignina.

Además, aparece un proceso endotérmico muy pronunciado en torno a 100 °C correspondiente a la pérdida de agua de la muestra, que requiere del calor del medio para que la deshidratación se produzca.

## I.2.5 Pruebas cualitativas de inflamabilidad

El equipo empleado es un tubo de metacrilato, basado en una modificación del tubo Hartmann, cuyas características técnicas se definen en la UNE-EN ISO/IEC 80079-20-2 (AENOR, 2017) y que se puede observar en la Figura 30 A y B. Consiste en un recipiente cilíndrico con un diámetro interno de  $70 \pm 5$  mm que cuenta con una cámara de combustión de 1,2 L y un sistema de dispersión de polvo en forma de hongo. La dispersión tiene lugar gracias a la inserción de aire generado por un compresor que permite poner en suspensión a la muestra, depositada inicialmente en el fondo del equipo. Las fuentes de ignición que se van a emplear son una resistencia eléctrica que simula la presencia de superficies calientes o rozamientos en la industria y un arco eléctrico que genera chispas, como las que podrían generarse en la industria en ciertas instalaciones o al trabajar con herramientas de corte. En este estudio se ha usado una resistencia de alambre de una aleación de níquel-cromo (conocida comercialmente como *Nicrom*) de un diámetro aproximado de 1,2 mm y una longitud de 470 mm. Este material alcanza temperaturas por encima de los 400 °C. (Klippel et al., 2013)

En cuanto al arco eléctrico, consiste en dos electrodos en forma de agujas, entre las cuales se genera una diferencia de potencial con ayuda de una fuente de suministro eléctrico GETI GLPS 3020. (Figura 30 B)



Figura 30. A – Fotografía del equipo de explosión, basado en una modificación del tubo Hartmann con una resistencia eléctrica como fuente de ignición. B – Detalle de arco eléctrico como fuente.

# I.2.6 Pruebas adicionales

Además de todas las técnicas mencionadas para la determinación de distintos parámetros que influyen en la explosividad, también se han realizado otras pruebas y técnicas que aportan información adicional, como son:

Espectroscopía de Infrarrojos: se han llevado a cabo pruebas de espectroscopía de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier (ATR-FTIR), que es una técnica que permite medir los espectros infrarrojos de sólidos y líquidos empleando un espectrofotómetro con transformada de Fourier JASCO FT-IR 4200 y un accesorio ATR PRO ONE Single-reflection14, con cristal de diamante PKS-DIF, para medir así la reflectancia total atenuada. Con dicho espectrofotómetro es posible realizar un barrido de las longitudes de onda entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>. Para realizar las medidas se deposita una pequeña cantidad de muestra de polvo sobre el elemento de reflexión interna al cual el haz infrarrojo del equipo se dirige con un ángulo mayor que el ángulo crítico, de manera que la luz infrarroja sufre una reflexión interna. Esta luz, al interaccionar con los

distintos elementos y grupos funcionales que componen la muestra, genera vibraciones o frecuencias de resonancia características, que son registradas formando un espectro que varía en función de los distintos enlaces que presente la estructura. Esta técnica se emplea por tanto para caracterizar estructuralmente el polvo y comparar las distintas muestras entre sí.

- Fotografías con cámara termográfica: para ello se emplea una cámara termográfica FLIR E75 con la que se puede medir la temperatura alcanzada por la fuente de ignición, la muestra o las llamas durante una explosión. La cámara captura diferentes niveles de luz infrarroja, invisible a la vista humana, que irradian los objetos de forma proporcional a su temperatura y convierte esta radiación en imagen, asignando a cada valor de temperatura un tono de color, siendo la gama del azul o violeta el correspondiente a las bajas y pasando a amarillos, naranjas y rojos a medida que esta temperatura aumenta.
- Vídeos con cámara lenta: al igual que con la cámara termográfica, se realiza esta prueba para obtener más información acerca del proceso de explosión de las muestras, para ello se graban vídeos a cámara lenta recogiendo 180 *frames* por segundo (fps) con el objetivo de poder analizar con detalle cómo tiene lugar el proceso desde la dispersión inicial de las partículas de polvo hasta que finaliza la explosión.

# I.3 Resultados obtenidos y discusión

# I.3.1 Procedimiento de trabajo

El procedimiento de trabajo seguido con todas las muestras ha sido el siguiente:

1) Caracterización de las muestras con su humedad, y tamizado para conocer el tamaño medio de partícula, separando alícuotas de cada muestra para obtener distintas porciones en función de su tamaño de partícula.

2) Realización de las pruebas cualitativas de inflamabilidad con las distintas alícuotas de cada muestra, empleando el Tubo Hartmann, con el objetivo de determinar si dan o no dar lugar a una explosión.

3) Determinación de la Concentración Mínima Explosiva en las muestras que han producido explosión, empleando el mismo tubo Hartmann, pero reduciendo la cantidad de muestra.

4) Caracterización estructural tanto de las muestras, mediante la Microscopía Electrónica de Barrido y la Espectroscopía Infrarroja, como del proceso, mediante los análisis TGA y DSC, para observar y explicar las diferencias entre las muestras que dan lugar a la explosión y las que no.

5) Determinación de las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y nube de las muestras que han producido explosión, con el objetivo de caracterizar la mayor o menor sensibilidad a la explosión de dichas muestras.

6) Realización de pruebas complementarias para conocer el proceso de explosión.

# I.3.2 Resultados de la caracterización de las muestras

Se ha realizado una caracterización inicial de las muestras seleccionadas de entre todas las recogidas para la realización de las distintas pruebas. En la Tabla 7 se recogen los datos obtenidos.

Tipo de madera	Proceso en el que se recoge la muestra	Tamaño promedio de partícula (µm)	Humedad en el momento de la recogida (%)	
MDF	MDF Lijado		7,39	
Roble francés	Filtros de bandas	144,08	9,95	
Pino insigne	Tubos de aspiración	265,15	10,34	
Pino Soria	Depositado sobre las tuberías	288,61	10,61	
Mezcla de roble y pino	Corte	378,60	9,64	
Roble húngaro	Corte	921,21	9,37	

Tabla 7. Características de las distintas muestras de madera recogidas.

## I.3.3 Resultados de las pruebas cualitativas de inflamabilidad

Se comienza realizando los Ensayos cualitativos de inflamabilidad en el tubo Hartmann empleando la resistencia eléctrica como fuente de ignición, ya que aporta una mayor energía y tiene una superficie de contacto con la muestra más grande que el arco eléctrico, de manera que, para las mismas condiciones de mezcla explosiva, la resistencia es más proclive a generar una explosión. De esta manera, se probarán todas las muestras y alícuotas con la resistencia como fuente y solo aquellas que exploten se probarán también con el arco.

En la realización de las pruebas cualitativas de inflamabilidad se emplea un estándar de referencia que se trata de un polvo explosivo que permite comparar el resto de muestras con él, se trata del *lycopodium* o licopodio, polvo que procede de las semillas de una planta similar al helecho. Esta sustancia es recogida por la norma alemana VDE 0170–20-2 (Verband Deutscher Elektrotechniker, 2013) como estándar de calibración para la determinación de Energías Mínimas de Ignición en equipos que generan chispas. Se ha adquirido comercialmente con el nombre Lycopodium de Sigma-Aldrich y se ha caracterizado con su tamaño medio de partícula, de 11,21 µm y su humedad, que es de un 4,92 %.

Antes de comenzar a realizar pruebas con las muestras de polvo de madera, se emplea el estándar de forma previa a cada tanda de ensayos para comprobar el correcto funcionamiento del equipo y la uniformidad de los resultados. Además, se realizan pruebas con dos porciones tamizadas para comparar el comportamiento en función del tamaño de partícula, los resultados se recogen en la Tabla 8.

Tabla 8. Resultados de los Ensayos cualitativos de inflamabilidad realizados con el Licopodio.

	Porción <32 μm	Porción 32-63 µm	Producto sin tamizar (11,21 µm)
Concentración Mínima Explosiva (g/m³)	97,48	116,98	136,47
TMI nube (°C)	460	460	460
TMI capa (°C)	-	300	290
Humedad máxima de explosión (%)	-	29,00	20,76
Humedad máxima de ignición (%)	-	30,27	23,30

LICOPODIO

Tanto para el estándar como para el polvo de madera de las distintas muestras y alícuotas de cada muestra se ha establecido una concentración fija (alrededor de 580 g/m<sup>3</sup>) para poder comparar los resultados entre muestras. Para determinar esta concentración óptima se han realizado una serie de pruebas iniciales variando la cantidad de muestra empleada hasta obtener esta concentración como la que da lugar a la explosión más vigorosa.

Una vez establecida la masa de muestra a emplear, se han probado las muestras de las distintas especies, realizando inicialmente la prueba de explosividad de la muestra con su humedad original y sin tamizar, es decir con su tamaño de partícula de recogida sin haber separado porciones de distinta granulometría.

Si se produce explosión, se humedece la muestra y se vuelve a probar hasta encontrar la cantidad de agua que debe contener la muestra para que la explosión no se produzca. Si no se ha producido la explosión inicial, se procede de manera contraria, se va secando la muestra hasta obtener el contenido de humedad con el que la muestra explota. De este modo se obtendrá un valor que se llamará humedad máxima de explosión y nos permite conocer la influencia que el contenido de agua en la estructura de la muestra tiene en la explosividad del polvo de madera. Se hará lo mismo con la generación de llama, se registrará la humedad máxima de ignición, es decir, a la que la muestra se enciende en llamas, aunque no llegue a explotar. Si la muestra no se inflama incluso aunque esté totalmente seca, se registrará que esa muestra con ese tamaño de partícula, no es explosiva.

A continuación, se toman las distintas porciones de cada muestra, obtenidas mediante el tamizado y se comienza a probar la explosividad de igual modo que con las muestras originales, aumentando o disminuyendo su humedad en función de si se produce o no explosión en cada caso. Se observa así cómo varía la humedad máxima de explosión en función del tamaño de partícula. De modo que, para cada muestra se dispondrá de las siguientes porciones separadas por tamaño: <32, 32-63, 63-125, 125-250, 250-320, 320-400, 400-500, 500-630, 630-1000 y >1000  $\mu$ m. En algunos casos no será posible obtener todas las porciones, ya que las muestras con un tamaño medio de partícula muy grande, apenas contendrán partículas de menos de 100  $\mu$ m y, por el contrario, las muy finas no presentarán granos de más de 500  $\mu$ m.

Conocida la explosividad de las distintas muestras en relación a la humedad y al tamaño de partícula se podrá determinar si existen grandes diferencias entre unas y otras, es decir, si la especie de procedencia del polvo de madera influye en su explosividad.

Además, sabiendo que las muestras se han recogido en distintas partes del proceso, se va a observar si existen diferencias en el comportamiento entre el polvo que procede directamente de los procesos de corte, al que se llama Grupo 1 y las muestras que han sido sometidas a operaciones más agresivas o destructivas, como lijados, o han pasado por distintos filtros, a las que se denomina Grupo 2. (Santamaría-Herrera et al., 2023)

## Muestras originales

En la Tabla 9 se muestran los datos de explosividad para las muestras sin tamizar.

Tabla 9. Comparativa entre humedades y explosividad de las muestras sin tamizar de las distintas especies.

Grupo	Tipo de muestra	Tamaño promedio de partícula (µm)	Humedad en el momento de la recogida (%)	Humedad máxima de explosión (%)	Humedad máxima de ignición (%)
Estándar	Licopodio	11,21	4,92	20,76	23,30
2	MDF	70,41	7,39	30,69	35,40
2	Roble francés	144,08	9,95	28,44	31,80
2	Pino insigne	265,14	10,34	28,50	29,99
2	Pino Soria	288,58	10,61	26,86	27,89
1	Mezcla de roble y pino	378,59	9,64	4,13	5,36
1	Roble húngaro	921,21	9,37	No explota	No genera llama

En cada caso se disponía de varias muestras distintas para cada especie de madera, con todas ellas se han realizado pruebas iniciales de caracterización y explosividad. Debido al gran número de muestras con las que se contaba, se ha seleccionado de cada especie la que tenía unas características más proclives a generar una explosión, siendo esta selección de muestras la que se recoge en la Tabla 9. En ella se observa que las muestras con un tamaño medio de partícula más pequeño presentan un valor para las humedades de ignición y explosión más elevado, lo que quiere decir que son más peligrosas, por ser capaces de seguir dando lugar a explosiones o llamas incluso cuando presentan un contenido de agua muy elevado en su estructura (en torno o incluso por encima del 30 %).

Al analizar los resultados se advierte que el grado de humedad hasta el cual se produce la ignición o explosión no presenta gran variación entre las distintas especies de madera estudiadas, sino que depende del grupo y del tamaño medio de las partículas en cada caso.

Además, se descubre una gran diferencia entre las muestras, ya que todas las que se han incluido dentro del Grupo 2 muestran una humedad máxima de ignición y explosión muy por encima de la humedad de recogida, lo que quiere decir que dichas muestras dan lugar a explosión en las condiciones en las que estaban en la industria. Esta peligrosidad se reduce drásticamente para el polvo del Grupo 1, ya que, además de presentar tamaño de

partícula más grande, las humedades máximas descienden de manera mucho más rápida a lo esperado, es decir, a lo que lo hacen a medida que aumenta el tamaño de partícula entre las muestras del Grupo 2.

Por ejemplo, entre el MDF y el roble francés hay una diferencia de 74  $\mu$ m en el tamaño medio lo que conlleva un descenso de las humedades máximas de entre un 2 y 4 %, y entre el roble francés y el pino insigne apenas hay variación en la humedades máximas (cerca de un 2 %) aunque la diferencia de tamaño entre ambas muestras es de más de 120  $\mu$ m; sin embargo entre la muestra de pino Soria, del Grupo 2, y la mezcla de roble y pino, del Grupo 1, con solo 90  $\mu$ m de diferencia en el tamaño medio del polvo, el descenso de las humedades máximas es de en torno a un 22 %.

En la Figura 31 se observa gráficamente el distinto comportamiento de las muestras de uno y otro grupo.



Figura 31. Comparativa de la explosividad en función de la humedad para muestras del Grupo 1 y del Grupo 2. Zona de Explosión (rojo), Zona de Ignición (naranja) y Zona de No Explosión (verde).

En la Figura 31, se observa con claridad el comportamiento tan diferente a las demás que presenta la muestra correspondiente al Grupo 1, ya que únicamente se inflama o genera una explosión con un grado de humedad en torno o por debajo del 5 %.

Para conocer a qué puede deberse esta diferencia de comportamiento en función del punto del proceso de transformación de la madera en el que se han recogido las muestras, se procede a estudiar la estructura de ambos grupos a nivel microscópico.

En el Grupo 1 se engloban las muestras procedentes de los primeros procesos de transformación, como son el corte con cualquier tipo de sierra, manual o automática, así como el cepillado de troncos. Las muestras de este tipo suelen tener una proporción pequeña de partículas finas y su tamaño promedio siempre está por encima de 320  $\mu$ m ya que están compuestas mayoritariamente por virutas o partículas de gran tamaño. Además, estos procesos de corte es común que se realicen a partir del tronco verde, por lo que la

humedad de las muestras es bastante elevada, en ocasiones llega a alcanzar valores por encima del 35 % en peso. El gran tamaño medio de partícula y la elevada humedad hacen que este tipo de polvo tenga poca tendencia a producir una explosión. En la Figura 32 se observa cómo son las muestras de esta clase.



Figura 32. Fotografía de muestra de polvo de madera del Grupo 1.

Las muestras del Grupo 2 son aquellas que han sido sometidas a más procesos además del corte, como puede ser el lijado, las muestras que se recogen en los sistemas de aspiración o extracción y el polvo depositado o acumulado con el paso del tiempo, como se puede ver en la Figura 33.



Figura 33. Fotografía de polvo de madera recogido por aspiración, Grupo 2.

Este tipo de polvo tiene una proporción elevada de partículas de tamaño pequeño debido al tipo de operación de la que provienen dentro del proceso industrial. El lijado es un proceso agresivo que rompe las fibras de la madera reduciendo su tamaño. Las muestras de aspiración están compuestas en su gran mayoría por los denominados "finos", es decir, la porción de muestra cuyas partículas son más pequeñas, ya que, las más grandes se depositan debido a su peso y no son extraídas. Mientras que las muestras recogidas como polvo depositado proceden de zonas en las que no se realiza una actividad concreta (tuberías, rejas, ...) correspondiendo por tanto a partículas de pequeño tamaño que por su bajo peso se han mantenido en suspensión durante algún tiempo y posteriormente han ido cayendo, distribuyéndose de manera aleatoria y generando capas o acumulaciones en los lugares en los que no se ha mantenido una frecuencia adecuada de limpieza. Además, las partículas incluidas en este grupo presentan humedades más bajas que las del Grupo 1, por lo que su peligrosidad y riesgo de explosión aumenta considerablemente.

Estas diferencias de humedad y tamaño de partícula explican que las muestras del segundo grupo sean más peligrosas, dado que sus condiciones son más adecuadas para que la ignición se produzca. Sin embargo, para entender el porqué se produce el descenso tan drástico en las humedades máximas de ignición y explosión de las muestras del Grupo 1, que se recoge en la Tabla 9, y que no resulta proporcional al aumento del tamaño de partícula, se va a estudiar la estructura microscópica del polvo de uno y otro grupo mediante la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido descrita con anterioridad.

En la Figura 34 se observa una comparación a nivel estructural entre dos muestras, una de cada grupo, presentando ambas el mismo rango de tamaño de partícula, 125-250  $\mu$ m.



Figura 34. Fotografías tomadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de dos muestras distintas, ambas con tamaño de partícula entre 125-250 µm. A – Muestra de roble y pino del Grupo 1 (x300 aumentos). B – Muestra de pino insigne del Grupo 2 (x200 aumentos).

Las partículas de la muestra del Grupo 1, que se observan en la Figura 34 A, tienen una estructura definida y organizada en forma de canales que es muy similar a la de la madera cuando se encuentra en forma de grandes trozos. Sin embargo, las partículas correspondientes al Grupo 2 presentan una estructura mucho menos reconocible, con partículas alargadas con los canales rotos y aplastados, Figura 34 B. Esto es debido a que las partículas de tamaño pequeño proceden de partículas de mayor tamaño que se han ido rompiendo por los distintos procesos. Con esto se puede concluir que la estructura microscópica entre ambos grupos es muy diferente, de modo que el distinto comportamiento explosivo de unas y otras ha de guardar relación con estas variantes a nivel microscópico.

Del mismo modo, se ha comprobado que, si se toman los restos de polvo que ya ha explotado y se vuelven a dispersar y poner en contacto con la fuente de ignición, las muestras explotan con más virulencia en esta segunda ocasión. Este hecho es algo que también se explica con el cambio de la forma y estructura de las partículas cuando se produce la explosión, como se recoge en la Figura 35 A y B, en la que se ve cómo los canales cambian se rompen y se abren por completo una vez explotada la muestra.



Figura 35. Fotografías tomadas por MEB de una muestra de roble y pino con tamaño de partícula entre 125-250  $\mu$ m. A – Muestra antes de la explosión (x1000 aumentos). B – Misma muestra tras la explosión (x300 aumentos).

Tras la explosión, como se contempla en la Figura 35 B, gran parte de las partículas que han participado de manera directa en el proceso de combustión presentan los canales rotos y la estructura abierta. Esta rotura de la estructura con la explosión explicaría la relación entre el tamaño de las partículas, su forma y su peligrosidad. Cuanto mayor es la granulometría y más estructurada están las muestras, mayor energía es necesaria para que se produzca la reacción y por el contrario, en las partículas de menor tamaño, cuyos canales se encuentran rotos o aplastados, al encontrarse "abiertas" tras romperse su estructura, presentan una mayor relación superficie/masa, de manera que el área que tienen disponible para establecer contacto con la fuente de ignición, o bien, para transmitir la llama procedente de otras partículas, es mayor en relación a su masa que en las partículas de tamaño grande y estructura definida. (Hoyuelos et al., 2022a)

## Porciones tamizadas

Tras realizar las distintas pruebas con las muestras originales, se realiza el tamizado y se separan en porciones de diferente tamaño, de manera que se pueda conocer con mayor precisión cómo varía la explosividad en relación al tamaño de partícula. Además, se irá variando el grado de humedad en cada uno de estos rangos granulométricos.

Se debe tener en cuenta que el número de porciones de tamaño de partícula pequeño del Grupo 1 con las que se realizan pruebas de explosión es mucho menor que para el Grupo 2 ya que, en muchos casos, en el primer grupo no existen partículas de menos de 63 o 125 µm. Por este motivo y dado que ya se conoce el diferente comportamiento entre ambos grupos de muestras de polvo, se estudiarán por separado.

En la Figura 36, se representan gráficamente los resultados obtenidos para las muestras del Grupo 1 en relación con las diferentes porciones estudiadas y se observa que, para tamaños de partícula muy pequeños, resultan muy peligrosas y su reactividad se asemeja más a las muestras del Grupo 2, mientras que, a medida que se toman porciones de tamaño mayor, las humedades máximas de ignición y de explosión disminuyen de forma drástica.



Figura 36. Relación granulometría-explosividad de las muestras del Grupo 1. Zona de Explosión (rojo), Zona de Ignición (naranja), Zona de Margen de Seguridad (puntos rojos) y Zona de No Explosión (verde). (Santamaría-Herrera et al., 2023)

De esta Figura 36 se infiere que las porciones de partículas menores de 125  $\mu$ m y en el rango de 125-250  $\mu$ m, las muestras del Grupo 1 son explosivas hasta humedades en torno a un 30 % y un 14 %, respectivamente, es decir al duplicarse el tamaño se reduce a la mitad la humedad máxima de explosión; por encima de los 250  $\mu$ m este tipo de muestras solo podría causar una explosión si se encuentra totalmente seco y con tamaños de grano superiores a 320  $\mu$ m no dan lugar a explosión o ignición. Cabe recordar que el tamaño medio de las muestras de este grupo cuando son recogidas está por encima de 320  $\mu$ m y se puede advertir que solo una parte pequeña de las partículas se encuentra por debajo de las 250  $\mu$ m.

Se realiza el mismo estudio para las muestras clasificadas como Grupo 2, tomando cada porción y variando su humedad hasta obtener el valor máximo con la que se sigue produciendo la ignición o explosión para cada tamaño de partícula. En la Figura 37 se representan gráficamente las distintas porciones tamizadas respecto a los valores de humedad máxima de ignición y explosión registradas.



Figura 37. Relación granulometría-explosividad de las muestras del Grupo 2. Zona de Explosión (rojo), Zona de Ignición (naranja), Zona de Margen de Seguridad (puntos rojos) y Zona de No Explosión (verde). (Santamaría-Herrera et al., 2023)

En el gráfico de la Figura 37 se observa que las porciones de polvo del Grupo 2 con granulometría inferior a 63 µm dan lugar explosión hasta humedades elevadas, llegando incluso a valores cercanos al 40 %, generándose igualmente llama en aquellas ocasiones en las que la explosión no ha llegado a producirse. Estos valores de humedad máxima de ignición y explosión se van reduciendo progresivamente en las porciones con mayor tamaño de grano. Las porciones con tamaño de partículas superior a 630 µm son capaces de generar llamas e incluso dan lugar a una explosión cuando su humedad es baja.

Estas diferencias existentes entre las distintas porciones de uno y otro grupo coinciden con lo observado para las muestras sin tamizar y se explican con el análisis de la estructura microscópica.

Una vez realizadas las pruebas cualitativas de inflamabilidad usando la resistencia como fuente de ignición, se procede a tomar las muestras que han producido explosión y reproducir los ensayos usando en el mismo tubo Hartmann el arco eléctrico. Este arco produce una corriente entre dos agujas metálicas en las que se genera una diferencia de potencial. A diferencia de la resistencia, que abarca el diámetro completo del tubo manteniéndose incandescente durante todo el proceso, en el caso del arco, la corriente se genera de manera puntual y en un punto muy concreto dentro del tubo, la distancia que separa a las dos agujas, que es de alrededor de un centímetro. Por este motivo, la dificultad para que la muestra de polvo entre en contacto con la fuente de ignición cuando es puesta en suspensión, se incrementa.

Únicamente han dado lugar a explosión o ignición usando el arco eléctrico las porciones de tamaño más pequeño (por debajo de 63  $\mu$ m) y completamente secas del pino Soria, pino insigne y roble francés.

# I.3.4 Resultados de la determinación de Concentración Mínima Explosiva

Para aquellas muestras y porciones granulométricas de cada muestra que han dado lugar a explosión en las pruebas cualitativas de inflamabilidad, en las que se fijaba una concentración de 580 g/m<sup>3</sup>, se ha determinado la Concentración Mínima Explosiva, es decir, la cantidad más pequeña de polvo de madera en su mezcla con el aire que es capaz de producir una explosión.

De esta manera, se puede analizar si hay variaciones entre especies y cómo evoluciona la CME a medida que aumenta el tamaño de partícula, conociendo así en cada caso cuál es la cantidad más pequeña de muestra que puede generar una llama o explosión.

En la Tabla 10 se muestran los resultados que se han obtenido. En el caso de las porciones no analizadas es debido a la no disponibilidad de suficiente cantidad de partículas de dicho tamaño en la composición de la muestra para realizar los correspondientes experimentos.

Muestra	Porción <63 μm	Porción 63-125 μm	Porción 125-250 μm	Porción 250-320 µm	Muestra sin tamizar (tamaño medio en µm)
MDF	19,5	58,5	58,5	-	39,0 (70,40)
Roble francés	39,0	58,5	78,0	-	58,5(144,08)
Pino insigne	39,0	78,0	78,0	78,0	78,0 (265,15)
Pino Soria	39,0	39,0	58,49	78,0	78,0 (288,61)
Mezcla de roble y pino	-	58,5	97,5	234,0	195,0 (378,60)

*Tabla 10. Determinación de la CME (g/m<sup>3</sup>) en las diferentes porciones tamizadas de cada especie.* 

Concentración Mínima Explosiva (g/m<sup>3</sup>)

Como se puede observar en la Tabla 10, los valores de las CME de las muestras de diferentes especies son muy parecidos cuando la granulometría es pequeña. Se debe tener en cuenta que en el tubo Hartmann, cuya capacidad es  $2,56 \times 10^{-3}$  m<sup>3</sup>, introducir muestras con una variación de 0,05 g, supone una diferencia de 20 g/m<sup>3</sup> en la CME. Además, en todos los casos, las partículas menores de 250 µm son capaces de producir ignición en concentraciones inferiores a 100 g/m<sup>3</sup>. A medida que se incrementa el tamaño de las partículas la CME va aumentando ligeramente. Este incremento se acentúa especialmente en el caso de la muestra de mezcla de roble y pino, que pertenece al Grupo 1, por motivos en relación a su estructura que se explicarán en la caracterización estructural.

Del mismo modo, al analizar las CME de las muestras sin tamizar en relación a su tamaño medio de partícula, se observa que son acordes, en cada caso, a los resultados obtenidos para las distintas porciones de la muestra. Para el MDF, el valor de la CME es intermedio entre los obtenidos para las dos porciones de menor granulometría ya que cabe esperar que, siendo el tamaño medio de partícula de 70,40  $\mu$ m, la proporción de partículas de ambas porciones en la muestra sin tamizar sea más o menos similar.

En el caso del roble francés sucede algo parecido, el valor de la CME obtenido para la muestra sin tamizar es algo inferior al de la porción de 125-250  $\mu$ m en la que se encuadraría el tamaño medio de la misma (144,08  $\mu$ m), esto es debido a que en la muestra también hay parte de partículas de porciones más pequeñas que inician la combustión, rebajando así la Concentración Mínima Explosiva de la porción sin tamizar. Una situación similar sucede en la mezcla de roble y pino, que sigue siendo la que presenta un mayor tamaño medio de partícula y una mayor CME.

Para las dos muestras de pino, la CME determinada para la parte sin tamizar es igual que la de la porción en la que se englobaría esta muestra dado su tamaño medio de partícula.

## I.3.5 Resultados de las pruebas de caracterización estructural

Además de para conocer las diferencias estructurales entre las muestras de ambos grupos y los cambios antes y después de la explosión, también se ha empleado la Microscopía Electrónica de Barrido para observar la variación de la forma de las partículas con el tamaño, para lo cual se han analizado las fracciones tamizadas de cada muestra.

En la Figura 38 A y B se aprecia la estructura que presentan las partículas de madera de gran tamaño. En ellas se observa, tal y como se ha descrito con anterioridad, una red formada por canales alargados, que son los caminos por los que la savia que alimenta al tronco de madera se va desplazando. Transversales a estos se encuentran unos pequeños agujeros laterales llamados vasos leñosos.



Figura 38. Fotografías tomadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB). A - Muestra de pino Soria original sin tamizar (x200 aumentos). B – Muestra de pino insigne original sin tamizar (x50 aumentos).

En la Figura 39 se observa otra partícula de tamaño grande en la que aparece la misma estructura acanalada fácilmente reconocible. Estos canales son regulares en forma y tamaño, llegando incluso a ser posible la medición de los mismos, como se distingue en la Figura 39 B, y aparecen en todas las muestras, observándose con mayor o menor facilidad según cómo haya sido el corte de la misma.



Figura 39. Fotografía tomada por MEB de una muestra de pino Soria original sin tamizar. A – Vista frontal de los canales (x200 aumentos). B – Vista ampliada con medidas de los canales (x500 aumentos).

Esta forma de canales alargados es característica de la madera cuando se encuentra en grandes trozos, pero se va a analizar qué sucede cuando el tamaño de partícula se va haciendo más pequeño. Para ello, en la Figura 40, se comparan dos porciones de diferente tamaño de grano procedentes de una misma muestra de pino insigne y observadas con el mismo nivel de aumento (x30); la Figura 40 A corresponde a las partículas de menos de 125  $\mu$ m, mientras que la Figura 40 B es un rango de mayor tamaño (> 250  $\mu$ m). Centrando la atención en la forma de las partículas destaca que éstas presentan forma de canales para el tamaño más grande y se van rompiendo en forma de fibras sueltas a medida que se van haciendo más pequeñas.



Figura 40. Fotografías tomadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de una muestra de pino insigne. A – Porción de la muestra con tamaño de partícula menor de 125 μm (x30 aumentos). B – Misma muestra, porción mayor de 250 μm (x30 aumentos).

Esta variación de la forma de las partículas, perdiendo su estructura a medida que los canales se rompen y/o aplastan, se aprecia también en el polvo de madera procedente de otras especies, como sucede en la Figura 41, que es la fotografía de una muestra de roble francés en la porción de partículas menor de 125 µm.



Figura 41. Fotografía tomada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de una muestra de roble francés en la porción inferior a 125 μm (x100 aumentos).

Por último, se va a analizar la estructura de una muestra de MDF, material obtenido mediante el desfibrilado de la madera para su uso final en la fabricación de tablones, motivo por el cual la estructura de la muestra cambia, como se puede apreciar en la Figura 42. En esta muestra, pese a no estar tamizada y presentar partículas de tamaño relativamente grandes (no solo porciones inferiores a 125  $\mu$ m), resulta difícil observar la estructura completa y se distinguen sobre todo fragmentos alargados, como resultaba esperable al tratarse de un material compuesto por fibras de madera. (Hoyuelos et al., 2022b)



Figura 42. Fotografía tomada por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) de una muestra de MDF sin tamizar donde se observa su estructura fibrilar (x100 aumentos).

Una vez conocida la estructura microscópica a nivel de forma de las partículas, se realiza un Análisis Termogravimétrico para identificar los distintos procesos que se producen a nivel físico-químico en la estructura de la madera durante la combustión. (Liu et al., 2021)

En la Figura 43 se recoge el análisis TGA de una muestra de MDF en atmósfera de oxígeno, la curva de caída (en color azul en la figura) representa las distintas pérdidas de masa del polvo a medida que va aumentando la temperatura. Al derivar la curva con el *software* TRIOS de tratamiento de datos de la empresa TA Instruments, se observan dos picos (en color verde), correspondientes a los puntos del análisis en los que se producen máximos de pérdida de masa (la pérdida más pronunciada se produce entre 250 y 350 °C, con la combustión de la hemicelulosa y la celulosa). El primer proceso que tiene lugar es la pirólisis, que tiene la capacidad de generar calor, vapor y diferentes tipos de gases (CH4, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>). A temperaturas por debajo de 200 °C se produce la eliminación de algunos compuestos volátiles. Cuando se alcanzan temperaturas entre 200 y 280 °C, las hemicelulosas se convierten esencialmente en gases y ácido acético, mientras que, en un rango de temperatura más alto, la celulosa y la lignina se descomponen generando gases, alquitrán y carbón. (Alvarado-Flores y Rutiaga-Quiñones, 2018)

En este caso, la hemicelulosa comienza a descomponerse en torno a los 206 °C y, a continuación, empieza la desintegración de la celulosa que, al ser un componente más abundante en la estructura de la madera, se solapa con la pérdida de la hemicelulosa y

ambas se dan de forma simultánea hasta que, en torno a 325 °C, la disminución de la masa se hace mucho más pronunciada ya que la celulosa termina de eliminarse. Por último, se produce la desaparición de la lignina en torno a 493 °C, por lo que a partir de los 500 °C de temperatura ya no tienen lugar más procesos de pérdida de componentes estructurales debido a que la madera ya se encuentra totalmente destruida.



Figura 43. Análisis TGA de una muestra de MDF en atmósfera de oxígeno.

Para la misma muestra se ha realizado el análisis en atmósfera de nitrógeno, el cual es un oxidante menos potente, por lo que los procesos de combustión tienen lugar a temperaturas más elevadas, es decir, se necesita alcanzar una mayor temperatura para que en nitrógeno se inicie la combustión. En el caso de la celulosa se produce en torno a los 350 °C, mientras que la descomposición de la lignina no se observa por debajo de los 800 °C, que se alcanzan como temperatura máxima durante el análisis, como se puede observar en la Figura 44.



Figura 44. Análisis TGA de una muestra de MDF en atmósfera de nitrógeno.

Se examinan el resto de especies de madera para poder comparar entre ellas y establecer diferencias y similitudes entre los distintos tipos de polvo de madera recogidos.

En la Figura 45 se analiza una muestra de polvo de madera de roble francés y se detecta un primer pico a 280 °C correspondiente a la descomposición de la hemicelulosa, otro

pico, el más grande de los tres, a 330 °C coincidente con la descomposición de la celulosa y, por último, otro en torno a 480 °C que se relaciona con la degradación de la lignina.



Figura 45. Análisis TGA en atmósfera de oxígeno de una muestra de roble francés.

En el análisis en atmósfera de nitrógeno de la misma muestra de roble francés, los procesos de combustión también tienen lugar a temperaturas más elevadas, Figura 46.



Figura 46. Análisis TGA en atmósfera de nitrógeno de una muestra de roble francés.

En la Figura 46 se observa el primer pico a 285 °C, una temperatura ligeramente más elevada que la de la descomposición de la hemicelulosa en oxígeno (280 °C); la descomposición de la celulosa se localiza a los 357 °C frente a los 330 °C de la atmósfera con oxígeno y, por último, la pérdida de la lignina no resulta observable porque en nitrógeno no se observa esta descomposición.

A continuación, se analizan los resultados para la muestra de pino insigne.

En la Figura 47 se observa un pico en torno a 285 °C, cuando se produce la descomposición de la hemicelulosa, seguidamente a 334 °C se produce la desintegración de la celulosa y, por último, se aprecia otro pico en torno a 475 °C que se relaciona con la degradación de la lignina. Las temperaturas para los tres procesos son prácticamente iguales que las observadas para el roble francés y ambas difieren ligeramente de las temperaturas registradas para el MDF.



Figura 47. Análisis TGA en atmósfera de oxígeno de una muestra de pino insigne.

Al observar en la Figura 48 el análisis en atmósfera de nitrógeno de la misma muestra de pino insigne, los procesos se desplazan a temperaturas más elevadas respecto a la atmósfera de oxígeno.

La descomposición de la hemicelulosa se aprecia en torno a 320 °C frente a los 285 °C de la atmósfera de oxígeno; la descomposición de la celulosa se localiza a los 365 °C frente a los 333 °C de la atmósfera con oxígeno y nuevamente, la pérdida de la lignina no resulta observable cuando se trabaja en atmósfera de nitrógeno.



Figura 48. Análisis TGA en atmósfera de nitrógeno de una muestra de pino insigne

En la Figura 49 se estudia la curva obtenida para la muestra de pino Soria en atmósfera de O<sub>2</sub>. A 230 °C, comienza un proceso de descomposición de la hemicelulosa y celulosa que se produce de manera conjunta y que alcanza su máximo a 339 °C Finalmente, en torno a 482 °C aparece un nuevo pico relacionado con la pérdida de la lignina.



Figura 49. Análisis TGA en atmósfera de oxígeno de una muestra de pino Soria.

En atmósfera de nitrógeno, para esta misma muestra de pino Soria nuevamente se dan todos los procesos a temperaturas más elevadas que en la atmósfera de oxígeno, como se recoge en la Figura 50. La descomposición de la hemicelulosa se observa a los 324 °C solapada con el proceso de la celulosa.

En este caso, la atmósfera de nitrógeno, al ser menos oxidante y retrasar la pérdida de la celulosa a una mayor temperatura permite observar mejor el proceso de la hemicelulosa que apenas era apreciable en la atmósfera de oxígeno; la descomposición de la celulosa se localiza a los 373 °C frente a los 339 °C en los que tenía su máximo en la atmósfera con oxígeno y la pérdida de la lignina no se observa en este caso.



Figura 50. Análisis TGA en atmósfera de nitrógeno de una muestra de pino Soria.

Por último, para la mezcla de roble y pino, en la atmósfera de O<sub>2</sub>, se aprecia un pequeño pico en torno a 284 °C, relativo a la descomposición de la hemicelulosa, seguidamente comienza la desintegración de la celulosa hasta generar un máximo a 332 °C. El proceso final corresponde a la pérdida de la lignina, en torno a 484 °C, como se observa en la Figura 51.



Figura 51. Análisis TGA en atmósfera de oxígeno para la mezcla de roble y pino.

Esta misma muestra, en atmósfera de nitrógeno, presenta un pico en torno a 287 °C, en el que se produce la descomposición de la hemicelulosa y en torno a 365 °C, temperatura más elevada que en el caso de la atmósfera de oxígeno, tiene lugar la pérdida de la celulosa. La desintegración de la lignina no se aprecia, como se observa en la Figura 52.



Figura 52. Análisis TGA en atmósfera de nitrógeno para la mezcla de roble y pino.

En la Tabla 11 se comparan las temperaturas a las que se pierden los componentes estructurales de la madera en el análisis TGA. No se aprecian grandes diferencias en las temperaturas de degradación de estos componentes entre especies, salvo por la pérdida de la hemicelulosa en las muestras que contienen roble, que apenas se aprecia en atmósfera de oxígeno, pero sí aparece en la de nitrógeno. Además, esta descomposición de la hemicelulosa en las muestras con roble se produce a una temperatura inferior que, en las muestras con pino, por el mayor contenido en hemicelulosa de las maderas duras, lo que favorece el inicio de la reacción de degradación. (Mohan et al., 2006)

En cuanto al MDF, presenta temperaturas ligeramente más elevadas para la descomposición de hemicelulosa y lignina en atmósfera de oxígeno, ya que, al tratarse de una muestra formada por fibras de madera, su composición estructural es ligeramente diferente, como también se reflejaba en el análisis por microscopía.

Se observa, además, cómo se va produciendo la pérdida de masa a medida que la temperatura aumenta. En la atmósfera de oxígeno, en la cual se llega a producir la pérdida de la lignina, la reducción de la masa inicial es casi total, mientras que, en el caso del nitrógeno, al final del proceso, la masa es de en torno a un 20 % respecto a la inicial, siendo, la celulosa la que supone un mayor porcentaje de la masa total.

Tabla 11. Comparación de las temperaturas de descomposición en el análisis TGA de los componentes estructurales en cada muestra.

		Temperatura (°C)				
Análicia	Proceso de	MDE	Roble	Pino	Pino	Mezcla de
Analisis	descomposición	MDF	francés	Insigne	Soria	roble y pino
TGA O <sub>2</sub>	Hemicelulosa	307,49	279,67	285,95	220.25	284,50
	Celulosa	325,10	329,37	333,93	339,23	332,18
	Lignina	493,15	478,80	475,56	482,05	484,08
TGA N <sub>2</sub>	Hemicelulosa	302,07	285,49	319,95	324,21	287,77
	Celulosa	349,66	356,95	364,91	373,30	365,05
	Lignina	-	-	-	-	-

Estos resultados están en consonancia con lo observado por otros autores, que afirman que la pérdida de la celulosa tiene lugar en un rango de temperatura entre 282 y 380 °C, produciéndose en ese proceso una pérdida de masa cercana al 80 %. (Liu et al., 2021)

Para completar el conocimiento de los procesos físico-químicos que tienen lugar durante la combustión del polvo de madera se lleva a cabo la Calorimetría Diferencial de Barrido, en la que se relaciona la descomposición de los distintos elementos con los intercambios de calor que se producen, trabajando siempre en atmósfera de nitrógeno.

Como recogen otros autores, en las temperaturas comprendidas entre 250 y 330 °C, características de las hemicelulosas, se genera un proceso exotérmico. En las temperaturas entre 330 y 370 °C, características de las celulosas, se observan intercambios endotérmicos, siendo el proceso exotérmico apreciable a partir de 370 °C asociado a la lignina. Por norma general las maderas blandas como el pino contienen menos celulosa y hemicelulosa y más lignina, al contrario que en las maderas duras, como el roble, con mayor cantidad de hemicelulosa y celulosa. (Tarrío-Saavedra et al., 2011)

Además, en todos los casos se aprecia también un pico endotérmico en torno a 100 °C correspondiente a la deshidratación o pérdida de agua de cada muestra.

En la Figura 53 se observan los procesos que tienen lugar para la muestra de MDF. Se distingue un primer máximo en torno a 154 °C que corresponde a un intercambio exotérmico y que no se relaciona con ninguna de las transformaciones a nivel estructural que se conocían con anterioridad, pero cuya procedencia se explicará posteriormente al observar el espectro infrarrojo. En torno a los 327 °C se produce un nuevo proceso exotérmico que se relaciona con la pérdida de la hemicelulosa y a continuación se da un mínimo de calor, es decir, un intercambio endotérmico que tiene que ver con la desintegración de la celulosa. Como este análisis finaliza a los 500 °C no se aprecia la pérdida de la lignina que es posible que suceda a temperaturas más elevadas.



Figura 53. Análisis DSC de la muestra de MDF.

A continuación, se muestra el análisis de una muestra de roble francés, Figura 54, en la cual se observa un proceso exotérmico que alcanza su máximo en torno a 299 °C, coincidente con la descomposición de la hemicelulosa; a 355 °C se detecta una caída o pérdida de calor correspondiente al proceso endotérmico de pérdida de la celulosa. Por último, a 434 °C se produce el proceso exotérmico de descomposición de la lignina.



Figura 54. Análisis DSC de una muestra de roble francés.

Seguidamente, en la Figura 55 se analiza una muestra de pino insigne, en la que el proceso exotérmico de descomposición de la hemicelulosa aparece en torno a 313 °C. Se detecta un mínimo de calor correspondiente al proceso endotérmico de pérdida de la celulosa alrededor de los 370 °C y para finalizar, la descomposición de la lignina, como intercambio exotérmico tiene lugar a 437 °C.



En la Figura 56 se estudia el proceso DSC correspondiente al polvo de madera de pino Soria. En esta muestra se observa un proceso exotérmico que alcanza su máximo en torno a 328 °C, coincidente con la descomposición de la hemicelulosa; a 375 °C se detecta una caída o pérdida de calor correspondiente al intercambio endotérmico de pérdida de la celulosa. Finalmente, a 445 °C se produce el proceso exotérmico de descomposición de la lignina.



Figura 56. Análisis DSC de una muestra de pino Soria.

Por último, se analiza la mezcla de roble y pino en la Figura 57. Este tipo de polvo genera un proceso exotérmico que alcanza su máximo en torno a 311 °C, cuando se descompone la hemicelulosa; alrededor de 355 °C se produce una pérdida de calor correspondiente al intercambio endotérmico de desintegración de la celulosa. Posteriormente, cerca de los 383 °C, aparece el proceso exotérmico de descomposición de la lignina.



En la Tabla 12 se comparan los resultados obtenidos en las distintas especies de polvo de madera. Todos los tipos de madera presentan los procesos de pérdida de hemicelulosa entre los 300 y los 330 °C. En cuanto a la descomposición de la celulosa sucede entre los 350 y los 390 °C, siendo ligeramente más elevada para el MDF que para el resto de muestras y similar entre las dos especies de pino.

Por último, para la lignina, se produce entre los 430 y los 450 °C, salvo en el caso del MDF, que no es posible observar esta descomposición, bien porque no se produce o porque lo hace a temperaturas más elevadas de las que registra el equipo (hasta 500 °C).

		Temperatura (°C)				
Análisis	Proceso de	MDF	Roble	Pino	Pino Sorio	Mezcla de
	descomposicion		Trances	msigne	Sona	roble y pino
DSC	Hemicelulosa	327,02	302,12	313,11	328,05	311,58
	Celulosa	386,53	358,29	370,33	375,21	382,80
	Lignina	-	433,95	437,49	444,81	434,34

Tabla 12. Comparación de las temperaturas de los procesos de descomposición en el análisis DSC de los componentes estructurales de la madera en las distintas especies.

Estos resultados obtenidos son acordes a lo recogido por otros autores que afirman que el rango de temperatura de descomposición de la hemicelulosa está entre 220 y 315 °C, para la celulosa entre 315 y 400 °C y que la desintegración de la lignina es variable y se produce en un rango muy amplio que llega hasta los 900 °C. (Yang et al. 2007)

Además, en el caso del MDF se ha registrado un proceso exotérmico a 154 °C que no se ha observado en otras muestras, por lo que será necesario seguir conociendo estructuralmente cada polvo para poder así identificar a qué se debe este proceso.

Para finalizar el análisis estructural del polvo de madera de las distintas especies se emplea la espectroscopía de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier (ATR-FTIR), en la que se registra el espectro infrarrojo de cada muestra.

En la Figura 58 se observan los espectros obtenidos para las distintas especies, pudiéndose identificar una gran cantidad de picos característicos para cada una de ellas. Muchos de

ellos son coincidentes y apenas se observan diferencias entre los cinco espectros salvo en la región entre 1800 y 1200 cm<sup>-1</sup>, ampliada para poder apreciarla con mayor facilidad.



Figura 58. Comparativa de espectros de FT-IR obtenidos para las distintas especies: MDF (en color amarillo), pino insigne (en azul), pino Soria (en gris), roble francés (en rojo) y mezcla de roble y pino (en verde); con ampliación a la región entre 1800 y 1200 cm<sup>-1</sup> que se considera la huella de cada compuesto y es donde se aprecian las mayores diferencias.

En la Figura 59 se recoge el espectro perteneciente a una muestra de pino insigne, en el que se identifican los picos correspondientes a los componentes de la madera. Se detectan los distintos componentes de la madera, como son la lignina, que aparece como dos picos diferentes por las vibraciones de sus enlaces C-H entre 1450 y 1400 cm<sup>-1</sup> y otro correspondiente a la vibración del C-O en torno a 1150 cm<sup>-1</sup>. Lo mismo sucede con la celulosa, con picos correspondientes a los enlaces C-H en torno a 1370 cm<sup>-1</sup> junto a la hemicelulosa, otro pico en 1320 cm<sup>-1</sup> y otro más en torno a 900 cm<sup>-1</sup>. Los enlaces C-O tanto de celulosa como de hemicelulosa se registran como un pico muy grande en torno a 1030 cm<sup>-1</sup>. (Emandi et al., 2011) Este espectro es indistinguible del de pino Soria.



Figura 59. Espectro de FT-IR para una muestra de pino insigne e identificación de sus picos de vibración característicos.
Se van a estudiar las variaciones existentes con las muestras que contienen maderas duras, como la de roble francés y la mezcla de roble y pino. En la Figura 60 se pueden apreciar las principales diferencias entre los espectros de los dos tipos de maderas. En torno a 1730 cm<sup>-1</sup>, se observa para las muestras de roble francés y mezcla de roble y pino un pico correspondiente a la vibración de un enlace cetónico sin conjugar del xilano, que aparece mucho más definido en las maderas duras, mientras que en las blandas apenas se distingue. Por otro lado, en torno a 1264 cm<sup>-1</sup>, se encuentra una banda de vibración de uno de los componentes de lignina que solo es observable en las maderas blandas, por lo que se puede apreciar en el espectro de pino insigne, pero no así en los espectros registrados para el roble francés y la mezcla de roble y pino.



Figura 60.Comparativa entre los espectros FT-IR de una muestra de madera blanda, pino insigne (en color azul), y las que contienen maderas duras, como el roble francés (en color rojo) y la mezcla de roble y pino (en color verde).

En la Figura 61 se observa el espectro del MDF comparado con el de pino insigne y se identifican principalmente dos bandas correspondientes a las vibraciones de enlaces de amidas provenientes de resinas de urea formaldehído, la primera banda aparece a 1642 cm<sup>-1</sup> y la segunda se desdobla en dos picos en 1590 y 1505 cm<sup>-1</sup>. (Lubis et al., 2018)

De este modo, se puede confirmar la presencia en la muestra de MDF de resinas que actúan como aglomerantes en la conformación de los tableros de partículas, es decir, dicha muestra no contiene únicamente madera, sino que existen otros productos formando parte de su estructura que pueden afectar a los resultados obtenidos para los distintos parámetros de explosividad que se analizan en este estudio.

#### 5. Estudio de muestras recogidas en la industria *Capítulo I: Polvo de madera*



Figura 61. Comparativa entre el espectro FT-IR de la muestra de pino insigne (en color azul) y del MDF (en color amarillo), en el que se observan las vibraciones características de las resinas propias de la composición del MDF.

De modo, que el diferente comportamiento del MDF respecto al resto de compuestos y las variaciones encontradas en la Calorimetría Diferencial de Barrido, en la que se producía un intercambio exotérmico en torno a 154 °C que se apreciaba en la Figura 53 y que no se relacionaba con ninguna de las descomposiciones de los componentes estructurales de la madera, tiene que ver con este componente de resina que forma parte del MDF.

Además, ahora que se conoce que existen restos de resinas en la composición del MDF que aportan una rigidez estructural extra a las fibras, resulta coherente asociar este hecho a que los procesos de destrucción estructural debido al aporte de calor se produzcan a temperaturas más altas en este tipo de muestra, ya que es necesaria una mayor energía para romper los enlaces amido de las resinas.

# I.3.6 Resultados de la determinación de las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y nube

Tras haber realizado las distintas pruebas cualitativas de inflamabilidad y caracterización estructural del polvo de madera recogido, se determina la sensibilidad a la ignición, es decir, cómo de fácil o difícil resulta que se produzca el proceso que desemboca en la explosión. Con este objetivo se estudian las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y en nube.

Para el caso de la TMI capa, en la Tabla 13 se muestran los resultados obtenidos para las distintas especies. Se emplea siempre una capa de polvo de 5 mm de grosor, que es fácilmente acumulable en la industria. En el polvo de MDF no se ha podido realizar la prueba de la porción de 320-500  $\mu$ m ya que apenas existían partículas de tamaño grande en la muestra, algo similar ha sucedido para la mezcla de roble y pino, cuyo tamaño medio de partícula es grande, por lo que la cantidad de polvo en la porción de 63-125  $\mu$ m era casi inexistente, de modo que la prueba no se ha podido llevar a cabo.

Tabla 13. Temperaturas Mínimas de Ignición en capa ( $^{\circ}$ C) obtenidas para cada una de las porciones de las distintas muestras estudiadas.

				·	
Muestra	Porción 63-125 μm	Porción 125-250 μm	Porción 250-320 μm	Porción 320-500 μm	Muestra sin tamizar (tamaño medio en µm)
MDF	320	340	370	-	320 (70,40)
Roble francés	320	340	340	350	320 (144,08)
Pino insigne	340	360	370	390	350 (265,15)
Pino Soria	340	360	380	390	340 (288,61)
Mezcla de roble y pino	-	330	350	360	340 (378,60)

TMI capa (°C)

Como se puede observar en la Tabla 13, existe una relación directa entre el tamaño de partícula de la muestra y la TMI capa, cuanto mayor es la granulometría más alta es la TMI. En todos los casos, para las distintas muestras y las diversas porciones de cada una de ellas, la ignición de la capa de polvo depositada tiene lugar por debajo de 400 °C.

Al estudiar los resultados obtenidos, así como los análisis de TGA y DSC (Tabla 11 y Tabla 12), se observa que las muestras que contienen roble (roble francés y mezcla de roble y pino) comienzan el proceso de descomposición de la hemicelulosa a temperaturas ligeramente más bajas que las muestras de pino, algo que también sucede con la TMI capa. De este modo, se puede relacionar el inicio de la inflamación de la madera con los procesos de descomposición de la misma, es decir, la ignición en capa siempre comienza de manera posterior al inicio de la desintegración la muestra, cuanto más temprana es dicha descomposición, más bajo es el valor de la TMI capa.

Además, cuando el tamaño de partícula es más pequeño y en consecuencia la estructura microscópica del polvo se encuentra más destruida, es necesario un menor aporte de energía para que se produzca la degradación estructural, haciendo así posible que ese calor pueda inflamar la muestra antes y, por tanto, la ignición tenga lugar a temperaturas más bajas.

Un caso especial es el del MDF, que como se ha mencionado anteriormente se trata de un producto generado a partir de madera desfibrilada y como se pudo apreciar en el análisis por espectroscopía de infrarrojos (Figura 61) contiene resinas en su composición que hacían que en torno a 154 °C (Figura 53) tuviera lugar un proceso exotérmico observable en el análisis por DSC. Por este motivo, aunque en la Termogravimetría en atmósfera de oxígeno (Tabla 11) la desintegración de la hemicelulosa en el MDF se produce a temperaturas más elevadas, entre 20 y 30 °C más que en el resto de tipos de madera, para la TMI capa el valor obtenido para el MDF es uno de los más bajos. Cabe esperar, por tanto, que ese intercambio de calor que tiene lugar antes de la descomposición de la hemicelulosa y que se debe a la presencia de resinas afecte a la ignición, haciendo que

sea la resina la que se encienda inicialmente, provocando la descomposición de la hemicelulosa e iniciando a continuación la ignición del resto del polvo.

En la prueba de la TMI nube se han recogido los resultados que se muestran en la Tabla 14. Se trabaja siempre con una cantidad de muestra de 0,5 g y una presión de 0,5 bar para impulsar a la muestra al interior del horno. Estos valores de masa y presión se han determinado a partir de pruebas previas en las que se hicieron distintas combinaciones de la relación masa/presión con valores de entre 0,1 y 1 para ambas magnitudes, eligiendo la combinación que generaba la llama más grande.

Tabla 14. Temperaturas Mínimas de Ignición en nube (°C) obtenidas para cada una de las porciones de las distintas muestras estudiadas.

Muestra	Porción 63-125 µm	Porción 125-250 µm	Porción 250-320 µm	Porción 320-400 µm	Porción 400-500 µm	Muestra sin tamizar (tamaño medio en µm)
MDF	460	460	500	-	-	460 (70,40)
Roble francés	400	460	700	-	-	460 (144,08)
Pino insigne	460	460	520	580	620	500 (265,15)
Pino Soria	460	480	560	620	720	540 (288,61)
Mezcla de roble y pino	420	460	720	-	-	540 (378,60)

TMI nube (°C)

En la Tabla 14, como ya sucedía para la TMI capa, se puede observar relación entre el tamaño de la muestra y la TMI nube, a medida que aumenta el tamaño de partícula del polvo también se incrementa la temperatura necesaria para que la ignición comience. Además, para todos los tipos de polvo, esta temperatura es superior a 400 °C, es decir, en todos los casos la TMI nube tiene un valor superior a la TMI capa, algo que se explica porque en el caso de la capa, la fuente de ignición está en contacto directo con el polvo, mientras que, en la prueba de nube, el polvo se pone en suspensión en un horno que está a la temperatura indicada, sin embargo, las partículas apenas entran en contacto con las paredes del horno durante la suspensión, o solo lo hace una pequeña parte de estas, de modo que se requiere una temperatura superior para que el calor sea transmitido a una cantidad suficiente de polvo como para que la ignición tenga lugar.

En la comparativa entre especies se aprecia que, al igual que sucedía para la TMI capa y en los análisis TGA y DSC, las muestras que contienen maderas duras, como el roble, comienzan la ignición a temperaturas más bajas. Sin embargo, esta tendencia solo se mantiene con las porciones de menor tamaño de partícula, a medida que este tamaño se incrementa, a partir de los 250  $\mu$ m, la TMI nube de las muestras con roble crece muy

rápidamente frente a las otras especies de polvo de madera que tienen un aumento más progresivo. Esto puede deberse a que, como ya se ha mencionado, en la TMI nube solo unas pocas partículas entran en contacto con esta fuente y el resto producen una reacción en cadena por la transmisión de energía procedente de estas partículas, de modo que, en las maderas duras y con un tamaño de grano más grande, la ignición de unas partículas a partir de otras resulta más complejo y requiere una temperatura mucho más elevada para poder desencadenar la inflamación de toda la muestra.

Por otro lado, para las muestras sin tamizar se observa que, en todos los casos, presentan valores de TMI nube iguales o inferiores a los que corresponden a la porción en la que se englobarían debido a su tamaño medio, por ejemplo, en el caso del pino Soria, que tiene una granulometría media de 288,61 µm para la muestra sin tamizar, la TMI nube obtenida es de 540 °C, ligeramente inferior a la correspondiente a la porción de 250-320 µm, que es de 560 °C. Esto es debido a que las partículas de menor tamaño presentes en la muestra sin tamizar inician la reacción a temperaturas más bajas actuando como detonante para la ignición de todo el polvo. En la Figura 62 se representa esta evolución de la TMI nube.



Figura 62. Relación de las distintas porciones (μm) de las muestras con su TMI nube (°C). MDF (en color amarillo), pino insigne (en azul), pino Soria (en gris), roble francés (en rojo) y mezcla de roble y pino (en verde).

#### I.3.7 Resultados de las pruebas adicionales

Para obtener más datos sobre el proceso de ignición y posterior explosión en las pruebas cualitativas de inflamabilidad se han tomado imágenes con dos cámaras, una termográfica y una lenta. El empleo de la cámara termográfica ha permitido determinar las temperaturas de trabajo, tanto la alcanzada por la resistencia en estado incandescente (441 °C), como la temperatura de la llama cuando se produce la ignición (en torno a 160 °C), como se puede observar en la Figura 63. Si bien, resulta complicado precisar con exactitud la temperatura alcanzada por la resistencia, ya que la sección del alambre es muy pequeña, de modo que la superficie de medida se reduce, dificultando la medición.

5. Estudio de muestras recogidas en la industria *Capítulo I: Polvo de madera* 



Figura 63. Fotografías de la cámara termográfica. A – Medición de la temperatura alcanzada por la resistencia eléctrica. B – Medición de la temperatura de la llama generada en la combustión.

Esta determinación nos permite saber en qué rango de temperaturas tiene lugar el proceso y establecer relaciones con las pruebas de DSC, TGA o las determinaciones de las Temperaturas Mínimas de Ignición, ya que el calor aportado por la fuente de ignición ha de ser acorde a los valores registrados en estas pruebas porque si la energía generada por la resistencia fuera muy pequeña no se llevaría a cabo ninguno de los procesos de degradación estructural que se han ido estudiando y, por tanto, la inflamación del polvo difícilmente podría producirse.

Por otro lado, para obtener más información acerca del proceso de explosión de las muestras, también se emplea una cámara lenta que recoge 180 *frames* por segundo (fps), con la intención de analizar qué sucede desde el inicio de la dispersión de las partículas en el tubo de combustión hasta que finaliza la explosión.

De esta manera se observa que el proceso sucede del modo siguiente:

- 1) Se produce la dispersión de la muestra (Figura 64 A).
- 2) Las partículas de polvo en suspensión entran en contacto con la fuente de ignición y tiene lugar la generación de una llama inicial que produce una primera explosión (Figura 64 B y C).
- 3) Cuando esta explosión termina, las partículas de polvo dispersadas caen por acción de la gravedad (tanto las que han explotado como las que no).
- 4) Durante esta caída pueden entrar de nuevo en contacto con la resistencia eléctrica incandescente, de manera que, si la cantidad de muestra que se dispersa en la caída es suficiente (Figura 64 D) se produce una nueva explosión igual o incluso más vigorosa que la primera (Figura 64 E). El proceso completo de explosión dura 1051 ms.

#### 5. Estudio de muestras recogidas en la industria *Capítulo I: Polvo de madera*



Figura 64. Fotografías de los distintos momentos de la explosión: A – 40,3 ms, máxima dispersión previa a la ignición; B – 257 ms, ignición previa a la primera explosión; C – 284 ms, instante de máxima virulencia de la primera explosión; D – 766 ms, máxima dispersión previa a la segunda explosión; E – 791 ms, instante de máxima virulencia de la segunda explosión; F – 1051 ms, final del proceso.

Esta segunda explosión observable a cámara lenta pero que, en ocasiones, no se aprecia a velocidad real, encuentra su explicación en dos hechos fundamentales, las partículas que participan en la segunda explosión han estado en contacto con la resistencia, por lo que la temperatura inicial de la muestra ha crecido y ha perdido humedad en caso de tenerla.

Por otro lado, tal y como se observó en la Microscopía Electrónica de Barrido, las muestras ya explotadas pierden su estructura, haciéndose más pequeñas y pareciéndose más a las partículas más peligrosas del Grupo 2, debido al aumento de su relación superficie/masa, que facilita su puesta en contacto con la fuente de ignición. Por este motivo, aunque la cantidad de muestra que se pone en contacto con la resistencia por segunda vez es menor que la inicial, estas partículas reúnen muchas de las condiciones para que la explosión sea aún más vigorosa, ya que las muestras están más secas, tienen un tamaño promedio de partícula más pequeño y se encuentran más destruidas a nivel estructural.

# Capítulo II: Productos agroalimentarios

# **II.1 Introducción**

#### II.1.1 La industria agroalimentaria

La industria agroalimentaria es un sector muy importante en España y clave para la economía por su destacada aportación sobre la producción, el empleo y el tejido empresarial. Existe un gran número de productos procedentes de esta actividad que resultan esenciales en el día a día para el ser humano, tanto de manera directa como indirecta. Entre otros, se incluyen en este sector las industrias de derivados de cereales, englobando a las harineras, las de alimentación animal y las de elaboración de pan, bollería y galletas.

Además, de forma especial en la comunidad de Castilla y León, el sector agroalimentario cobra una relevancia diferencial, siendo la región con mayor superficie agrícola del conjunto de España, con más de 6,5 millones de hectáreas, como se recoge en la Figura 65.



Figura 65. Distribución de hectáreas agrícolas por comunidades autónomas. (Instituto Nacional de Estadística, 2017)

El empleo agrario tiene un peso en Castilla y León del 6,3 % del empleo total, frente al 4,2 % del conjunto nacional, siendo así la cuarta región y aportando alrededor del 7,5 % del empleo en este sector en España. Cabe señalar también que Castilla y León es la tercera Comunidad Autónoma española en cuanto a población rural con el 11,5 % del total del país, un porcentaje muy superior al que supone la población total de la Comunidad Autónoma en el conjunto nacional (5,2 %), representando el medio rural cerca del 96,5 % de la superficie regional, frente al 84,1 % de la media española. Por otra parte, Castilla y León es la segunda Comunidad Autónoma por valor de producción de la rama agraria, concentrando más del 10 % de la producción agraria española, en torno al 60 % de la producción de remolacha azucarera en España, cerca del 45 % de la de trigo y

girasol, el 40 % de la de patata, y alrededor de un tercio de la de cebada y maíz según datos del informe *El sector agrario en Castilla y León 2019*. (López et al., 2019)

Según el informe de la consejería de Agricultura, Ganadería y Desarrollo Rural del año 2022 (Junta de Castilla y León, 2023), en dicho año se produjeron en Castilla y León más de 2,6 millones de toneladas de trigo, por encima de 2,1 millones de toneladas de cebada, cerca de 1,4 millones de toneladas de maíz, para un total de más de 6,5 millones de toneladas de cereales, que suponen los principales cultivos en la comunidad. La superficie cultivable ocupa cerca del 70 % y supone más del 40 % de la producción agraria total, lo que hace que la región sea conocida como *el granero de España* debido a que representa más del 36 % de la producción nacional.

La provincia de mayor producción es Burgos (1,3 millones de toneladas), seguida de León (1,2 millones) y Palencia (1 millón de toneladas). El conjunto de las tres provincias produce más del 50 % del cereal de la Comunidad.

Teniendo en cuenta la cotización del cereal, el valor estimado de esta producción se cifraría en torno a 1700 millones de euros.

Respecto a los cultivos industriales, la producción de remolacha azucarera en 2022 ha sido de 1,3 millones de toneladas, siendo Valladolid la provincia más representativa con cerca del 30 % de la producción regional. Por su parte, la producción de girasol ha sido de 330 000 toneladas en 2022, destacando las provincias de Burgos y Palencia, que acumulan entre ambas cerca de la mitad de la producción total.

Entre los cultivos forrajeros, sobresale la producción de alfalfa, con más de 1,7 millones de toneladas, con Palencia como provincia destacada con cerca de un tercio de la producción de la región.

En cuanto a los tubérculos, la producción de patata se sitúa por encima de las 710 000 toneladas, concentrando Valladolid y Salamanca más de la mitad de la producción en la región.

También se producen leguminosas y hortalizas, pero en menor medida, destacando especialmente la zanahoria con una producción de cerca de 170 000 toneladas en 2022, concentrada casi por completo en Segovia y Valladolid.

Según datos del Instituto Nacional de Estadística (2022) en España hay 25 000 empresas dedicadas a la industria de la alimentación, de ellas, más de 2300 están ubicadas en Castilla y León, como se recoge en la Figura 66, siendo la tercera región del país en este apartado, solo por detrás de Andalucía y Cataluña. De estas empresas dedicadas a la industria alimentaria, cerca de la mitad tienen como objeto de actividad la fabricación de productos de panadería y pastas alimenticias, con más de 1000 compañías en nuestra región del total de 12 000 en el conjunto de España.

#### 5. Estudio de muestras recogidas en la industria *Capítulo II: Productos agroalimentarios*



Figura 66. Distribución de empresas dedicadas a la industria alimentaria en España en el año 2022. (Instituto Nacional de Estadística, 2022)

Según datos del Informe Anual del Consumo Alimentario elaborado por el Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2021), la compra de productos de bollería y pastelería por parte de los hogares españoles representa casi un 1 % de la cesta total y algo más del 2 % del presupuesto de los hogares destinado al consumo total de alimentación y bebidas, siendo el consumo per cápita realizado a cierre de año 2021 de 6,24 kilos por persona y el gasto per cápita de 32,89 €/persona al año.

Si se analiza por comunidades autónomas, la mayor ingesta per cápita de bollería y pastelería se encuentra en Castilla y León, que supera la media nacional en un 14,7 %, al consumir 7,16 kilos/persona al año. En el mismo informe se recogen también los datos relativos al consumo doméstico de cereales, galletas, arroz, harinas y sémolas que, al cierre del año 2021, suponían en su conjunto un 2,41 % del gasto total para el abastecimiento de comida y bebida de los hogares, implicando un gasto per cápita de 35,13 €/persona al año.

Por otro lado, según los datos de 2021, el consumo de pan supone para los hogares un 4,41 % de su gasto total en alimentación y bebidas, con un gasto medio por persona de 71,06 € al año y un consumo medio de 30,07 kilos de pan al año, con Castilla y León en el sexto puesto de los principales consumidores de este alimento.

El consumo de frutos secos, pastas o legumbres también es importante en el país y su producción implica igualmente la generación de polvos potencialmente explosivos, es por esto que el estudio que se realiza cobra especial relevancia, ya que implica productos comunes a nivel industrial y también presentes en los hogares, que presentan riesgos que se analizan a continuación.

En la Figura 67 A y B se puede observar el consumo y el gasto en productos alimenticios en las distintas comunidades autónomas. En ambos casos la comunidad de Castilla y León

se encuentra por encima de la media nacional, que se situó en 639,13 kg o L y 1610,30 € en el año 2021.



Figura 67. A – Consumo medio de productos alimenticios por persona en el año 2021 en cada comunidad autónoma. B – Gasto medio de productos alimenticios por persona en el año 2021 en cada comunidad autónoma. (Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación, 2021)

## II.1.2 Los riesgos del polvo en la industria agroalimentaria

El principal producto que se genera en el procesado de los distintos bienes agrícolas es la harina, que se trata de un polvo fino obtenido de la molienda de cereales o de otros alimentos con un alto contenido en almidón. Su uso es tanto doméstico como industrial para la elaboración de productos alimenticios en panadería, bollería o pastelería. Habitualmente, se obtiene harina a partir de trigo, pero también se produce usando como materia prima cebada, maíz, arroz, avena, centeno o incluso algunas leguminosas como garbanzos o judías.

Pese a su apariencia cotidiana e inofensiva, el polvo de harina presenta riesgos, especialmente cuando se encuentra finamente dividido y, si se dispersa en el aire en las condiciones propicias en presencia de una fuente de ignición, puede llegar a ser explosivo.

Además de estos peligros físicos, también presenta otros riesgos para la salud tanto por inhalación, ya que, como cualquier polvo con tamaño de partícula pequeño, provoca la inflamación de las vías aéreas y pulmones e irrita las vías respiratorias, ojos y piel, siendo además un sensibilizante respiratorio que puede generar alergias o asma.

Para evitar estos problemas, tanto los relativos a la salud como los relacionados con riesgos de explosión se debe evitar el desprendimiento de harina en forma de polvo durante las distintas operaciones de procesado, bien mediante el aislamiento o confinamiento de los trabajos o bien disponiendo de sistemas de aspiración adecuados que impidan que las partículas se dispersen en el aire.

Además, debe realizarse una limpieza periódica de las instalaciones para evitar que las partículas queden depositadas en filtros, maquinarias, sistemas de alumbrado, etc.

En cuanto a los lugares de almacenamiento, deben ser lugares frescos y bien ventilados, pero que no estén sometidos a excesivas corrientes de aire ni expuestos a la luz solar directa, fuentes de calor o electricidad estática. Las instalaciones deben cumplir con exigencias ATEX para almacenamiento de materiales potencialmente explosivos y durante procesos especialmente delicados como son las operaciones de carga o descarga en los silos o cisternas, donde habitualmente se realizan los almacenamientos, las partes metálicas deben estar conectadas a tierra antes del inicio de la operación. (INSHT, 2010)

# II.2 Equipos empleados y pruebas realizadas

#### II.2.1 Toma de muestras

Al igual que en el caso del polvo de madera, se ha recogido una gran variedad de alimentos con un tamaño de grano pequeño que se generan en las distintas transformaciones hasta obtener el producto acabado.

Entre las materias primas de la industria agroalimentaria que se van a estudiar se encuentran:

 Arroz (tanto grano molido como cascarilla): un cereal que se obtiene como fruto de la planta del arroz, una herbácea procedente de la familia de las gramíneas, siendo uno de los cultivos más extendidos en todo el mundo, de forma especial en regiones pantanosas o húmedas con climas templados o cálidos. Supone la fuente de alimento diario para más de 2000 millones de personas, sobre todo en el continente asiático, que incluye los principales países productores como China, India, Tailandia, Camboya y Vietnam.

El grano, al ser cosechado tiene un nivel de humedad muy elevado, por lo que se seca para poder ser almacenado y posteriormente procesado, llevando a cabo operaciones de limpieza, descascarado, blanqueo y clasificación, que tienen como objetivo final la obtención del arroz pulido, listo para ser consumido. El grano de arroz está formado por la cáscara, la cual está constituida por la lemma y la palea. Por debajo de esta existen varias capas que se denominan pericarpio, tegumento y aleurona, respectivamente, que forman el salvado de arroz, y juntas con el endospermo y el germen, componen la cariópside, más conocido como arroz integral. (Rodríguez, 2007)

Todas estas capas pueden apreciarse en la Figura 68.



Figura 68. Esquema de las distintas capas que componen el grano de arroz. (Medina et al., 2020)

En el proceso de molienda del arroz con cáscara para obtener arroz pulido, que supone entre un 50 y un 65 % en masa del producto final, se obtienen tres subproductos: la cáscara (20 %), a partir de la etapa de descascarado, el salvado (10 %) de las etapas de blanqueo y pulido del arroz integral y el arroz partido (2-17 %) durante todo el proceso. Además, una pequeña parte, en torno a un 3 %, se obtiene como polvo del pulido. (Rodríguez, 2007)

Maíz: es un cereal que pertenece a la familia de las gramíneas, originario del continente americano donde sigue siendo un cultivo muy importante y constituye una parte básica de la alimentación, aunque en la actualidad es posible encontrar plantaciones de maíz por todo el mundo, en especial en Europa donde su producción ocupa una posición muy elevada a nivel global. Esto es debido a que se puede cultivar en variedad de condiciones climáticas, sobre todo en climas templados, y obtenerse más de una cosecha en el mismo año.

Tiene una gran variedad de usos, desde especies para alimento animal, para procesarlo y fabricar sémola o como maíz dulce, con el que se elaboran las palomitas. En el mundo se producen y se consumen más de 1100 millones de toneladas de maíz anuales, siendo la alimentación animal la que representa un mayor porcentaje, con un 64 % del consumo mundial total de maíz, el 27 % tiene un uso industrial y la alimentación humana supone un 12 %.

En Europa, el maíz abarca un tercio de la producción total de cereales, siendo Francia, Polonia y Rumanía los principales países productores. (Semillas de Europa, 2021)

Dentro de los distintos usos que se dan al maíz y a los subproductos que se obtienen en su procesado se encuentran las harinas zootécnicas, compuestas por una mezcla de distintas partes del mismo, como salvado, germen etc., y se emplean sobre todo como alimento para el ganado. En cuanto al bagazo, se trata de un subproducto obtenido a partir de las mazorcas y que también se emplea para alimentación animal o compostaje. Al hablar de zaranda se hace referencia al proceso por el cual se desgrana el maíz, empleando unas cribas o tamices que reciben el nombre de zarandas y que separan el grano de los residuos o impurezas. (Hincapié, 2018)

Trigo (como sémola, salvado o pan rallado): es uno de los cultivos más antiguos de la humanidad y pertenece a la familia de los cereales. Supone una fuente de hidratos de carbono esencial para la dieta humana debido a sus beneficios nutricionales, proporcionando casi el 20 % del consumo diario de proteínas y, además, a partir de él se pueden producir una gran variedad de alimentos con múltiples usos. Es por esto que el trigo se considera único entre los cereales, ya que al mismo tiempo es capaz de formar gluten durante la mezcla, siendo por tanto valioso por la presencia de diversos componentes en su composición, como minerales, vitaminas y fitoquímicos.

La superficie de cultivo de trigo es la que ocupa mayor terreno a nivel mundial entre los cultivos de cereales, con más de 2,2 millones de hectáreas, con una producción anual de grano de trigo de 730 millones de toneladas, suponiendo un tercio de la producción mundial total de alimentos. El mayor productor de trigo en el mundo es China, seguida de India, Estados Unidos y Rusia, que producen entre los cuatro el 45 % de la cosecha mundial de trigo. (Golea et al., 2023)

- Cebada: es un cereal de la familia de las gramíneas con gran importancia en la alimentación tanto para animales como para humanos, siendo el quinto cereal más cultivado en el mundo, con más de 53 millones de hectáreas. El grano de cebada y la cebada malteada son una mezcla que contiene muchos componentes orgánicos incluidos proteínas, almidón, agua, aceite, polisacáridos de fibra y azúcares cuya cantidad cambia según los antecedentes genéticos, las condiciones ambientales durante el cultivo y crecimiento del grano. El proceso de malteado de la cebada consiste en el primer paso para elaborar cerveza y se trata de obtener malta mediante la interrupción de la germinación de la cebada, secando los granos mediante la aportación de calor y modificando así los componentes del grano al variar las condiciones del proceso. (Tarr et al., 2012)
- Harinas de distinta composición: harina es el término genérico que recibe el polvo fino que se obtiene en la molienda de cereal y de otros alimentos ricos en almidón. Como ya se ha indicado anteriormente pueden existir harina formadas por distintos componentes. Este estudio se centrará en el análisis de la harina de trigo, que es la más común.
- Leche en polvo: se trata de polvo de leche obtenido por deshidratación del producto pasteurizado. Este proceso prolonga la vida útil de la leche y facilita su transporte y almacenamiento, manteniendo las propiedades nutricionales de la leche fresca e incluso puede enriquecerse con otras vitaminas para mejorar sus características. (U.S. Dairy Export Council, 2011)
- Zanahoria en polvo (empleada en la fabricación de pastas): la zanahoria es una planta hortícola de la familia apiácea originaria del suroeste de Asia y Europa, siendo la raíz la parte que se consume de diversas formas, una de ellas como polvo ya que puede emplearse en la industria alimenticia como colorante de origen vegetal en lugar de otros de origen sintético, generando así productos naturales que colaboran a llevar una alimentación saludable. Las grandes cantidades de betacaroteno presentes en la zanahoria hacen que, tras el procesado y la obtención de polvo, pueda añadirse a distintos alimentos para aportar color en pastas, zumos o pastelería. (Agrosingularity, 2022)
- Espinaca en polvo (empleada en la fabricación de pastas): la espinaca es una planta que crece en todo el mundo como verdura de hojas verdes y que supone una gran fuente de proteínas, fibra y minerales. Estas características hacen que se pueda emplear con múltiples objetivos dentro de la industria alimenticia, especialmente cuando se procesa hasta obtener polvo, pudiendo así utilizarse como sustituto de la harina, en la producción de quesos blandos y al igual que en el caso de la zanahoria, como colorante alimentario de origen vegetal. (El-Sayed, 2020)
- Comida de animales (peces, perros y gatos): formada por una mezcla de distintos componentes. En el caso de la comida para peces suele estar formada por harina de pescado, proteínas vegetales, vitaminas y minerales; mientras que en el caso de perros y gatos es común que estén compuestas por mezclas de carnes

deshidratadas de distintos animales como vaca, cerdo, buey, pollo o salmón junto a otras proteínas y aceites, tanto de origen animal como vegetal. (Skretting, 2021)

Paja: es el nombre que se asigna al tallo o caña seca de algunos cereales como el trigo, cebada, arroz, avena o centeno y que se obtiene como subproducto tras ser separado del grano mediante el proceso de trillado. Comúnmente se emplea como alimento para el ganado, aunque en los últimos años ha ganado peso como fuente de energía usado como combustible de forma directa o bien procesado como biogás o carbón vegetal. (García et al., 2013)

Se dispone por tanto de una gran variedad de muestras que tendrán características relativas a tamaño de partícula o humedad diferentes, lo que permitirá obtener una colección de resultados más completos. Todas ellas han sido recogidas en distintas empresas que no es posible citar por cuestiones de confidencialidad.

#### II.2.2 Pruebas de caracterización

Se procede de forma similar a como se hizo con el polvo de madera, determinando algunos parámetros de cada muestra para conocer la influencia de estos en su comportamiento relativo a la generación de atmósferas explosivas en su mezcla con el aire frente a una fuente de ignición. Se comienza determinando las características de las muestras y después se llevan a cabo pruebas cualitativas de inflamabilidad.

De los parámetros que se han explicado que influyen en la explosividad del polvo se han seleccionado algunos para caracterizar las muestras. Entre los relativos al polvo combustible se han determinado el tamaño de partícula o granulometría, mediante un proceso de tamizado, y la humedad de la muestra empleando el método de diferencia de pesada por secado. Ambos procedimientos coinciden con los explicados para las muestras de polvo de madera en el apartado I.2.2.

## II.2.3 Pruebas de sensibilidad a la ignición

De los parámetros relativos a la sensibilidad a la ignición se han estudiado la TMI nube, dispersando la muestra en un horno hasta obtener la temperatura más baja a la que se inflama, la TMI capa, con una placa calefactora como fuente de ignición sobre la cual se deposita una capa de polvo y la CME, empleando el Tubo Hartmann. El procedimiento completo de las tres pruebas se ha explicado con anterioridad en el apartado I.2.3 de este estudio.

#### II.2.4 Pruebas de susceptibilidad térmica

De los parámetros relativos a la susceptibilidad térmica se ha realizado la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC por sus siglas en inglés), que aporta información adicional acerca de si los procesos térmicos que acontecen son de tipo endotérmico o exotérmico, siguiendo el mismo procedimiento explicado para las muestras de madera en el apartado I.2.4.

## II.2.5 Pruebas cualitativas de inflamabilidad

De forma análoga a las muestras de madera se realizan las pruebas cualitativas de inflamabilidad en el tubo Hartmann modificado, empleando una resistencia eléctrica como fuente de ignición y, posteriormente, un arco eléctrico con aquellas muestras que generen explosión con la resistencia.

## **II.2.6 Pruebas adicionales**

Como prueba que aporta información adicional se ha llevado a cabo la Espectroscopía de Infrarrojos, empleando un espectrofotómetro del mismo modo que se ha explicado con anterioridad para las muestras de polvo de madera en el apartado I.2.6.

# II.3 Resultados obtenidos y discusión

# II.3.1 Resultados de la caracterización de las muestras y de las pruebas cualitativas de inflamabilidad

En la Tabla 15 se muestran los datos de explosividad para las muestras sin tamizar.

Tabla 15. Comparativa entre humedades y explosividad de las muestras sin tamizar de productos alimenticios.

Materia		Tamaño promedio	Humedad en la	Explosividad	
prima	Muestra	de partícula (μm)	recogida (%)	Resist. eléctrica	Arco eléctrico
	Polvo de cascarilla	84,74	7,92	Sí	No
Arroz	Salvado	283,72	8,81	Sí	No
	Cascarilla	-	9,83	No	-
	Zootécnico	406,52	12,74	Sí	No
N/ /	Bagazo	490,07	2,01	Sí	No
Maiz,	Polvo molido	522,09	9,42	Sí	No
	Zaranda	1187,63	9,96	Sí	No
	Sémola D1	187,80	11,51	Sí	No
Tuico	Salvado	269,10	11,34	Sí	No
Trigo	Pan rallado	612,76	4,28	Sí	No
	Sémola S8	613,96	11,03	No	-
Cebada	Malteada en polvo	178,14	3,83	Sí	No
Harina	Filtro + levadura	106,29	4,68	Sí	No
	Comercial	292,41	11,58	Sí	Sí
Leche	En polvo	247,27	1,32	Sí	No
Zanahoria	En polvo	139,74	4,52	Sí	Sí
Espinacas	En polvo	83,77	5,97	Sí	No
	Peces sin aceite	328,80	7,98	Sí	No
	Peces con aceite	689,63	7,90	Sí	No
Comida de animales	Perros con aceite	768,57	6,61	No	-
	Perros sin aceite	807,76	5,86	No	-
	Gatos sin aceite	851,86	5,17	No	-
Paja	Polvo de ciclón	249,61	8,98	Sí	Sí

Tras realizar una caracterización inicial con la humedad y granulometría de las muestras seleccionadas de entre todas las recogidas, se empiezan a llevar a cabo los Ensayos cualitativos de inflamabilidad en el tubo Hartmann empleando la resistencia eléctrica como fuente de ignición.

Como ya se hizo en el caso de las muestras de madera, para todas las muestras agroalimentarias se comienzan las pruebas cualitativas de inflamabilidad con una concentración fija (alrededor de 580 g/m<sup>3</sup>). Esta concentración se va aumentando de forma progresiva hasta concentraciones más elevadas en caso de que no se produzca la explosión o generación de llama, llegando como máximo a una concentración de 3900 g/m<sup>3</sup>. En caso de que no se produzca ignición con esta cantidad de muestra se indica que la muestra no es explosiva.

Ahora el estudio se centra en conocer el comportamiento de los diferentes alimentos en su estado de humedad de recogida para saber qué sucedería en un caso real en la industria. Los resultados recogidos en la Tabla 15 corresponden a la explosividad de los alimentos con su humedad original y sin tamizar, es decir, con su tamaño de partícula de recogida, sin haber separado porciones de distinta granulometría.

Conocida la explosividad de las distintas muestras, así como su humedad y el tamaño de partícula, se puede establecer un nivel de peligrosidad para los distintos productos alimenticios, suponiendo una mayor amenaza aquellos que sean explosivos aun teniendo un nivel de humedad alto y una granulometría promedio grande.

En la Tabla 15 se observa que las muestras que no explotan presentan un tamaño de partícula por encima de 600  $\mu$ m, sin embargo, este elevado tamaño no supone la certeza de una no explosión ya que como se puede observar para la muestra de zaranda de maíz, con 1187,63  $\mu$ m es capaz de inflamarse. Se estudiará más en profundidad esta peligrosidad al analizar las Concentraciones Mínimas Explosivas. Además, también se recoge en la Tabla 15 que algunas muestras dan lugar a explosión incluso a pesar de tener un nivel de humedad por encima del 10 %, destaca el caso del maíz zootécnico que tiene un tamaño de partícula relativamente grande (por encima de 400  $\mu$ m) y una humedad cercana al 13 % y en contacto con la resistencia eléctrica resulta explosivo.

#### II.3.2 Resultados de Concentración Mínima Explosiva

Para aquellas muestras que han dado lugar a explosión en las pruebas cualitativas de inflamabilidad con resistencia, en las que se fijaba una concentración de 580 g/m<sup>3</sup>, se ha determinado la CME, de manera que se pueda relacionar con el tamaño de partícula y conocer la cantidad más pequeña de muestra que puede generar una llama o explosión. En este caso, para eliminar la influencia de la humedad, se han secado todas las muestras antes de probarlas. En la Tabla 16 se muestran los resultados obtenidos.

Materia prima	Muestra	Tamaño promedio de partícula (µm)	Concentración Mínima Explosiva (g/m³)
1 1107	Polvo de cascarilla	84,74	77,98
AITUZ,	Salvado	283,72	58,49
	Zootécnico	406,52	448,41
Maíz	Bagazo	490,07	409,42
1 <b>11</b> 112,	Polvo molido	522,09	1160,00
	Zaranda	1187,63	3900,00
	Sémola D1	187,80	194,96
Trigo	Salvado	269,10	194,96
0	Pan rallado	612,76	3900,00
Cebada	Malteada en polvo	178,14	155,97
Uarina	Filtro + levadura	106,29	194,96
патта	Comercial	292,41	155,97
Leche	En polvo	247,27	77,98
Zanahoria	En polvo	139,74	175,47
Espinacas	En polvo	83,77	1442,72
Comida de	Peces sin aceite	328,80	580,00
animales	Peces con aceite	689,63	1170,00
Paja	Polvo de ciclón	249,61	155,97

Tabla 16. Determinación de la CME  $(g/m^3)$  en las diferentes muestras alimenticias.

Como se puede observar en la Tabla 16, la CME incrementa con el tamaño de partícula de cada muestra estudiada, aunque existen variaciones cuando el tamaño es similar entre distintas muestras, siendo el polvo de cascarilla de arroz la muestra más peligrosa por tener una CME de 77,98 g/m<sup>3</sup> con uno de los tamaños medios de partículas más bajos, en torno a 85  $\mu$ m. En el caso contrario se encuentran el pan rallado o la zaranda de maíz, que requieren grandes concentraciones (3900 g/m<sup>3</sup>) para dar lugar a la ignición, debido a su tamaño medio de partícula, en ambos casos por encima de los 600  $\mu$ m.

#### II.3.3 Resultados de las pruebas de caracterización estructural

Para conocer los distintos fenómenos físico-químicos que ocurren en la estructura de las muestras sometidas a temperaturas elevadas se realiza una Calorimetría Diferencial de Barrido, en la que se relaciona la descomposición de los elementos con los intercambios de calor que se producen, trabajando siempre en atmósfera de nitrógeno.

Se ha realizado una rampa de temperaturas con un aumento de 20 °C/minuto desde la temperatura ambiente (20 °C) hasta llegar a los 350 o incluso 400 °C en algunas muestras, de manera que se puedan recoger todos los procesos que tienen lugar en ese rango. En algunos casos por debajo de los 350 °C ya se ha producido una pérdida total de todos los

componentes, quedando únicamente cenizas. En todas las muestras analizadas se observa un valle correspondiente a un proceso endotérmico entre 100 y 120 °C, relacionado con la pérdida del agua presente en la estructura interna.

En las muestras de arroz, la cascarilla se considera un desperdicio formado por un 35 % de celulosa, 25 % de hemicelulosa, 20 % de lignina, 17 % de ceniza (94 % de sílice en peso) y 3 % de cera. (Bhardwaj et al., 2014) De modo que cabe esperar encontrar procesos de descomposición relacionados con estos componentes.

Para las muestras de arroz se han obtenido las curvas que se observan en la Figura 69, en la que se localiza un primer pico muy pronunciado en torno a 100 °C que se corresponde con la pérdida de agua. A continuación, en la Figura 69 A se observa un pico correspondiente a un proceso exotérmico que tiene lugar en torno a 308 °C y corresponde con el inicio de pérdida de la hemicelulosa y la celulosa de manera conjunta, que también tiene lugar en el salvado de arroz (Figura 69 B) en torno a los 317 °C. Para la muestra de polvo de arroz (Figura 69 A) también se recoge un nuevo intercambio de calor en torno a 355 °C que también se relaciona con los procesos correspondientes a la celulosa, proceso que no llega a observarse en el salvado de arroz (Figura 69 B) ya que se realiza la prueba hasta alcanzar solamente 350 °C. El motivo para no seguir aumentando la temperatura en este caso es la observación del desprendimiento de una gran cantidad de humo durante el proceso, así como la carbonización total de la muestra en forma de cenizas al finalizar el análisis. En la Figura 69 B se localiza también un pequeño pico correspondiente a un proceso endotérmico en torno a 284 °C. Los procesos de pérdida de lignina no se registran a temperaturas inferiores a 450 °C.



Figura 69. Análisis DSC. A – Muestra de polvo de cascarilla de arroz. B – Muestra de salvado de arroz.

Al igual que sucedía con el arroz, el salvado de maíz corresponde a la fracción fibrosa, el pericarpio, que es la parte estructural más externa del grano y se divide en tres capas formadas por cerca de un 70 % de fibra, que se compone a su vez por hemicelulosa mayoritariamente (67 %), celulosa (23 %) y lignina (0,15 %). (Zilic et al., 2011)

En la Figura 70 A y B se observa que a partir de los 300 °C se produce un intercambio de calor anómalo. Tras el análisis, las cápsulas presentan parte de su contenido fuera de las mismas, de lo que se deduce que se ha producido una reacción violenta o explosión.



Figura 70. Análisis DSC. A – Muestra de maíz zootécnico. B – Muestra de zaranda de maíz.

En el caso de la muestra de bagazo de maíz (Figura 71), el proceso tiene lugar con normalidad, produciéndose un primer intercambio de calor en torno a 229 °C, a continuación, alrededor de los 335 °C aparece un nuevo pico que representa la descomposición conjunta de la hemicelulosa y la celulosa. El proceso de pérdida de lignina no se registra, por lo que ha de suceder a temperaturas superiores a 400 °C.



Figura 71. Análisis DSC de la muestra de bagazo de maíz.

La composición química del trigo contiene cerca de un 45 % de celulosa, hemicelulosa en más de un 36 %, y lignina en torno a un 20 %. (Geremew et al., 2022)

Dada esta composición cabe esperar resultados similares en cuanto a intercambios de calor a los obtenidos para el arroz y el maíz. Como se recoge en la Figura 72 A, B y C, las tres muestras de trigo presentan un pico endotérmico entre 115 y 120 °C correspondiente a la pérdida del agua, posteriormente entre 300 y 320 °C se observa un nuevo pico relativo a un intercambio exotérmico. Al tratarse de un intercambio pronunciado puede tratarse de la descomposición conjunta de hemicelulosa y celulosa.



Figura 72. Análisis DSC. A – Muestra de salvado de trigo. B – Muestra de pan rallado. C – Muestra de Sémola D1.

En cuanto a la cebada malteada, es un material lignocelulósico compuesto de hemicelulosa (28,4 %), lignina (27,8 %), celulosa (16,8 %), proteínas (15,25 %), cenizas (4,6 %) y otros compuestos (5,8 %). (Mussatto y Roberto, 2006)

De manera que los tres principales componentes vuelven a ser los mismos que en los casos anteriores, observando así en la Figura 73 un pico endotérmico correspondiente a la pérdida de agua en torno a 115 °C y un intercambio exotérmico muy pronunciado que

alcanza su máximo en torno a los 319 °C, que se relaciona con la pérdida de la hemicelulosa y la celulosa, que se da de manera conjunta.



Figura 73. Análisis DSC de la muestra de cebada malteada en polvo.

Respecto a la harina se puede distinguir entre la harina comercial, compuesta mayoritariamente por trigo, y la harina recogida en el filtro, que está mezclada con levaduras, por lo que los procesos que se producirán en uno y otro caso serán diferentes. Las levaduras son hongos que se emplean en la fermentación de distintos productos alimenticios con el fin de obtener vino, cerveza o pan. (Martín, 2005) Actúan metabolizando azúcares, por lo que es previsible que la presencia de levadura acelere la descomposición de algunos componentes de la harina, haciendo que los distintos procesos tengan lugar a temperaturas más bajas.

En la Figura 74 A se observa que, para la muestra de harina de trigo se produce un intercambio endotérmico en torno a 115 °C correspondiente a la pérdida del agua y a partir de los 300 °C, y alcanzando un máximo alrededor de los 320 °C, se localiza un proceso exotérmico muy pronunciado similar a lo que sucedía para las tres muestras de trigo ya analizadas en la Figura 72 y que se correspondía con la descomposición conjunta de la hemicelulosa y la celulosa.

En la Figura 74 B, la muestra que contiene harina y levadura, presenta los mismos intercambios térmicos que en el caso de la harina sin mezcla con levadura, pero aparece un nuevo intercambio endotérmico en torno a 154 °C y se acentúa otro proceso endotérmico previo a la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa, alrededor de 276 °C, que apenas se detectaba en la Figura 74 A.



Figura 74. Análisis DSC. A – Muestra de harina comercial. B – Muestra de harina de filtro + levadura.

En el caso de la leche en polvo, cuyo análisis por DSC se encuentra en la Figura 75, se observa un pico endotérmico a 120 °C procedente de la desnaturalización de las proteínas específicas de la leche, como los péptidos de la globulina u otros polipéptidos. Además, de forma coincidente con lo observado por Ostrowska-Ligeza et al. (2012) se obtienen varios picos específicos de la lactosa, uno exotérmico en torno a 172 °C, correspondiente a la forma amorfa de la lactosa y otro alrededor de 200 °C que está relacionado con la fusión de la misma. Dichos autores también observaron a temperaturas más altas, oscilando entre 200 y 271 °C, dos picos exotérmicos adicionales (en este caso se aprecia uno exotérmico muy grande cerca de los 241 °C) y sugieren que se generan por transiciones de fase de los ingredientes grasos de la leche en polvo, como el oxiacetileno, que comienza su oxidación en ese intervalo de altas temperaturas.



Figura 75. Análisis DSC de la muestra de leche en polvo.

La muestra de zanahoria cuyo análisis por DSC se observa en la Figura 76, presenta dos picos endotérmicos solapados, el primero de ellos en torno a 104 °C, que tiene que ver con la pérdida del agua y otro alrededor de 133 °C. Además, aparece otro proceso endotérmico alrededor de 201 °C, que se relaciona con la descomposición del caroteno, pigmento propio de algunas frutas y verduras, como es el caso de la zanahoria. A continuación, aparece un proceso exotérmico muy acusado en torno a 228 °C, seguido de pequeños procesos casi imperceptibles, relacionados con la pérdida de la pectina (fibra propia de la fruta) hasta que se produce un nuevo intercambio térmico a 336 °C, que tiene que ver con el proceso de descomposición térmica de la hemicelulosa y la celulosa. (Rajinipriya et al., 2018)



Figura 76. Análisis DSC de la muestra de zanahoria en polvo.

En cuanto a las espinacas, en la Figura 77 se observa su análisis por DSC, en el que se localiza un pico endotérmico alrededor de 118 °C relacionado con la pérdida del agua estructural. A continuación, se observan un gran número de picos relacionados con distintos procesos, entre ellos dos procesos endotérmicos a 180 y 209 °C que se relacionan, como en el caso de la zanahoria, con la desestructuración de los carotenos. Los procesos exotérmicos que tienen lugar en torno a 231 y 265 °C se relacionan con pérdidas de pectina y lignina y, por último, el acusado intercambio exotérmico, que comienza en torno a 300 °C y alcanza su máximo a los 324 °C, tiene que ver con la descomposición de la hemicelulosa y la celulosa.



Figura 77. Análisis DSC de la muestra de espinacas en polvo.

La comida de peces, cuyo análisis por DSC se recoge en la Figura 78 A y B, presenta un primer intercambio térmico que tiene lugar entre 115 y 122 °C y se relaciona con la pérdida del agua propia de la muestra, como sucede en todos los casos. A continuación, se observan una serie de procesos exotérmicos, en el caso de la muestra de comida de peces sin aceite (Figura 78 A), aparecen un total de tres intercambios que tienen lugar a 190, 245 y 287 °C. Para la muestra de comida de peces con aceite, que se recoge en la Figura 78 B, los procesos exotérmicos observables son únicamente dos, el más importante en torno a 302 °C. Estos procesos tan diferentes nos indican que existen cambios sustanciales en la composición entre ambas muestras, por lo que es previsible que puedan presentar variaciones respecto a su explosividad.



Figura 78. Análisis DSC. A –Muestra de comida de peces sin aceite. B – Muestra de comida de peces con aceite.

Por último, la muestra de paja, en la Figura 79, presenta un proceso endotérmico a los 97 °C correspondiente a la pérdida del agua. También se observan dos procesos exotérmicos ligeramente solapados que tienen lugar en torno a 293 y 344 °C, que corresponden con la pérdida de la hemicelulosa y la celulosa, respectivamente.



Figura 79. Análisis DSC de la muestra de paja.

En la Tabla 17 se recogen las temperaturas obtenidas en el análisis por DSC de los principales procesos de descomposición que tienen lugar en las muestras. Algunos de estos productos alimenticios comparten los mismos componentes estructurales, como es el caso de los distintos tipos de cereales, que en mayor o menor proporción casi todos contienen hemicelulosa y celulosa, de modo que se va a realizar la comparación entre esas temperaturas. En otros casos, contienen una gran variedad de componentes que se descomponen a temperaturas muy diversas, lo que dificulta la comparativa entre unos y otros. Sin embargo, existe un punto en común para todas estas muestras en forma de polvo, que es que su degradación o la desnaturalización de sus componentes, comienza en torno a los 300 °C para los cereales e incluso a temperaturas más bajas para el resto, en torno a 200 °C e incluso inferiores.

compuesios.			Temperatur	ra (°C)		
	Proceso de descomposición	Arroz	Maíz	Trigo	Cebada	
Hemio	Hemicelulosa	308-355	205 335	299-321	310	
4 /1	Celulosa	500-555	275-555	-	517	
Analisis		Temperatura (°C)				
DSC	Proceso de descomposición	Harina	Zanahoria	Espinacas	Paja	
_	Hemicelulosa	220	336	224	293	
	Celulosa	320		324	344	

Tabla 17. Comparación de las temperaturas de descomposición obtenidas en el análisis por DSC de los componentes de los productos alimenticios. No se incluyen las muestras de leche y comida para peces por no contener dichos compuestos.

Para finalizar el análisis estructural del polvo de las distintas muestras agroalimentarias que se han estudiado, se emplea la espectroscopía de reflectancia total atenuada con transformada de Fourier (ATR-FTIR), en la que se registra el espectro infrarrojo de cada muestra.

Para la muestra de arroz en polvo se ha obtenido el espectro recogido en la Figura 80 en el que se han identificado algunos de los principales picos debidos a vibraciones de los enlaces que forman los componentes de la muestra.



Figura 80. Espectro FT-IR de la muestra de arroz en polvo con identificación de los principales picos.

En la Figura 80 se han identificado algunos de los principales picos, el resto se recogen en la Tabla 18. Para asociar los picos obtenidos con las vibraciones de los enlaces se han tenido en cuenta las coincidencias con las identificaciones realizadas por Wei et al. (2021).

Tabla 18	Picos ohtenidos	en el espectro	FT-IR del av	rroz en nolvo e	e identificación d	del enlace al	aue son dehidos
10010 10.	1 icos obientaos	en el especilo	I'I-IN uei ui	1102 en poivo e	ε ιαθπιιμιτατιόπ τ	iei eniuce ui	que son acotaos.

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto
3600-3000	-O-H/-N-H	Agua/amida
2920 y 2850	-C-H	Metileno
1720	-C=O	Ester de lignina y pectina
1630	-C=O, -C-N, -N-H	Amida I
1540	-N-H, -C-N	Amida II
1360	-С-Н	Metileno y metilos procedentes de lípidos
1100 -1000	-C-O-C/ C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos

Al realizar la comparación con la muestra de salvado de arroz se observa una gran coincidencia vibracional con la de arroz en polvo, que se puede visualizar en la Figura 81, de modo que ambas muestras son estructuralmente similares.



Figura 81. Espectros FT-IR de las muestras de arroz en polvo (línea negra) y salvado de arroz (línea azul) para comparar los principales picos.

Para la muestra de maíz en polvo se obtiene el espectro que se puede observar en la Figura 82.



Figura 82. Espectro FT-IR de la muestra de maíz en polvo.

Los picos principales del espectro de maíz en polvo de la Figura 82 se han identificado en la Tabla 19. (Zhao et al., 2013)

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto
3600-3000	-O-H/-N-H	Agua/amida
2920	-C-H	Metileno
1740	-C=O	Ester de lignina y pectina
1640	-COO-	Flexión del agua absorbida en la celulosa cristalina
1540	-C=C	Vibraciones aromáticas
1413	-С-Н	Metileno y metilos
1367	-C-H	Metileno y metilos
1330	-C-N	Amida
1240 y 1054	-C-O-C/ C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos
1000-800	-С-Н	Vibraciones aromáticas

Tabla 19. Picos obtenidos en el espectro FT-IR del maíz en polvo e identificación del tipo de enlace al que son debidos.

También se ha realizado una comparación entre las distintas muestras que contienen maíz, apreciándose diferencias en la intensidad de la señal de reflectancia, pero coincidencia en los picos de una y otra, como se observa en la Figura 83.



Figura 83. Espectros FT-IR de las muestras de maíz para comparar los principales picos. En color gris se representa la muestra de zaranda de maíz, en amarillo la de bagazo y en azul, la muestra de maíz zootécnico.

En cuanto al trigo, se va a analizar el espectro obtenido para la muestra de salvado, que se recoge en la Figura 84.

#### 5. Estudio de muestras recogidas en la industria Capítulo II: Productos agroalimentarios



Figura 84. Espectro FT-IR de la muestra de salvado de trigo.

El resto de picos de la muestra de salvado de trigo se han identificado en la Tabla 20. (Hu et al., 2021)

Tabla 20. Picos obtenidos en el espectro FT-IR del salvado de trigo e identificación del enlace al que son debidos.

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto
3600-3000	-O-H/-N-H	Agua/amida
2920	-С-Н	Metileno y metilos aromáticos
2850	-С-Н	Grupos alquilo
1740	-C=O	Ester de acetilo
1640	-О-Н	Deformación del agua ligada
1540	-C=C	Vibraciones aromáticas
1422	-С-Н	Metileno y metilos
1365	-С-Н	Metileno y metilos
1325	C-C y C-O	Vibraciones esqueléticas
1062	-C-O-C	Anillo de piranosa
1000-900	-C-O-C/ C-O	Enlace glucosídico
900-700	-С-Н	Vibraciones aromáticas

En la Figura 85 se han comparado los espectros de las tres muestras distintas que contienen trigo.

#### 5. Estudio de muestras recogidas en la industria *Capítulo II: Productos agroalimentarios*



Figura 85. Espectros FT-IR de las muestras de trigo para comparar los principales picos. En color azul se representa la muestra de sémola D1, la línea roja corresponde al salvado de trigo y la gris a la muestra de pan rallado.

Se puede observar una gran coincidencia entre los picos obtenidos en el espectro infrarrojo de la sémola, el salvado y el pan rallado, todos provenientes de la misma materia prima (trigo), con pequeñas variaciones en cuanto al tratamiento recibido y, en consecuencia, cambios en el tamaño de partícula que provocan distinta intensidad en las señales recogidas.

El espectro obtenido en el caso de la cebada se recoge en la Figura 86, en la que también se han asociado algunos de los picos al enlace correspondiente a dicha frecuencia de vibración.



Figura 86. Espectro FT-IR de la muestra de cebada.

El resto de picos vibracionales de la Figura 86 se han identificado en la Tabla 21. (Liu y Yu, 2010)
Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto
3600-3000	-O-H/-N-H	Agua/amida
2920	-С-Н	Metileno y metilos aromáticos
2850	-С-Н	Grupos alquilo
1720	-C=O y C-N	Estiramiento de la Amida I
1643	-C=O	Estiramiento de la Amida I
1538	N-H y C-N	Vibración de flexión de N-H y estiramiento de C-N en la Amida II
1405	-С-Н	Metileno y metilos
1365	-С-Н	Metileno y metilos
1240	-С-О-С	Enlace glucosídico de polisacáridos
1150	C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos

Tabla 21. Picos obtenidos en el espectro FT-IR de la cebada e identificación del tipo de enlace al que son debidos.

Los espectros de las dos muestras de harina se recogen en la Figura 87. Como se puede observar, las diferencias entre ambas muestras son notables, en especial en el rango entre 1700 y 1100 cm<sup>-1</sup>, que se considera la huella digital de las sustancias, por lo que podemos afirmar que se trata de muestras sustancialmente diferentes en su composición, de modo que podrán aparecer variaciones en cuanto a su explosividad.



Figura 87. Espectro FT-IR de las muestras de harina: harina comercial (color gris) y harina mezclada con levadura (color naranja).

Los picos observables en la Figura 87 para las muestras de harina con y sin levadura se recogen en la Tabla 22. (Golea et al., 2023)

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto
3600-3000	-О-Н	Agua
2920	-С-Н	Metileno y metilos aromáticos
2850*	-С-Н	Grupos alquilo
1720*	-C=O y C-N	Vibración de estiramiento de la Amida I
1643	-C=O	Vibración de estiramiento de la Amida I
1538	N-H y C-N	N-H vibración de flexión y estiramiento de C-N en la Amida II
1363	-С-Н	Metileno y metilos
1240	-С-О-С	Enlace glucosídico de polisacáridos
1150	C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos
1000-800	-C-H	Vibraciones aromáticas

Tabla 22. Picos obtenidos en el espectro FT-IR de la harina e identificación del tipo de enlace al que son debidos.

Se marcan con un asterisco (\*) los picos que solo aparece en la muestra con levadura.

#### El espectro infrarrojo correspondiente a la leche en polvo se recoge en la Figura 88.



Figura 88. Espectro FT-IR de la muestra de leche en polvo.

Los picos observables en la Figura 88 se han identificado en la Tabla 23. (Ostrowska-Ligeza et al., 2012)

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto		
3600_3000	-O-H	Vibraciones de estiramiento del		
3000-3000	-0-11	agua		
2020	-C-H	Metileno de cadenas de		
2720	-0-11	hidrocarburos de ácidos grasos		
2850	-C-H	Metileno de cadenas de		
2050	-0-11	hidrocarburos de ácidos grasos		
		Vibración de estiramiento		
1742	-C=O	aldehídos, cetonas o ácidos grasos		
		libres		
		Vibración de estiramiento de		
1650	-C=O	aldehídos, cetonas o ácidos grasos		
		libres		
1365	-С-Н	Metileno y metilos		
1235	-C-O-C/ C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos		
1000-900	-C-O-C/ C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos		

Tabla 23. Picos característicos obtenidos en el espectro FT-IR de la leche en polvo e identificación del tipo de enlace al que son debidos.

El espectro infrarrojo de la muestra de zanahoria se recoge en la Figura 89.



Figura 89. Espectro FT-IR de la muestra de zanahoria en polvo.

Los picos observables para la muestra de zanahoria en la Figura 89 se identifican en la Tabla 24. (Reale et al., 2023)

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto
3600-3000	-O-H -N-H	Vibraciones de estiramiento del agua. Estiramiento N-H de las proteínas.
2920	-С-Н	Vibraciones simétricas de hidrocarburos
2850	-С-Н	Vibraciones antisimétricas de hidrocarburos
1740	-C-O	Vibración de estiramiento de la pectina (fibra propia de la fruta)
1620	H-O-H -C-N	Flexión del agua. Estiramiento C-N de la Amida I de las proteínas
1530	-N-H	Deformación N-H de la Amida II de las proteínas
1460	-С-Н	Flexión de los metilenos de la celulosa
1415	-С-Н	Flexión de los metilenos de la celulosa
1363	-C-O	Estiramiento del carboxilato de la pectina
1250	-C-O	Estiramiento del carboxilato de la pectina
1200-950	-C-O-C	Estiramiento asimétrico de enlace glucosídico
	-C-C/ C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos

Tabla 24. Picos característicos obtenidos en el espectro FT-IR de la zanahoria en polvo e identificación del tipo de enlace al que son debidos.

En la Figura 90 se observa el espectro infrarrojo obtenido al analizar la muestra de espinaca en polvo.



Figura 90. Espectro FT-IR de la muestra de espinacas en polvo.

Los picos observables en la Figura 90 se han identificado en la Tabla 25. (Sravan Kumar et al., 2015)

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto
3600-3000	-О-Н	Vibraciones de estiramiento del agua
2920	-О-Н	Vibraciones de estiramiento del agua
2850	-С-Н	Estiramiento de alcanos
1730	-С-Н	Flexión armónica de compuestos aromáticos.
1622	-C=O	Vibración de estiramiento aldehídos o cetonas
1370	-О-Н	Flexión de fenoles
1314	-О-Н	Flexión de fenoles
1239	-C-N	Estiramiento de aminas
1020	-C-N	Estiramiento de aminas

Tabla 25. Picos característicos obtenidos en el espectro FT-IR de la espinaca en polvo e identificación del tipo de enlace al que son debidos.

La comida para peces presenta pequeñas diferencias entre el caso de presentar aceite o no, como se recoge en la Figura 91.



Figura 91. Espectro FT-IR de las muestras de comida de peces: muestra sin aceite (línea azul oscura) y con aceite (línea amarilla).

No se han encontrado referencias bibliográficas adecuadas para caracterizar cada uno de los picos registrados en el espectro infrarrojo ya que estas muestras presentan una gran variedad de componentes. Destaca como diferencia entre ambos espectros la mayor existencia de vibraciones en la región entre 1100 y 800 cm<sup>-1</sup> para la muestra con aceite. Esta región del espectro es la correspondiente a las vibraciones aromáticas, siendo mayor en el caso de la muestra que contiene aceite debido al mayor número de compuestos complejos con insaturaciones aromáticas. En este caso, al desconocer la composición exacta de las muestras, con gran variedad de productos de procedencias y en cantidades muy diversas, no es posible identificar los picos que se han registrado.



En el caso de la paja el espectro infrarrojo obtenido se recoge en la Figura 92.

Figura 92. Espectro FT-IR de la muestra de paja.

Los picos registrados en el espectro de la Figura 92 se han identificado en la Tabla 26. (Sheng et al., 2014 y Lazdovica et al., 2017)

Longitud de onda (cm <sup>-1</sup> )	Tipo de enlace	Grupo funcional o compuesto
3600-3000	-О-Н	Vibraciones de estiramiento del agua
2915	-С-Н	Vibraciones de estiramiento de metilos y metilenos
2850	-С-Н	Vibraciones de estiramiento de metilos y metilenos
1735	-C=O	Vibración de estiramiento de grupos carbonilos de celulosa
1630	-C=O	Vibración de estiramiento de grupos carbonilos de celulosa
1130	-C-O-C/ C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos
1030	-C-O-C/ C-O	Enlace glucosídico de polisacáridos

Tabla 26. Picos característicos obtenidos en el espectro FT-IR de la paja e identificación del tipo de enlace al que son debidos.

Tras analizar todas las muestras, se han podido caracterizar los distintos componentes que forman parte de la estructura de las mismas y que, en muchos casos, resultan coincidentes, produciéndose vibraciones debidas a los enlaces que forma el agua estructural y también enlaces glucosídicos, diferentes compuestos aromáticos, celulosa y en casos concretos como el de zanahoria, componentes propios de frutas y verduras como la pectina.

# II.3.4 Resultados de la determinación de las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y nube

Tras haber realizado las distintas pruebas cualitativas de inflamabilidad y caracterización estructural de las muestras agroalimentarias en polvo recogidas, se va a determinar su sensibilidad a la ignición, con este objetivo se estudian las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y en nube.

Para el caso de la TMI capa, se emplea siempre una capa de polvo de 5 mm de grosor, que es fácilmente acumulable en la industria.

En la prueba de la TMI nube se trabaja con una cantidad de muestra de 0,5 g y una presión de 0,5 bar para impulsar a la muestra al interior del horno, siguiendo los procedimientos de ensayo ya descritos con anterioridad para el polvo de madera.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 27.

Tabla 27. Resultados de las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y nube para las muestras de productos alimenticios.

Materia prima	Muestra	Tamaño promedio de partícula (µm)	TMI capa (°C)	TMI nube (°C)
Arroz.	Polvo de cascarilla	84,74	280	460
	Salvado	283,72	320	440
	Zootécnico	406,52	340	460
Maíz	Bagazo	490,07	310	510
WIULZ,	Polvo molido	522,09	360	460
	Zaranda	1187,63	380	540
	Sémola D1	187,80	330	440
Trigo	Salvado	269,10	320	480
	Pan rallado	promedio de partícula (µm)TMI capa (°C)84,74280283,72320406,52340490,07310522,093601187,63380187,80330269,10320612,76400178,14320106,29330292,41370247,27320139,74290328,80340689,63340249,61310	500	
Cebada	Malteada en polvo	178,14	320	420
Harrisoa	Filtro + levadura	106,29	330	460
патіпа	Comercial	292,41	370	420
Leche	En polvo	247,27	320	400
Zanahoria	En polvo	139,74	290	460
Espinacas	En polvo	83,77	290	460
Comida de	Peces sin aceite	328,80	340	520
animales	Peces con aceite	689,63	340	500
Paja	Polvo de ciclón	249,61	310	500

En la Tabla 27 se observan los resultados obtenidos para la prueba de capa, en la que el valor más bajo se ha registrado para la muestra de polvo de cascarilla de arroz, que resulta ser la muestra con menor tamaño de partícula. La relación entre la TMI capa y el tamaño de partícula no es tan acusada como en el caso de la madera, al disponer de una variedad mucho mayor de productos y composiciones químicas, por lo que las características propias de cada muestra tienen influencia en la TMI capa al igual que como ya se ha observado en otros parámetros, como la CME. Es por esto que existen muestras con un tamaño de partícula grande (490,07  $\mu$ m) como el bagazo de maíz con un valor para TMI capa más bajo (310 °C) que otras muestras, como la cebada malteada, que presenta una TMI capa de 320 °C con un tamaño de partícula bastante menor (178,14  $\mu$ m).

En todos los casos, para las distintas muestras, la ignición de la capa de polvo depositada tiene lugar por debajo o como máximo a 400 °C, hecho coincidente con lo que se observaba para las muestras de madera analizadas en este mismo trabajo.

En la comparativa entre muestras teniendo en cuenta los análisis DSC, se aprecia que los productos cuyos procesos de descomposición comienzan a temperaturas más bajas también presentan una TMI capa más baja, como es el caso del arroz en polvo, la zanahoria, la paja o el bagazo de maíz. En el caso de estos dos últimos, pese a tener un tamaño de partícula más elevado que otras muestras, su TMI capa desciende ya que sus procesos de intercambio de calor con pérdidas de algunos de sus componentes comienzan en torno a 153 °C en el caso de la paja y en torno a 163 °C para el bagazo de maíz; ambas temperaturas resultan bajas en comparación con otros productos alimenticios con menor tamaño de partícula que, a su vez, tienen TMI capa más elevadas.

Para la TMI nube sucede algo similar a la de capa, la relación con el tamaño de partícula es menos acusada que en el estudio de muestras forestales, sin embargo y también de manera coincidente con lo observado en el caso de la madera, para todos los tipos de muestras alimentarias esta temperatura de nube es superior a 400 °C, es decir, en todos los casos la TMI nube tiene un valor superior a la TMI capa, como ya se ha explicado con anterioridad este hecho es debido al contacto directo con el polvo en el caso de la capa que maximiza la superficie de muestra que participa en la ignición, frente al caso de la prueba de nube.

# Capítulo III: Productos cosméticos

## **III.1 Introducción**

#### III.1.1 La industria cosmética y la química

Los cosméticos son productos de origen sintético o natural que se aplican en diferentes partes del cuerpo para limpiarlo, cambiarlo o mejorar su apariencia y, en definitiva, hacerlo más atractivo. Dentro de este tipo de productos se incluyen los tintes para el cabello, maquillajes, cremas para el cuidado de la piel o perfumes. La fabricación de estos cosméticos, que son consumidos de manera global, ha dado lugar a la aparición de un sector industrial, el cosmético, en el que se elaboran, preparan y producen todo tipo de sustancias usadas diariamente tanto para el aseo personal como con el objetivo de alcanzar el máximo nivel de belleza. En los procesos para obtener el producto final se dan transformaciones que implican, en algunos casos, reacciones químicas y que emplean reactivos sintéticos en forma de polvo finamente dividido. (MedlinePlus, 2021)

Como ya se ha analizado para la madera y los productos agroalimentarios, las sustancias pulverulentas son peligrosas respecto a la formación de atmósferas explosivas si reúnen las características adecuadas de tamaño de partícula, humedad y/o concentración en el aire, por ello, el sector cosmético resulta de interés para el análisis, dada la existencia de muchos procesos químicos industriales en los que participan productos en polvo.

#### III.1.2 La evolución de la cosmética a lo largo de la historia

Aunque pueda parecer que la belleza y el cuidado del cuerpo son preocupaciones modernas, se remontan a muy antiguo. Ya en el paleolítico, productos como la grasa animal o la arcilla eran empleados para la protección o el cuidado de la piel y el cabello.

En el Antiguo Egipto, tanto hombres como mujeres empleaban plantas, raíces o especias en preparados para perfumarse y usaban jabones naturales para cuidar su higiene. Estas costumbres se mantuvieron con la llegada de griegos y romanos, cuando el aspecto físico alcanzó una gran importancia, llevando incluso a la creación de las termas en el caso de Roma, que eran al mismo tiempo lugares destinados al cuidado del cuerpo y espacio de ocio para el establecimiento de relaciones sociales.

Durante la Edad Media, la importancia del cuidado de la higiene pasó a un segundo plano, sin embargo, el gusto por las pieles blancas como signo de pertenencia a los estamentos más altos de la sociedad hizo que el maquillaje alcanzara gran importancia.

En el Renacimiento, el cuidado del cuerpo dio paso a la extravagancia y en los siglos XVII y XVIII el maquillaje y el uso de productos de belleza era casi una obsesión.

En la actualidad, la dimensión de la cosmética ha alcanzado las más altas cuotas, siendo el cuidado del cuerpo y la belleza una de las prioridades a nivel social. Además, ya no solo se persigue el efecto positivo del producto sobre el cuerpo, sino que se valora de manera determinante que este sea lo más natural posible, rechazándose aquellas formulaciones de carácter más sintético o que contienen un gran número de preparados de origen químico. (Medina, 2019)

#### III.1.3 La cosmética en España

Según datos de la Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética en España (2023), integrada por 400 entidades que fabrican y distribuyen cosméticos, productos de cuidado personal y perfumes, el sector de la perfumería y cosmética en España creció en 2022 un 11,3 % respecto al año anterior, pese a enfrentarse a la incertidumbre económica marcada por la inflación o la crisis energética debida al conflicto entre Rusia y Ucrania. El sector se encuentra en plena recuperación tras el parón que supuso la pandemia del año 2020.

A nivel internacional, España está entre los 10 mayores exportadores de productos de belleza, siendo además el segundo en el ámbito de los perfumes, con unas ganancias de más de 6500 millones de euros en exportaciones, consolidándose como cuarto país en este terreno dentro de la Unión Europea. Comparando con otros sectores, hoy en día, nuestro país exporta más productos cosméticos que vino, calzado o aceite de oliva.

En España, el gasto en perfumería y cosmética se situó en el año 2022 en los 185 € por persona al año, superando los máximos registrados hasta el momento y usando cada persona una media de entre 8 y 10 productos diferentes a diario.

En cuanto al número de empresas, según datos del INE, en 2022, había en nuestro país más de 1200 empresas que tenían como actividad principal la fabricación de jabones, detergentes, otros artículos de limpieza y abrillantamiento, fabricación de perfumes y cosméticos. Ocupan un lugar destacado Cataluña, con 345 empresas, seguida, con menos de la mitad de industrias por la Comunidad Valenciana, Andalucía y la Comunidad de Madrid. En octava posición aparece Castilla y León, con cerca de 40 empresas dedicadas a este ámbito. (Instituto Nacional de Estadística, 2022)

En cuanto a la importancia de cada una de las categorías de productos en el sector, en la Figura 93 se recoge cómo se distribuye el consumo de los mismos, que supuso el pasado año un beneficio económico de 9250 millones de euros.



Figura 93. Distribución del consumo de productos del sector cosmético en las distintas categorías. (Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética, 2023)

Este estudio se va a centrar en conocer cómo se comportan respecto a la formación de atmósferas explosivas distintos productos químicos en polvo que son empleados en la industria cosmética con el objetivo de producir diversos artículos de belleza, especialmente relacionados con la tinción del cabello.

# III.2 Equipos empleados y ensayos realizados

#### III.2.1 Pruebas de caracterización

Se han recogido distintos productos químicos empleados como reactivos y que, tras realizar diferentes transformaciones o reacciones, permiten obtener el producto cosmético final. Se realizan menos pruebas de caracterización dada la variedad de las sustancias y la imposibilidad de comparar unas con otras en base a sus propiedades.

De los parámetros relativos al polvo combustible que influyen en la explosividad se ha registrado únicamente la humedad de la muestra por el método de diferencia de pesada por secado. En cuanto al tamaño de partícula, no se ha calculado en este caso ya que todas las muestras tienen un tamaño de partícula muy pequeño (por debajo de 100  $\mu$ m) por lo que la determinación del tamaño de grano supondría el empleo de uno o dos tamices a lo sumo. Además, las características de las muestras, muy pulverulentas en muchos de los casos, dificulta la acción de la gravedad para el tamizado, quedando las partículas suspendidas en el proceso. Por último, en la mayoría de los casos, el producto tratado es la base de distintos tintes, por lo que el contacto con los elementos empleados para la determinación granulométrica supone la tinción de estos, provocando pérdidas de producto y haciendo que el proceso refleje una inexactitud evidente.

#### III.2.2 Pruebas de sensibilidad a la ignición

De los parámetros relativos a la sensibilidad a la ignición se han estudiado la TMI nube, la CME y la TMI capa, aunque en este último caso no se han podido determinar valores ya que los productos cuentan con temperaturas de fusión muy bajas, lo cual provoca que, al entrar en contacto con la placa calefactora caliente, fundan antes de que la muestra pueda iniciar la ignición. Por este motivo se han determinado los puntos de fusión de las muestras, para lo cual se ha empleado el aparato medidor del punto de fusión IA-9100 de VWR (Figura 94).



Figura 94. Fotografía del aparato IA-9100 de VWR medidor del punto de fusión.

Para determinar el punto de fusión se coloca una pequeña cantidad de muestra dentro de un capilar, el cual se introduce en el equipo de medida, que va calentando lentamente la muestra. Se debe observar atentamente por el visor hasta apreciar que la muestra cambia de estado y anotar la temperatura que se registra en ese momento, siendo la correspondiente a la fusión de la muestra.

#### III.2.3 Pruebas de susceptibilidad térmica

De los parámetros relativos a la susceptibilidad térmica se ha estudiado la DSC.

#### III.2.4 Pruebas cualitativas de inflamabilidad

Se realizan empleando el tubo Hartmann modificado con la resistencia y el arco eléctrico como fuente de ignición.

#### **III.2.5 Pruebas adicionales**

Se ha realizado la Espectroscopía de Infrarrojos para medir la reflectancia total atenuada, obteniendo espectros entre las longitudes de onda entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup>.

# III.3 Resultados obtenidos y discusión

#### III.3.1 Resultados de las pruebas de caracterización y explosividad

Se analiza el contenido en humedad de las muestras previo a las pruebas cualitativas de inflamabilidad en el tubo Hartmann, con la resistencia eléctrica como fuente de ignición. Siguiendo el mismo procedimiento que en los capítulos anteriores, se prueban todos los productos con una concentración inicial fija que se va aumentando si no se produce ignición. En la Tabla 28 se muestran los datos de explosividad, que en su gran mayoría corresponden a compuestos que forman parte de la producción de tintes para el cabello.

Producto	E abai o acto	NIO CAS	Muastus	Humedad	Explosividad	
químico	Fabricanie	N CAS	Muestra	(%)	Resist.	Arco
Sulfito sódico anhidro	Quimidroga	7757- 83-7	1	0,01	No	-
Metasilicato sódico	Quimidroga	6834- 92-0	2	0,00	No	-
3,4-Dihidro-2H- 1,4-benzoxazin- <u>6-ol</u>	Dragon Chemical GmbH	26021- 57-8	Tinte cabello 3	0,43	Sí	No
3-[3- (metilamino)-4- nitrofenoxi]prop ano-1,2-diol	DKSH France	80062- 31-3	Tinte cabello 4	0,31	Sí	No
2-(4-amino-2- nitroanilino)- etanol	Dragon Chemical GmbH	2871- 01-4	Tinte cabello 5	0,75	Sí	No
6-hidroxi-indol	Chimex Sasu	2380- 86-1	Tinte cabello 6	0,85	Sí	Sí
p-fenilendiamina	DKSH France	106-50- 3	Tinte cabello 7	0,74	Sí	No
2-Amino-3- hidroxipiridina	Dragon Chemical GmbH	16867- 03-1	Tinte cabello 8	0,93	Sí	Sí
2-Amino-6-cloro- 4-nitrofenol	DKSH France	6358- 09-4	Tinte cabello 9	1,32	No	-
3-Amino-2-cloro- 6-metilfenol	Dragon Chemical GmbH	84540- 50-01	Tinte cabello 10	3,67	No	-
Sulfato de 5-(2- hidroxietilamino) -2-metoxilanilina	Dragon Chemical GmbH	83763- 48-8	Tinte cabello 11	1,50	No	-
4- Clororesorcinol	DKSH France	95-88-5	Tinte cabello 12	1,95	No	-

Tabla 28. Resultados de las pruebas cualitativas de inflamabilidad de las muestras de productos cosméticos.

Todos los productos estudiados cuentan con tamaños de partícula pequeños, por debajo de 100  $\mu$ m y como se recoge en la tabla, su humedad es muy baja en todos los casos, encontrándose las muestras en estado prácticamente anhidro.

Se observa, además, una gran variabilidad, ya que algunas de las muestras no dan lugar a ignición empleando la resistencia eléctrica como fuente de energía, mientras que otras, como los productos 6 y 8, son capaces de generar explosión tanto con resistencia como con arco eléctrico. En estos dos últimos casos, se prueba además con el arco sin ser empleado de manera continua, es decir, como chispas de corta duración, produciéndose en el caso del tinte 8 una nueva ignición con este método.

#### III.3.2 Resultados de Concentración Mínima Explosiva y Temperatura Mínima de Ignición en nube

Con los productos en los que se ha producido explosión en las pruebas cualitativas de inflamabilidad con resistencia se ha determinado la CME para conocer cuál de las muestras presenta una mayor sensibilidad a la explosión por necesitar una concentración menor para generar una llama o explosión. En la Tabla 29 se muestran los resultados.

Una vez finalizadas las distintas pruebas cualitativas de inflamabilidad y caracterización estructural de los productos cosméticos se estudian las TMI capa y nube.

La prueba de TMI capa se realiza empleando una capa de polvo de 5 mm de grosor, sin embargo, para estas muestras no se puede determinar una temperatura ya que, dada su temperatura de fusión, que se recoge en la Tabla 29, en contacto con la placa calefactora caliente, los tintes funden rápidamente o se compactan formando aglomerados sin generar llama. La determinación de los puntos de fusión resultará útil en la caracterización de los intercambios térmicos que se van observar en el análisis por DSC.

En la prueba de la TMI nube se trabaja siempre con una cantidad de muestra de 0,5 g y una presión de 0,5 bar para impulsar a la muestra al interior del horno, tal y como se hacía en los capítulos de muestras de madera y agroalimentarias.

Muestra	Concentración Mínima Explosiva (g/m <sup>3</sup> )	Temperatura de fusión (°C)	Temperatura de fusión de la ficha de seguridad (°C)*	TMI nube (°C)
Tinte cabello 3	233,95	107,0-111,0	110-114	500
Tinte cabello 4	77,98	108,0	100-110	460
Tinte cabello 5	58,49	122,1	122	440
Tinte cabello 6	58,49	128,0	128	680
Tinte cabello 7	38,99	141,8	140-142	580
Tinte cabello 8	38,99	172,3	171	580

Tabla 29. Resultados para la CME, la temperatura de fusión y la TMI nube de las muestras de tintes.

\*Las fichas de datos de seguridad consultadas son GMBH (2015a) para la muestra Tinte cabello 3, DKSH (2016) para el Tinte cabello 4, GMBH (2015b) para el Tinte cabello 5, Chimex (2016) para el Tinte cabello 6, DKSH (2015) para el Tinte cabello 7 y GMBH (2015c) para el Tinte cabello 8. En este caso, las muestras de tinte 7 y 8 resultan las más peligrosas por tener una CME más baja que el resto, es decir, son capaces de generar una llama o explosión, aunque la cantidad de tinte en la mezcla con el aire sea muy baja, menor de 40 g/m<sup>3</sup>. En el caso contrario se encuentra el tinte 3, que presenta una CME seis veces más alta, resultando así menos proclive a causar una explosión en contacto con una superficie caliente, ya que requiere una cantidad de muestra en su dispersión con el aire mucho más elevada para generar una atmósfera explosiva.

Para el caso de la TMI nube, las muestras de tinte 4 y 5 son las que presentan un valor más bajo seguidas por la muestra de tinte 3, siendo las muestras de tinte 7 y 8 las que presentan una TMI nube más elevada.

En todos los casos, los puntos de fusión se encuentran por debajo de los 200 °C, temperatura relativamente baja y que ha impedido que al realizar las pruebas de TMI capa se haya podido determinar un valor, debido al cambio de fase de las muestras.

#### III.3.3 Resultados de las pruebas de caracterización estructural

Para conocer los distintos fenómenos caloríficos que tienen lugar en las muestras se realiza una Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), en este análisis se relaciona la descomposición de los distintos elementos con los intercambios de calor que se producen, trabajando siempre en atmósfera de nitrógeno y realizando una rampa de temperaturas con un aumento de 20 °C/minuto desde la temperatura ambiente de 20 °C hasta llegar a 400 °C.

En el caso del primer compuesto que ha dado lugar a ignición, el 3,4-Dihidro-2H-1,4benzoxazin-6-ol o tinte de cabello 3, se ha obtenido el resultado que se aprecia en la Figura 95 al realizar el análisis por DSC. Como resultado se puede observar que se producen dos procesos endotérmicos, a 121 y 281 °C y un intercambio exotérmico posterior, a 343 °C aproximadamente. El primero de los intercambios comienza aproximadamente en torno a 110 °C y alcanza su valor más bajo alrededor de 121 °C, por lo que resulta coincidente con el inicio del proceso de fusión de la sustancia.



Figura 95. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 3.

El compuesto 3-[3-(metilamino)-4-nitrofenoxi]propano-1,2-diol, o tinte de cabello 4, que también da lugar a ignición y cuyo análisis DSC se recoge en la Figura 96 presenta un proceso endotérmico en torno a 120 °C, coincidente con el proceso de fusión, y un proceso exotérmico muy pronunciado a 315 °C.



Figura 96. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 4.

El tinte de cabello 5 o 2-(4-amino-2-nitroanilino)-etanol, cuyos intercambios térmicos analizados por DSC se recogen en la Figura 97, presenta un proceso endotérmico en torno a 131 °C, relacionado con la fusión de la sustancia, y otro exotérmico a 278 °C.



Figura 97. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 5.

En el caso del tinte de cabello 6 o 6-hidroxi-indol, cuyo espectro calorimétrico se recoge en la Figura 98, se encuentran dos picos endotérmicos, el primero de ellos a 134 °C, justo a continuación del inicio del proceso de fusión del producto, y el segundo en torno a 328 °C, siendo el primero mucho más pronunciado.



Figura 98. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 6.

El compuesto de p-fenilendiamina o tinte de cabello 7, recogido en la Figura 99 presenta dos intercambios endotérmicos, el primero de ellos a 151 °C, relacionado con la fusión de la sustancia, y el segundo, más pronunciado, en torno a 283 °C. Este segundo proceso podría relacionarse directamente con la ebullición del producto, ya que este proceso comienza a los 267 °C. (Sigma-Aldrich, 2023)



Figura 99. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 7.

Por último, el tinte de cabello 8 o 2-Amino-3-hidroxipiridina, cuyo espectro DSC se recoge en la Figura 100, también presenta dos procesos de intercambio de calor, ambos endotérmicos, el primero en torno a 180 °C, que tiene que ver con el proceso de fusión del polvo, y el segundo en torno a 325 °C.



Figura 100. Análisis DSC de la muestra de tinte de cabello 8.

Para finalizar el análisis estructural del polvo de los diferentes productos químicos se emplea la espectroscopía en la que se registra el espectro infrarrojo de cada muestra (Figura 101) y se ha comprobado su coincidencia con los datos disponibles para las distintas sustancias en la base de datos SpectraBase. (John Wiley & Sons Inc., 2023)



Figura 101. Espectros FT-IR de las muestras cosméticas. A – Muestra de tinte 3; B – Muestra de tinte 4; C– Muestra de tinte 5; D – Muestra de tinte 6; E – Muestra de tinte 7; F – Muestra de tinte 8.

# Capítulo IV: Otros productos explosivos

# **IV.1 Introducción**

En este capítulo se han recopilado una serie de muestras de distinta procedencia para las que se han realizado algunas pruebas básicas de caracterización y se ha probado su explosividad empleando el tubo Hartmann. Se trata de muestras de polvo obtenidas en diferentes industrias, de las cuales, por disponer de una cantidad reducida de muestra, únicamente se ha determinado la humedad y explosividad en dichas condiciones. En algunos casos también se ha estudiado la Concentración Mínima Explosiva y la Temperatura Mínima de Ignición en nube.

Estas muestras van desde polvos compuestos por elementos metálicos hasta espumas, diferentes polímeros, etc.

Los resultados obtenidos para estas muestras son tan diversos como su procedencia, algunos polvos no han dado lugar a ignición en ningún caso, frente a otros que han generado grandes explosiones en contacto con la resistencia eléctrica e incluso algunos con el arco.

Estas muestras son de interés para el estudio ya que se emplean en todo tipo de industrias y, aunque no siempre sean protagonistas en los procesos productivos, sí que están presentes en algunas partes del mismo. Precisamente, cuando estas sustancias en polvo no se emplean en cantidades muy grandes o bien su uso está limitado a ciertas operaciones, el nivel de alerta respecto a los peligros que conllevan pueda verse disminuido. Sin embargo, estos productos, que se emplean en tareas tan diversas como la impresión láser, como sucede con los polímeros, o en la industria del automóvil con las espumas, pueden dar lugar a una explosión si se reúnen las condiciones propicias.

Es especialmente llamativo el caso de las espumas de poliuretano, un material que no se descompone en partículas, sino que forma conglomerados, como se puede observar en la Figura 102, sin embargo, se trata de un producto ligero, por lo que se mantiene en suspensión en el aire durante un período de tiempo grande, sobre todo las porciones más pequeñas, lo que facilitaría la formación de atmósferas explosivas.



Figura 102. Fotografía del aspecto de la muestra de espuma de poliuretano gris.

### IV.2 Equipos empleados y ensayos realizados

#### IV.2.1 Pruebas de caracterización

En este caso, debido a la diversidad de las muestras y la escasa cantidad disponible de las mismas, únicamente ha sido posible caracterizar a todas las sustancias con su contenido en humedad, pero no con su tamaño de partícula o granulometría. Cabe indicar que se trata de muestras de uso en distintas industrias cuya obtención ha sido compleja y cuyo principal interés reside en conocer si resultan o no explosivas, por lo que gran parte de la muestra ha sido destinada a las pruebas cualitativas de inflamabilidad, limitando la cantidad disponible para el resto de ensayos.

#### IV.2.2 Pruebas de sensibilidad a la ignición

De los parámetros relativos a la sensibilidad a la ignición se han estudiado la TMI nube y la CME, pero estas pruebas tampoco ha sido posible realizarlas en todos los casos. Mientras que la TMI capa no se ha podido determinar por la gran cantidad de polvo necesario para llevar a cabo este experimento.

#### IV.2.3 Pruebas de susceptibilidad térmica

De los parámetros relativos a la susceptibilidad térmica solo se ha realizado el análisis DSC al considerar que la TGA aporta una información similar a la calorimetría.

#### IV.2.4 Pruebas cualitativas de inflamabilidad

Se realizan empleando el tubo Hartmann modificado, con la resistencia como fuente y, posteriormente, el arco eléctrico en aquellos casos en los que la muestra genere explosión con la resistencia eléctrica.

#### **IV.2.5 Pruebas adicionales**

Se ha realizado la Espectroscopía de Infrarrojos para medir la reflectancia total atenuada obteniendo espectros infrarrojos en las longitudes de onda entre 4000 y 400 cm<sup>-1</sup> de las diferentes muestras.

. . . . .

### IV.3 Resultados obtenidos y discusión

# IV.3.1 Resultados de caracterización, CME, Temperatura Mínima de Ignición en nube y explosividad

En la Tabla 30 se han recogido los resultados de las pruebas de determinación de humedad, Concentración Mínima Explosiva, Temperatura Mínima de Ignición en nube y explosividad, con resistencia y arco eléctrico como fuente de ignición, para las muestras de polvo procedentes de distintas industrias.

		Humedad	CME	TMI nube	Explosividad	
Material	Muestra	(%)	$(g/m^3)$	(°C)	Resist. eléctrica	Arco eléctrico
	Poliuretano gris	1,26	233,95	540	Sí	No
Espumas	Polvo poliuretano amarilla	1,87	1169,77	540	Sí	No
	Tacas (más gruesa)	1,79	643,37	560	Sí	No
Vidrio	Sílice	0,33	-	-	No	-
	Ferralla de acero	0,08			No	-
Madalar	Polvo de Titanio (Ti <sub>6</sub> Al <sub>4</sub> V)	0,22	97,48		Sí	No
Metutes	Polvo de Aluminio (AlSi <sub>10</sub> Mg)	0,73			No	-
	Tartrato de Magnesio	2,34			No	-
Barniz	Lijado de barniz	2,10	155,97	460	Sí	No
Texapon Z95P	Nº CAS 68955-19-1	0,52	19,50*	280	Sí	Sí
Unor	Gruesa	0,40			No	-
Urea	Volátil	0,40		>700	Sí	No
	Nylon 12	0,52			Sí	No
Polímeros	Poliamida PA 2200	0,58			Sí	No

Tabla 30. Resultados obtenidos para las muestras en forma de polvo de diferente procedencia.

\*La muestra de Texapon Z95P también ha explotado con arco eléctrico con una CME de 3900 g/m<sup>3</sup>.

En la Tabla 30 se observan los resultados obtenidos para las distintas muestras. En dichas sustancias no se ha podido determinar el tamaño medio de partícula por diferentes razones, en algunas ocasiones por no disponer de cantidad suficiente y en otras debido a las características de la propia muestra, cuyo tamaño era muy pequeño u homogéneo,

imposibilitando la separación en porciones distintas, o bien, porque las partículas eran tan ligeras que permanecían en suspensión entre los tamices durante el tamizado sin llegar a depositarse e impidiendo la separación en porciones. Como rasgo común para todas las muestras se observa que apenas contienen humedad, a diferencia de las muestras de madera o agroalimentarias. Además, pese a lo que pudiera parecer inicialmente, las muestras metálicas, salvo en el caso del polvo de Titanio, no resultan explosivas, frente a otras muestras como las que proceden de polímeros, bien de forma directa o formando espumas que, pese a no resultar aparentemente tan peligrosas, generan explosión en contacto con la resistencia eléctrica en todos los casos.

Destaca también el Texapon Z95P, un sulfato de alquilo sobre la base de un alcohol graso primario, empleado en la industria como tensoactivo y compuesto por ácido sulfúrico, mono-C12-18-alquil ésteres y sales de sodio, como se recoge en su ficha de datos de seguridad. (BASF, 2023) Esta sustancia, cuyo aspecto es el de un polvo de color blanco finamente dividido, no solo da lugar a explosión en contacto con la resistencia eléctrica incandescente, sino que también lo hace cuando la fuente de ignición es el arco eléctrico.

#### IV.3.2 Resultados de las pruebas de caracterización estructural

Para conocer los distintos fenómenos que tienen lugar a nivel estructural en las muestras que dan lugar a ignición cuando son sometidas a temperaturas elevadas, como las que se alcanzan con la resistencia eléctrica como fuente de ignición, se realiza una Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) en la que se relaciona la descomposición de los distintos elementos con los intercambios de calor que se producen, trabajando siempre en atmósfera de nitrógeno y realizando una rampa de temperaturas con un aumento de 20 °C/minuto desde la temperatura ambiente de 20 °C hasta llegar a 400 °C.

En el caso de las espumas de poliuretano, se estudia tanto la espuma gris como la amarilla. El gran tamaño de los pedazos de la espuma de tacas ha hecho imposible introducir la muestra en la cápsula en la que se lleva a cabo el análisis.

En la Figura 103 se muestran los análisis DSC de ambas espumas. En ninguno de los dos casos se observan con claridad procesos de intercambios de calor muy marcados. Para la muestra de espuma gris, en la Figura 103 A, hay dos intercambios endotérmicos a 79 y 338 °C, mientras que, en el caso de la muestra de espuma amarilla, recogida en la Figura 103 B, se aprecia un proceso exotérmico en torno a 102 °C y otro de carácter endotérmico a los 334 °C.



Figura 103. Análisis DSC. A – Muestra de espuma de poliuretano gris; B – Muestra de espuma de poliuretano amarilla.

En la Figura 104 se recoge el análisis DSC del lijado de barniz que presenta varios procesos, el primero de ellos un intercambio endotérmico a 122 °C, a continuación, otro proceso de carácter exotérmico en torno a 170 °C y a temperaturas más elevadas, concretamente a 325 y 381 °C, un pico exotérmico y otro endotérmico, respectivamente. Al no conocerse con exactitud la composición de esta muestra por estar formada por el polvo que se genera tras el proceso de lijado y que contiene una variedad de materiales distintos, resulta complicado asociar estos intercambios a procesos concretos.



Figura 104. Análisis DSC de la muestra de lijado de barniz.

En la Figura 105 se muestra el análisis DSC de la muestra de Texapon Z95P, en el que se observa un primer proceso endotérmico que alcanza un pico en torno a 108 °C y que según los datos recogidos en la ficha de seguridad del producto (BASF, 2023), puede asociarse a la fusión del material que, según dicha ficha, se produce a partir de los 100 °C, indicándose además que la temperatura de autoinflamabilidad del compuesto es de 220 °C, por lo que el intercambio endotérmico que alcanza su valor mínimo a 226 °C se puede relacionar con dicha autoignición. Se registran además otros tres procesos, dos endotérmicos a 187 y 280 °C y otro exotérmico en torno a 251 °C.



Figura 105. Análisis DSC de la muestra de Texapon Z95P.

En la Figura 106 se analiza calorimétricamente la muestra de urea, se observa un primer pico correspondiente a un intercambio endotérmico en torno a 143 °C, que tiene que ver con el proceso de fusión que, según se describe en la ficha de datos de seguridad (Carl Roth, 2021), comienza a los 134 °C. Se observan varios procesos de descomposición con intercambios endotérmicos, los más pronunciados en torno a 232 y 244 °C. A temperaturas más elevadas (346 y 387 °C) se aprecian dos nuevos procesos que toman calor del medio para continuar con la descomposición de la urea.



Figura 106. Análisis DSC de la muestra de urea.

En la Figura 107, se comparan los procesos de intercambio de calor que tienen lugar en las muestras de Nylon 12 y PA 2200. A pesar de que su aspecto es diferente, tratándose el primero de un polvo gris muy oscuro mientras que el segundo tiene color blanco, ambos presentan resultados calorimétricos coincidentes. El proceso endotérmico observable en ambos casos a 191 °C, se corresponde con la fusión de la muestra que en la ficha de datos de seguridad se sitúa en 176 °C. (EOS, 2021)



Figura 107. Análisis DSC. A – Muestra de Nylon 12; B – Muestra de PA 2200.

Para finalizar la caracterización estructural de estos polvos explosivos se ha realizado una espectroscopía en la que se registra el espectro infrarrojo de cada muestra.



Figura 108. Espectros FT-IR. A – Muestra de espuma de poliuretano gris; B – Muestra de espuma de poliuretano amarilla; C– Muestra de espuma de tacas; D – Muestra de polvo de lijado de barniz; E – Muestra de Texapon Z95P; F – Muestra de urea volátil; G – Muestra de Nylon 12; H – Muestra de PA 2200.

En la Figura 108 se pueden observar semejanzas entre las muestras de espumas de poliuretano (Figura 108 A, B y C) y se puede confirmar que los dos polímeros, el Nylon 12 y la poliamida PA 2200 (Figura 108 G y H) son estructuralmente idénticos.

# Capítulo V: Estándares e inhibidores de explosión

## V.1 Introducción

#### V.1.1 Los inhibidores de explosión

Como ya se ha indicado durante este estudio en el apartado 4 (parámetros determinantes de la explosividad), una cantidad elevada de contenido en agua, así como un tamaño de partícula muy grande hacen que un producto en polvo potencialmente explosivo deje de serlo. Sin embargo, no siempre es posible cambiar las condiciones físicas de dichas sustancias para disminuir su peligrosidad, de manera que, se ha estudiado la posibilidad de emplear productos que, añadidos al polvo explosivo, actúen como inertizantes o inhibidores, es decir, hagan que deje de producirse una explosión o ignición.

Esta técnica sería equivalente al empleo de gases inertes como helio, nitrógeno o dióxido de carbono que se usan como supresores para evitar las explosiones por gases.

Así, como recogen, Jiang et al. (2018), existen diferentes categorías de inhibidores, entre los que se incluyen los mencionados gases inertes, el agua nebulizada, que incrementa el contenido en humedad de la muestra, o el polvo no combustible, que es el caso en el que se centrará el estudio. Estos inhibidores en polvo tienen efectos tanto físicos como químicos y se denominan inhibidores químicos. (Amyotte, 2006) Uno de ellos es el bicarbonato sódico (NaHCO<sub>3</sub>), que como estudiaron Kordylewski y Amrogowicz (1992), es capaz de reducir la velocidad de propagación de la llama y la temperatura de la combustión de una muestra, en su caso de aluminio, cuando es añadido sobre dicha sustancia, siendo el tamaño óptimo de las partículas de NaHCO<sub>3</sub> para la extinción de la llama de entre 70-200 µm, ya que las de mayor tamaño apenas interaccionan con la reacción y las más pequeñas se descomponen en el calentamiento previo a que esta se produzca. Chatrathi y Going (2000) también emplearon bicarbonato de sodio frente a distintos polvos explosivos, como maicena o antraquinona, y compararon el efecto de este en la inhibición frente a otros polvos inertes, como fosfato monoamónico (NH4H2PO4) o polvo de roca, siendo el bicarbonato el que resulta más eficaz a medida que aumenta la cantidad de polvo combustible. En su estudio determinan la menor concentración de polvo no combustible capaz de inhibir la explosión, por ejemplo, para una concentración de 250 g/m<sup>3</sup> de maicena se requiere una concentración igual, de 250 g/m<sup>3</sup> de bicarbonato sódico, mientras que para inhibir 250 g/m<sup>3</sup> de antraquinona es necesaria una cantidad superior a 850 g/m<sup>3</sup> de bicarbonato.

Existen más estudios que se centran en la supresión de las explosiones de polvo de aluminio usando NaHCO<sub>3</sub>, pudiendo ser descrita la cantidad de supresor necesaria, bien como porcentaje de polvo inerte en la mezcla total de la nube de polvo o como la relación entre el polvo inerte y el polvo combustible. (Taveau et al., 2015)

Este trabajo se centrará en emplear NaHCO<sub>3</sub> como inhibidor al ser adicionado a muestras de polvo explosivo llamadas estándares, que están caracterizadas y algunas de ellas son de uso comercial. De modo que se pueda determinar cómo varía la CME de dichos estándares al adicionar diferentes cantidades del material inerte y comprobar así la eficacia como supresor de explosión del bicarbonato sódico con las muestras.

#### V.1.2 Materiales en polvo empleados como estándares

En la realización de los ensayos se van a emplear tres polvos explosivos como estándares de referencia que permitan comparar con ellos el resto de muestras. Se han elegido dos productos químicos comerciales, que proceden de extractos de plantas y son usados tanto en la industria alimentaria como en la producción de cosméticos. Estos estándares son el licopodio, del que ya se habló en el capítulo del polvo de madera, y es una sustancia que procede de las semillas de una planta similar al helecho, y la antraquinona, que se encuentra también de manera natural en algunas plantas, como las del género *aloe*, y también en líquenes, hongos o insectos. Ambos se emplean como estándares de calibración para la determinación de Energías Mínimas de Ignición con equipos de generación de chispas de alto voltaje (Verband Deutscher Elektrotechniker, 2013) y se han adquirido bajo la marca comercial de Sigma-Aldrich. Tanto el licopodio, con un tamaño medio menor de 20 µm, como la antraquinona, por debajo de 90 µm, presentan partículas muy pequeñas.

Además de estos dos productos químicos comerciales, se ha seleccionado también un producto alimenticio comercial, la maicena de la marca Maizena, que se trata de una harina fina de maíz usada habitualmente en la elaboración de postres, masas o frituras. Esta maicena también se caracteriza con su tamaño medio de partícula, que es de 38,79 µm, de modo que se dispone de un total de tres estándares diferentes que sirven como referencia de explosividad y permiten conocer con exactitud el comportamiento del bicarbonato sódico como inhibidor.

### V.2 Equipos empleados y pruebas realizadas

Se van a realizar distintas pruebas a los tres estándares elegidos, en ocasiones con las muestras originales y otras veces también con alguna de las porciones obtenidas al tamizar. Una vez finalizadas estas pruebas se probará el bicarbonato sódico como inhibidor para observar cómo afecta su adición a la CME de los tres estándares.

#### V.2.1 Pruebas de caracterización

Se van a caracterizar los tres estándares escogidos, de manera que se podrán identificar los parámetros que afectan a la explosividad.

Entre las características relativas al polvo combustible se ha determinado la humedad de la muestra por el método de diferencia de pesada por secado y el tamaño de partícula o granulometría, mediante el tamizado de las muestras.

#### V.2.2 Pruebas de sensibilidad a la ignición

De los parámetros relativos a la sensibilidad a la ignición se han estudiado la CME, la TMI nube y también la TMI capa para conocer este valor cuando el polvo se encuentra depositado.

#### V.2.3 Pruebas de susceptibilidad térmica

De los parámetros relativos a la susceptibilidad térmica se ha llevado a cabo la Calorimetría Diferencial de Barrido entre los 20 y los 400 °C, registrando así los procesos endotérmicos y exotérmicos que tienen lugar con estos estándares.

#### V.2.4 Pruebas adicionales

Por último, se realiza la Espectroscopía de Infrarrojo, que registra las vibraciones de los distintos enlaces entre las longitudes de onda de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup>, de manera que es posible obtener información estructural sobre los estándares.

# V.3 Resultados obtenidos y discusión

# V.3.1 Resultados de caracterización y de Concentración Mínima Explosiva

Se ha determinado la CME para conocer la sensibilidad a la explosión de los estándares. Para el licopodio y la antraquinona se ha realizado además dicha determinación para alícuotas de tamaño de partícula conocido además de la muestra comercial sin tamizar. En el caso de la maicena no ha sido posible realizar esta determinación porque las partículas contaban con un tamaño muy homogéneo, lo que dificultaba la separación en porciones de diferente granulometría.

Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 31.

Estándar	Humedad (%)	Tamaño de partícula (µm)	<i>CME</i> ( <i>g</i> / <i>m</i> <sup>3</sup> )
	4,92	11,21	27,29
Licopodio	4,92	Porción <32	22,11
	4,92	Porción 32-63	31,19
	0,28	87,78	19,49
Antraquinona	0,28	Porción <32	-
	0,28	Porción 32-63	23,40
Maicena	9,04	38,79	97,48

Tabla 31. Resultados para la humedad, granulometría y CME de los tres estándares.

Como se puede observar en la Tabla 31, en el caso del licopodio y la antraquinona existen variaciones muy pequeñas en la CME entre la muestra original sin tamizar y las alícuotas o porciones tamizadas de distintos tamaños. Para el licopodio, la porción menor de 32  $\mu$ m es la que presenta una CME más baja siendo, por tanto, la más peligrosa, a pesar de que el tamaño medio de la muestra sin tamizar sea muy pequeño (11,21  $\mu$ m) ya que, en esta muestra original, la presencia de partículas por encima del tamaño medio y probablemente mayores de 32  $\mu$ m, incrementan el valor de la CME.

Para la antraquinona no ha sido posible obtener cantidad suficiente de muestra de la porción menor de 32  $\mu$ m, por lo que no se ha podido calcular la CME en este caso. Entre las porciones que sí se han podido probar, la muestra original sin tamizar es la que resulta más proclive a la explosión por tener un valor de Concentración Mínima Explosiva menor que la porción de 32-63  $\mu$ m. Esto se explica porque, a pesar de que el tamaño medio es más grande (87,78  $\mu$ m), las partículas de menor granulometría, por debajo de 32  $\mu$ m, que no están presenten en la porción de 32-63  $\mu$ m, actúan como iniciadoras de la reacción en este caso, permitiendo que la CME sea menor.

En el caso de la maicena, para la cual únicamente se ha probado la muestra original, la CME es bastante más alta  $(97,48 \text{ g/m}^3)$  que para los otros estándares pese a que su tamaño promedio de partícula es menor que el de la antraquinona. Esto se explica debido a que
las partículas de la maicena presentan un tamaño muy homogéneo, es decir, casi toda la muestra tiene una granulometría similar, en torno al valor medio de 38,79  $\mu$ m, de modo que apenas hay granos por debajo de 32  $\mu$ m que puedan actuar como iniciadores de la ignición.

#### V.3.2 Resultados de empleo de inhibidores

Una vez finalizadas estas determinaciones se va a emplear bicarbonato sódico (NaHCO<sub>3</sub>) como polvo inerte para que actúe como inhibidor al reducir la velocidad de propagación de la llama y la temperatura de la combustión. Se emplea una porción de inhibidor en un rango de tamaño de partícula que va desde la porción menor de 32  $\mu$ m hasta los 125  $\mu$ m, ya que, según afirman Chen et al. (2017), de manera coincidente con Kordylewski W., y Amrogowicz J. (1992), los agentes inertes con una composición granular no uniforme tienen un efecto más fuerte sobre la velocidad de propagación de la llama de los polvos combustibles que cuando la composición granular es uniforme.

Se han probado con distintas cantidades de mezcla total y distintas proporciones entre el estándar y el inhibidor, determinándose en cada caso el porcentaje máximo de inhibidor, es decir, la proporción más alta de bicarbonato sódico en la mezcla que sigue permitiendo la ignición, a partir de dicho porcentaje de inhibidor la ignición no tiene lugar. Para el caso del licopodio, en una mezcla de 2 gramos de licopodio e inhibidor, es necesario que la cantidad de bicarbonato sódico sea superior al 70 % (1,4 g) para que la explosión no se produzca; este porcentaje en masa de inhibidor debe superar el 80 % en una mezcla total de 3 gramos y el 75 % si trabajamos con 4 gramos de mezcla. En la antraquinona estos porcentajes de bicarbonato que se deben superar para impedir la ignición son de un 65 % para 2 gramos de mezcla y del 75 % para 3 y 4 gramos. Para la maicena, que resulta menos proclive a la explosión, la cantidad de bicarbonato requerida para la inhibición es menor, situándose en un 35 % para mezclas de 2 y 3 gramos y descendiendo al 25 % al trabajar con 4 gramos totales.

En la Tabla 32 se recogen los resultados obtenidos para la CME de las muestras originales sin tamizar de los tres estándares al añadir un inhibidor. Además, se ha calculado la CME de la muestra en la mezcla con el bicarbonato, es decir cuál es la menor concentración del estándar que da lugar a explosión en presencia del inhibidor.

Estándar	Tamaño de partícula	CME	CME con inhibidor (g/m <sup>3</sup> )		
			Cantidad total de mezcla (g)		
	(µm)	(8/111)	2	2 3	4
Licopodio	11,21	27,29	233,95	233,95	389,94
Antraquinona	87,78	19,49	272,95	292,44	389,94
Maicena	38,79	97,48	506,90	760,35	1169,80

Tabla 32. Variación de la CME de los estándares al añadir bicarbonato sódico como inhibidor.

Como se observa en la Tabla 32, el empleo de un inhibidor incrementa en gran medida la CME de los estándares, haciendo que las mezclas sean mucho menos peligrosas.

Además, la proporción de inhibidor que se debe añadir se mantiene estable a pesar de aumentar la cantidad total de mezcla, de modo que, aunque la cantidad de estándar se incrementara sería posible hacer una extrapolación para conocer la cantidad de inhibidor necesaria para que la explosión no se produjera.

Se comprueba de este modo que el empleo de sustancias o polvos inertes, que no se inflaman o explotan en contacto con una fuente de ignición, provoca que aquellas sustancias pulverulentas que sí que son capaces de iniciar un proceso de ignición o combustión, vean reducida su capacidad explosiva, incrementando la cantidad de muestra necesaria para que la explosión se produzca y llegando a imposibilitar la ignición si la proporción de sustancia inerte, a la que se llama inhibidor, es suficientemente elevada.

En la Figura 109 se recoge la gráfica que relaciona la Concentración Mínima del estándar y la Concentración Máxima de inhibidor que producen explosión.



Figura 109. Relación entre la Concentración Mínima del estándar y la Concentración Máxima de inhibidor que producen explosión.

Al analizar los datos recogidos en otros estudios (Chatrathi y Going, 2000) se obtienen relaciones de concentración de estándar e inhibidor similares que las que se recogen en la Figura 109, hasta valores de 1200 g/m<sup>3</sup> de bicarbonato sódico.

## V.3.3 Resultados de la determinación de las Temperaturas Mínimas de Ignición en capa y nube

A continuación, se han realizado también, tanto para los estándares originales como para las alícuotas, la determinación de la TMI capa, empleando una capa de polvo de 5 mm de grosor, y la TMI nube, trabajando con una cantidad de muestra de 0,5 g y una presión de 0,5 bar para impulsar a la muestra al interior del horno.

En la Tabla 33 se recogen los resultados obtenidos para la determinación de las Temperaturas Mínimas de Ignición tanto en nube como en capa para las muestras empleadas como estándares y algunas alícuotas tamizadas de las mismas.

Tabla 33. Resultados de humedad, tamaño de partícula, TMI nube y capa para los estándares.

Estándar	Humedad (%)	Tamaño de partícula (µm)	TMI nube (°C)	TMI capa (°C)
Licopodio	4,92	11,21	460	290
	4,92	Porción <32	460	-
	4,92	Porción 32-63	460	300
Antraquinona	0,28	87,78	660	290*
	0,28	Porción <32	680	-
	0,28	Porción 32-63	680	290*
Maicena	9,04	38,79	420	280**

Para algunas porciones no se ha realizado la prueba de capa por no disponer de cantidad suficiente.

\* Las muestras funden a la temperatura indicada sin que se produzca ignición.

\*\* Las muestras se compactan a la temperatura indicada.

1

Al observar la Tabla 33 se descubre que en todos los casos la TMI nube de la antraquinona es mucho más elevada que en la maicena o el licopodio, sin existir grandes variaciones entre las distintas porciones.

La TMI capa es mucho más baja que la de nube, pero solo da lugar a ignición en el caso del licopodio a temperaturas en torno a 300 °C, mientras que en los casos de la maicena y la antraquinona no se produce inflamación, sino que a medida que se aumenta la temperatura de la capa, los estándares funden, como en el caso de la antraquinona, o bien se compactan formando un aglomerado viscoso, como en el caso de la maicena, pero sin llegar a generar ningún tipo de llama.

#### V.3.4 Resultados de las pruebas de caracterización estructural

Para conocer los distintos fenómenos que tienen lugar a nivel estructural en las muestras que dan lugar a ignición cuando son sometidas a temperaturas elevadas se realiza una Calorimetría Diferencial de Barrido siguiendo el procedimiento de ensayo ya explicado para esta prueba en los capítulos previos.

En la Figura 110 se puede observar el análisis por DSC del licopodio, donde se recoge un primer pico endotérmico en torno a los 81 °C, en el que se incluye la pérdida de agua de la muestra solapada con otros procesos y, a continuación, tiene lugar un segundo intercambio endotérmico en torno a 331 °C que puede relacionarse con un proceso de fusión.



Figura 110. Análisis DSC de la muestra de licopodio.

En la Figura 111 se observa el análisis DSC de la antraquinona, que no presenta ningún proceso relativo a la pérdida de agua ya que, como se ha observado anteriormente, la humedad de este estándar es de solo un 0,28 %. En cuanto a los procesos de intercambio térmico, existen dos de tipo endotérmico, en torno a 290 y 376 °C que se asocian a los dos cambios de fase, fusión y ebullición, que según la ficha de datos de seguridad de la antraquinona se producen a 286 y 380 °C, respectivamente. (Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo, 2018)



Figura 111. Análisis DSC de la muestra de antraquinona.

En la Figura 112 se puede observar el análisis por DSC de la maicena, en la que se produce un proceso endotérmico de pérdida de agua que alcanza su mínimo en torno a 123 °C. A continuación, se producen otros dos procesos endotérmicos, mucho menos acusados, en torno a 290 y 318 °C y, por último, un proceso exotérmico muy pronunciado que comienza a partir de los 325 °C, alcanzando un máximo alrededor de los 335 °C. Estos procesos endotérmicos que se producen a partir de los 270 °C se pueden relacionar con una gelatinización que tiene lugar por la descomposición de algunas cadenas de polisacáridos. (Liu et al., 2005) Además, se puede relacionar esta gelatinización con lo observado en la TMI capa en la que la maicena forma un aglomerado viscoso.



Figura 112. Análisis DSC de la muestra de maicena.

La técnica de la espectroscopía de infrarrojo registra el espectro de cada muestra y permite analizar estructuralmente la composición de los distintos estándares.

En la Figura 113 se observan los espectros infrarrojos de los tres estándares, que se han realizado para caracterizar las distintas muestras. Se han comparado los tres espectros con estudios de otros autores que han identificado las distintas vibraciones de los enlaces de las tres sustancias. En el caso de la Figura 113 A, que corresponde al espectro del licopodio, Jardine et al. (2015) identificaron que las vibraciones en torno a 3300 cm<sup>-1</sup> correspondían a los enlaces O-H del agua, los picos entre 2930 y 2915 cm<sup>-1</sup> tenían que ver con vibraciones de enlaces C-H de cadenas alifáticas, el pico localizado en torno a 1710 cm<sup>-1</sup> se relacionaba con vibraciones de enlaces C=O de grupos carboxilos y las bandas entre 1600 y 1510 cm<sup>-1</sup> procedían de vibraciones C=C aromáticas.

Para la Figura 113 B, correspondiente al espectro de la antraquinona, se ha comparado con el registrado en la base de datos Spectrabase (John Wiley & Sons Inc., 2023), existiendo una gran coincidencia entre ambos.

Por último, en la Figura 113 C, correspondiente a la maicena, se han identificado picos similares a los que se obtuvieron para las muestras de maíz en el capítulo II, como las vibraciones en torno a 3300 cm<sup>-1</sup> de los enlaces O-H del agua, los picos entre 2930 y 2915 cm<sup>-1</sup> que tenían que ver con vibraciones de enlaces C-H de cadenas alifáticas, un pico en torno a 1635 cm<sup>-1</sup> relacionado con vibraciones de enlaces COO- y las bandas entre 1400 y 1350 cm<sup>-1</sup> que procedían de vibraciones C-H de cadenas alifáticas. En torno a 1050 cm<sup>-1</sup> se localizan vibraciones de enlace C-O y entre 900 y 750 cm<sup>-1</sup> las bandas detectadas tienen que ver con enlaces C-H aromáticos. (Zhao et al., 2013)

#### 5. Estudio de muestras recogidas en la industria *Capítulo V: Estándares e inhibidores de explosión*



Figura 113. Espectros FT-IR obtenidos para los distintos estándares. A – Espectro del licopodio; B – Espectro de la antraquinona; C – Espectro de la maicena.

# Capítulo VI: Mejoras implementadas en el equipo Hartmann

## VI.1 Introducción

El equipo que se emplea en las pruebas cualitativas de inflamabilidad y que ya se ha descrito anteriormente, está basado en una modificación del tubo Hartmann y se puede observar en la Figura 30 A y B. Consiste en un tubo de metacrilato con forma cilíndrica cuyo diámetro interno mide  $70 \pm 5$  mm y su cámara de combustión tiene una capacidad de 1,2 L. Las muestras se dispersan en su interior mediante un sistema en forma de hongo por medio del cual se inserta aire procedente de un compresor poniendo en suspensión el polvo que se deposita en el fondo del equipo. Sin embargo, este sistema de inserción presentaba algunos problemas que dificultaban la repetividad y reproducibilidad de las pruebas, ya que el pulso de aire que entraba en el equipo dependía de la duración del accionamiento manual de un pulsador conectado al compresor, de manera que, en cada prueba realizada, el aire introducido variaba en función del tiempo que se mantuviera accionado el pulsador, cambiando significativamente el grado de dispersión de la muestra de polvo en el interior del tubo.

Del mismo modo, cuando la fuente de ignición empleada era el arco eléctrico, este también debía ser accionado de forma manual, es decir, debía generarse el arco y, a continuación, dispersar la muestra mediante el soplido procedente del compresor, y ambas acciones, tanto la duración del arco generado como la introducción de aire para la dispersión, dependían del tiempo que se mantuviera accionado cada pulsador, lo que hacía muy difícil la repetitividad de las pruebas.

Por este motivo se ha implementado la instalación de temporizadores que regulen los tiempos de soplido y paso de corriente eléctrica. Dichos temporizadores se pueden variar en función de las necesidades de la prueba y van desde 0,1 segundos a horas, siendo posible programar también el tiempo de retardo, es decir, no solo la duración del arco eléctrico sino también el tiempo que pasa desde que se genera el mismo hasta que se dispersa la muestra en el interior del tubo, optimizando así tanto la dispersión como el contacto entre el polvo y la fuente de ignición.

Además, para poder determinar otros parámetros de explosividad, como la presión más alta alcanzada en la inflamación, se ha instalado en el tubo Hartmann un sensor capaz de medir el aumento de presión que se produce en su interior durante la explosión. Este montaje ya ha sido empleado por otros autores como Saeed et al. (2019), que instalan un transmisor de presión en su tubo Hartmann para medir cómo varía la presión y con ello la severidad de la explosión al explotar muestras de pellets de madera con distinto tamaño de partícula. En su estudio, además incorporan tres termopares que sitúan equidistantes entre sí a lo largo del tubo para registrar cómo se produce la propagación de la llama.

Cai et al. (2022) también realizan múltiples modificaciones, como la instalación de un medidor de presión cerca de la parte superior del tubo. En su estudio, además, incorporan una cámara lenta fija en el tubo Hartmann que registra todo el proceso de explosión, lo cual podría resultar de interés para futuras mejoras en nuestro equipo.

# VI.2 Pruebas realizadas, resultados obtenidos y discusión

Todas las pruebas realizadas durante el estudio se han llevado a cabo con los temporizadores del soplido y del arco eléctrico. Estos temporizadores que se observan en la Figura 114 permiten variar la duración de cada uno de los procesos de soplido o paso de la corriente eléctrica, así como controlar el tiempo que transcurre entre ellos.



Figura 114. Temporizadores instalados en el equipo que controla el tubo Hartmann para establecer la duración y el retardo de las distintas pruebas cualitativas de inflamabilidad.

En cuanto a la medida de la presión, la instalación en el equipo puede verse en la Figura 115 A. El montaje consiste en la instalación de un transmisor de presión (Figura 115 B) que se activa de forma simultánea a la inserción de aire y es capaz de registrar la variación de presión en el interior del tubo cada 2 ms tomando un total de 500 datos y abarcando una duración total de 1 segundo, que resulta suficiente para poder observar cómo se produce el aumento de la presión durante la explosión y el rápido descenso que tiene lugar al finalizar esta.



Figura 115. A – Montaje del transmisor de presión en el equipo Hartmann; B – Detalle del transmisor.

## VI.2.1 Monitorización de la presión en el proceso de ignición de la maicena

Una vez realizado el montaje del transmisor en el equipo, se han realizado pruebas preliminares con uno de los estándares, la maicena, variando la concentración de las muestras y registrando las variaciones de la presión que tienen lugar. Los datos obtenidos se representan en forma de gráfico que se recoge en la Figura 116.



Figura 116. Relación entre la variación de presión y la cantidad de maicena.

Como se puede observar en la Figura 116, la presión va variando desde que se introduce el soplido de aire para dispersar la muestra, momento en el que la presión comienza a aumentar hasta que se produce un pico que corresponde con la presión más alta en el momento de la explosión. Tras este instante tiene lugar una caída brusca hasta volver a valores de presión cercanos a los iniciales, en torno a 0 milibares.

Del mismo modo, se produce un aumento de presión a medida que se incrementa la cantidad de polvo combustible que se añade, sin embargo, al llegar a una concentración determinada, en este caso, al añadir 8 g de maicena que equivale a una concentración de 3119,39 g/m<sup>3</sup>, se alcanza un valor máximo de presión (135,27 mbar) y aunque se continúe aumentando la concentración, la presión no sigue creciendo.

En la Tabla 34 se recogen los valores máximos para cada concentración de maicena y, además, el tiempo necesario para alcanzar la presión más alta. Para las pruebas con la concentración más baja, la correspondiente a 389,92 g/m<sup>3</sup> y la de 2339,55 g/m<sup>3</sup>, la explosión tiene lugar ligeramente más tarde, entre 40 y 50 milisegundos, que en el resto de los casos. Este retardo puede ser debido a que la toma de datos de presión no se encuentra sincronizada, de modo que debe accionarse de forma manual simultáneamente al inicio de la dispersión de la muestra en el tubo, pudiendo esto causar imprecisiones en cuanto a la medida del tiempo. Por lo que esta es otra de las mejoras que se plantean para el futuro.

En la Tabla 34 se observa que la presión de explosión aumenta a medida que incrementa la concentración de polvo combustible en el aire hasta que se alcanza la presión máxima,

• •

momento a partir de la cual, aunque se incremente la concentración de polvo combustible la presión permanece constante o disminuye. Esto coincide con lo recogido en la Nota Técnica de Prevención 427 sobre el venteo de explosiones. (INSHT, 1996)

Cantidad de maicena añadida (g)	Concentración (g/m³)	Tiempo para presión más alta (ms)	Presión más alta (mbar)
1	389,92	192	78,32
2	779,85	130	66,95
3	1169,77	140	92,69
5	1949,62	134	99,80
6	2339,55	198	125,46
8	3119,39	146	135,27
10	3899,24	138	100,51

Tabla 34. Valores de presión máxima y tiempos para alcanzar dicha presión según la concentración de maicena.

## VI.2.2 Monitorización de la presión en el proceso de ignición de la antraquinona

Se ha procedido de la misma manera para medir la presión más alta de ignición de distintas cantidades de antraquinona, empleando el tubo Hartmann y el transmisor de presión. En la Figura 117 se observan los resultados obtenidos, siendo la presión de explosión más alta, de 143,72 mbar, alcanzada con una concentración de 389,92 g/m<sup>3</sup>, correspondiente a añadir 1 g del estándar, a un tiempo de 152 ms. Esta presión es más baja para valores inferiores de concentración y también disminuye por encima de esta. El tiempo para obtener este valor más alto de presión varía entre los 126 y los 186 ms, el mismo rango de tiempos obtenidos para la maicena.



Figura 117. Relación entre la variación de presión y la cantidad de antraquinona.

## VI.2.3 Monitorización de la presión en el proceso de ignición del licopodio

También se ha probado a determinar la presión máxima de explosión del licopodio con el tubo Hartmann y el transmisor de presión.

En la Figura 118 se observan los resultados obtenidos, en los que, con una concentración de 1169,77 g/m<sup>3</sup>, correspondiente a añadir 3 gramos de licopodio, se alcanza la presión de explosión más alta, de 331,31 mbar, siendo además un valor de presión muy superior a los valores alcanzados con los otros dos estándares, con un tiempo de 200 ms. Además, al igual que en los casos anteriores, las presiones de explosión alcanzadas para concentraciones superiores o inferiores al valor óptimo forman una distribución de campana de Gauss, es decir, son más altas para concentraciones cercanas a la concentración óptima mientras que la presión decrece a medida que los valores de concentración se hacen más grandes o más pequeños.

El tiempo para obtener esta presión más alta de ignición varía entre los 174 ms y los 316 ms, un rango de tiempos más grande que en los otros dos estándares que se han estudiado.



Figura 118. Relación entre la variación de presión y la cantidad de licopodio.

De los resultados obtenidos con las pruebas realizadas para los tres estándares se deduce que el método empleado con el tubo Hartmann resulta eficaz para la determinación de la presión más alta que se alcanza durante la explosión.

## VI.2.4 Relación entre la presión más alta alcanzada y la concentración de polvo para los estándares

La relación entre la presión más alta y la concentración del polvo inflamable se recoge gráficamente en la Figura 119 y coincide con lo observado por Khudhur et al. (2021) en el caso de la maicena, ya que obtienen resultados similares al registrar la presión máxima de explosión en función de la concentración de polvo inflamable y con variación de la concentración de polvo inflamable y con variación de la concentración de la caso de la antraquinona, la

presión más alta (143,72 mbar) se alcanza con una concentración de polvo combustible baja y el valor de dicha presión es similar al obtenido para la maicena (135,27 mbar), mientras que, en el caso del licopodio, la presión más alta registrada durante la explosión es mucho más elevada (331,31 mbar), como se puede observar en la Figura 119.



Figura 119. Evolución de la presión más alta de ignición con la concentración de los diferentes estándares, la maicena en color amarillo, la antraquinona en morado y el licopodio en rojo.

## 6. Conclusiones

## 6.1 Polvo de madera

Las conclusiones que se han extraído en el análisis de los resultados obtenidos para este tipo de polvo son que las muestras de madera con un tamaño medio de partícula más pequeño presentan un valor para las humedades de ignición y explosión más elevado, lo que quiere decir que son más peligrosas, ya que son capaces de seguir dando lugar a llamas o explosiones incluso cuando presentan contenido de agua muy elevado, en ocasiones por encima del 30 %, en su estructura.

Por otro lado, las partículas de tamaño más grande, mayores de 500  $\mu$ m, también generan explosión cuando su humedad es pequeña, por debajo del 5 %.

Además, el grado de humedad hasta el cual se produce la ignición o explosión no presenta gran variación entre las distintas especies de madera estudiadas, sino que depende casi totalmente del tamaño medio de las partículas en cada caso.

Igualmente, se concluye que existe una gran diferencia entre las muestras según los procesos a los que han sido sometidas y que se han separado en dos grupos, el Grupo 1, con polvo que procede directamente de los procesos de corte y el Grupo 2, en el que las muestras provienen de otros procesos, como lijado o aspiración en los conductos de ventilación. La principal diferencia entre ambos tipos de polvo es que las muestras del segundo grupo presentan una humedad máxima de ignición y explosión de entre el 30 y el 40 % para las porciones con el tamaño de partícula medio que se suele encontrar en la industria, valor muy superior a la humedad de recogida (entre 7 y 11 %), lo que quiere decir que dan lugar a explosión en las condiciones en la que se encuentran en la industria. Sin embargo, la peligrosidad del polvo del Grupo 1 es mucho menor, su tamaño de partícula es más grande y las humedades máximas descienden de manera muy rápida a medida que aumenta el tamaño de partícula. Este diferente comportamiento es debido a la forma microscópica de las partículas de ambos grupos, en el Grupo 1 tienen una estructura definida y organizada en forma de canales, muy similar a la de la madera cuando se encuentra en forma de grandes trozos, mientras que el polvo correspondiente al Grupo 2 presenta una estructura mucho menos reconocible, con partículas alargadas, con los canales rotos y aplastados ya que proceden de partículas de mayor tamaño que se han ido rompiendo por acción de los distintos procesos. En la industria de la transformación de la madera esta división resulta original y novedosa, ya que se diferencian las muestras en base a los procesos a los que se han sometido, como una característica que afecta a la estructura de las mismas y con ello a su inflamabilidad.

Se ha comprobado también que, al tomar los restos de polvo que ya han explotado, dispersarlos y ponerlos de nuevo en contacto con la fuente de ignición, las muestras explotan con más virulencia en esta segunda ocasión. Este hecho es algo que también se explica con el cambio de la forma y estructura de las partículas cuando se produce la

explosión, en la que los canales se rompen y se abren por completo una vez explotada la muestra.

Por tanto, cuanto mayor es la granulometría y más estructuradas están las muestras, mayor energía es necesaria para que se produzca la reacción y, por el contrario, la ignición resulta mucho más fácil en las partículas de menor tamaño, cuyos canales se encuentran rotos o aplastados tras romperse su estructura y presentan una mayor relación superficie/masa, de manera que, el área que tienen disponible para establecer contacto con la fuente de ignición, o bien, para transmitir la llama procedente de otras partículas, es mayor en relación a su masa.

En cuanto a los procesos térmicos, se puede afirmar que en todas las muestras de madera existen tres componentes principales que se descomponen a medida que la temperatura aumenta. Entre 250 y 330 °C, se genera un proceso exotérmico en el que se pierde la hemicelulosa, en las temperaturas comprendidas entre 330 y 380 °C, características de las celulosas, se observan intercambios endotérmicos, siendo el proceso exotérmico apreciable a partir de 370 °C y hasta 450 °C asociado a la lignina. Además, se aprecian ligeras diferencias entre las maderas blandas, como el pino, que contienen menos celulosa y hemicelulosas y más lignina, al contrario que en las maderas duras, como el roble, con mayor cantidad de hemicelulosas y celulosas, lo que hace que desciendan ligeramente las temperaturas de inicio de la descomposición en este segundo caso. Esta diferenciación entre los tipos de madera de procedencia debida a aspectos relacionados con la composición química, resulta interesante y de utilidad en la caracterización de la inflamabilidad.

Esta diferencia entre maderas blandas y duras también se aprecia en el análisis FT-IR, mostrando bandas vibracionales que solo son observables para uno u otro tipo de muestras. Además, en el espectro infrarrojo del MDF aparecen dos bandas correspondientes a las vibraciones de enlaces de amidas provenientes de resinas de urea formaldehído, confirmando así la presencia de resinas que actúan como aglomerantes en los tableros de partículas y que hacen que los valores obtenidos para esta muestra presenten variaciones respecto al resto de especies.

En lo relativo a la CME, se concluye que el polvo con un tamaño medio de partícula inferior a 250  $\mu$ m es capaz de producir ignición en concentraciones inferiores a 100 g/m<sup>3</sup>, mientras que, a medida que se incrementa el tamaño de las partículas, la CME va aumentando ligeramente, incremento que se acentúa especialmente en el caso de la muestra del Grupo 1.

El valor de la TMI capa es menor cuando el tamaño de partícula es más pequeño y en consecuencia la estructura microscópica del polvo se encuentra más destruida, haciendo que la ignición tenga lugar a temperaturas más bajas. Del mismo modo sucede en la TMI nube, a medida que aumenta el tamaño de partícula del polvo también se incrementa la temperatura necesaria para que la ignición comience. Esta TMI nube es superior a la de capa y se sitúa por encima de 400 °C para todas las muestras, lo que se explica ya que la fuente de ignición está en contacto directo con el polvo en el caso de la capa, mientras

que, en la prueba de nube, el polvo se pone en suspensión en un horno y las partículas apenas entran en contacto con las paredes del horno durante la suspensión.

En la comparativa entre especies, se aprecia que, tanto en las TMI como en los análisis TGA y DSC, las muestras que contienen maderas duras, como el roble, comienzan la ignición a temperaturas ligeramente más bajas. Sin embargo, esta tendencia solo se mantiene con las porciones de menor tamaño de partícula, a medida que el tamaño de partícula se incrementa por encima de 250  $\mu$ m, la TMI nube de las muestras con roble crece muy rápidamente, frente a las otras especies de madera que tienen un aumento más progresivo.

Por último, para las muestras sin tamizar se observa que, en todos los casos, presentan valores de TMI nube iguales o inferiores a los que corresponden a la porción en la que se englobarían debido a su tamaño medio, por ejemplo, en el caso del pino Soria, que tiene una granulometría media de 288,61  $\mu$ m para la muestra sin tamizar, la TMI nube obtenida es de 540 °C, ligeramente inferior a la correspondiente a la porción de 250-320  $\mu$ m, que es de 560 °C. Esto es debido a que las partículas de menor tamaño presentes en la muestra sin tamizar, inician la reacción a temperaturas más bajas, actuando como detonante para la ignición de todo el polvo.

#### 6.2 Productos agroalimentarios en polvo

En los productos agroalimentarios, tras analizar los resultados obtenidos en las distintas pruebas tanto de caracterización como de sensibilidad a la ignición o susceptibilidad térmica, se ha concluido que, en los casos en los que no se produce ignición, el tamaño medio de partícula se encuentra por encima de 600  $\mu$ m, sin embargo, un tamaño por encima de este no supone la certeza de una no explosión ya que algunas muestras, como la de zaranda de maíz, con un tamaño medio de partícula muy elevado, cercano a 1200  $\mu$ m, son capaces de inflamarse, aunque requieren una concentración elevada en su mezcla con el aire.

La mayoría de los productos alimenticios estudiados comparten los mismos componentes estructurales en diferentes proporciones, pudiéndose realizar la comparación entre esas temperaturas. En otros casos, contienen una gran variedad de componentes que se descomponen a temperaturas muy diversas, lo que dificulta la comparativa entre unos y otros. Sin embargo, existe un punto en común para todas estas muestras, que es que su degradación o la desnaturalización de sus componentes, comienza en torno a los 300 °C para los cereales e incluso a temperaturas por debajo de 200 °C para el resto.

Respecto a la CME, se puede afirmar que incrementa con el tamaño de partícula de cada muestra estudiada, algo que también sucedía con el polvo de madera, aunque existen pequeñas variaciones cuando el tamaño es similar entre distintas muestras, ya que la gran diversidad de procedencias y tipos de sustancias alimenticias que se estudian complica su comparación.

En cuanto a la TMI capa, también se relacionan con el tamaño de partícula siendo el valor más bajo obtenido para la muestra de polvo de cascarilla de arroz, que resulta ser la muestra con menor tamaño de partícula. Para esta relación entre la TMI capa y el tamaño de partícula sucede lo mismo que para la CME, al disponer de una gran variedad de productos y composiciones químicas, las características propias de cada muestra tienen influencia en la TMI capa dificultando su comparación. Sin embargo, en todos los casos, la ignición de la capa de polvo tiene lugar por debajo o como máximo a 400 °C, hecho coincidente con lo que se observaba para las muestras de madera analizadas en este mismo trabajo y, además, al tener en cuenta los análisis DSC, se aprecia que los productos cuyos procesos de descomposición comienzan a temperaturas más bajas también presentan TMI capa más baja, como el arroz en polvo, la zanahoria, la paja o el bagazo de maíz.

Para la TMI nube sucede algo similar a la de capa, la relación con el tamaño de partícula es menos acusada que en el estudio de muestras forestales, sin embargo, y también de manera coincidente con lo que se observa en el caso de la madera, para todos los tipos de polvo esta temperatura es superior a 400 °C, es decir, en todos los casos la TMI nube tiene un valor superior a la TMI capa que, como ya se ha explicado con anterioridad, se relaciona con el contacto directo entre el polvo y la fuente de ignición en el caso de la capa frente al caso de la prueba de nube.

## 6.3 Productos cosméticos en polvo

En cuanto a los productos cosméticos, al caracterizarlos se ha observado que todos cuentan con tamaños de partícula pequeños, por debajo de  $100 \,\mu\text{m}$  y su humedad es muy baja en todos los casos, encontrándose las muestras en estado prácticamente anhidro.

Se observa además una gran variabilidad en los resultados de explosividad, ya que algunas de las muestras no dan lugar a ignición empleando la resistencia eléctrica como fuente de energía, como la muestra 1 de sulfito sódico anhidro, mientras que otras son capaces de generar explosión tanto con resistencia como con arco eléctrico e incluso empleando chispas de corta duración, por ejemplo, la muestra de tinte 8 (2-amino-3-hidroxipiridina).

En todos los casos estudiados, los puntos de fusión se encuentran por debajo de los 200 °C, de manera que todas las muestras son degradadas por completo a partir de dicha temperatura.

En el análisis por DSC se puede observar que los procesos de intercambio de calor que tienen lugar, en la mayoría de los casos se corresponden con los cambios de estado de las sustancias.

En lo relativo a la CME, las muestras que resultan más peligrosas son capaces de generar una llama o explosión con concentraciones muy bajas de tinte en la mezcla con el aire, por debajo incluso de 40 g/m<sup>3</sup>.

Respecto a la TMI nube, las muestras presentan valores que van desde los 440 °C en los casos más bajos hasta cerca de los 700 °C, variabilidad que se entiende al tratarse de distintos productos químicos con características muy diferentes.

## 6.4 Otros productos explosivos

Los resultados obtenidos para estas muestras son muy diversos ya que también lo son los tipos de muestras y su procedencia, de manera que, las conclusiones extraídas no pueden generalizarse como en el resto de capítulos. En este caso, en las pruebas cualitativas de inflamabilidad, algunos polvos no han dado lugar a ignición en ningún caso, por ejemplo, la sílice o la ferralla de acero, frente a otros que han generado grandes explosiones en contacto con la resistencia eléctrica e incluso con el arco, como en el caso del Texapon Z95P, lo que es debido a las grandes diferencias en las características de cada polvo analizado.

Como rasgo común para todas las muestras se observa que apenas contienen humedad, al contrario que las muestras de madera o agroalimentarias. Además, pese a lo que pudiera parecer inicialmente, las muestras estudiadas compuestas por metales, salvo en el caso del polvo de Titanio, no resultan explosivas, frente a otras muestras como las que proceden de polímeros, bien de forma directa o formando espumas que, pese a no resultar aparentemente tan peligrosas, explotan en contacto con la resistencia eléctrica.

Es especialmente llamativo el caso de las espumas ya que no se encuentran formadas por porciones de partículas de distintos tamaños, sino que las constituyen pequeños aglomerados que, a pesar de sus dimensiones, son capaces de generar una explosión. Esto es debido a que, por sus características de composición su estructura es muy ligera, manteniéndose en suspensión por periodos de tiempo largos, lo que hace que se incremente la probabilidad de contactar con la fuente de energía y que la ignición se produzca.

#### 6.5 Estándares e inhibidores de explosión

Al estudiar los estándares se han extraído varias conclusiones como que, en el caso del licopodio y la antraquinona, existen variaciones muy pequeñas en la CME entre la muestra original sin tamizar y las alícuotas o porciones tamizadas de distintos tamaños, siendo los valores de Concentración Mínima Explosiva en todos los casos muy bajos, menores de 35 g/m<sup>3</sup>.

Para el licopodio, la porción menor de 32  $\mu$ m es la que presenta una CME más baja siendo por tanto la más peligrosa, mientras que, para la antraquinona, en la que no se disponía de cantidad suficiente de la porción menor de 32  $\mu$ m, la muestra original sin tamizar es la que resulta más proclive a la explosión por tener un valor de CME menor que la porción de 32-63  $\mu$ m. Esto se explica porque, a pesar de que el tamaño medio es más grande (87,78  $\mu$ m), las partículas de menor granulometría, por debajo de 32  $\mu$ m, que no están presentes en la porción de 32-63  $\mu$ m, actúan como iniciadoras de la reacción haciendo que la CME sea menor.

En el caso de la maicena, para la cual únicamente se ha probado la muestra original, la CME es bastante más alta, 97,5 g/m<sup>3</sup>, que para los otros estándares pese a que su tamaño promedio de partícula es menor que el de la antraquinona, esto es debido a que las partículas de la maicena presentan un tamaño muy homogéneo, es decir casi toda la muestra tiene una granulometría similar en torno al valor medio (38,79  $\mu$ m), de modo que, apenas hay granos por debajo de 32  $\mu$ m que puedan actuar como iniciadores de la ignición.

En cuanto a la TMI nube, en la antraquinona es mucho más elevada que en la maicena o el licopodio, sin existir grandes variaciones entre las distintas porciones.

Respecto a la TMI capa, es mucho más baja que la de nube, pero solo da lugar a ignición en el caso del licopodio, a temperaturas en torno a 300 °C, mientras que, en los casos de la maicena y la antraquinona no se produce inflamación, sino que, a medida que se aumenta la temperatura de la capa los estándares funden, como en el caso de la antraquinona, o bien se compactan formando un aglomerado viscoso, como en el caso de la maicena, pero sin llegar a generar ningún tipo de llama.

Al analizar los resultados de la prueba de DSC se concluye que, para el licopodio y la antraquinona, los procesos térmicos se asocian a los cambios de fase, mientras que, en el caso de la maicena, aparecen dos procesos endotérmicos en torno a 290 y 316 °C que se relacionan con la gelatinización que tiene lugar por la descomposición de algunas cadenas de polisacáridos, explicando esta gelatinización la formación del aglomerado viscoso que se observaba en la prueba de la TMI capa.

La principal conclusión que se ha obtenido acerca del empleo de un inhibidor (NaHCO<sub>3</sub>), es que incrementa entre cinco y diez veces la CME de los estándares, haciendo que las mezclas sean mucho menos peligrosas. Además, la proporción de inhibidor que se debe añadir se mantiene relativamente estable a pesar de aumentar la cantidad total de mezcla de estándar e inhibidor, facilitando la extrapolación de los cálculos para cantidades industriales de polvo combustible.

Por tanto, se puede afirmar que, el empleo de sustancias o polvos inertes, que no se inflaman o explotan en contacto con una fuente de ignición, tiene efecto sobre aquellas sustancias pulverulentas que reciben el nombre de combustibles, reduciendo la capacidad explosiva de la mezcla, incrementando la concentración de polvo explosivo necesario para que la explosión se produzca y pudiendo llegar a imposibilitar la ignición si la cantidad de inhibidor en el conjunto de la mezcla es suficientemente elevada.

## 6.6 Mejoras implementadas en el equipo Hartmann

Las mejoras llevadas a cabo en el equipo empleado para las pruebas cualitativas de inflamabilidad han consistido en la instalación de temporizadores que regulen los tiempos de duración de los pulsos de aire que dispersan la muestra en el equipo. Como conclusión a este cambio se ha observado una mejora en la reproducibilidad y repetividad de las pruebas realizadas, ya que, con anterioridad a la implementación de este dispositivo, no existía un procedimiento sistematizado de ensayo, y algunos resultados de explosividad variaban en función del ensayista que realizaba la prueba, mientras que, con este nuevo sistema, se elimina este sesgo. Lo mismo ha sucedido con la temporalización del tiempo de retardo en el caso del arco eléctrico.

Respecto a la instalación de transmisores de presión, se ha conseguido determinar una nueva variable, la presión más alta alcanzada durante la explosión, sin necesidad de adquirir otro equipamiento y reduciendo además el número de pruebas, ya que se puede calcular este dato de forma simultánea a la realización de las pruebas cualitativas de inflamabilidad. Este parámetro, que se relaciona con la severidad de la explosión, permite conocer cómo varían con la cantidad de polvo combustible las posibles consecuencias que conllevaría la explosión, ya que una mayor presión implica unas consecuencias destructivas mayores.

En el caso de la maicena se ha concluido que la presión de explosión aumenta a medida que se incrementa la concentración de polvo combustible en el aire hasta que se alcanza la presión máxima (135,27 mbar), momento a partir de la cual, aunque se incremente la concentración de polvo combustible, la presión permanece constante o incluso disminuye. Este comportamiento se repite con la antraquinona y el licopodio con variaciones en los valores de presión más alta de ignición alcanzados, siendo de 143,72 mbar para la antraquinona y de 331,31 mbar para el licopodio.

### **6.7 Conclusiones generales**

En este trabajo se han estudiado una gran variedad de muestras en polvo con distintas procedencias y características. Se pueden establecer ciertas conclusiones generales respecto a la facilidad de estas sustancias pulverulentas para generar atmósferas explosivas:

- Cuanto menor es el tamaño de partícula del polvo combustible, mayor será la relación superficie/masa del mismo y con mayor facilidad se producirá el contacto con la fuente de ignición y la consecuente explosión. Del mismo modo, esta superficie de contacto también aumentará, facilitando que la sustancia pulverulenta se inflame, cuando la forma de las partículas no tenga una estructura clara, o bien, cuando ya se haya producido una explosión con anterioridad para ese mismo polvo.
- Cuanto mayor sea el nivel de humedad de un polvo potencialmente combustible, más difícil será que pueda generar una explosión en su mezcla con el aire y en contacto con una fuente de ignición. Esto es debido a que el agua dificulta la propagación de la llama, actuando incluso como inhibidor de la reacción y, además, provoca que las partículas tengan un peso mayor, por lo que su dispersión y permanencia en suspensión en la nube es más complicada.
- Cuanto menor sea la humedad y el tamaño de partícula de una sustancia, menor será su Concentración Mínima Explosiva, es decir, menor cantidad de muestra será necesaria para generar una atmósfera explosiva en su mezcla con el aire y, por tanto, mayor será su peligrosidad.
- Las fuentes de ignición influyen de manera determinante en la explosividad o no de una nube de polvo, ya que, parámetros como la temperatura alcanzada, la energía generada, la superficie de contacto con la muestra y el tiempo de duración de este contacto, resultan definitivos para que la explosión tenga lugar.
- La adición de sustancias no combustibles a muestras de polvo combustible dificulta la formación de atmósferas explosivas, incrementando la concentración mínima de sustancia combustible necesaria para que se produzca la explosión o llegando incluso a imposibilitar que esta suceda.
- Las consecuencias destructivas de una explosión se relacionan con la severidad de la misma, que viene determinada por parámetros como la presión máxima de explosión. Esta presión tiene un valor de concentración óptimo que supone el grado mayor de destrucción y, a partir del cual, el aumento de la cantidad de sustancia combustible no incrementa los efectos negativos de esta.

Todas estas afirmaciones resultan válidas para cada caso concreto de polvo combustible, de modo que, entre dos muestras de la misma sustancia, aquella que presente un tamaño medio de partícula menor y una humedad más baja resultará más proclive a formar una atmósfera explosiva.

Sin embargo, no podemos comparar entre sustancias diferentes, que deben estudiarse de forma particular en cada caso, ya que existen muchas particularidades propias de la composición química o estructural de cada muestra que pueden incrementar o disminuir su potencial explosivo, es decir, si disponemos de una muestra de harina, y otra de madera de pino con tamaño de partícula y humedad menor que la harina, no podemos afirmar que la muestra de pino sea más peligrosa que la de harina, sino que cada producto ha de caracterizarse de manera individualizada.

En el presente estudio se han empleado algunas de las técnicas y equipos existentes en el ámbito de la inflamabilidad, seleccionando como interesantes unos pocos parámetros, por lo que se considera que existe un gran recorrido futuro que conlleve la ampliación de los resultados obtenidos empleando otros equipos tales como la esfera de 1 m<sup>3</sup> para la determinación de la  $P_{máx}$  o el tubo Hartmann modificado para obtener el valor de la Energía Mínima de Ignición.

Por otro lado, se considera que el empleo de técnicas de carácter físico-químico, como los análisis termogravimétricos (TGA en atmósfera de nitrógeno y de oxígeno), calorimétricos (DSC) y la caracterización mediante el análisis FT-IR para conocer el desarrollo del proceso de combustión y posterior explosión, resultan novedosos y aportan resultados complementarios en el estudio de la inflamabilidad.

Además, el número y variedad de muestras analizadas, procedentes de muy distintos ámbitos, abarcan los productos en polvo potencialmente inflamables de industrias muy diversas, algo que no se había realizado con anterioridad, centrándose los estudios en muestras de un tipo concreto, por lo que expandir este modelo de trabajo de caracterización de muestras y procesos, supone un avance que puede suponer un mejor desarrollo futuro en la tecnología para la prevención o reducción de los efectos que supone una explosión causada por polvo inflamable.

# 7. Referencias bibliográficas

- Abbasi, T., y Abbasi, S. A. (2007). Dust explosions Cases, causes, consequences, and control. *Journal of Hazardous Materials*, 140 (1-2), 7–44. doi:10.1016/j.jhazmat.2006.11.007
- Agrosingularity. (16 de junio de 2022). La zanahoria en polvo como colorante alimentario y otras propiedades. https://www.agrosingularity.com/la-zanahoriaen-polvo-como-colorante-alimentario-y-otras-propiedades/
- Alvarado-Flores, J.J., y Rutiaga-Quiñones, J.G. (2018). Estudio de cinética en procesos termogravimétricos de materiales lignocelulósicos. *Maderas. Ciencia y tecnología 20 (2): 221 – 238.* doi: 10.4067/S0718-221X2018005002601
- Amez Arenillas, I. (2022). Estudio experimental de la inflamabilidad de mezclas gaseosas de CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> en aire y su potencial energético [Tesis Doctoral, Universidad Politécnica de Madrid]. doi:10.20868/UPM.thesis.70319
- Amyotte, P. R. (2006). Solid inertants and their use in dust explosion prevention and mitigation. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 19, 161–173. doi:10.1016/j.jlp.2005.05.008
- Amyotte, P. R. (2014). Some myths and realities about dust explosions. *Process Safety* and Environmental Protection, 92(4), 292–299. doi:10.1016/j.psep.2014.02.013
- Amyotte, P. R., Cloney, C. T., Khan, F. I., y Ripley, R. C. (2012). Dust explosion risk moderation for flocculent dusts. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 25(5), 862-869. doi:10.1016/j.jlp.2012.05.007
- Andrews G. E., Sattar H., Huéscar Medina C., Slatter D. M., Saeed M. A., Phylaktou H. N. y Gibbs B. M. (24-29 de julio de 2016). *Dust Explosions: Recent Developments Including Pulverised Biomass*. [Conferencia plenaria]. Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Symposium on Hazards, Prevention and Mitigation of Industrial Explosions, Dalian, China. https://eprints.whiterose.ac.uk/109218/7/11th\_ISHPMIE%20Andrews%20Pulve rised%20Biomass%20Keynote%20Lecture%20Open.pdf
- Asociación Nacional de Perfumería y Cosmética STANPA. (2023). Radiografía del sector de la cosmética y la perfumería en España. https://www.stanpa.com/wp-content/uploads/2023/04/radiografia-sector-abril2023-low-2.pdf

- Bhardwaj, U., Dhar, P., Kumar, A. y Katiyar, V. (2014). Polyhydroxyalkanoates (PHA)cellulose based nanobiocomposites for food packaging. *Journal of American Chemical Society*, 10. 275–314. doi: 10.1021/bk-2014-1162.ch019
- Babrauskas, V. (2002). Ignition of Wood: A Review of the State of the Art. *Journal of Fire Protection Engineering 12, 163–189.* doi:10.1177/10423910260620482
- Back III, G. G., Beyler, C. L., y Hansen, R. (2000). A quasi-steady-state model for predicting fire suppression in spaces protected by water mist systems. *Fire Safety Journal*, 35(4), 327–362. doi:10.1016/s0379-7112(00)00038-2
- Bartlett, A. I., Hadden, R. M., y Bisby, L. A. (2019). A Review of Factors Affecting the Burning Behaviour of Wood for Application to Tall Timber Construction. *Fire Technology*, 55(1), 1–49. doi:10.1007/s10694-018-0787-y
- BASF. (2023). Texapon® Z 95 P. https://carecreations.basf.us/products/texapon-z-95-p
- Berard, L., Otxoterena, P., y Dederichs, A. (2023). Compounds produced by the pyrolysis of powders and dusts present in the alimentary industry. *Combustion Science and Technology: CST*, 195(3), 419–433. doi:10.1080/00102202. 2021.1956911
- Bu, Y. J., Li, C., Amyotte, P., Yuan, W. B., Yuan, C. M., y Li, G. (2020). Moderation of Al dust explosions by micro- and nano-sized Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder. *Journal of Hazardous Materials*, 381. doi:10.1016/j.jhazmat.2019.120968
- Cai, J., Liang, Y., Jia, R., Amyotte, P., Chen, Y., y Yuan, C. (2022). Investigating the explosion hazard of hydrogen produced by activated aluminum in a modified Hartmann tube. *International Journal of Hydrogen Energy*, 47(35), 15933–15941. doi:10.1016/j.ijhydene.2022.03.070
- Callé, S., Klaba, L., Thomas, D., Perrin, L., y Dufaud, O. (2005). Influence of the size distribution and concentration on wood dust explosion: Experiments and reaction modelling. *Powder Technology*, 157(1–3), 144–148. doi:10.1016/ j.powtec.2005.05.021
- Carl Roth. (2021). Ficha de Datos de Seguridad: Urea https://www.carlroth.com/medias/SDB-7638-ES-ES.pdf?context=bWFzdGVyfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0c3wyMzUwMj l8YXBwbGljYXRpb24vcGRmfHNlY3VyaXR5RGF0YXNoZWV0cy9oZDAva DJiLzkwNTQ0MjQ0MzI2NzAucGRmfDkxNTczZmUzYmJlYjhmYjA0YTYz MDg2OGFlZTUzYzY4MDcxZWI4NDA5YWNjNGVlNjdhZWIxMjE0YTY3Z DhhOTg
- Cashdollar, K. L. (2000). Overview of dust explosibility characteristics. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 13(3-5), 183-199. doi:10.1016/s0950-4230(99)00039-x
- Castelló, P., Piedrabuena, A., Ferreras, A., García, C., Murcia, J., Corrales G, J. M. y Rodrigo, J. (2009). *ERGOMAD. Manual de Ergonomía para Máquinas del Sector de Transformados de Madera* [Archivo PDF]. https://www.ibv.org/wpcontent/uploads/2020/01/Ergomadera\_w.pdf

- Chang, R. (2001). Capítulo 13. Cinética Química. En R. Chang y W. College (Eds.), *Química*. McGraw Hill Higher Education.
- Chatrathi, K., y Going, J. (2000). Dust deflagration extinction. Process Safety Progress, 19(3), 146–153. doi:10.1002/prs.680190305
- Chen, X. F., Zhang, H. M., Chen, X., Liu, X. Y., Niu, Y., Zhang, Y., y Yuan, B. H. (2017). Effect of dust explosion suppression by sodium bicarbonate with different granulometric distribution. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 49, 905–911. doi:10.1016/j.jlp.2017.02.012
- Chimex. (2016). Fichas de datos de seguridad IMEXINE OBA, 6-hidroxi-indol.
- Cloney, C., y Snoeys, J. (2019). Chapter three. Dust explosions: A serious concern. En P. Amyotte y F. Khan (Eds.), *Methods in chemical process safety. Dust explosions* (1<sup>a</sup> ed, Vol. 3, pp. 33–69). Academic Press.
- Dastidar, A. G. (2019). Chapter four. Dust explosions: Test methods. En P. Amyotte y F. Khan (Eds.), *Methods in chemical process safety. Dust explosions* (1<sup>a</sup> ed, Vol. 3, pp. 71–122). Academic Press.
- De Gea, X. (2007). Capítulo 1: Parámetros de seguridad de las sustancias sólidas. En X. de Gea (Ed.) *Prevención y protección en explosiones en instalaciones industriales.* (1<sup>a</sup> ed, pp. 1–13). FREMAP.
- De la Mata, J. (2011). Influencia de la humedad de la madera en la evaluación de las propiedades mecánicas del pino silvestre mediante técnicas no destructivas [Proyecto Fin de carrera, Universidad Politécnica de Madrid] https://oa.upm.es/36492/1/PFC\_JAIME\_DE\_LA\_MATA\_JIMENEZ.pdf
- Di Benedetto, A., Russo, P., Amyotte, P., & Marchand, N. (2010). Modelling the effect of particle size on dust explosions. *Chemical Engineering Science*, 65(2), 772– 779. https://doi.org/10.1016/j.ces.2009.09.029
- Diario de Burgos. (1 de marzo de 2023). Un incendio devora la nave de Molifibra en Villalonquéjar. *Diario de Burgos.* https://www.diariodeburgos.es/noticia/z218f3a08-a192-077fd3703ff4a925b875/202303/un-incendio-devora-la-nave-de-molifibra-envillalonquejar
- Díaz, J. (8 de septiembre de 2016). Fallece un trabajador de 59 años tras una explosión en la empresa Forjater de Torrelavega. *Cadena Ser.* https://cadenaser.com/emisora/2016/09/08/ser\_torrelavega/1473362866\_434275. html
- Díaz, L., y Acuña, L. (23, 24 y 25 de noviembre 2000). *La empresa forestal en Castilla y León: caracterización y aspectos estructurales.* [Comunicaciones] 7.º Congreso de Economía Regional de Castilla y León, Soria.
- DKSH. (2015). Ficha de datos de seguridad RODOL D, p-phenylenediamine.

- DKSH. (2016). Ficha de datos de seguridad RODOL NGM, 3-[3-(methylamino)-4nitrophenoxyl]propane-1,2-diol.
- Dudarski, G., Kowal, M., y Czestochowki, C. (2015). Dust explosion hazard in wood processing. *Forestry and Wood Technology*, *90*, *61–65*.
- Dufaud, O., Perrin, L., Traore, M., Chazelet, S., y Thomas, D. (2009). Explosions of vapour/dust hybrid mixtures: A particular class. *Powder Technology*, 190(1-2), 269-273. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2008.04.046
- Ebadat, V. (2016). Dust explosion hazard assessment and control. En *Particle Technology and Applications, 316–333.* CRC Press.
- Eckhoff, R. K. (2003). *Dust explosions in the Process Industries*. United States of America: Elsevier Science.
- Eckhoff, R. K. (2019). Chapter two. Dust explosions: Fundamentals. En P. Amyotte y F. Khan (Eds.), *Methods in chemical process safety. Dust explosions* (1<sup>a</sup> ed, Vol. 3, pp. 7–32). Academic Press.
- Eckhoff, R.K., y Li, G. (2021). Industrial Dust Explosions. A Brief Review. *Applied Sciences*, *11*, *1669*. https://doi.org/10.3390/app11041669
- El-Sayed, S. M. (2020). Use of spinach powder as functional ingredient in the manufacture of UF-Soft cheese. *Heliyon*, 6(1), e03278. doi:10.1016/j.heliyon. 2020.e03278
- Emandi, A., Vasiliu, C. I., Budrugeac, P., y Stamatin, I. (2011). Quantitative investigation of wood composition by integrated FT-IR and thermogravimetric methods. *Cellulose Chemistry and Technology*, 45(9–10), 579-584.
- EOS. (2021). PA 2200 Balance 1.0. http://www.emanufacturing.it/downloads/PA2200.pdf
- Escuer Ibars, F. y García Torrent, J. (2005) *Clasificación de zonas en atmósferas explosivas* [Archivo PDF]. https://docplayer.es/6145664-Autores-francescescuer-ibars-javier-garcia-torrent-manual-practico-clasificacion-de-zonas-enatmosferas-explosivas.html
- Europa Press. (14 de junio de 2013). Los tres trabajadores heridos en la explosión de Copiso en Soria se encuentran estables dentro de la gravedad. *Europa Press*. https://www.europapress.es/sociedad/sucesos-00649/noticia-tres-trabajadoresheridos-explosion-copiso-soria-encuentran-estables-dentro-gravedad-20130614162611.html
- Fernández, C., García Torrent, J., y Vega, Á. (2003). Breve guía sobre productos e instalaciones en atmósferas explosivas [Archivo PDF]. https://www.guemisa.com/articulos/Breve\_guia\_ATEX.pdf
- Gang, L., Chunmiao, Y., Peihong, Z., y Baozhi, C. (2008). Experiment-based fire and explosion risk analysis for powdered magnesium production methods. *Journal of*

Loss Prevention in the Process Industries, 21(4), 461-465. https://doi.org/10.1016/j.jlp.2008.03.003

- García San José, R. (2001). *Combustión y combustibles* [Archivo PDF]. https://es.scribd.com/document/313714495/Combustion-y-Combustibles
- García C., Montero, G., Coronado, M. y Acosta, M. (2013). Potencial energético de la paja de trigo en el valle de Mexicali. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental 29, 67–72.*
- García Torrent, J. (2003). Seguridad industrial en atmósferas explosivas. Laboratorio Oficial José María Madariaga.
- Geremew, A., De Winne, P., Demissie, T. A., y De Backer, H. (2022). Characterization of wheat straw fiber grown around Jimma zone, Ethiopia. *Journal of Natural Fibers*, 1–10. doi:10.1080/15440478.2022.2134268
- GMBH. (2015a). Ficha de datos de seguridad 3,4-Dihydro-2H-1,4-benzoxazin-6-ol (Imexine OV) 98 % min.
- GMBH. (2015b). Ficha de datos de seguridad HC Red 3 98,5 % min.
- GMBH. (2015c). Ficha de datos de seguridad 2-Amino-3-Hydroxy pyridine, 99 % min.
- Golea, C. M., Codină, G. G., y Oroian, M. (2023). Prediction of wheat flours composition using fourier transform infrared spectrometry (FT-IR). *Food Control*, 143,109318. doi:10.1016/j.foodcont.2022.109318
- Heraldo de Zaragoza. (31 de agosto 2015). Diez años después de la explosión en Harinas Porta. *Heraldo de Aragón*. https://www.heraldo.es/noticias/aragon /2015/08/31/diez\_anos\_despues\_explosion\_harinas\_porta\_482889\_300.html
- Herrero, M. (2007). *Metodología para la Clasificación de Zonas con Riesgo de Incendio y Explosión debido a polvo combustible* [Archivo PDF]. https://bibliotecadigital.jcyl.es/es/catalogo\_imagenes/grupo.do?path=10114714
- Hincapié, L. A. (2018). Aprovechamiento de la hoja de mazorca y sus propiedades para la reconversión de una nueva materia prima [Proyecto de grado para aspirar al título de Diseñador Industrial, Universidad Católica de Pereira]. https://repositorio.ucp.edu.co/bitstream/10785/5318/4/DDMDI94.pdf
- Howell, J. R., y Buckius, R. D. (1987). Chapter ten. Chemical reactions and combustion.En J. R. Howell y R. D. Buckius (Eds.) *Fundamentals of engineering thermodynamics*. McGraw Hill Higher Education.
- Hoyuelos, F.J., Santamaría-Herrera A. y Casado C. (2022a) *Guía para evaluar el riesgo* y la prevención en atmósferas explosivas en el sector de la madera. Universidad de Burgos. doi: 10.36443/9788418465222
- Hoyuelos, F.J., Santamaría-Herrera A. y Casado C. (2022b) *Guía práctica ATEX Madera*. Universidad de Burgos. doi: 10.36443/9788418465215
- Hu et al. (2021). Wheat straw pyrolysis kinetics. *BioResources 16(1), 1958-1979*.

- Huéscar Medina, C., Phylaktou, H. N., Sattar, H., Andrews, G. E. y Gibbs, B. M. (2013).
  The development of an experimental method for the determination of the minimum explosible concentration of biomass powders. *Biomass & Bioenergy*, 53, 95–104. doi:10.1016/j.biombioe.2013.03.008
- Instituto Nacional de Estadística (15 de diciembre de 2017). *Encuesta sobre la Estructura de las Explotaciones Agrícolas (EEA) Año 2016.* https://www.ine.es/dyngs/INEbase/es/operacion.htm?c=estadistica\_C&cid=1254 736176854&menu=ultiDatos&idp=1254735727106
- Instituto Nacional de Estadística (3 de marzo de 2022). *Empresas por CCAA, actividad principal (grupos CNAE 2009) y estrato de asalariados.* https://www.ine.es/jaxiT3/Datos.htm?t=39372
- Instituto Nacional de Seguridad y Salud en el Trabajo (2018). *Antraquinona*. http://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p\_card\_id=1605&p\_edit=&p\_ver sion=2&p\_lang=es
- Jardine, P. E., Fraser, W. T., Lomax, B. H., y Gosling, W. D. (2015). The impact of oxidation on spore and pollen chemistry. *Journal of Micropalaeontology*, 34(2), 139–149. doi:10.1144/jmpaleo2014-022
- Jespen, T. (2016). ATEX-Explosive Atmospheres: Risk Assessment, Control and Compliance. Springer.
- Jiang H., Bi M., Gao W., Gan B., Zhang, D. y Zhang, Q. (2018). Inhibition of aluminum dust explosion by NaHCO<sub>3</sub> with different particle size distributions. *Journal of Hazardous Materials*, 344, 902–912. doi:10.1016/j.jhazmat.2017.11.054.
- John Wiley & Sons Inc. (2023). SpectraBase. https://spectrabase.com/
- Junta de Andalucía. (2013). *Guía de buenas prácticas de lucha contra el ruido en la industria de la madera* [Archivo PDF]. https://www.juntadeandalucia.es/export/drupaljda/Gu%C3%ADa%20de%20bue nas%20practicas%20contra%20el%20ruido%20en%20la%20industria%20de%2 0la%20madera.pdf
- Junta de Castilla y León. (2017). Informe laboral del sector forestal en Castilla y León [Archivo PDF]. https://castillayleon.ccoo.es/80d11b74e17c98f5604687c8dc4ba 0c7000054.pdf
- Junta de Castilla y León (28 de febrero de 2023). Avances de superficies y producciones. Datos provisionales año 2022. https://agriculturaganaderia. jcyl.es/web/es/estadistica-informacion-agraria/avances-superficiesproducciones.html
- Khudhur, D. A., Ali, M. W. y Abdullah, T. A. T. (2021). Mechanisms, Severity and Ignitability Factors, Explosibility Testing Method, Explosion Severity Characteristics, and Damage Control for Dust Explosion: A Concise Review. *Journal of Physics: Conference Series 1892, 012023.* doi:10.1088/1742-6596/1892/1/012023

- Klippel, A., Scheid, M., y Krause, U. (2013). Investigations into the influence of dustiness on dust explosions. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 26(6), 1616–1626. doi:10.1016/j.jlp.2013.07.016
- Kordylewski W., y Amrogowicz J. (1992). Comparison of NaHCO<sub>3</sub> and NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> effectiveness as dust explosion suppressants. *Combustion and Flame, 90(3–4), 344–345*. doi:10.1016/0010-2180(92)90093-5
- Kramer, P., Braun, M., y Bendels, H. K. (2019). What is a dust explosion? *Zentralblatt für Arbeitsmedizin, Arbeitsschutz und Ergonomie 69, 33–37.* doi:10.1007/s40664-018-0302-9
- Kukfisz, B., y Piec, R. (2021). The fire and explosion hazard of coloured powders used during the Holi festival. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 18(21), 11090. doi:10.3390/ijerph182111090
- Larrad, M. (2016). Análisis de las condiciones de inflamación de capas y depósitos combustibles sólidos [Trabajo Fin de Grado, Universidad Politécnica de Madrid]. https://oa.upm.es/42987/1/PFG Maria Larrad Moreno.pdf
- Lazdovica, K., Kampars, V., Liepina, L. y Vilka, M. (2017). Comparative study on thermal pyrolysis of buckwheat and wheat straws by using TGA-FTIR and Py-GC/MS methods. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 124, 1–15.* doi:10.1016/j.jaap.2017.03.010
- Lee, M. C., Kim, Y. S. y Rie, D. H. (2016). Analysis of explosion characteristics of combustible wood dust in confined system using the thermal decomposition rate and mass loss rate. *Applied Thermal Engineering*, 109, 432–439. doi:10.1016/j.applthermaleng.2016.08.010
- Levenspiel, O. (2010). Capítulo 2. Cinética de las reacciones homogéneas. En *Ingeniería de las reacciones químicas*. Reverté.
- Liu, H., Xie, F., Chen, L., Yu, L., Dean, K. y Bateman, S. (2005). Thermal behaviour of high amylose cornstarch studied by DSC. *International Journal of food engineering*, 1,1. doi:10.2202/1556-3758.1004
- Liu, N. y Yu, P. (2010). Using DRIFT molecular spectroscopy with uni- and multivariate spectral techniques to detect protein molecular structure differences among different genotypes of barley. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 58(10), 6264–6269. doi:10.1021/jf1003545
- Liu, A., Chen, J., Huang, X., Lin, J., Zhang, X. y Xu, W. (2019). Explosion parameters and combustion kinetics of biomass dust. *Bioresource Technology*, 294, 122168. doi:10.1016/j.biortech.2019.122168
- Liu A., Chen J., Lu X. Li D. y Xu W. (2021). Influence of components interaction on pyrolysis and explosion of biomass dust. *Process Safety and Environmental Protection 154, 384–392*. doi:10.1016/j.psep.2021.08.032

- López, R., Paso, D., Becerra Benítez, F., Casquero, F. C., Delgado, C., García, F. M., Muñoz López, J. A., Díaz Montañez, R., Luz, M., Jobacho, R., Cardoso García, A. y Pérez, J. A. (2019). *El sector agrario en Castilla y León 2019* [Archivo PDF]. https://www.analistaseconomicos.com/system/files/IAACyL2019 0.pdf
- Lubis, M. A. R., Hong, M. K., Park, B. D. y Lee, S. M. (2018). Effects of recycled fiber content on the properties of medium density fiberboard. *European Journal of Wood and Wood Products*, 76(5), 1515–1526. doi:10.1007/s00107-018-1326-8
- Martín, A. M. de. (2005). Control del metabolismo de Saccharomyces cerevisiae en la síntesis de glutatión [Tesis doctoral, Universidad de Granada] https://digibug.ugr.es/bitstream/handle/10481/815/15792390.pdf?sequence=1&is Allowed=y
- McKinnon, A. (2 de marzo de 2015). Lakeland Mills inquest begins into explosion that killed 2. *CBC News*. https://www.cbc.ca/news/canada/british-columbia/lakeland-mills-inquest-begins-into-explosion-that-killed-2-1.2977759
- Medina, M. (2019). El sector cosmético en España y Alemania. Caso de empresa: Postquam Professional [Trabajo Fin de Grado, Universidad de Valladolid] https://uvadoc.uva.es/bitstream/handle/10324/38184/TFG-J-75.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Medina M. B. Munitz, M. y Resnik, S. (2020). Aprovechamiento de los subproductos de la molienda de arroz. La alimentación latinoamericana N°351, 48–53. https://ri.conicet.gov.ar/bitstream/handle/11336/156161/CONICET\_Digital\_Nro .ffefb8c7-eabe-48bd-b870-8122645e3aed A.pdf?sequence=2&isAllowed=y
- MedlinePlus. (10 de marzo de 2021). *Cosméticos. Skin, Hair and Nails.* https://medlineplus.gov/spanish/cosmetics.html
- Ministerio de Agricultura, Pesca y Alimentación (2021). Informe del consumo alimentario en España 2021 [Archivo PDF] https://www.mapa.gob.es/es/alimentacion/temas/consumo-tendencias/informeconsumo-alimentario-2021-baja-res tcm30-624017.pdf
- Mohan, D., Pittman, J. C. U. y Steele, P. H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for biooil: a critical review. *Energy Fuel*, 20, 848–89. doi:10.1021/ef0502397
- Mokhtar, K. M., Kasmani, R. M., Che Hassan, C. R., Hamid, M. D., Mohamad Nor, M. I., Mohd Junaidi, M. U., e Ibrahim, N. (2021). Nanometal dust explosion in confined vessel: Combustion and kinetic analysis. ACS Omega, 6(28), 17831–17838. https://doi.org/10.1021/acsomega.1c00967
- Morales, E. (2019). *Durabilidad de la madera por tratamiento químico*. Protecma, 3, 4– 7 [Archivo PDF] https://issuu.com/esinal/docs/protecma-3
- Mussatto, S. I. y Roberto, I. C. (2006), Chemical characterization and liberation of pentose sugars from brewer's spent grain. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 81, 268–274. doi:10.1002/jctb.1374

- Nestares-Pleguezuelo, P., Rubio-Romero, J., Martínez-Aires, M. y Parras-Anguita, L. (2015). A step beyond the triangle and the tetrahedron: the QF7 model for understanding fire. *Dyna*, 90(1). 40–42. doi:10.6036/7174
- Ostrowska-Ligęza, E., Górska, A., Wirkowska, M. y Koczoń, P. (2012). An assessment of various powdered baby formulas by conventional methods (DSC) or FT-IR spectroscopy. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *110(1)*, *465–471*. doi:10.1007/s10973-011-2158-5
- Paz, F. J. (2008). Determinación de la composición química de la madera obtenida del primer clareo en árboles de melina (Gmelina arborea Roxb.), de una plantación proveniente del departamento de Izabal [Trabajo de graduación, Universidad de San Carlos de Guatemala]. https://xdoc.mx/documents/determinacion-de-lacomposicion-5ff93ab11eef6
- Petrucci, R. H. (2011). Capítulo 7. Termoquímica. En R. H. Petrucci, F. G. Herring, J. D. Madura y C. Bissonnette (Eds.). *Química general (10<sup>a</sup> ed.)*. Prentice Hall.
- Presa, J. M. (2015). Estructura, composición y clasificación de la madera. Artículos de divulgación técnica sobre acabado, cuidado y protección de la madera. https://docplayer.es/24025789-Albura-articulos-de-divulgacion-tecnica-sobreacabado-cuidado-y-proteccion-de-la-madera-no1-abril-2015.html
- Polka, M., Salamonowicz, Z., Wolinski, M. y Kukfisz, B. (2012). Experimental analysis of minimal ignition temperatures of a dust layer and clouds on a heated surface of selected flammable dusts. *Procedia Engineering*, 45, 414–423. doi:10.1016/j.proeng.2012.08.179
- Rajinipriya, M., Nagalakshmaiah, M., Robert, M. y Elkoun, S. (2018). Homogenous and transparent nanocellulosic films from carrot. *Industrial Crops and Products*, 118, 53–64. doi:10.1016/j.indcrop.2018.02.076
- Región de Murcia. (2010). *Manual Básico de Prevención de Riesgos Laborales de la familia profesional: Madera, mueble y corcho* [Archivo PDF] https://www.llegarasalto.com/docs/manuales\_prl/MANUAL\_MADERA\_Q.pdf
- Reale, S., Biancolillo, A., Foschi, M., Di Donato, F., Di Censo, E. y D'Archivio, A. A. (2023). Geographical discrimination of Italian carrot (Daucus carota L.) varieties: A comparison between ATR FT-IR fingerprinting and HS-SPME/GC-MS volatile profiling. *Food Control, 146, 109508.* doi:10.1016/j.foodcont.2022.109508
- Rodríguez, M. B. (2007). Determinación de la Composición Química y Propiedades Físicas y Químicas del Pulido de Arroz (Oryza sativa L.) [Trabajo fin de grado, Universidad Austral de Chile]. http://cybertesis.uach.cl/tesis/uach/2007/far696d/ sources/far696d.pdf
- Saeed, M. A., Farooq, M., Andrews, G. E., Phylaktou, H. N., y Gibbs, B. M. (2019). Ignition sensitivity of different compositional wood pellets and particle size dependence. *Journal of Environmental Management, 232, 789–795.* doi: 0.1016/j.jenvman.2018.11.122

- Santamaría-Herrera, A., Hoyuelos, F. J. y Casado-Marcos, C. (2023). Characterization of the explosiveness of wood dust. *Process Safety and Environmental Protection* 169, 252–259. doi:10.1016/j.psep.2022.10.087
- Santiago, P., Guevara, C. L. y Espinoza, M. L. (2013). Manual de transformación de la madera [Archivo PDF]. https://www.itto.int/files/itto\_project\_db\_input/2929/ Technical/Technical%20report%20-%20Manual%20de%20transformacion% 20de%20la%20madera.pdf
- Semawi, N. H., Sulaiman, S. Z., Che Man, R., Abdul Mudalip, S. K., Md Shaarani, S. y Mohd Arshad, Z. I. (2022). Analysis of explosion severity of tea powder at different particle size and concentration in a confined space. *Jurnal teknologi*, 84(4), 49–55. doi:10.11113/jurnalteknologi.v84.17417
- Semillas de Europa. (20 de diciembre de 2021). *Producción de maíz. El cultivo del maíz en el mundo*. https://maize.seedsforfuture.eu/es/cultivo/produccion/
- Sheng, J., Ji, D., Yu, F., Cui, L., Zeng, Q., Ai, N. y Ji, J. (2014). Influence of chemical treatment on rice straw pyrolysis by TG-FTIR. *IERI Procedia*, 8, 30–34. doi:10.1016/j.ieri.2014.09.006
- Sigma-Aldrich. (2023). *Ficha de datos de seguridad p-Phenylenediamine*. https://www.sigmaaldrich.com/ES/es/product/aldrich/78429
- Skretting. (2021). ¿Qué ingredientes contienen los alimentos Skretting? https://www.skretting.com/es-es/Transparencia-y-confianza/preguntasfrecuentes/Que-ingredientes-contienen-los-alimentos-Skretting/
- Sravan Kumar, S., Manoj, P. y Giridhar, P. (2015). Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analysis, chlorophyll content and antioxidant properties of native and defatted foliage of green leafy vegetables. *Journal of Food Science and Technology*, 52(12), 8131–8139. doi:10.1007/s13197-015-1959-0
- Synthesis Fire Expert. (2005). *Explosión Harinas Porta*. Investigación de siniestros http://www.synthesisfireexpert.com/investigaciones-destacadas/explosionharinas-porta.html
- Tarr, A., Diepeveen, D. y Appels, R. (2012). Spectroscopic and chemical fingerprints in malted barley. *Journal of Cereal Science*, 56(2), 268–275. doi:10.1016/j.jcs.2012.02.007
- Tarrío-Saavedra J., Naya S., Francisco-Fernández M., López-Beceiro J. y Artiaga R. (2011). Functional nonparametric of wood species from thermal data. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry 104(1), 87-100.* doi:10.1007/s10973-010-1157-2
- Taveau J., Vingerhoets J., Snoeys J., Going J. y Farrell T. (2015). Suppression of metal dust deflagrations. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 36, 244– 251. doi:10.1016/j.jlp.2015.02.011
- UGT La Rioja. (2008). Manual de buenas prácticas en prevención de riesgos laborales en el sector de la madera [Archivo PDF] http://portal.ugt.org/saludlaboral/publicaciones/CCAA/Rioja/Manual%20PRL% 20Madera.pdf
- Universidad de Burgos. (4 de marzo de 2020). *Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)*. https://www.ubu.es/parque-cientifico-tecnologico/servicios-cientifico-tecnicos/microscopia/microscopia-electronica-de-barrido-meb
- U.S. Chemical Safety and Hazard Investigation Board. (2006). *Investigation Report: Combustible Dust Hazard Study* [Archivo PDF]. https://www.csb.gov/combustible-dust-hazard-investigation/
- U.S. Dairy Export Council. (2011). *Milk Powder Nutritional Information*. https://web.archive.org/web/20130322150812/http://www.usdec.org/Products/content.cfm?ItemNumber=82658&navItemNumber=82273
- Wei, L., Ma, F. y Du, C. (2021). Application of FTIR-PAS in Rapid Assessment of Rice Quality under Climate Change Conditions. *Foods*, 10, 159. doi:10.3390/foods10010159
- Worksafe. (2014). Lakeland Mills incident investigation: Incident investigation report. https://www.worksafebc.com/en/resources/health-safety/incident-investigationreport-summaries/lakeland-mills-incident-investigation-incident-investigationreport?lang=en
- Xie, T., Wei, R. C., Wang, Z. y Wang, J. (2020). Comparative analysis of thermal oxidative decomposition and fire characteristics for different straw powders via thermogravimetry and cone calorimetry. *Process Safety and Environmental Protection, 134, 121–130.* doi:10.1016/j.psep.2019.11.028
- Yang H., Yan R., Chen H., Lee D.H. y Zheng C. (2007). Characteristics of hemicellulose, cellulose and lignin pyrolysis. *Fuel, 86, 1781–1788.* doi:10.1016/j.fuel.2006.12.013
- Yu, J., Wang, H., Wu, Y., Xie, G., Shao, L., Li, Y., Shan, K., Jiang, S., Liu, X., Huang, J., & Lu, Z. (2022). Combustion behavior and mechanism of Cu<sub>46</sub>Zr<sub>46</sub>Al<sub>8</sub> bulk metallic glass in oxygen-enriched environments. *Corrosion Science*, 204,110415. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110415
- Yuan, Z., Khakzad, N., Khan, F. y Amyotte, P. (2015). Dust explosions: A threat to the process industries. *Process Safety and Environmental Protection*, 98, 57–71. doi:10.1016/j.psep.2015.06.008
- Zhao X., Chen J., Chen F., Wang X., Zhu Q. y Ao Q. (2013). Surface characterization of corn stalk superfine powder studied by FTIR and XRD. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 104, 207–212. doi:10.1016/j.colsurfb.2012.12.003
- Zilic, S., Milasinovic, M., Terzic, D., Barac, M. y Ignjatovic-Micic, D. (2011). Grain characteristics and composition of maize specialty hybrids. *Spanish Journal of Agricultural Research*, 9(1), 230–241. doi:10.5424/sjar/20110901-053-10

## Normativa

- AENOR. (1990). UNE 22333:1990. Explosividad de polvo de carbón. Método de preparación y ensayos previos de muestras.
- AENOR. (1992). UNE 22335:1992. Explosividad de polvo de carbón. Método de ensayo para la determinación de la concentración mínima explosiva en el tubo de Hartman.
- AENOR. (2002). UNE-EN 13183-1:2002. Contenido de humedad de una pieza de madera aserrada. Parte 1: Determinación por el método de secado en estufa.
- AENOR. (2009). UNE-IEC 60050-426:2009. Vocabulario electrotécnico. Parte 426: Equipos para atmósferas explosivas.
- AENOR. (2011). UNE-EN 14034-3:2006+A1:2011. Determinación de las características de explosión de nubes de polvo. Parte 3: Determinación del límite inferior de explosividad LIE de nubes de polvo.
- AENOR. (2016). UNE-EN 60079-10-2:2016. Atmósferas explosivas. Parte 10-2: Clasificación de emplazamientos. Atmósferas explosivas de polvo.
- AENOR. (2017). UNE-EN ISO/IEC 80079-20-2:2016/AC:2017 (Ratificada) Atmósferas explosivas. Parte 20-2: Características del material. Métodos de ensayo de polvos inflamables.
- AENOR. (2020a). UNE-EN 844: Madera aserrada y madera en rollo. Terminología.
- AENOR. (2020b). UNE-EN 1127-1: Atmósferas explosivas. Prevención y protección contra la explosión. Parte 1: Conceptos básicos y metodología.
- ASTM American Society for Testing and Materials. (2022). E1515-14: Standard Test Method for Minimum Explosible Concentration of Combustible Dusts.
- INSHT Instituto Nacional de Seguridad e Higiene en el Trabajo (1995). NTP 379: Productos inflamables: variación de los parámetros de peligrosidad.
- INSHT. (1996) NTP 427: Paramentos débiles para el venteo de alivio de explosiones (I).
- INSHT. (2010) NTP 876 Evaluación de los riesgos específicos derivados de las atmósferas explosivas (ATEX).
- Verband Deutscher Elektrotechniker (2013). VDE 0170–20-2: explosionsfaehige Atmosphaere - Teil 20–2: Untersuchungsverfahren - Verfahren zur bestimmung der mindestzndtemperatur von staub.